

**Untersuchungen zur Herstellung von
Lösungen und Membranen aus Celluloseacetat**

**Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation**

von

Dipl. - Chem. Jörg Schaper

geboren am 26.04.1973 in Hameln

2002

Referent: Prof. Dr. T. Scheper

Korreferent: Prof. Dr. K. Schügerl

Tag der Promotion: 05.11.2002

Datum der Veröffentlichung: 20.11.2002

Abstract

Quasi ternäre Phasendiagramme für ein System aus einem Polymer (Celluloseacetat), einem Lösungsmittel und einer Mischung zweier Nichtlösungsmittel (NL+ mit hoher und NL- mit geringer Fällmittelstärke) wurden sowohl durch Trübungstitration und anschließende Extrapolation als auch durch Berechnung anhand der Flory-Huggins-Thermodynamik bestimmt. Die Größe der Mischungslücke wird dabei durch die Stärke des Nichtlösungsmittels beeinflusst. Ein starkes Nichtlösungsmittel bedingt eine große Mischungslücke. Die Mischungslücke ist bei einer Zusammensetzung von 70 % NL- und 30 % NL+ am kleinsten. Das bedeutet, dass diese Mischung das schwächste Nichtlösungsmittel darstellt.

Ausgehend von den Phasendiagrammen wurden Mikrofiltrationsmembranen mit nominellen Porengrößen von 0,2 bis 0,65 μm nach dem so genannten Evaporationsverfahren hergestellt. Dabei wurde der Einfluss der Gießlösungsrezeptur auf die Kinetik der Membranbildung und die resultierende Struktur der Membran untersucht. Es wurde festgestellt, dass ein schnelleres Eintrüben der Gießlösung, das bei gleichen Ziehbedingungen nur durch Veränderung der Gießlösungsrezeptur erreicht wird, zu einer offeneren Membranstruktur führt.

Schlagwörter: Celluloseacetat; Ternäres Phasendiagramm; Trübungstitration; Flory-Huggins-Thermodynamik; Mikrofiltration.

For a system of one solvent, one polymer (cellulose acetate) and a mixture of two non-solvents (a strong and a weak non-solvent in various compositions) quasi ternary phase diagrams have been determined. This was done as well by extrapolation from cloud-point curves as by calculation from Flory-Huggins-thermodynamic. The size of the miscibility gap was influenced by the strength of the non-solvent. A strong non-solvent caused a large miscibility gap. The miscibility gap was the smallest for a mixture of 70 % of the weak non-solvent and 30 % of the strong one. Therefore this mixture was the weakest non-solvent.

The preparation of membranes for microfiltration with nominal pore sizes between 0.2 and 0.65 μm was done by an evaporation process, using these phase diagrams. The influence of the composition of the casting solution on the kinetics of membrane formation and the resulting structure of the membrane has been investigated. It was obvious, that the structure of

the resulting membrane was more porous, the faster the casting solution grows cloudy, when only the composition of the casting solution is changed.

Key words: Cellulose acetate; ternary phase diagram; turbidity titration; Flory-Huggins-thermodynamics; microfiltration.

Danksagung

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Zeitraum von Juli 1999 bis Oktober 2002 am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover in Kooperation mit der Sartorius AG, Göttingen angefertigt.

Für die interessante Aufgabenstellung möchte ich Herrn Prof. Dr. Thomas Scheper danken.

Der Sartorius AG, Göttingen danke ich für die mir gebotenen Arbeitsmöglichkeiten. Dem BMB+F und der Sartorius AG danke ich für die Finanzierung der Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Karl Schügerl möchte ich mich für die Übernahme des Korreferates bedanken.

Frau Dr. Rebecca Klötzer und Herrn Dr. Markus Hollas danke ich für die angeregten Diskussionen über Themen der Arbeit.

Für die Unterstützung bei der Berechnung mit Maple bedanke ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Bernd Hitzmann. Herrn Dipl. Chem. Sven Steinigeweg danke ich für die Erläuterung der Dortmund Database Software.

Frau Dipl. Ing. Melanie Sossna und Herrn Dipl. Chem. Henning Stückmann danke ich für das sorgfältige Korrekturlesen.

Herrn Dipl. Chem. Timo Klewitz danke ich für die unterhaltsamen Zugfahrten.

Der Besatzung des Daddel-Lab danke ich für die super Laboratmosphäre.

Der Abteilung SEMV speziell Frau Anja Ulrich, Frau Doris Hickmann, Herrn Manfred Bobbert und Herrn Volker Tröger danke ich für das tolle Arbeitsklima bei der Sartorius AG.

Sämtlichen Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und die nette Zeit auch außerhalb der täglichen Arbeit.

Bei meinen Eltern möchte ich mich für Ihre ständige Unterstützung bedanken, ohne die mein Studium nicht möglich gewesen wäre.

Eva danke ich dafür, dass sie die ganze Zeit zu mir gehalten hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
2	Theorie.....	3
2.1	Membranbildung	3
2.2	Ternäre Phasendiagramme	6
2.2.1	Verfahren zur Bestimmung ternärer Phasendiagramme	10
2.2.1.1	Trübungstitation	10
2.2.1.2	Phasendiagramme aus der Flory-Huggins-Thermodynamik.....	12
2.2.2	Bestimmung der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter	16
2.2.2.1	Bestimmung des Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameters ..	16
2.2.2.2	Bestimmung des Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameters	18
2.2.2.3	Bestimmung des Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameters	19
2.3	Statische Lichtstreuung	21
2.4	Celluloseacetat.....	25
2.5	Statistische Versuchsplanung	26
3	Experimentelles und Meßmethoden.....	28
3.1	Trübungstitation	28
3.2	Quellungsmessung.....	29
3.3	Lichtstreuung.....	29
3.4	Membranziehung.....	29
3.5	Charakterisierung von Membranen	31
3.5.1	Membrandicke.....	32
3.5.2	Bubble Point	32
3.5.3	Fluss.....	33
3.5.4	Berstdruck	34
3.5.5	Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen	35
3.6	Verwendete Software	35
4	Ergebnisse und Diskussion.....	36
4.1	Bestimmung von ternären Phasendiagrammen	36
4.1.1	Phasendiagramme aus Trübungstitationen.....	36
4.1.1.1	Zweidimensionale Phasendiagramme durch Extrapolation auf höhere Feststoffgehalte	42
4.1.1.2	Graphische Auswertung der Trübungspunkte nach [Boom et. al., 1993]	43
4.1.1.3	Vergleich der in Kapitel 4.1.1.1 und Kapitel 4.1.1.2 vorgestellten Methoden.....	47

4.1.2	Phasendiagramme gemäß der Flory-Huggins-Thermodynamik	49
4.1.2.1	Quellungsmessungen zur Bestimmung des Nichtlösungsmittel-Polymer- Wechselwirkungsparameters	49
4.1.2.2	Bestimmung des Lösungsmittel-Polymer -Wechselwirkungsparameters mittels statischer Lichtstreuung	52
4.1.2.3	Berechnung des Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameters ...	54
4.1.2.4	Berechnung der Phasendiagramme anhand der Wechselwirkungsparameter	62
4.1.3	Vergleich von thermodynamisch bestimmten mit aus Trübungstitrationen extrapolierten Phasendiagrammen	64
4.2	Herstellung von Filtrationsmembranen	68
4.2.1	Screening über den gesamten Mischbarkeitsbereich	68
4.2.2	Erste Verfeinerung des Screenings	72
4.2.3	Zweite Verfeinerung des Screenings	73
4.2.4	Erhöhung des Polymergehaltes	78
4.2.5	Einfluss der Strömungsverhältnisse in der Technikums-Ziehmaschine auf die Membranen	83
4.2.5.1	Abgasführung durch den oberen und mittleren Abgaskanal	83
4.2.5.2	Abgasführung durch oberen Abgaskanal	86
4.2.6	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 4.2	90
4.3	Steuerung der Membranstruktur durch Zugabe von NL+ zur Gießlösung	91
4.3.1	Zugabe von NL+ zu einer Gießlösung mit einem Bubble Point um 6 bar	91
4.3.2	Zugabe von NL+ zu einer Gießlösung mit einem Bubble Point um 5 bar	94
4.4	Netzmittel N	98
4.4.1	Zugabe von Netzmittel N zu einer groben Membran	99
4.4.2	Zugabe von Netzmittel N zu einer feinen Membran	102
4.5	Untersuchung von Gießlösungseinflüssen auf die Membranstruktur mit Hilfe von statistischer Versuchsplanung	105
4.5.1	Anwendung der Ergebnisse aus dem statistischen Versuchsplan	113
4.6	Vergleich mit Spezifikationen von Standardmembranen	115
5	Zusammenfassung und Ausblick	117
6	Literatur	120
7	Abkürzungen und Formelzeichen	131
8	Anhang	134

1 Einleitung und Zielsetzung

Membranprozesse sind in den letzten 20 Jahren zu konventionellen Trennmethoden wie Destillation, Absorption oder Adsorption konkurrenzfähig geworden. Das ökonomische Potential der membranbasierten Trennprozesse resultiert aus der Entwicklung von:

1. Membranmaterialien hoher Funktionalität,
2. mikroporösen Membranen mit definierter Porenstruktur,
3. dichten, ultradünnen Membranen,
4. hoch effizienten Membranmodulen und
5. innovativen Membransystemen [Pinnau und Freeman, 2000].

Eine Membran trennt zwei Phasen voneinander, ihre Trennwirkung basiert auf einer unterschiedlichen Durchlässigkeit für verschiedene Stoffe oder Stoffgruppen [Ripperger, 1992]. Der Stofftransport ist somit selektiv.

Membranen können anhand des Trennverfahrens in unterschiedliche Kategorien eingeteilt werden. Mikrofiltrations- und Ultrafiltrationsmembranen trennen Stoffe aufgrund eines Siebeffektes voneinander. Umkehrosmose- und Gasseparationsmembranen nutzen unterschiedliche Löslichkeiten und Diffusionseigenschaften von Molekülen für die Trennung.

Die Mikrofiltration hat sich in den letzten Jahrzehnten in verschiedenen Industriezweigen zu einem Standardverfahren entwickelt, das z.B. zur Sterilfiltration in der pharmazeutischen Produktion und der Biotechnologie, zur Klarfiltration in der Getränke- und Nahrungsmittelindustrie und zur Bereitung hochreiner Gase und Flüssigkeiten in der Elektroindustrie eingesetzt wird [Ripperger, 1992]. Für die Herstellung von Mikrofiltrationsmembranen, die Porengrößen zwischen 0,05 μm und 10 μm besitzen, stellt das Phaseninversionsverfahren die bedeutendste Methode dar [Mulder, 1996]. Dieser auf der kontrollierten Fällung der Membran aus einer Polymerlösung beruhende Prozess lässt sich in verschiedene Verfahrensvarianten einteilen, wie z.B. die Nassfällung (Fällbadverfahren), die Trockenfällung (Verdampfungsverfahren) oder die kombinierte Trocken- / Nassfällung.

Konventionelle Mikrofiltrationsmembranen aus Celluloseacetat werden im industriellen Maßstab nach dem Evaporations- oder Verdampfungsprozess hergestellt.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss von Gießlösungszusammensetzungen, die im Evaporationsprozess eingesetzt werden, auf den Membranbildungsprozess und somit auf die entstehende Membranstruktur zu untersuchen. Dazu soll die Thermodynamik in dem aus Celluloseacetat, Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel bestehenden System anhand von

Phasendiagrammen beschrieben werden. Dabei besteht das Nichtlösungsmittel aus einer Mischung von zwei Fällmitteln mit unterschiedlichem Fällvermögen. Für die Bestimmung von Phasendiagrammen quasi ternärer Systeme kommen sowohl Titrations von Polymerlösungen mit Nichtlösungsmittel, so genannte Trübungstitrations, als auch die Berechnung der Phasendiagramme aus Wechselwirkungen jeweils zweier Komponenten miteinander anhand der Flory-Huggins-Thermodynamik in Frage. Diese beiden Methoden sollen zur Beschreibung des quasi ternären Systems eingesetzt und diskutiert werden.

Ausgehend von den Phasendiagrammen sollen dann Gießlösungen zur Herstellung von Mikrofiltrationsmembranen entwickelt werden. Dabei soll untersucht werden, welchen Einfluss Veränderungen der Gießlösungsrezeptur auf die Kinetik der Membranbildung sowie die Struktur der nach dem Evaporationsverfahren gebildeten Membran haben. Veränderungen der Gießlösungsrezeptur können durch Veränderung der Anteile an Lösungsmittel, Nichtlösungsmittel oder Polymer in der Gießlösung erreicht werden. Des Weiteren kann die Rezeptur auch durch Variation der Zusammensetzung des Nichtlösungsmittels verändert werden.

2 Theorie

2.1 Membranbildung

Anhand der Struktur und der chemischen Eigenschaften lassen sich Membranen in drei verschiedene Arten einteilen – poröse Membranen, nichtporöse Membranen und Carrier-Membranen. Diese sind schematisch in Abbildung 2-1 dargestellt [Mulder, 1996].

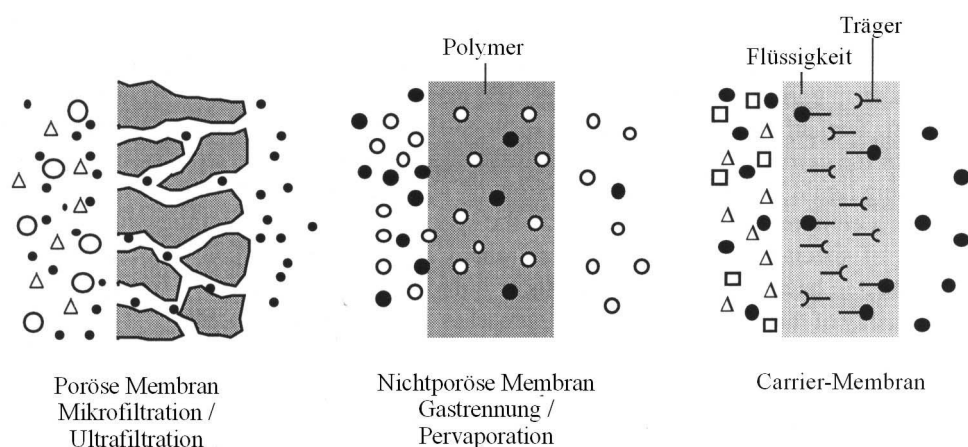


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der drei Grundtypen von Membranen [Mulder, 1996].

Das Einsatzgebiet für poröse Membranen ist die Trennung von Substanzen aufgrund unterschiedlicher Teilchengrößen. Im wesentlichen bestimmt die Morphologie der Membran und weniger das Membranmaterial das Rückhaltevermögen und den Fluss.

Bei nichtporösen Membranen gelingt die Trennung aufgrund von unterschiedlichen Löslichkeiten und Diffusionseigenschaften der zu trennenden Stoffe. Daher ist die chemische Beschaffenheit der Membran entscheidend für die Selektivität und Permeabilität. Beispiele für Trennprozesse mit nichtporösen Systemen sind Pervaporation, Gastrennung, Umkehrosiose und Dialyse.

Bei Trägermembranen wird der Transport durch die Membran nur durch die Eigenschaften des Trägers bestimmt. Die Funktionalität dieser speziellen Membranen ist vergleichbar mit der von Zellmembranen.

Für die Membranherstellung können diverse synthetischen Materialien Verwendung finden, z.B. Keramik, Glas, Metall und Polymere. Dabei gibt es verschiedene Herstellungsmethoden,

die in Tabelle 2-1 aufgelistet sind. Weiterführende Beschreibungen und Erläuterungen dieser Verfahren sind in der Literatur zu finden, z.B. [Mulder, 1996] und [Ribbberger, 1992].

Tabelle 2-1: Verfahren zur Herstellung synthetischer Membranen.

Methode	Beschreibung
Sintern	Pressen eines Pulvers bestehend aus Partikeln einer bestimmten Größe und gleichzeitiges Sintern. Beim Sintern verschwinden die Grenzflächen zwischen den einzelnen Teilchen, es entsteht eine poröse Struktur.
Verstrecken	Teilkristalline Polymerfolien oder extrudierte Filme werden verstreckt. Durch den mechanischen Stress entstehen kleine Risse mit Porengrößen zwischen 0,1 und 3 µm.
Kernspurverfahren (track etching)	Eine Polymerfolie wird mit energiereichen Teilchen bestrahlt. Die Partikel beschädigen die Polymermatrix, es entstehen Kernspuren. Durch Eintauchen in ein Säure- oder Laugebad wird Polymermaterial um die Kernspuren herausgeätzt, man erhält zylindrische Poren mit Porengrößen von 0,02 bis 10 µm.
Herauslösen eines Platzhalters (template leaching)	Eine Komponente eines Films wird herausgelöst. Poröse Glasmembranen werden durch diese Technik gebildet. Es können Membranen mit einem breiten Spektrum an Porendurchmessern erhalten werden, minimal 0,005 µm.
Phaseninversion	Verfahren mit dem die meisten kommerziell erhältlichen Membranen hergestellt werden. Dieses Verfahren wird im folgenden näher behandelt.
Beschichten	Beschichtungstechniken werden benutzt um Kompositmembranen zu erhalten. Dabei wird auf eine poröse Struktur eine nichtporöse Toplage aufgebracht. Als Techniken werden das dip coating, die Plasmapolymersation, die interfaciale Polykondensation sowie die in-situ Polymerisation verwendet.

Bei der Phaseninversion geht ein Polymer auf kontrollierte Weise aus einer flüssigen in eine feste Phase über. Dieser Übergang wird oftmals durch flüssig-flüssig-Entmischung eingeleitet. Zu einem bestimmten Zeitpunkt dieser Entmischung verfestigt sich die polymerreiche Phase und formt eine feste Matrix. Durch Steuern des Startschrittes des Phasenüberganges kann die Membranmorphologie gezielt verändert werden, es können sowohl poröse wie auch nichtporöse Membranen erhalten werden. Die Phaseninversion kann mit verschiedenen technischen Verfahren erreicht werden. Diese sind in Tabelle 2-2 kurz beschrieben. Hierbei ist das zuletzt beschriebene Fällbad-Verfahren das am häufigsten

verwendete Verfahren zur Herstellung von kommerziell erhältlichen Phaseninversionsmembranen.

All diese Verfahren beruhen auf den gleichen thermodynamischen Prinzipien. Der Startpunkt ist eine thermodynamisch stabile Lösung, die zur Entmischung gebracht wird. Auf die grundlegenden thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten soll hier allerdings nicht näher eingegangen werden. Der spezielle Fall des ternären Systems aus Lösungsmittel, Nichtlösungsmittel und Polymer wird in Kapitel 2.2 behandelt.

Tabelle 2-2: Verfahren für die Phaseninversion.

Verfahren	Beschreibung
Verdampfen des Lösungsmittels	Das Polymer ist in einem Lösungsmittel gelöst. Durch Ausgießen der Lösung auf einen Träger (z.B. Glasplatte) und Abdampfen des Lösungsmittels wird eine dichte, homogene Membran erhalten.
Fällung durch gezieltes Verdampfen [Ferry, 1936], [Maier und Scheuermann, 1960], [Kesting, 1973]	In einer Mischung aus Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel ist das Polymer vollständig gelöst. Da das Lösungsmittel flüchtiger ist als das Nichtlösungsmittel, reichern sich beim Abdampfen sowohl Nichtlösungsmittel als auch Polymer an. Es kommt zum Ausfällen des Polymers.
Ausfällen aus der Gasphase [Zsigmondy und Bachmann, 1918], [Strathmann et al., 1975]	Eine aus Polymer und Lösungsmittel bestehende Gießlösung wird zu einem Film verzogen. Die Gasatmosphäre oberhalb dieses Films besteht aus einem Nichtlösungsmittel, das mit Lösungsmittel gesättigt ist. Durch die hohe Lösungsmittelkonzentration in der Gasphase wird ein Verdampfen des Lösungsmittels verhindert, wohingegen das Nichtlösungsmittel in den Film hineindiffundiert, was zur Ausbildung einer porösen Membran ohne Deckschicht führt.
Thermisch induzierte Phasentrennung (TIPS) [Lloyd und Barlow, 1988]	Die Phasenseparation in einer Lösung des Polymers in einem Lösungsmittel oder einer Lösungsmittelmischung wird durch Temperaturänderung erreicht. Das Abdampfen des Lösungsmittels führt oftmals zur Bildung von Membranen mit Deckschicht.
Ausfällen in einem Fällbad [Kesting, 1985], [Manjikian et al., 1965] [Frommer und Lancet, 1972], [Koenhen et al., 1977], [Guillot et al., 1977]	Eine aus Polymer und Lösungsmittel bestehende Polymerlösung wird auf einer geeigneten Unterlage verzogen und in ein Fällbad getaucht, das ein Nichtlösungsmittel enthält. Das Ausfällen des Polymers geschieht durch den Austausch von Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel. Die Membranstruktur resultiert aus einer Mischung aus Massentransport und Phasentrennung.

2.2 Ternäre Phasendiagramme

Ein thermodynamisches System besteht entweder aus einer oder aus mehreren Phasen (P), beispielsweise einer festen und einer flüssigen Phase. Dabei ist es aus einer oder mehreren Komponenten (K) aufgebaut. Der Zustand des Systems kann dann anhand von Zustandsvariablen beschrieben werden, die von der Art des Systems abhängig sind. Die Zahl der Zustandsvariablen, die unabhängig voneinander variiert werden können, ohne dass dadurch eine der Phasen verschwindet, wird als Freiheiten (F) bezeichnet. Die Zahl der Freiheiten ergibt sich nach der Gibbs'schen Phasenregel [Wedler, 1987] (s. Gleichung 2-1).

$$\text{Gleichung 2-1} \quad F = K - P + 2$$

Nach dieser Regel bestehen in einem Dreikomponentensystem drei Freiheiten, wenn zwei Phasen vorliegen. Diese Freiheiten sind beispielsweise Druck, Temperatur und der Molenbruch einer Komponente.

Um die Zusammensetzung in einem ternären System bei konstantem Druck und konstanter Temperatur anzugeben, verwendet man nach Gibbs einen Punkt in einem gleichseitigen Dreieck, in dem der Anteil (z.B. der Molenbruch x_i oder der Volumenanteil ϕ_i) der einzelnen Komponenten jeweils an einem Schenkel des Dreiecks aufgetragen wird (s. Abbildung 2-2).

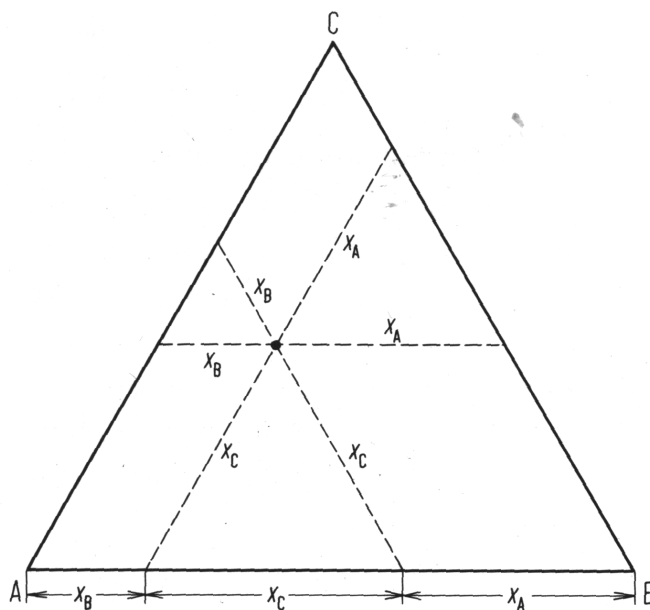


Abbildung 2-2: Darstellung eines ternären Systems durch Dreieckskoordinaten [Wedler, 1987].

Die Dreiecksseiten repräsentieren die binären Systeme, die Eckpunkte entsprechen den reinen Komponenten. Der Anteil einer Komponente ist auf einer Geraden konstant, die parallel zur gegenüberliegenden Dreiecksseite verläuft. Auf einer Geraden durch einen Eckpunkt liegen alle Systeme, bei denen das Verhältnis der nicht durch diesen Eckpunkt charakterisierten Komponenten konstant ist.

Um die Abhängigkeit einer Eigenschaft des ternären Systems von der Zusammensetzung anzugeben, wählt man das Dreieck als Grundfläche und trägt die zu betrachtende Eigenschaft in der Höhe auf. Dies ist am Beispiel der freien Gibbs'schen Mischungsenthalpie ΔG_m eines Systems aus einem Polymer, einem Lösungsmittel für dieses Polymer und einem Stoff, in dem das Polymer unlöslich ist, dem so genannten Nichtlösungsmittel, in Abbildung 2-3 dargestellt [Mulder, 1996].

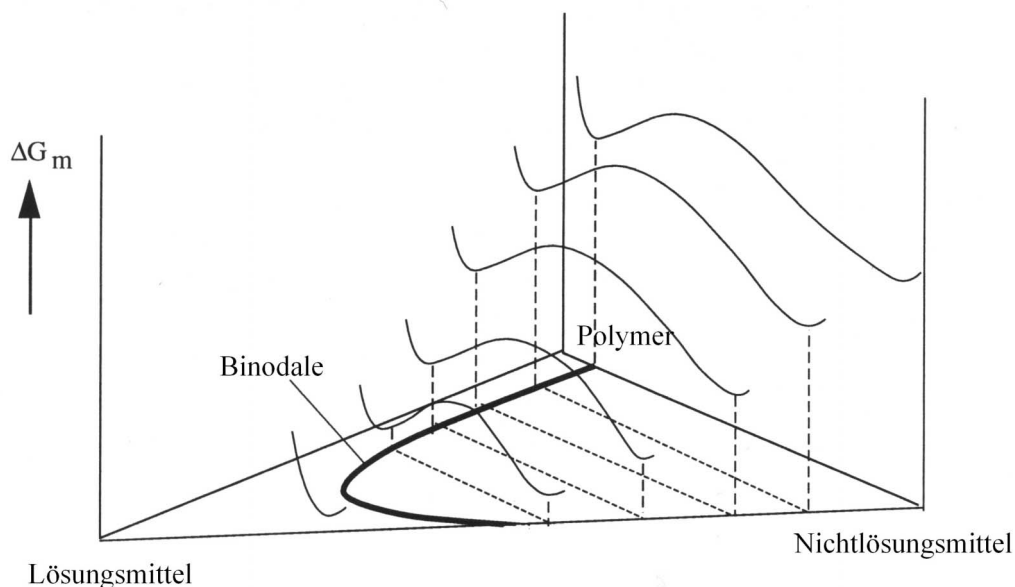


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der freien Gibbs'schen Mischungsenthalpie als Funktion der Zusammensetzung des ternären Systems aus Polymer, Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel [Mulder, 1996].

Durch Projektion der Zusammensetzungen, bei denen die freie Gibbs'sche Mischungsenthalpie Minima besitzt, auf die Dreiecksgrundfläche erhält man die Binodale. Diese ist in Abbildung 2-4 für eine beliebige Temperatur dargestellt.

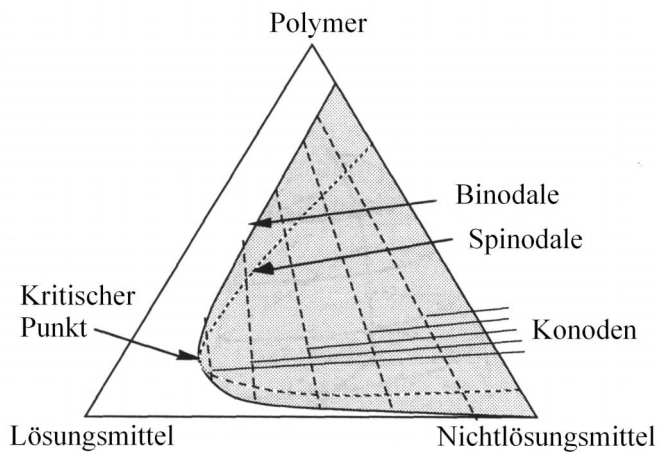


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung eines ternären Systems mit einer flüssig-flüssig-Mischungslücke [Mulder, 1996].

Die Konoden verbinden die Punkte auf der Binodalen, die im Gleichgewicht miteinander sind. Jede Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke liegt auf einer Konode und trennt sich in die zwei Phasen auf, deren Zusammensetzungen durch die Schnittpunkte der Konode mit der Binodale gegeben sind. Der eine Endpunkt der Konode ist polymerarm, der andere polymerreich.

Des Weiteren ist die Spinodale des ternären Systems in Abbildung 2-4 dargestellt. Binodale und Spinodale schneiden sich im so genannten kritischen Punkt, in dem nur eine Phase vorliegt. Zwischen der Binodalen und der Spinodalen liegt der metastabile Bereich. Wird die Binodale erreicht, erfolgt flüssig-flüssig-Entmischung. Dabei ist es wichtig, auf welcher Seite des kritischen Punktes die Mischungslücke erreicht wird. Schematische Darstellungen des Einflusses der Änderung der Zusammensetzung auf die Art der Entmischung sind bei [Kim et al., 1999] und [Stropnik und Germič, 1996] zu finden (s. Abbildung 2-5).

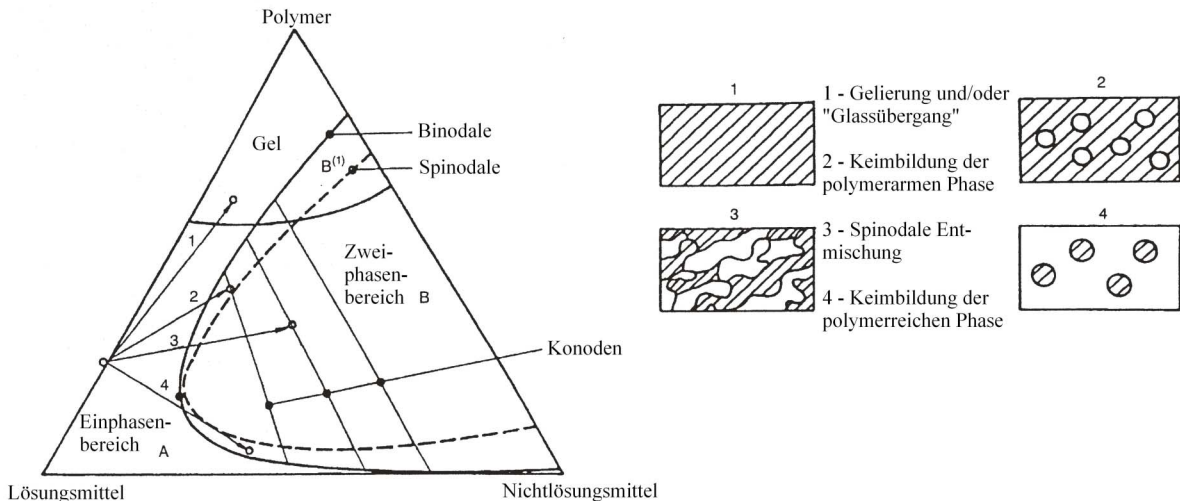


Abbildung 2-5: Mögliche Änderungen der Zusammensetzung im ternären Phasendiagramm und ihr schematischer Einfluss auf die Morphologie der Membran [Stropnik und Germič, 1996].

Eine Änderung der Zusammensetzung der Polymerlösung kann auf vier verschiedenen Pfaden im Phasendiagramm ablaufen, die zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.

Ändert sich die Zusammensetzung der Gießlösung auf Pfad 1, so kommt es zu Gelierung oder zum „Glasübergang“, was zur Bildung einer Polymerfolie führt.

Wird der metastabile Bereich oberhalb der Zusammensetzung des kritischen Punktes erreicht (Pfad 2), kommt es zur Ausbildung von Tröpfchen bestehend aus Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel mit geringem Polymeranteil, die in einer polymerreichen Umgebung dispergiert sind. Diese Tröpfchen können wachsen, bevor die sie umgebende Phase durch Gelierung oder Kristallisation fest wird. Die Koagulation der Tröpfchen vor dem Festwerden der Umgebung führt zu einer porösen Struktur.

Das schnelle Überschreiten der Binodalen sowie der Spinodalen (Pfad 3) bevor es zum Entmischungsprozess kommt, wird als spinodale Entmischung bezeichnet. Sie führt zu einer willkürlichen Mischung polymerarmer und polymerreicher Bereiche.

Wird der metastabile Bereich unterhalb des kritischen Punktes erreicht (Pfad 4), so kommt es zur Ausbildung von polymerreichen Tröpfchen in einer polymerarmen Matrix. Diese polymerreichen Tröpfchen bilden je nach Größe nach dem Festwerden Polymerstaub oder –granulat.

Die Temperaturabhängigkeit der Binodalen für ein ternäres System ist in Abbildung 2-6 am Beispiel einer Mischungslücke mit oberer kritischer Lösungstemperatur (UCST) dargestellt.

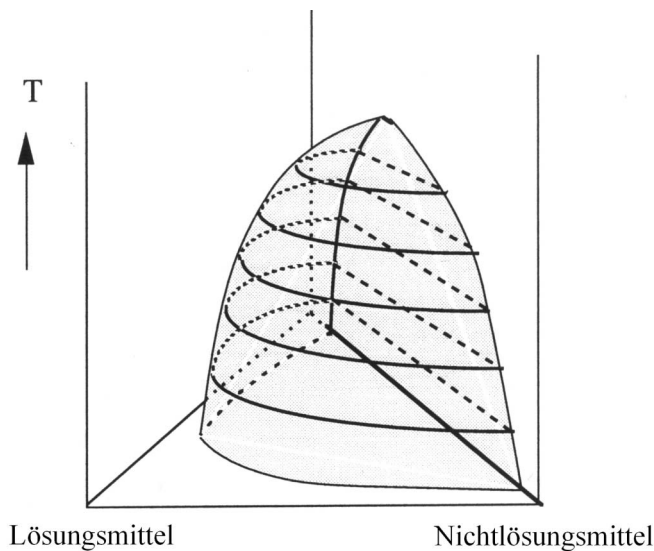


Abbildung 2-6: Dreidimensionale Darstellung der Binodalenfläche des ternären Systems aus Polymer, Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen mit oberer kritischer Lösungstemperatur [Mulder, 1996].

Die Mischungslücke besitzt bildlich dargestellt die Form eines Bienenstockes. Durch Erhöhung der Temperatur verringert sich die Größe der Mischungslücke. Nach Überschreiten der oberen kritischen Lösungstemperatur sind die Komponenten in allen Bereichen des Phasendiagramms miteinander mischbar.

Für Systeme mit unterer kritischer Lösungstemperatur (LCST) nimmt die Größe der Mischungslücke durch eine Erniedrigung der Temperatur ab. Das Unterschreiten der unteren kritischen Lösungstemperatur führt zur vollständigen Mischbarkeit der Komponenten.

2.2.1 Verfahren zur Bestimmung ternärer Phasendiagramme

Ternäre Phasendiagramme können entweder durch Trübungstitration oder aus der Flory-Huggins-Thermodynamik bestimmt werden.

2.2.1.1 Trübungstitration

Bei der Trübungstitration [Poller, 1989] wird die Phasengrenze zwischen Ein- und Zweiphasenbereich durch eine visuelle Methode bestimmt (zur Methode s. Kapitel 3.1). Durch sukzessive Zugabe eines Nichtlösungsmittels wird die Nichtlösungsmittelmenge bestimmt, bei der eine Polymerlösung einer definierten Konzentration eine visuelle Trübung

aufweist. Bei der Zugabe des Nichtlösungsmittels fallen die Polymerbestandteile in umgekehrter Reihenfolge ihrer Löslichkeit aus. Da die Löslichkeit mit steigender Molmasse abnimmt, werden zuerst die hochmolekularen und anschließend die niedermolekularen Bestandteile ausgefällt. Durch Auftragen der Transmission T in der Polymerlösung gegen die zugegebene Nichtlösungsmittelmenge wird die Titrationskurve erhalten (s. Abbildung 2-7).

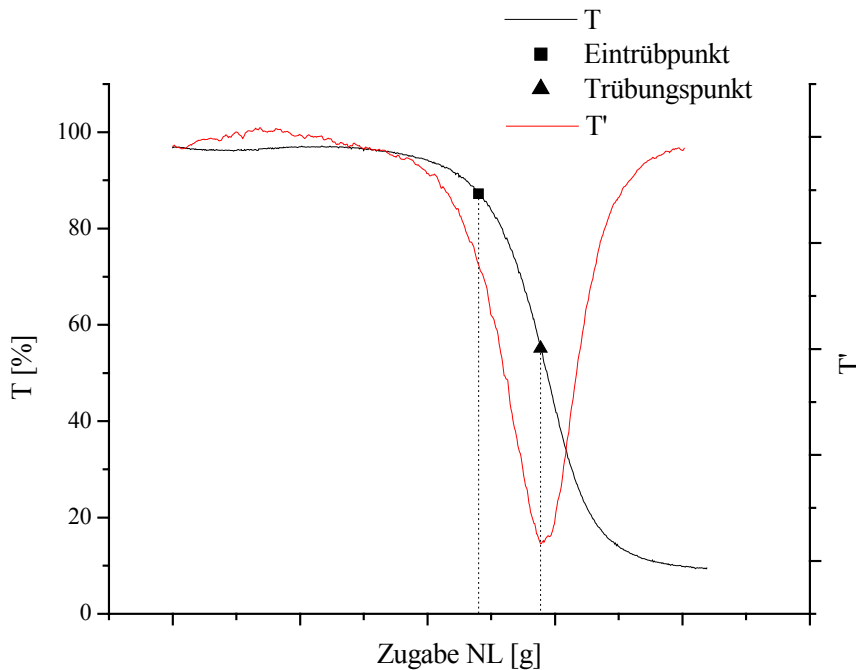


Abbildung 2-7: Exemplarische Titrationskurve mit 1. Ableitung T' , Trübungs- und Eintrübepunkt.

Aus der Titrationskurve kann sowohl der Trübungspunkt (Trp) als auch der Eintrübepunkt (Etrp) bestimmt werden. Dabei stellt der Trübungspunkt die Nichtlösungsmittelmenge am Wendepunkt der Kurve dar. Der Wendepunkt wird aus dem Minimum der ersten Ableitung bestimmt. Der Eintrübepunkt ist ein Maß für das erste Auftreten einer visuellen Trübung. Er gibt die Nichtlösungsmittelmenge an, bei der die Transmission auf 90% vom Maximalwert gefallen ist.

In der Literatur [Boom et al., 1993] ist eine Methode beschrieben, um aus verschiedenen Trübungspunkten eine Trübungspunktkurve im gesamten Bereich von 0% Polymer bis 100% Polymer durch Extrapolation zu erhalten. Dabei werden die bestimmten Trübungs- bzw. Eintrübepunkte durch eine doppeltlogarithmische Auftragung linearisiert (s. Gleichung 2-2).

Gleichung 2-2
$$\ln \frac{W_1}{W_3} = b \cdot \ln \frac{W_2}{W_3} + a$$

Dabei ist:

- W_1 der Gewichtsanteil an Nichtlösungsmittel im Trübungs- bzw. Eintrübungspunkt,
- W_2 der Gewichtsanteil an Lösungsmittel im Trübungs- bzw. Eintrübungspunkt,
- W_3 der Gewichtsanteil an Polymer im Trübungs- bzw. Eintrübungspunkt,
- b die Steigung der linearisierten Funktion und
- a der Achsenabschnitt der linearisierten Funktion.

2.2.1.2 Phasendiagramme aus der Flory-Huggins-Thermodynamik

Die Flory-Huggins-Thermodynamik erlaubt neben der Berechnung der Binodalen auch die Bestimmung der Spinodalen, sowie des kritischen Punktes [Flory, 1953], [Tompa, 1956].

Zur Berechnung der Binodalen verschiedener ternärer Systeme gibt es eine Vielzahl an Literaturstellen [Altena und Smolders, 1982], [Matsuyama et al., 1997], [Kim et al., 1997], [Lai et al., 1998], [Matsuyama et al., 2000], [Kim et al., 2001] und [Hao und Wang, 2001]. Für diese Systeme ist die freie Gibbs'sche Mischungsenergie ΔG_m durch Gleichung 2-3 gegeben.

Gleichung 2-3
$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \cdot \ln \phi_1 + n_2 \cdot \ln \phi_2 + n_3 \cdot \ln \phi_3 + g_{12} \cdot n_1 \cdot \phi_2 + \chi_{13} \cdot n_1 \cdot \phi_3 + \chi_{23} \cdot n_2 \cdot \phi_3$$

Hierbei sind:

- n_i die Molzahl der Komponente i ,
- ϕ_i der Volumenanteil der Komponente i ,
- R die allgemeine Gaskonstante,
- T die absolute Temperatur,
- χ_{13} der Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter,
- χ_{23} der Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter und
- g_{12} der Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter.

Die Indizes stehen für Nichtlösungsmittel (1), Lösungsmittel (2) und Polymer (3). Die Wechselwirkungsparameter χ_{13} und χ_{23} sind konzentrationsunabhängig, während g_{12} eine Funktion von u_2 ist [Pouchly et al., 1968]. u_2 ist der Anteil des Lösungsmittels bezogen auf die flüssigen Komponenten (s. Gleichung 2-4).

Gleichung 2-4
$$u_2 = \frac{\phi_2}{\phi_1 + \phi_2}$$

Die Abhängigkeit der Gibbs'schen Mischungsenergie ΔG_m für ternäre Systeme von konzentrationsabhängigen Wechselwirkungsparametern ist Literatur bekannt [Yilmaz und McHugh, 1986].

Um nun die Binodale zu berechnen, wird die Gleichgewichtsbedingung zweier flüssiger Phasen I und II zueinander verwendet, die besagt, dass das chemische Potential $\Delta\mu_i$ der Komponente i im Gleichgewicht zwischen polymerreicher (I) und polymerarmer Phase (II) gleich ist (s. Gleichung 2-5).

Gleichung 2-5
$$\Delta\mu_i^I = \Delta\mu_i^{II} \quad (i = 1,2,3)$$

Des Weiteren können noch die Materialbilanzgleichungen der beiden Phasen verwendet werden.

Gleichung 2-6
$$\sum \phi_i^I = \sum \phi_i^{II} = 1$$

Die chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten sind in Abhängigkeit von den molaren Volumina V_i der einzelnen Komponenten in Gleichung 2-7 bis Gleichung 2-9 dargestellt.

Gleichung 2-7
$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln\phi_1 + 1 - \phi_1 - \phi_2 \frac{V_1}{V_2} - \phi_3 \frac{V_1}{V_3} + (g_{12}\phi_2 + \chi_{13}\phi_3) \cdot (\phi_2 + \phi_3) - \chi_{23}\phi_2\phi_3 \frac{V_1}{V_2} - u_2(1 - u_2)\phi_2 \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right)$$

Gleichung 2-8

$$\frac{\Delta\mu_2}{RT} = \ln\phi_2 + 1 - \phi_2 - \phi_1 \frac{V_2}{V_1} - \phi_3 \frac{V_2}{V_3} + (g_{12}\phi_1 \frac{V_2}{V_1} + \chi_{23}\phi_3) \cdot (\phi_1 + \phi_3) - \chi_{13}\phi_1\phi_3 \frac{V_2}{V_1} + u_2(1-u_2)\phi_1 \frac{V_2}{V_1} \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right)$$

Gleichung 2-9

$$\frac{\Delta\mu_3}{RT} = \ln\phi_3 + 1 - \phi_3 - \phi_1 \frac{V_3}{V_1} - \phi_2 \frac{V_3}{V_2} + (\chi_{13}\phi_1 \frac{V_3}{V_1} + \chi_{23}\phi_2 \frac{V_3}{V_2}) \cdot (\phi_1 + \phi_2) - g_{12}\phi_1\phi_2 \frac{V_3}{V_1}$$

Für einen Satz von Wechselwirkungsparametern bei einer bestimmten Temperatur können fünf gekoppelte nichtlineare Gleichungen, die sich aus Gleichung 2-5 und Gleichung 2-6 ergeben, für jede Konode gelöst werden. Unter Vorgabe von ϕ_3^{II} , dem Polymervolumenanteil in der polymerarmen Phase, kann das Gleichungssystem mit dem Newton'schen Iterationsverfahren gelöst werden [Altena und Smolders, 1982], [Yilmaz und McHugh, 1986].

Auch die Berechnung der Spinodale für verschiedene Systeme ist in der Literatur ausführlich beschrieben ([Altena und Smolders, 1982], [Matsuyama et al., 1997], [Kim et al., 1997], [Matsuyama et al., 2000], [Hao und Wang, 2001]). Dazu werden die partiellen Ableitungen G_{ij} der freien Gibbs'schen Mischungsenthalpie ΔG_m (s. o.) nach den Volumenanteilen ϕ_i des Lösungsmittels ($i = 2$) sowie des Polymers ($i = 3$) gebildet (s. Gleichung 2-10), wobei V_{ref} das molare Volumen einer Referenzkomponente, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur sind.

Gleichung 2-10

$$G_{ij} = \left[\frac{(\partial^2 \Delta G_m)}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \right] \cdot \frac{V_{\text{ref}}}{RT}$$

Die Spinodale kann dann nach der durch Tompa aufgestellten Gleichung 2-11 berechnet werden [Tompa, 1956].

Gleichung 2-11

$$G_{22} \cdot G_{33} = (G_{23})^2$$

Dazu wird der Volumenanteil ϕ_i einer Komponente als unabhängig gewählt. Unter Verwendung der Materialbilanz $\sum \phi_i = 1$ ergibt sich eine nichtlineare Gleichung, die numerisch gelöst werden kann.

Die partiellen Ableitungen von ΔG_m nach den Volumenanteilen sind in den folgenden Gleichungen (Gleichung 2-12 bis Gleichung 2-14) dargestellt.

Gleichung 2-12

$$G_{22} = \frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \cdot \frac{V_1}{V_2} - 2 \cdot g_{12} + 2 \cdot (1 - 2 \cdot u_2) \cdot \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) + u_2 \cdot (1 - 2 \cdot u_2) \cdot \left(\frac{d^2 g_{12}}{du_2^2} \right)$$

Gleichung 2-13

$$G_{23} = \frac{1}{\phi_1} - (g_{12} + \chi_{13}) + \chi_{23} \cdot \frac{V_1}{V_2} + u_2 \cdot (1 - 3 \cdot u_2) \cdot \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) + u_2^2 \cdot (1 - u_2) \cdot \left(\frac{d^2 g_{12}}{du_2^2} \right)$$

Gleichung 2-14

$$G_{33} = \frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_3} \cdot \frac{V_1}{V_3} - 2 \cdot \chi_{13} - 2 \cdot u_2^3 \cdot \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) + u_2^3 \cdot (1 - u_2) \cdot \left(\frac{d^2 g_{12}}{du_2^2} \right)$$

Dabei sind:

V_i die molaren Volumina der Komponenten i ,

χ_{13} der Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter,

χ_{23} der Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter,

g_{12} der Lösungsmittel-Nichtlösungsmittel-Wechselwirkungsparameter abhängig von u_2 und

u_2 der Anteil an Lösungsmittel in der Flüssigkeitsmischung $u_2 = \frac{\phi_2}{\phi_1 + \phi_2}$.

Der kritische Punkt des ternären Systems kann mit der von [Tompa, 1956] aufgestellten Gleichung 2-15 berechnet werden.

Gleichung 2-15 $G_{222}G_{33}^2 - 3G_{223}G_{23}G_{33} + 3G_{233}G_{23}^2 - G_{22}G_{23}G_{333} = 0$

2.2.2 Bestimmung der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

Die für die Berechnung der Phasendiagramme benötigten binären Wechselwirkungsparameter zwischen Nichtlösungsmittel und Lösungsmittel g_{12} , zwischen Nichtlösungsmittel und Polymer χ_{13} und zwischen Lösungsmittel und Polymer χ_{23} können auf folgende Art und Weise bestimmt werden.

2.2.2.1 Bestimmung des Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameters

Der Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter g_{12} , der von der Zusammensetzung des Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Gemisches abhängig ist, kann aus der molaren Gibbs'schen Exzessenthalpie g^E berechnet werden [Flory, 1953] (s. Gleichung 2-16).

Gleichung 2-16
$$g_{12} = \frac{1}{x_1 \cdot v_2} \left[x_1 \cdot \ln \frac{x_1}{v_1} + x_2 \cdot \ln \frac{x_2}{v_2} + \frac{g^E}{RT} \right]$$

Dabei ist v_i der Volumenanteil der Komponente i ($i = 1$: Nichtlösungsmittel, $i = 2$: Lösungsmittel). Die freie Gibbs'sche Exzessenthalpie kann aus Molenbrüchen x_i und den Aktivitätskoeffizienten γ_i berechnet werden [Gmehling und Kolbe, 1992], [Prausnitz et al., 1999] (s. Gleichung 2-17).

Gleichung 2-17
$$g^E = RT \sum_{i=1}^3 x_i \cdot \ln \gamma_i$$

Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten γ_i gibt es verschiedene halbempirische Ansätze, wie z.B. van Laar [Van Laar, 1910], Margules [Margules, 1895], Wilson [Wilson, 1964], NRTL [Renon und Prausnitz, 1968] oder UNIQUAC [Abrams und Prausnitz, 1975].

Die Vorteile der UNIQUAC-Methode gegenüber Wilson und NRTL sind in [Reid et al., 1987] beschrieben. Es soll nun näher auf die in dieser Arbeit zur Berechnung von g^E verwendete UNIQUAC-Methode eingegangen werden.

Der Aktivitätskoeffizient wird in einen kombinatorischen Anteil γ_i^C , der die molare Exzessentropie s^E berücksichtigt, und in einen Restanteil γ_i^R , in den die molare Exzessenthalpie h^E eingeht, aufgeteilt (s. Gleichung 2-18).

$$\text{Gleichung 2-18} \quad \gamma_i = \gamma_i^C + \gamma_i^R$$

Der kombinatorischen Anteil γ_i^C sowie der Restanteil γ_i^R können aus Wechselwirkungsparametern Δu_{ij} und den Reinstoffgrößen r_i (relatives van der Waals'sches Volumen) und q_i (relative van der Waals'sche Oberfläche) berechnet werden (s. Gleichung 2-19 bis Gleichung 2-23).

$$\text{Gleichung 2-19} \quad \text{Ln}\gamma_i^C = 1 - V_i + \text{Ln}V_i - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \text{Ln}\frac{V_i}{F_i} \right)$$

$$\text{Gleichung 2-20} \quad V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$\text{Gleichung 2-21} \quad F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}$$

r_i - und q_i -Werte sind in Gas-Flüssig-Gleichgewichts-Datensammlungen (z.B. [Gmehling et al., ab 1977], [Hiza et al., 1975, 1982], [Horsley, 1973], [Knapp et al., 1982] und [Wichterle et al., ab 1975]) zu finden oder können aus Beiträgen der Strukturgruppen [Gmehling et al., 1982] berechnet werden.

$$\text{Gleichung 2-22} \quad \text{Ln}\gamma_i^R = q_i \left(1 - \text{Ln} \frac{\sum_j q_j x_j \tau_{ji}}{\sum_j q_j x_j} - \sum_j \frac{q_j x_j \tau_{ij}}{\sum_k q_k x_k \tau_{kj}} \right)$$

Gleichung 2-23
$$\tau_{ij} = \exp \frac{-\Delta\mu_{ij}}{T}$$

Werte für die Wechselwirkungsparameter Δu_{ij} lassen sich aus Phasengleichgewichtsdaten [Ohe, 1989] ermitteln und sind für viele Systeme in [Gmehling et. al., ab 1977], sowie [Sørensen und Arlt, ab 1979] zu finden. Bei der Berechnung sind die Wechselwirkungsparameter einer Komponente mit sich selbst auf null zu setzen (s. Gleichung 2-24).

Gleichung 2-24
$$\Delta\mu_{ii} = \Delta\mu_{jj} = 0$$

2.2.2.2 Bestimmung des Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameters

Der Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter χ_{13} kann durch Quellungsmessung des Polymers im Nichtlösungsmittel, sowie durch inverse Gaschromatographie experimentell bestimmt werden [Mulder und Smolders, 1984]. Bei der zweiten Methode besteht das Problem, dass der Wechselwirkungsparameter für unendliche Polymerkonzentrationen χ^∞ bei erhöhter Temperatur erhalten wird. Da der Wechselwirkungsparameter normalerweise temperatur- und konzentrationsabhängig ist, stellt sich eine Extrapolation oftmals als schwierig dar. Quellungsmessungen können bei verschiedenen Temperaturen einfach ausgeführt werden. Der Grad der Quellung hängt dabei von der Wechselwirkung zwischen Polymer und Nichtlösungsmittel ab. Das Polymer, das als dichter Film vorliegt, absorbiert nur einen geringen Anteil an Nichtlösungsmittel. Der Film kann als gequollenes Gel oder als Netzwerk mit Quervernetzungen betrachtet werden, die durch kristalline Regionen, Kettenverwicklungen oder van der Waals Wechselwirkungen verursacht werden. Das Quellungsverhalten eines solchen Netzwerkes kann mit der Flory-Rehner-Theorie ([Flory und Rehner, 1943] und [Flory, 1953]) beschrieben werden. Die Änderung der freien Energie ΔG , die beim Mischen eines Polymernetzwerkes mit einem Nichtlösungsmittel auftritt, setzt sich aus zwei Teilen zusammen, der freien Energie des Mischens ΔG_m und der elastischen freien Energie ΔG_{el} , die sich aus der Aufweitung des Netzwerkes ergibt (s. Gleichung 2-25).

Gleichung 2-25 $\Delta G = \Delta G_m + \Delta G_{el}$

Im Gleichgewicht der Quellung ist $\Delta G = 0$, es ergibt sich Gleichung 2-26.

Gleichung 2-26
$$\ln(1 - v_3) + v_3 + \chi_{13} v_3^2 + \frac{V_1}{\bar{M}_c v_3} \left(v_3^{1/3} - \frac{1}{2} v_3 \right) = 0$$

Hierbei ist v_3 der Volumenanteil des Polymers, V_1 das Molvolumen des Nichtlösungsmittels und \bar{M}_c die mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungsstellen. Bei Polymer-Nichtlösungsmittel-Systemen mit geringen Mengen an Nichtlösungsmittel im Polymer kann der letzte Term der Gleichung 2-26 vernachlässigt werden. Dadurch reduziert sich die Gleichung zu der sehr einfachen Gleichung 2-27.

Gleichung 2-27
$$\chi_{13} = - \frac{[\ln(1 - v_3) + v_3]}{v_3^2}$$

Nach Bestimmung des Volumenanteils v_3 des Polymers im gequollenen Zustand kann also der Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter χ_{13} leicht berechnet werden.

2.2.2.3 Bestimmung des Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameters

Für die Bestimmung des Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameters χ_{23} können die Zusammenhänge mit einer Vielzahl von Eigenschaften von Polymerlösungen, sowie mit Analysemethoden verwendet werden. Die einzelnen Eigenschaften und Methoden sind in Tabelle 2-3 aufgelistet. Eine Vergleich der Methoden ist bei [Orwoll, 1977] zu finden.

Tabelle 2-3: Eigenschaften von Polymerlösungen und Analysemethoden, die zur Bestimmung von χ_{23} verwendet werden können.

Eigenschaft	Literatur
Osmotischer Druck	[Orwoll, 1977]
Dampf-Sorption	[Bonner, 1975]
Gas-Flüssig-Chromatographie	[Bonner, 1975], [Smidrød und Guillet, 1969] und [Braun und Guillet, 1976]
Gefrierpunktniedrigung des Polymers	[Flory, 1949] und [Flory, 1953]
Gefrierpunktniedrigung des Lösemittels	[Flory, 1949] und [Flory, 1953]
Quellungsmessungen	[Flory und Rehner, 1943], [Flory, 1950], [Flory, 1953] und [Flory und Tataru, 1975]
Wirkliche Viskosität	[Yamakawa, 1971], [Bristow und Watson, 1958], [Bluestone et al., 1974] und [Kok und Rudin, 1982]
Lichtstreuung oder Sedimentationsgleichgewicht	[Schulz et al., 1966], [Krigbaum und Flory, 1953] und [Scholte, 1970]
Kritische Lösungstemperaturen	[Patterson, 1967]

In dieser Arbeit wurde die Methode der Lichtstreuung zur Bestimmung des Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameters verwendet.

Bei der Lichtstreuung und dem Sedimentationsgleichgewicht wird von einer einfachen Beziehung zwischen dem zweiten Virialkoeffizienten A_2 und dem Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter χ_{23} ausgegangen (s. Gleichung 2-28).

$$\text{Gleichung 2-28} \quad A_2 = \frac{1}{2} - \frac{\chi_{23}}{\rho_3^2 V_2}$$

Hierbei ist ρ_3 die Dichte des Polymers und V_2 das molare Volumen des Lösungsmittels. Durch Lichtstreuungsmessungen ist es möglich, den zweiten Virialkoeffizienten A_2 bei einem Volumenanteil des Polymers $v_3 = 0$ zu bestimmen. Dabei weicht A_2 , mit Ausnahme von Lösungen mit schmaler Molmassenverteilung des Polymers, von dem durch osmotischen Druck der Lösung bestimmten Wert ab [Orwoll, 1977]. Da aber der Wechselwirkungsparameter χ_{23} nicht so stark vom Molekulargewicht des Polymers abhängig ist, stimmt er mit den durch andere Methoden erhaltenen Werten von χ_{23} gut überein.

Durch Umformen von Gleichung 2-28 lässt sich χ_{23} leicht aus A_2 nach Gleichung 2-29 berechnen.

Gleichung 2-29
$$\chi_{23} = \frac{1}{2} - A_2 \rho_3^2 V_2$$

2.3 Statische Lichtstreuung

Die statische Lichtstreuung (SLS) bietet eine einfache Möglichkeit sowohl zur Strukturbestimmung von Polymeren als auch zur Bestimmung der gewichtsmittleren Molmasse M_w , des zweiten Virialkoeffizienten A_2 und des Gyrationradius R_G . Diese molekularen Parameter können jedoch nur in hinreichend verdünnten Lösungen ermittelt werden, d. h. die Konzentration der untersuchten Lösung muss unterhalb der Überlappungskonzentration c^* liegen. Damit ist gewährleistet, dass sich die einzelnen Moleküle weder stark beeinflussen noch gegenseitig durchdringen. Oberhalb der Überlappungskonzentration durchdringen sich die einzelnen Polymerketten und bilden ein transientes Netzwerk aus (s. Abbildung 2-8).

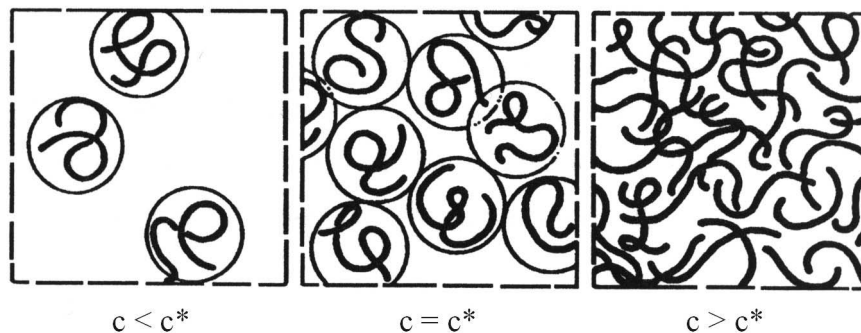


Abbildung 2-8: Polymere in Lösungen unterschiedlicher Konzentration [De Gennes, 1979]

Lösungen werden nach [De Gennes, 1979] als halbverdünnte Lösungen bezeichnet, wenn sie eine kleine Gesamtkonzentration an Polymer aufweisen, dabei aber gleichzeitig eine homogene Segmentverteilung vorliegt. Im halbverdünnten Konzentrationsbereich ist es nicht mehr möglich, die Eigenschaften der Einzelketten zu bestimmen. Stattdessen wird das gesamte Netzwerk charakterisiert. Die Streuintensität wird dabei nur vom osmotischen Modul $(1/RT)(\partial\Pi/\partial c)_T$ bestimmt, in dem der osmotische Druck Π nach der Konzentration des

Polymers c differenziert wird. Die Überlappungskonzentration stellt keine scharfe Grenze zwischen verdünnter und halbverdünnter Lösung dar. Sie lässt sich auf verschiedene Arten berechnen [Elias, 1990], [Burchard, 1988] und kann je nach Berechnung um den Faktor 10 voneinander abweichen.

Die Herleitung der Lichtstreuungstheorie ist in einigen Standardwerken beschrieben (z.B. [Kratochvil, 1987], [Greschner, 1981] und [Huglin, 1972]) und soll hier daher nur sehr knapp erläutert werden. Es muss zwischen Lichtstreuung an kleinen Makromolekülen (Partikeldurchmesser d kleiner als $1/20$ der Wellenlänge λ des Primärlichtes) und großen Makromolekülen ($d > \lambda/20$) unterschieden werden. Im folgenden soll nur auf die Lichtstreuung an kleinen Makromolekülen eingegangen werden. Durch Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung mit der Elektronenhülle von Atomen oder Molekülen wird ein Dipolmoment induziert (vgl. Abbildung 2-9). Dieser oszillierende Dipol ist der Ausgangspunkt der Sekundär- oder Streustrahlung.

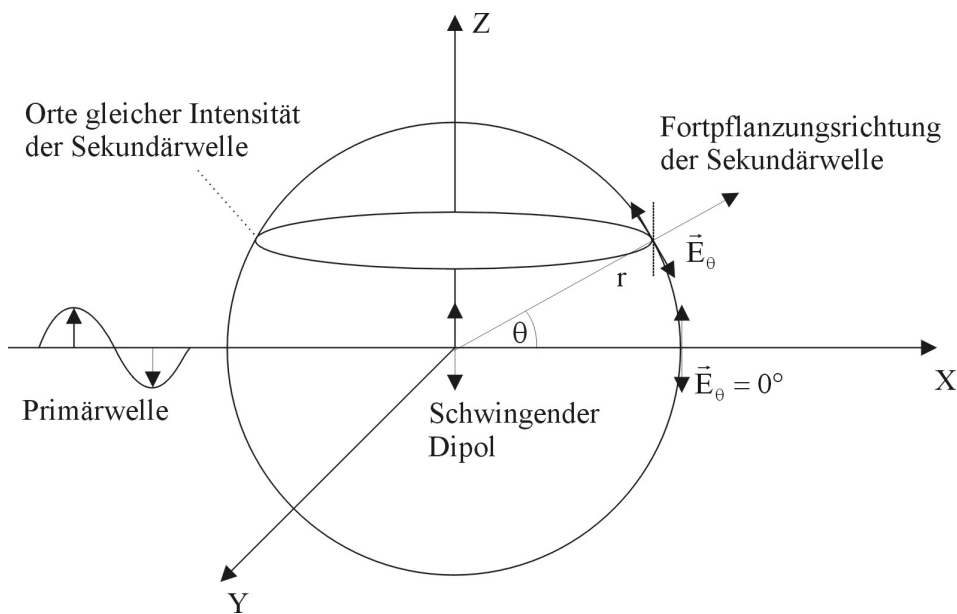


Abbildung 2-9: Induzierung eines Dipolmomentes durch eine Primärwelle [Springer, 1970].

Für Lichtstreuungsmessungen ist vertikal polarisiertes Licht wegen der Winkelunabhängigkeit des Streulichtes besonders geeignet [Kratochvil, 1987]. Für die Streulichtintensität $i_{u,\theta}$ in einer Volumeneinheit einer verdünnten Polymerlösung in Abhängigkeit vom Winkel θ zur Primärwelle ergibt sich Gleichung 2-30:

Gleichung 2-30
$$i_{u,\theta} = I_o (1 + \cos^2 \theta) \frac{2\pi^2 n_0^2}{r^2 \lambda_0^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 c \frac{1}{M_w^{-1} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots}$$

Hierbei sind:

- I_o Intensität des Primärlichtes,
- n_0 Brechungsindex des Lösungsmittels,
- λ_0 Wellenlänge des einfallenden Lichtes im Vakuum,
- r Abstand des Detektors vom streuenden Molekül,
- N_A Avogadro-Konstante,
- M_w Gewichtsgemittelte Molmasse des Polymers,
- c Konzentration des Polymers,
- A_2 zweiter Virialkoeffizient und
- A_3 dritter Virialkoeffizient.

Aus Gleichung 2-30 ergibt sich für das Rayleigh-Verhältnis R_θ (auch als reduzierte Streuintensität bezeichnet) der in Gleichung 2-31 dargestellte Zusammenhang [Kratochvil, 1987]:

Gleichung 2-31
$$R_\theta = \frac{i_{u,\theta} r^2}{I_o (1 + \cos^2 \theta)} = \frac{Kc}{M_w^{-1} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots}$$

wobei K die optische Konstante für das untersuchte System ist.

Gleichung 2-32
$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$$

Eine andere Schreibweise der Gleichung 2-31 ist:

Gleichung 2-33
$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots$$

Für ein Zimm-Diagramm [Zimm, 1948] ist die Messung einer Serie von Streuwinkeln bei verschiedenen Polymerkonzentrationen notwendig. Durch Auftragung von cR_θ^{-1} oder KcR_θ^{-1} gegen $\sin^2(\theta/2)+kc$, wobei k eine willkürliche Konstante ist, und Extrapolation bei konstanter Konzentration und konstantem Streuwinkel ergibt sich ein „Gitter“ wie in Abbildung 2-10.

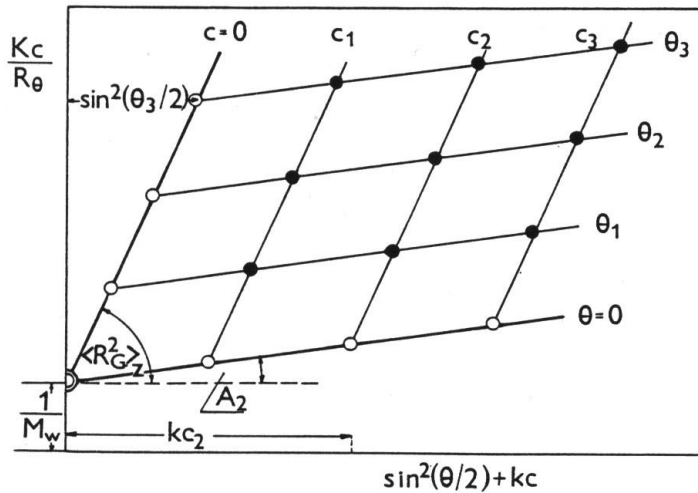


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung eines Zimm-Diagramms [Kratochvil, 1987]. • Experimentelle Punkte; ○ Extrapolierte Punkte.

Die extrapolierten Punkte bei verschiedenen Winkeln für die Konzentration null werden auf den Winkel null extrapoliert (Schnittpunkt mit der KcR_θ^{-1} -Achse). Auf die gleiche Weise werden die Punkte mit dem Winkel null bei verschiedenen Konzentrationen auf die Konzentration null extrapoliert. Idealerweise sollen die beiden Extrapolationen die KcR_θ^{-1} -Achse im gleichen Punkt schneiden.

Die gewichtsgemittelte Molmasse des Polymers M_w ist das Reziproke des Schnittpunktes $[KcR_\theta^{-1}]_{\theta=0}^{c=0}$. Der zweite Virialkoeffizient A_2 kann aus der anfänglichen Steigung des Graphen beim Winkel null bestimmt werden (s. Gleichung 2-34). Der mittlere quadratische Gyrationradius $\langle R_G^2 \rangle$ wird durch den Schnittpunkt und die anfängliche Neigung der Linie $c = 0$ bestimmt (s. Gleichung 2-35).

Gleichung 2-34

$$A_2 = \frac{1}{2} \lim_{c \rightarrow 0} \frac{d}{dc} \left(\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{Kc}{R_\theta} \right)$$

Gleichung 2-35

$$\langle R_G^2 \rangle = M \frac{3\lambda^2}{16\pi^2} \lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{d}{d \sin^2 \frac{\theta}{2}} \left(\lim_{c \rightarrow 0} \frac{Kc}{R_\theta} \right)$$

2.4 Celluloseacetat

Celluloseacetat wurde erstmalig 1865 von P. Schützenberger durch Erhitzen von Cellulose mit Essigsäureanhydrid unter Druck synthetisiert [Eicher und Fischer, 1975]. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften hängen maßgeblich vom durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) ab. Dieser gibt an, wie viele der drei in einer Glucose-Einheit der Cellulose zur Verfügung stehenden Hydroxylgruppen bei der Derivatisierung ersetzt wurden (s. Abbildung 2-11).

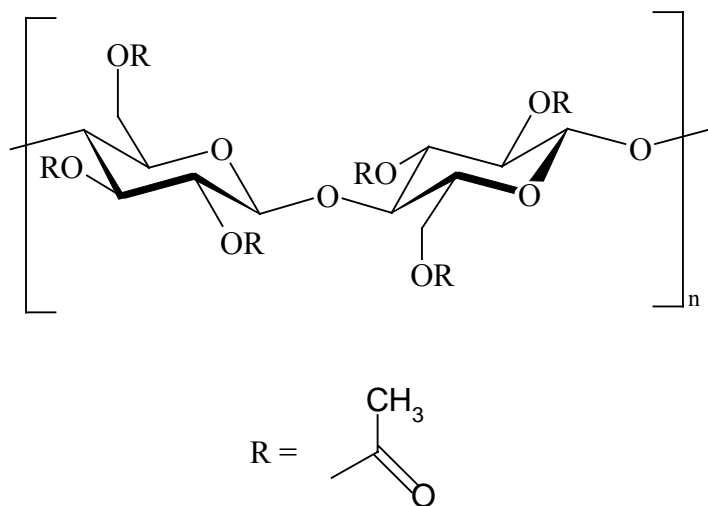


Abbildung 2-11: Konformation einer Elementareinheit eines vollständig substituierten Celluloseacetats.

Das Triacetat (Durchschnittlicher Substitutionsgrad (DS) $\approx 2,8 - 2,9$) wird aus Cellulose durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Essigsäure unter Verwendung eines Katalysators erhalten. Durch den Einsatz von Schwefelsäure als Katalysator (bis heute der gebräuchlichste) erhielt A.P.N. Franchimont 1879 Celluloseacetate mit hohen Molmassen. Durch partielle Verseifung des Triacetats kann das Diacetat (Sekundäracetat) erhalten werden (DS = 2,3 – 2,5). Diese Entdeckung, die 1904 von F.D. Miles und A. Eichengrün gleichzeitig gemacht wurde, war der Durchbruch für den technischen Einsatz von Celluloseacetat.

Celluloseacetat ist in verschiedenen organischen Lösungsmittel wie z.B. Chloroform, Tetrachlorethen, Ethylacetat, Methylformiat, Methylacetat und Aceton löslich [Letters, 1926], [Thinius und Thümmeler, 1959] und [Cowie und Ranson, 1971]. Eine Übersicht über Lösungs- sowie Nichtlösungsmittel für Celluloseacetate verschiedener Substitutionsgrade (DS) ist bei [Yang, 1999] zu finden.

Je nach Substitutionsgrad werden Celluloseacetate für verschiedene Verwendungszwecke eingesetzt [Müller und Leuschke, 1992] (s. Tabelle 2-4).

Tabelle 2-4: Einsatzgebiete von Celluloseacetat [Müller und Leuschke, 1992].

Celluloseester	Essigsäuregehalt	Substitutionsgrad	Beispiele für Anwendung
Triacetat	60,0 – 61,5	2,8 – 2,9	Fotofilm, Folien, Isolierfolien
Sekundäracetate	56,0-56,5	ca. 2,5	Thermoplastische Massen
	54,0-54,6	ca. 2,4	Kunstseide, Folien
	53,5-54,0	ca. 2,4	Thermoplastische Massen
	53,0-53,5	ca 2,3	Lackrohstoffe, Platten

Weitere Verwendung findet Celluloseacetat als Rohstoff zur Herstellung von Membranen nach speziellen Gießverfahren [Müller und Leuschke, 1992] und als Filtermaterial in Zigaretten.

2.5 Statistische Versuchsplanung

Um eine Aussage über den Einfluss einer gleichzeitigen Veränderung mehrerer Prozessparameter parallel zueinander treffen zu können, kann man einerseits jeden Parameter einzeln ändern (one-at-a-time) und somit eine Vielzahl von Einzelversuchen durchführen. Eine andere Möglichkeit ist es, auf statistische Versuchspläne zurückzugreifen. Auf die Theorie, die dem Aufstellen dieser Versuchspläne zugrunde liegt, soll hier nicht näher eingegangen werden. Sie ist in verschiedenen Lehrbüchern zu diesem Thema ausführlich beschrieben [Scheffler, 1997], [Spenhoff, 1991], [Kleppmann, 2001] und [Neuman, 1997].

Die Vorteile der statistischen Versuchsplanung im Vergleich zur one-at-a-time Methode werden hier kurz dargestellt (s. [Neuman, 1997]):

- Die Zahl der Versuche n bei one-at-a-time ergibt sich dadurch dass jede Variable ausgehend von einem Standardwert nach oben und unten variiert werden sollte.

Gleichung 2-36 $n = 2N + 1$

N ist dabei die Zahl der Variablen. Experimentelles Design benötigt nur etwa die Hälfte der Versuche.

- Die Variabilität des Systems kann aus Einzelversuchen nicht erkannt werden. Beim experimentellen Design wird ein totaler experimenteller Fehler gemessen, durch den es möglich ist, Veränderungen, die kleiner sind als dieser experimentelle Fehler, bei der Auswertung des Versuchsplans herauszunehmen.
- Durch Einzelversuche sind Wechselwirkungen zwischen unabhängigen Variablen meist nicht zu erkennen. Diese Wechselwirkungen können jedoch größer sein als die Effekte erster Ordnung der jeweiligen miteinander wechselwirkenden Variablen.

3 Experimentelles und Meßmethoden

3.1 Trübungstitation

Um den Fällpunkt verschiedener Polymerlösungen bestimmen zu können, wurde eine Anlage zur Titration von Lösungen des Polymers im Lösungsmittel mit Nichtlösungsmittel aufgebaut (s. Abbildung 3-1).

Die Polymerlösung wird in einem temperierbaren Becherglas vorgelegt. Unter Rühren wird das Nichtlösungsmittel aus einem auf einer Waage (LP6200S, Sartorius AG, Göttingen) befindlichen Vorratsgefäß über eine Peristaltik-Pumpe (Meredos TL, Meredos GmbH, Bovenden) durch den Nichtlösungsmittel-Schlauch zudosiert. Die Transmission in der Vorlage wird mit einer Photosonde, die über einen Lichtleiter mit einem Photometer (Photometer 662, Metrohm, Herisgau, Schweiz) verbunden ist, bei einer Wellenlänge $\lambda = 550$ nm gemessen.

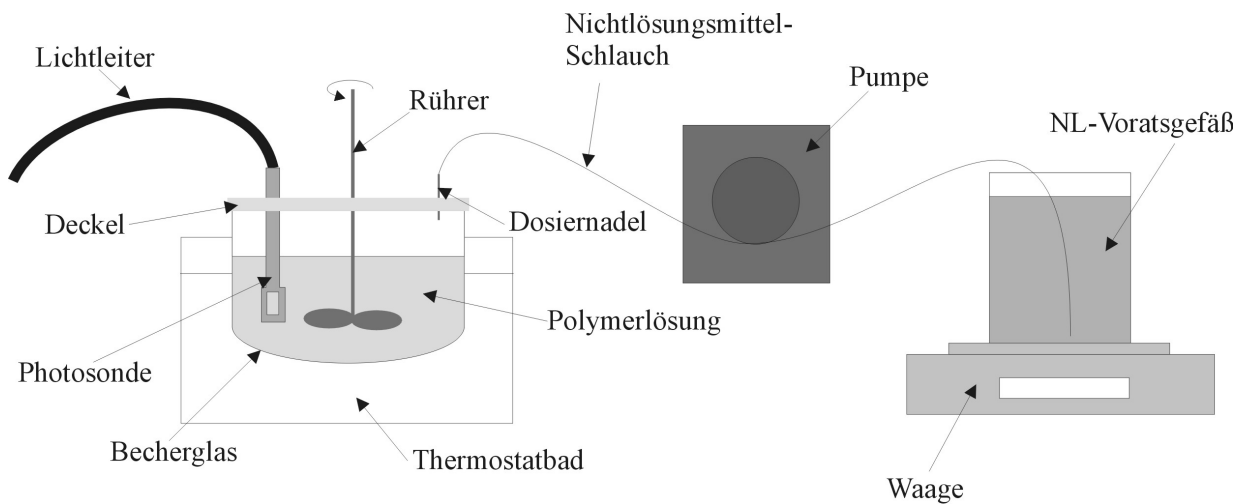


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau der Messstation für die Trübungstitation.

Der Verlauf der Transmission wird in Abhängigkeit von der zugegebenen Nichtlösungsmittelmenge aufgenommen. Aus den erhaltenen Titrationskurven können der Trübungspunkt (Wendepunkt der Kurve) und der Eintrübungspunkt (Abnahme der Transmission auf 90% des Maximums) bestimmt werden (s. Kapitel 2.2.1.1).

3.2 *Quellungsmessung*

Für die Quellungsmessung eines Polymers in verschiedenen Nichtlösungsmittel-Mischungen wird eine Polymerfolie hergestellt. Dazu wird Celluloseacetat mit einem Gewichtsanteil von 10% im Lösungsmittel gelöst. Die Lösung wird mit einer Nassdicke von 1000 µm auf einer Glasplatte verzogen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels werden Streifen mit einem Gewicht zwischen 0,35 und 0,6 g und einer Dicke zwischen 90 und 120 µm ausgestanzt.

Die Polymer-Streifen werden in verschiedenen Nichtlösungsmittel-Mischungen bis zur Gewichtskonstanz bei T=20°C gequollen (3-fach Bestimmung). Der Gewichtsanteil des Polymers W_3 im mit Nichtlösungsmittel gequollenen Streifen wird aus dem Verhältnis der Massen m zwischen ungequollenem und gequollenem Streifen nach Gleichung 3-1 bestimmt.

$$\text{Gleichung 3-1} \quad W_3 = \frac{m_{\text{ungequollen}}}{m_{\text{gequollen}}} \cdot 100$$

3.3 *Lichtstreuung*

Für die Lichtstreuungsmessung wird zuerst die Änderung des Brechungsindex bei Variation der Polymerkonzentration in verschiedenen Lösungen durch Messung mit einem Refraktometer (ScanRef monocolor, Nanofilm Technologie GmbH, Göttingen) bei einer Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$ und einer Messfrequenz von 1 Hz bestimmt.

Die eigentliche Streulichtmessung erfolgt dann in einem Goniometer (SLS-2 – FICA-Umbau, SLS-Systemtechnik, Hausen i.W.) bei Beobachtungswinkeln θ zwischen 35° und 140° in 5°-Schritten. Zur Steuerung und Auswertung dient die Software SLS Version 5.0a (SLS-Systemtechnik, Hausen i.W.).

3.4 *Membranziehung*

Die Membranen werden auf der Technikums-Ziehmaschine der Sartorius AG, Göttingen hergestellt. Eine schematische Zeichnung der Maschine ist in Abbildung 3-2 dargestellt.

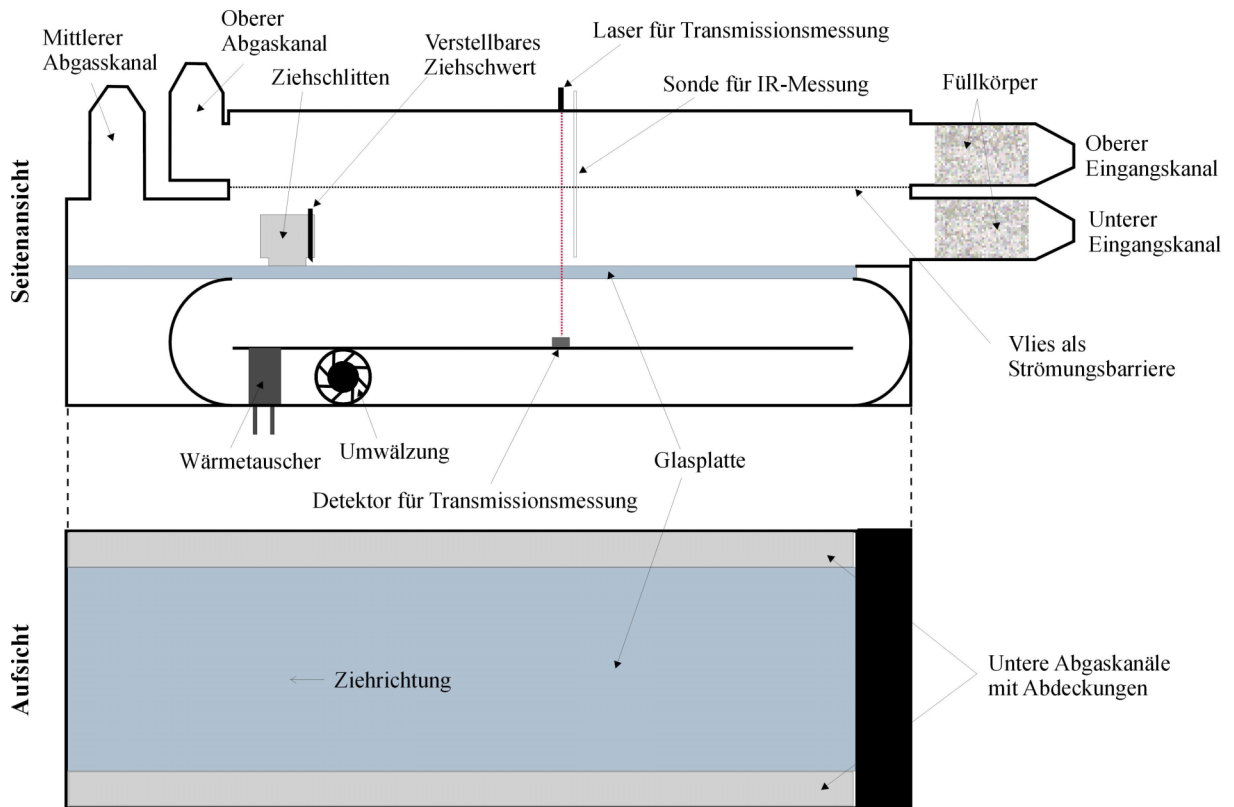


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der Technikums-Ziehmaschine.

Die jeweilige Gießlösung wird auf einer gekapselten Glasplatte mit 46 cm Breite und 130 cm Länge verzogen. Dazu wird die Gießlösung in den Ziehschlitten gegeben und dieser wird langsam in Ziehrichtung vorwärtsbewegt. Es baut sich ein Nassfilm einer definierten Dicke hinter dem Ziehschwert auf der Glasplatte auf. Die Nassdicke der verzogenen Gießlösung kann durch Variation des Schwertspaltes am Ziehschlitten verändert werden. Des Weiteren kann die Ziehgeschwindigkeit reguliert werden, die ebenfalls einen Einfluss auf den Aufbau des Gießlösungsfilms hat.

Durch Abdampfen des Lösungsmittels sowie des Nichtlösungsmittels aus dem so hergestellten Nassfilm, kommt es zur Ausbildung einer Membranstruktur. Während der Ziehung kann die Atmosphäre oberhalb der sich ausbildenden Membranstruktur, die einen Einfluss auf die Abdampfkinetik der einzelnen Komponenten hat, auf verschiedene Arten gesteuert werden. Es kann sowohl der Volumenstrom des überströmenden Stickstoffs als auch die Beladung mit Lösungsmittel oder Nichtlösungsmittel oder auch eines Gemisches eingestellt werden.

Eine Analyse der Atmosphäre erfolgt mittels IR-Spektroskopie. Dazu wird in einer Höhe von ca. 2 cm über der Gießlösung ein Gasvolumen angesaugt, mit Stickstoff definiert verdünnt und zum Spektrometer (GASMET, Ansyco GmbH, Karlsruhe) transportiert. Ein Spektrum

wird aufgenommen, und daraus werden mittels der Analysensoftware (CALCMET, Ansyco GmbH, Karlsruhe) die Konzentrationen der einzelnen Komponenten bestimmt.

Das Eintrübverhalten der Gießlösung während der Membranbildung wird durch Messung der Transmission der Gießlösung bestimmt. Der dazu verwendete Aufbau in Anlehnung an [Reuvers und Smolders, 1987] ist in Abbildung 3-3 zu sehen.

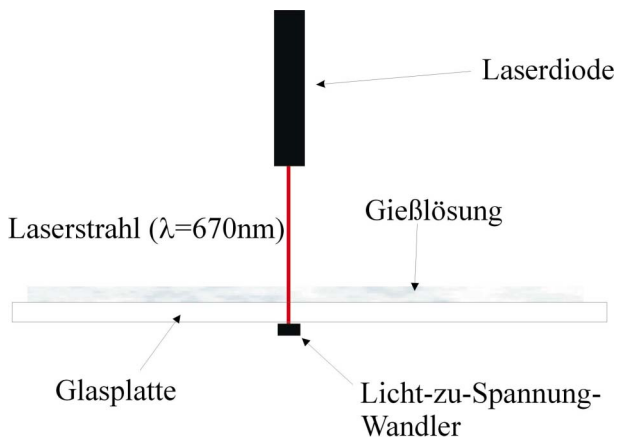


Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau der Transmissionsmessung während der Membranziehung.

Über der Glasplatte ist eine Laserdiode (Modell LAS67/01-L) angebracht, die mit einer Wellenlänge von $\lambda=670\text{nm}$ arbeitet. Die Lichtintensität wird unter der Glasplatte mit einem Licht-zu-Spannung-Wandler gemessen. Die Spannung, die proportional zur Lichtintensität ist, wird mit einem PC aufgezeichnet. Die Transmission T der Gießlösung kann dann nach Gleichung 3-2 berechnet werden.

Gleichung 3-2
$$T = \frac{U_t}{U_0}$$

Hierbei ist U_t die Spannung zur Zeit t und U_0 die Spannung zur Zeit $t = 0$.

3.5 Charakterisierung von Membranen

Die Membranen werden mit den im folgenden beschriebenen Methoden charakterisiert. Die Membranprobe wird dazu gemäß Abbildung 3-4 in verschiedene Zonen eingeteilt. Die verschiedenen Membrancharakteristika werden durch Mehrfachmessung und anschließende Mittelung aus fünf ausgewählten Zonen bestimmt.

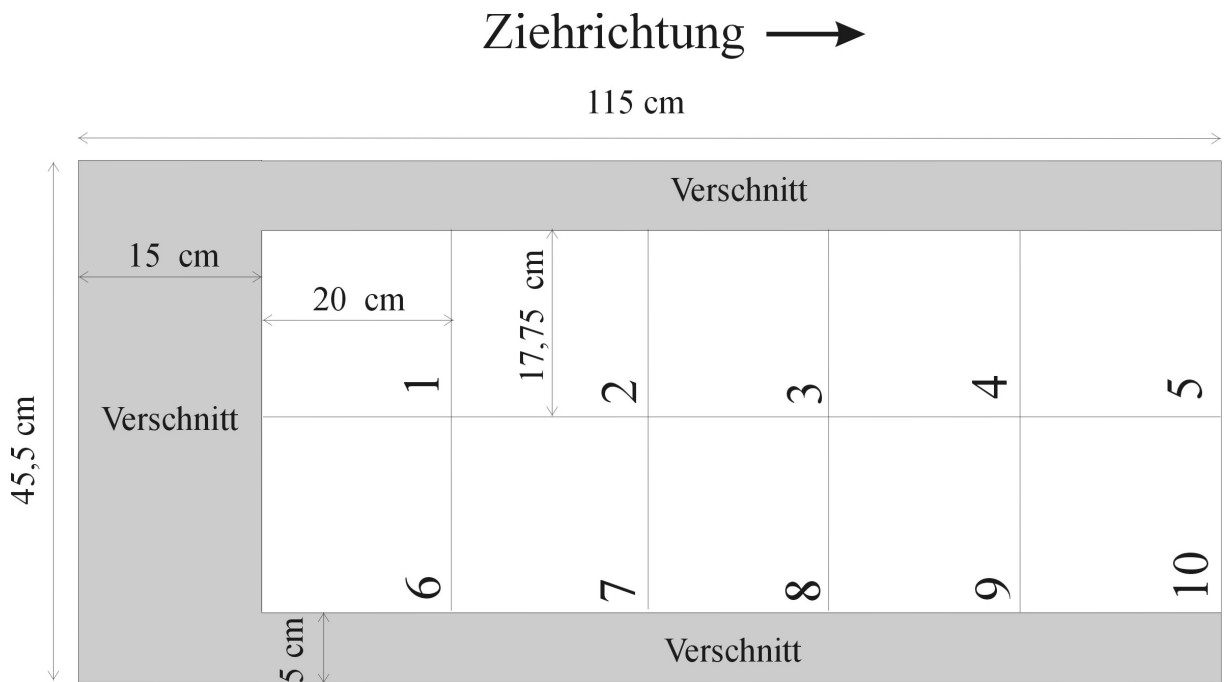


Abbildung 3-4: Einteilung der Membranprobe in Zonen (Luftseitenansicht). Beginn der Auftragung auf der Ziehmaschine ist links.

3.5.1 Membrandicke

Die Dicke der unbenetzten Membran wird mit Hilfe des Dickenmessgerätes Nr. 33195 (Hahn und Kolb Werkzeuge GmbH, Stuttgart) gemessen. Es erfolgt eine Dreifachbestimmung in jeder Membranzone. Aus den drei Messwerten wird dann der Mittelwert gebildet. Die Werte werden in μm angegeben.

3.5.2 Bubble Point

Der Bubble Point dient zur Charakterisierung der maximalen Porengröße in einer Membran. Er entspricht der Druckdifferenz, die mindestens aufgewendet werden muss, um Luft durch eine mit einer Testflüssigkeit (meist Wasser) benetzte Membran zu pressen. Der Zusammenhang zwischen Druckdifferenz ΔP und Porenradius r_p wird über die Laplace-Gleichung (s. Gleichung 3-3) beschrieben.

Gleichung 3-3
$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta P} \cos \theta$$

Dabei ist γ die Oberflächenspannung der Testflüssigkeit an der Flüssigkeit/Luft-Grenzfläche und θ der Kontaktwinkel. Eine Luftblase wandert durch die Pore, wenn ihr Radius dem der Pore entspricht. Das bedeutet, dass der Kontaktwinkel $\theta = 0$ ist (und somit $\cos\theta = 1$). Eine schematische Skizze zum Verständnis ist in Abbildung 3-5 zu sehen.

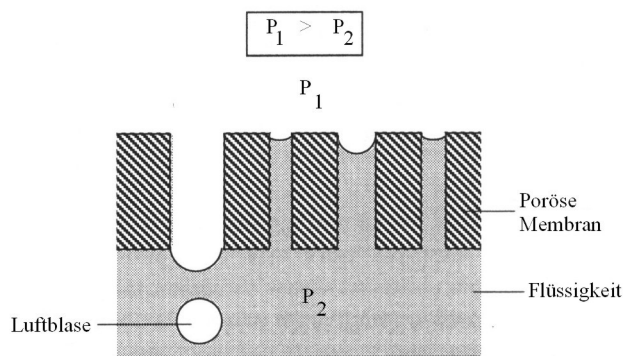


Abbildung 3-5: Prinzip der Bubble Point-Messung [Mulder, 1996].

Die Messung des Bubble Points erfolgt nach DIN 58355 Teil 2 bzw. ASTM F316-86 (ASTM = American society for testing and materials) mit dem Durchfluss-Bubble Point-Messgerät (Gehäuse SM16249 + Druckhaltegerät, Sartorius AG, Göttingen).

3.5.3 Fluss

Der Fluss J ist nach Gleichung 3-4 als der Volumenstrom \dot{V} definiert, der eine Membran mit einer Fläche A und einer Dicke Δx bei einer Druckdifferenz ΔP durchströmt.

Gleichung 3-4

$$J = \frac{V_{\text{Wasser}} \cdot \Delta x}{\frac{\pi}{4} d^2 \cdot t \cdot \Delta P}$$

Dabei entspricht der Volumenstrom \dot{V} dem Volumen des die Membran durchströmenden Wassers V_{Wasser} bezogen auf die gemessene Zeit t . Die Membranfläche A entspricht dem effektiven Durchmesser d zum Quadrat multipliziert mit $\pi/4$.

Der Fluss J durch eine Membran wird nach DIN 58355 Teil 1 mit dem Durchfluss-Bubble Point-Messgerät (Gehäuse SM16249 + Druckhaltegerät, Sartorius AG, Göttingen) gemessen. Dazu wird ein Filter mit einem effektivem Durchmesser von 39,9 mm mit Wasser benetzt. Es wird die Zeit t gemessen, die benötigt wird, um bei einer Druckdifferenz ΔP von 1 bar ein Volumen V_{Wasser} von 100 mL Wasser durch die benetzte Membran zu pressen. Die Durchflusszeit t , die von der Membrandicke Δx abhängig ist, wird nach Gleichung 3-5 auf eine Standarddicke von 120 μm normiert.

$$\text{Gleichung 3-5} \quad t_{\text{norm.}} = \frac{t \cdot 120\mu\text{m}}{\Delta x}$$

Nach der Gleichung von Hagen-Poiseuille kann aus dem Volumenstrom \dot{V} durch die Membran und der Porosität ε , als Maß für den Anteil des Porenvolumens der Membran, der mittlere Porendurchmesser \bar{d}_p erhalten werden (s. Gleichung 3-6).

$$\text{Gleichung 3-6} \quad \dot{V} = \frac{\varepsilon \cdot \bar{d}_p^2 \cdot A \Delta P}{32 \cdot \eta \Delta x}$$

Hierbei ist η die dynamische Viskosität der Testflüssigkeit.

3.5.4 Berstdruck

Der Berstdruck P_{Berst} ist ein Maß für die mechanische Stabilität einer Membran. Er wird nach DIN 53141 Teil 1 bestimmt. Über einer mit Wasser benetzten, nicht unterstützten Membran wird der Druck gemessen, der aufgewendet werden muss, um die Membran zum Bersten zu bringen. Die Messung erfolgt an einem Eigenbau der Sartorius AG, Göttingen. Der Berstdruck der von der gemessenen Membrandicke Δx abhängig ist wird nach Gleichung 3-7 auf eine Standarddicke von 120 μm normiert.

$$\text{Gleichung 3-7} \quad P_{\text{Berst(norm.)}} = \frac{P_{\text{Berst}} \cdot 120\mu\text{m}}{\Delta x}$$

3.5.5 Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen

Um ein Bild von der Porenstruktur einer Membran zu bekommen, werden Aufnahmen von der Bandseite (BS), der Luftseite (LS) und dem Querschnitt (QS) der Membran mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (XL 20, Phillips Electron Optics B.V., Hamburg) gemacht. Dazu werden die Luft- und Bandseiten der Membran mit Gold (Sputter K550, Emitech Ltd., Ashford, England) bedampft. Zur Präparation der Querschnitte wird eine mit Wasser oder Ethanol/Wasser benetzte Membran kurz in flüssigen Stickstoff getaucht und dann gebrochen. Die Querschnitte werden ebenfalls mit Gold bedampft. Die REM-Aufnahmen werden bei einer Spannung von 10kV, einer Spotsize von 4 und Vergrößerungen zwischen 400 und 2000fach (s. jeweilige REM-Aufnahme) aufgenommen.

3.6 *Verwendete Software*

Für die Berechnung ternärer Phasendiagramme nach Flory-Huggins wurde das mathematische Programm Maple 7.0 (Waterloo Maple Inc., Waterloo, Kanada) verwendet.

Die statistische Versuchsplanung und deren Auswertung wurde mit der Statistiksoftware STATGRAPHICS plus 5.0 (Manugistics Inc., Rockville, USA) durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Bei den in den folgenden Kapiteln beschriebenen Ergebnissen werden Anteile bzw. Gehalte an Stoffen in Mischungen, wenn nicht anders erwähnt, in Gewichtsprozent angegeben. In dieser Arbeit wird kein reines Nichtlösungsmittel verwendet. Es werden Nichtlösungsmittelgemische aus zwei Komponenten eingesetzt. Dabei bezeichnet NL+ die Nichtlösungsmittelkomponente mit dem höheren Fällvermögen, NL- die mit dem geringeren Fällvermögen. Um das jeweilige Nichtlösungsmittelgemisch als eine Komponente betrachten zu können, wird es durch Angabe des Gewichtsanteils einer der beiden Komponenten im Bezug auf die Nichtlösungsmittelmischung als $W_{NL+(NL)}$ bzw. $W_{NL-(NL)}$ charakterisiert. Die Summe aus $W_{NL+(NL)}$ und $W_{NL-(NL)}$ ist 1.

4.1 Bestimmung von ternären Phasendiagrammen

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, gibt es zwei verschiedene Arten, um ternäre Phasendiagramme zu bestimmen. Im folgenden sind die Ergebnisse der aus Trübungstitrationsen erhaltenen und der aus der Flory-Huggins-Theorie berechneten Phasendiagramme einander gegenübergestellt.

4.1.1 Phasendiagramme aus Trübungstitrationsen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Titrationsen von Polymerlösungen (Celluloseacetat (CA) im Lösungsmittel (LM)) verschiedener Polymer-Gewichtsanteile in der Vorlage $W_{CA}(\text{Vorlage})$ mit verschiedenen Nichtlösungsmittelgemischen vorgestellt. Die aus den Titrationskurven bestimmten Trübungs- bzw. Eintrübungspunkte (s. Kapitel 3.1) werden zur Berechnung von Phasendiagrammen des quasi-ternären Systems aus Lösungsmittel (LM), Nichtlösungsmittel (NL) und Polymer verwendet.

Trübungstitrationsen können nur bis zu einem Polymergehalt von 8% in der Vorlage durchgeführt werden, da bei höheren Konzentrationen durch die hohe Viskosität der Lösung Luftblasen entstehen, welche die Transmissionsmessung stören.

In Tabelle 4-1 sind exemplarisch die verbrauchte Nichtlösungsmittelmenge m_{NL} und der Gewichtsanteil des Polymers W_{CA} im Trübungs- bzw. Eintrübungspunkt aus Titrationskurven mit

5% Celluloseacetat in der Vorlage für unterschiedliche Nichtlösungsmittelgemische dargestellt. Der Polymeranteil im Trübungs- bzw. Eintrübungspunkt ist durch die Verdünnung der Lösung durch die Nichtlösungsmittelzugabe geringer als der in der Vorlage. Die Zusammensetzung des Nichtlösungsmittels ist durch die Gewichtsanteile an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL-(NL)}$ charakterisiert.

Tabelle 4-1: Verbrauchte Nichtlösungsmittelmenge m_{NL} sowie Polymergewichtsanteil W_{CA} im Trübungs- und Eintrübungspunkt von Titrationen mit verschiedenen Nichtlösungsmittel-Mischungen bei 5% Celluloseacetat in der Vorlage.

$W_{NL-(NL)}$ [%]	28,6	33,3	37,5	40,0	41,2	44,5	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100,0
$m_{NL(Trp)}$ [g/100g Vorlage]	23,4	47,3	60,0	73,4	80,0	103,3	130,0	167,7	165,4	153,0	130,2	96,7
$W_{CA(Trp)}$ [%]	4,05	3,40	3,12	2,88	2,78	2,46	2,17	1,87	1,88	1,98	2,17	2,54
$m_{NL(Etrp)}$ [g/100g Vorlage]	21,8	44,0	54,8	71,5	69,6	97,0	93,1	150,0	152,1	139,0	111,6	89,4
$W_{CA(Etrp)}$ [%]	4,11	3,47	3,23	2,92	2,95	2,54	2,59	2,00	1,98	2,09	2,36	2,64

Tabelle 4-2 zeigt die verbrauchte Nichtlösungsmittelmenge m_{NL} sowie den Polymergewichtsanteil W_{CA} im Eintrüb- und Trübungspunkt bei Variation des Celluloseacetat-Gehaltes in der Vorlage $W_{CA}(Vorlage)$ am Beispiel der Titration mit 40% NL- und 60% NL+. Weitere Daten für andere Nichtlösungsmittel-Zusammensetzungen sind im Anhang in Tabelle 8-1 bis Tabelle 8-8 zu finden.

Tabelle 4-2: Verbrauchte Nichtlösungsmittelmenge m_{NL} sowie Polymergewichtsanteil W_{CA} im Eintrüb- und Trübungspunkte von Titrationskurven mit $W_{NL-(NL)}=40\%$ bei verschiedenen CA-Gehalten in der Vorlage $W_{CA}(Vorlage)$.

$W_{CA}(Vorlage)$ [%]	2	3	4	5	8
$m_{NL(Etrp)}$ [g/100g Vorlage]	84,3	79,5	75,6	71,5	59,0
$W_{CA(Etrp)}$ [%]	1,09	1,67	2,28	2,92	5,03
$m_{NL(Trp)}$ [g/100g Vorlage]	85,3	80,7	77,2	73,3	62,4
$W_{CA(Trp)}$ [%]	1,08	1,66	2,26	2,88	4,93

Trägt man die verbrauchte Nichtlösungsmittelmenge m_{NL} gegen den Celluloseacetat-Gehalt W_{CA} im Trübungspunkt für die verschiedenen Nichtlösungsmittelmischungen auf, so ergeben sich Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2.

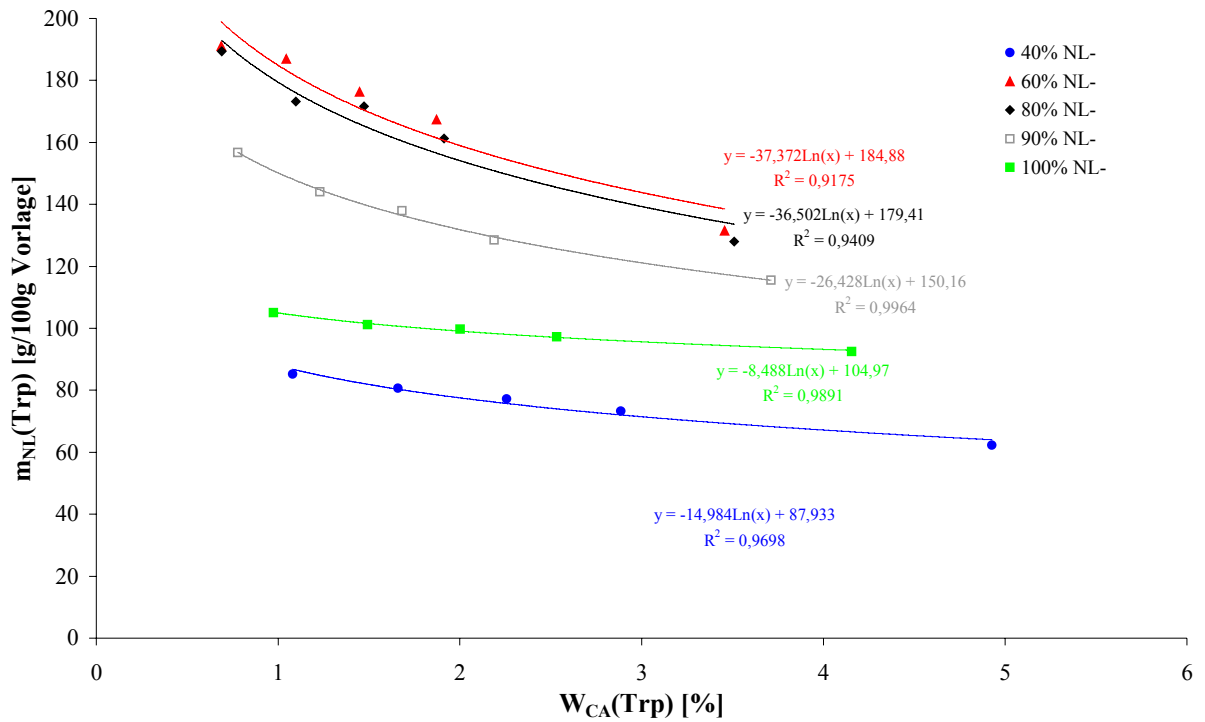


Abbildung 4-1: Masse des zugegebenen Nichtlösungsmittels gegen Celluloseacetat-Gehalt im Trübungspunkt für W_{NL}(NL) von 40, 60, 80, 90 und 100%.

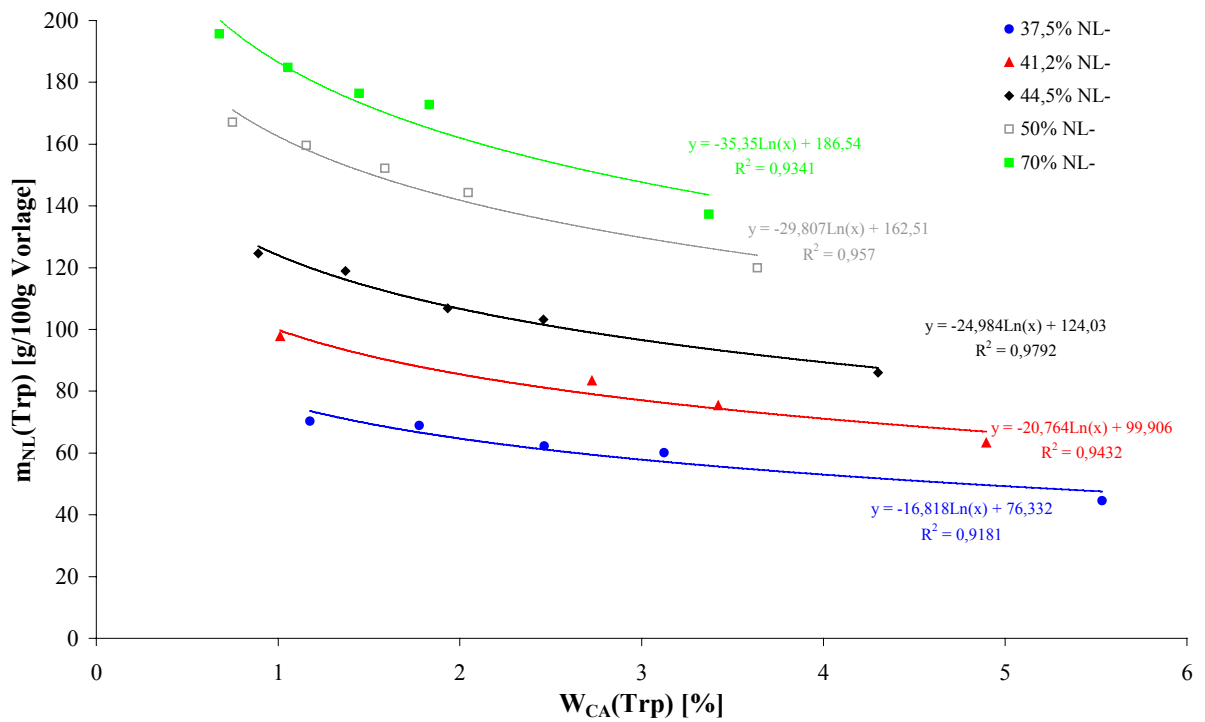


Abbildung 4-2: Masse des zugegebenen Nichtlösungsmittels gegen Celluloseacetat-Gehalt im Trübungspunkt für W_{NL}(NL) von 37,5; 41,2; 44,5; 50 und 70%.

Es ist zu erkennen, dass bei höheren Polymergehalten der Trübungspunkt bereits durch geringere Mengen an Nichtlösungsmittel erreicht wird.

Das gleiche gilt für den Eintrübungspunkt, wie in Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4 zu sehen ist.

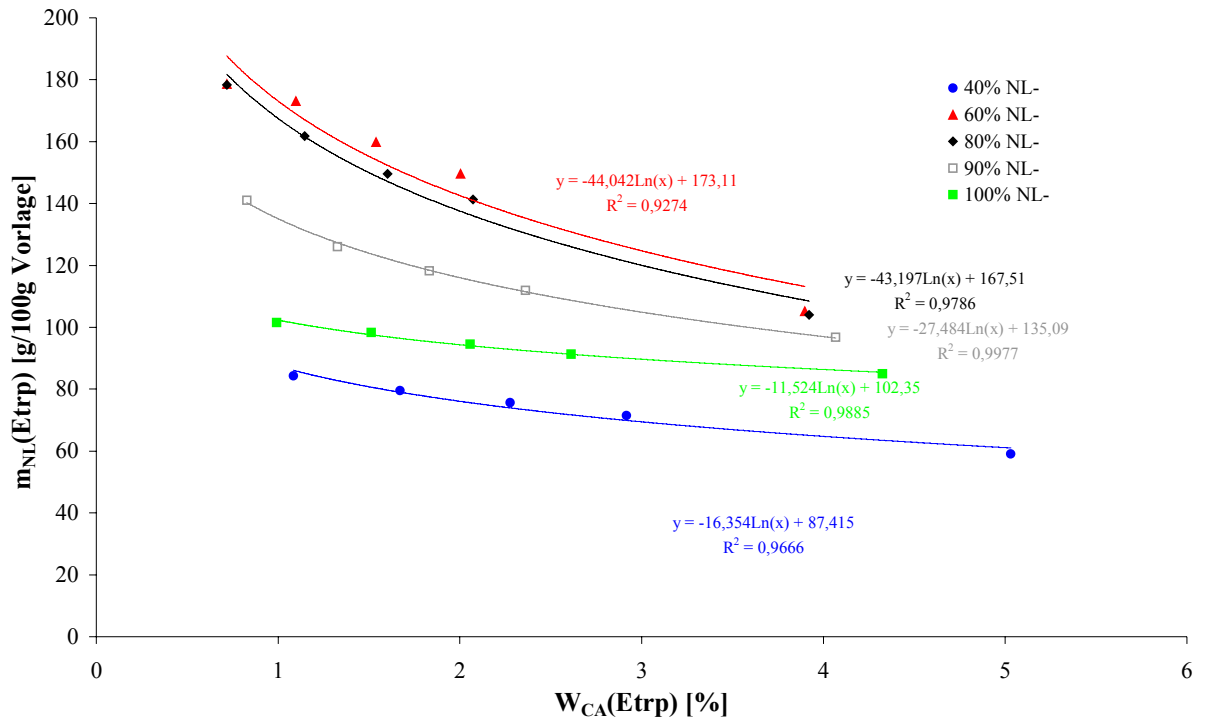


Abbildung 4-3: Masse des zugegebenen Nichtlösungsmittels gegen Celluloseacetat-Gehalt im Eintrübungspunkt für $W_{NL}(\text{NL})$ von 40, 60, 80, 90 und 100%.

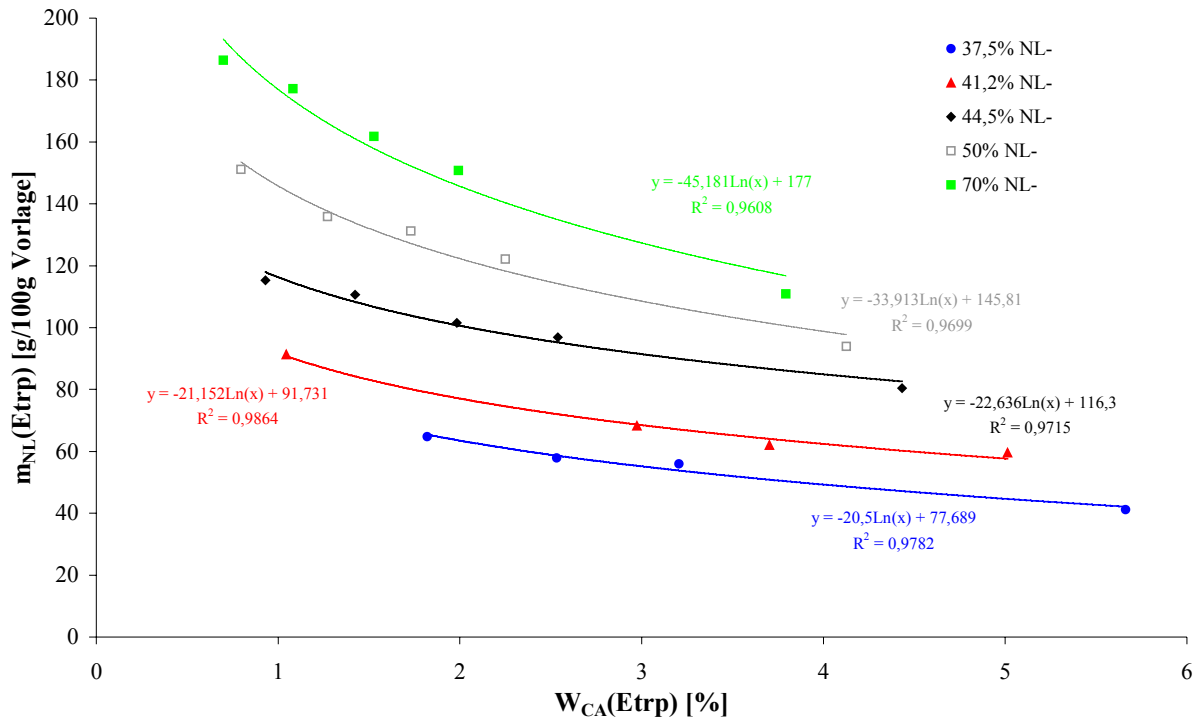


Abbildung 4-4: Masse des zugegebenen Nichtlösungsmittels gegen Celluloseacetat-Gehalt im Eintrübpunkt für $W_{NL}(NL)$ von 37,5; 41,2; 44,5; 50 und 70%.

Die Trübungs- und Eintrübpunkte wurden mit logarithmischen Ausgleichsfunktionen vom Typ $y = \alpha \cdot \ln(x) + \beta$ angepasst, da bei einem Polymergehalt nahe null der Verbrauch an Nichtlösungsmittel gegen unendlich ansteigt.

Gleichung 4-1 $\lim_{x \rightarrow 0} (\ln(x)) = -\infty$

Aus einer linearen Ausgleichsfunktion würde auch bei einem Celluloseacetatanteil $W_{CA}(Etrp)$ bzw. $W_{CA}(Trp)$ von 0 % eine endliche Nichtlösungsmittelmenge resultieren (Achsenabschnitt der Ausgleichsfunktion), was physikalisch keinen Sinn macht, da kein Polymer ausgefällt werden kann.

Es ist zu erkennen, dass sich der Verbrauch an Nichtlösungsmittel in den Trübungspunkten sowie den Eintrübpunkten durch Erhöhung des Anteils an NL- von 37,5% auf 70% unabhängig vom CA-Gehalt zu höheren Werten verschiebt, dass heißt es wird mehr Fällmittel benötigt, um das Polymer auszufällen. Bei einer weiteren Erhöhung von 70% auf 100% NL- im Nichtlösungsmittel wird weniger Fällmittel benötigt. Entsprechend nimmt die Fällmittelstärke wieder zu. Dies wird besonders deutlich, wenn man einen Schnitt durch die

Trübungs- bzw. Eintrübkurven bei einem konstanten Polymergehalt im Trübungs- bzw. Eintrübpunkt macht. Das Ergebnis eines solchen Schnittes ist in Abbildung 4-5 zu sehen, in der der Verbrauch an Nichtlösungsmittel im Eintrübpunkt $m_{NL}(Etrp)$ gegen den Anteil von NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL-}(NL)$ bei einem konstanten Polymergehalt $W_{CA}(Etrp)$ von 3% am Beispiel der Eintrübkurven (Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4) dargestellt ist.

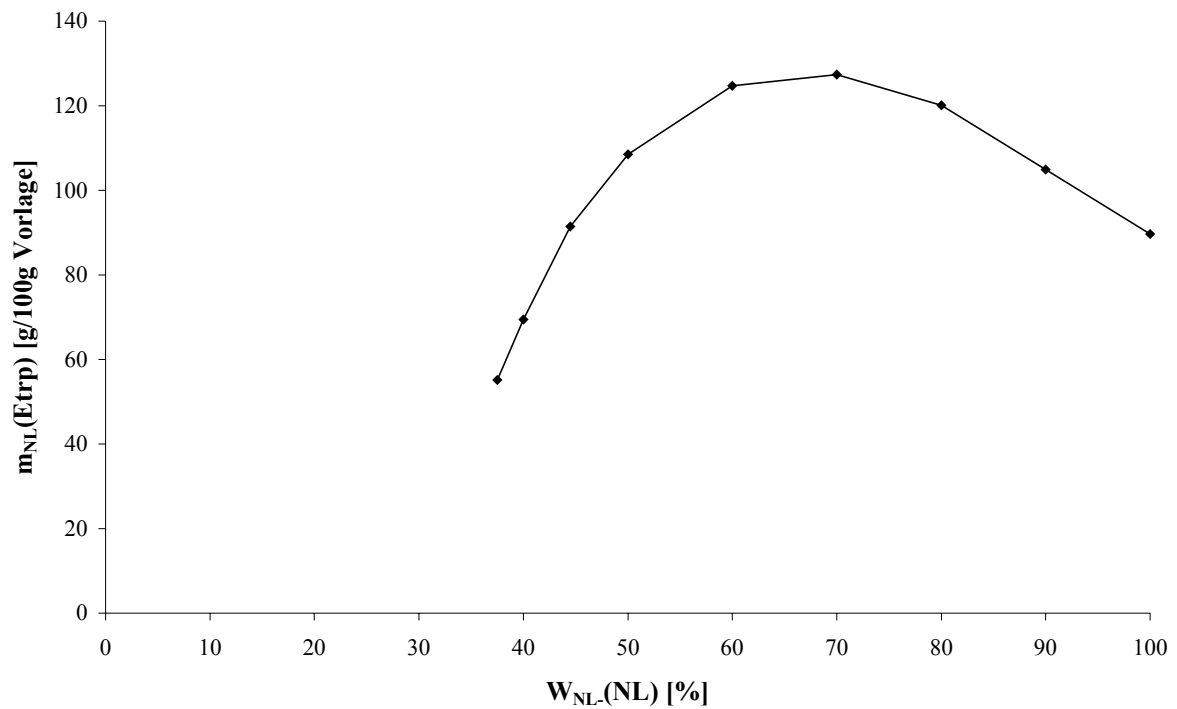


Abbildung 4-5: Schnitt durch die Eintrübkurven bei einem Polymergehalt von 3% im Eintrübpunkt.

Die Mischung aus 37,5% NL- und 62,5% NL+ ist das stärkste Fällmittel, die Mischung aus 70% NL- und 30% NL+ ist das schwächste Nichtlösungsmittel in diesem Vergleich. Die Fällmittelstärke ist durch Quellungseffekte zu erklären. Die Mischung aus 70% NL- und 30% NL+ ist das Nichtlösungsmittel, in dem Celluloseacetat am stärksten gequollen ist (vgl. Kapitel 4.1.2.1).

4.1.1.1 Zweidimensionale Phasendiagramme durch Extrapolation auf höhere Feststoffgehalte

Um zweidimensionale Phasendiagramme bei einem konstanten Polymergehalt von 6 bzw. 7% im Eintrübungspunkt, welcher der Polymerkonzentration in Gießlösungen entspricht, zu erhalten, müssen die Eintrübungskurven extrapoliert werden. Das liegt daran, dass wie oben erwähnt Trübungstitrationen nur bis zu einem Polymergehalt von 8% in der Vorlage möglich sind. Durch die Verdünnung mit Nichtlösungsmittel während der Titration entspricht das einem Polymergehalt im Eintrübungspunkt von maximal 5,66% bei 37,5% NL- im Nichtlösungsmittel (vgl. Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4). Bei schwächeren Nichtlösungsmitteln sind die Polymergehalte im Nichtlösungsmittel noch geringer.

Die Extrapolation wurde mit Hilfe der logarithmischen Ausgleichsfunktionen durchgeführt, da die in der Literatur beschriebene Methode [Boom et al., 1993] auf einer doppeltlogarithmischen Auftragung beruht, welche die Eingangswerte stark glättet. Die doppeltlogarithmische Extrapolation wird allerdings zum Vergleich herangezogen.

In die jeweiligen logarithmischen Ausgleichsfunktionen für einen bestimmten Wert von $W_{NL.(NL)}$ wird ein Polymergehalt von 6 bzw. 7% als x-Wert eingesetzt. Die berechneten Funktionswerte geben die verbrauchten Nichtlösungsmittelmengen bezogen auf 100g vorgelegte Lösung an. Damit ergibt sich der Gewichtsanteil an Nichtlösungsmittel W_1 nach Gleichung 4-2.

$$\text{Gleichung 4-2} \quad W_1 = \frac{m_{NL}}{m_{NL} + 100} \cdot 100$$

Trägt man W_1 gegen $W_{NL.(NL)}$ bei Polymergewichtsanteilen von 3,6 und 7% auf, so ergibt sich Abbildung 4-6.

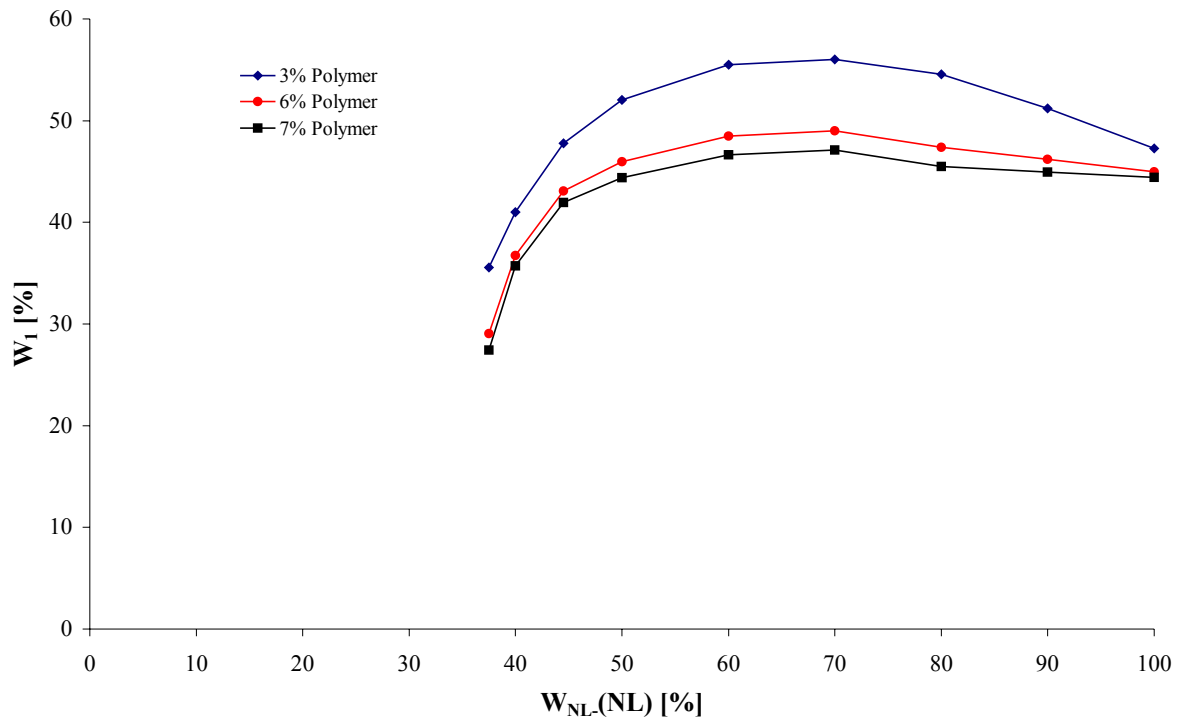


Abbildung 4-6: Extrapolierter Gewichtsanteil an Nichtlösungsmittel gegen Anteil an NL- im Nichtlösungsmittel bei verschiedenen Polymergewichtsanteilen.

Es ist zu erkennen, dass der Gewichtsanteil an Nichtlösungsmittel W_1 bei einem Gehalt an NL- von 70% unabhängig vom Polymergehalt ein Maximum besitzt. Dies liegt daran, dass die Mischung aus NL- und NL+ mit einem Gewichtsanteil an NL- von 70% das schwächste Fällmittel ist (s.o.). Ebenso ist zu erkennen, dass NL- ein schwächeres Nichtlösungsmittel ist als NL+. Die Phasengrenze rückt bei einem höheren Polymergehalt nach unten, es kann weniger Nichtlösungsmittel zugegeben werden. Bei 6 bzw. 7% Polymergehalt verlaufen die Phasengrenzen flacher als bei 3% Polymergehalt. Die Auswirkung der Fällmittelstärke auf den Nichtlösungsmittelgewichtsanteil ist bei höheren Polymergehalten nicht so ausgeprägt.

4.1.1.2 Graphische Auswertung der Trübungspunkte nach [Boom et al., 1993]

Zur Überprüfung der Ergebnisse aus Kapitel 4.1.1.1 wurde die linearisierte Trübungspunkt-Korrelation nach [Boom et al., 1993] eingesetzt. Aus den in Kapitel 4.1.1 bestimmten Nichtlösungsmittelmengen im Eintrübungspunkt wurden die jeweiligen Gewichtsanteile an Nichtlösungsmittel W_1 , Lösungsmittel W_2 und Polymer W_3 berechnet, was exemplarisch am Beispiel der Eintrübungskurve mit 40% NL- und 60% NL+ als Nichtlösungsmittel in Tabelle

4-3 dargestellt ist. In der Tabelle sind ebenfalls die für die lineare Auftragung nach Gleichung 2-2 (s. Kapitel 2.2.1.1) benötigten Logarithmen der Gewichtsanteil-Verhältnisse dargestellt.

Tabelle 4-3: Volumenanteile im Eintrübepunkt aus Titrationsen mit 40% NL- und 60% NL+, sowie daraus berechnete Logarithmen der Gewichtsanteil-Verhältnisse.

W _{CA} (Vorlage) [%]	W ₁	W ₂	W ₃	Ln(W ₁ /W ₃)	Ln(W ₂ /W ₃)
2	45,75	53,17	1,09	3,74	3,89
3	44,28	54,04	1,67	3,28	3,48
4	43,05	54,67	2,28	2,94	3,18
5	41,69	55,39	2,92	2,66	2,94
8	37,13	57,84	5,03	2,00	2,44

Durch Auftragung der aus den Gewichtsanteil-Verhältnissen berechneten Logarithmen und folgende lineare Regression wurden der Achsenabschnitt und die Steigung ermittelt, was in Abbildung 4-7 exemplarisch für Anteile an NL- im Nichtlösungsmittel von 40, 60, 80 und 100% dargestellt ist. Weitere Kurven sind in Abbildung 8-1 im Anhang zu finden. Das Bestimmtheitsmaß R^2 ist für alle Regressionen besser als 0,98.

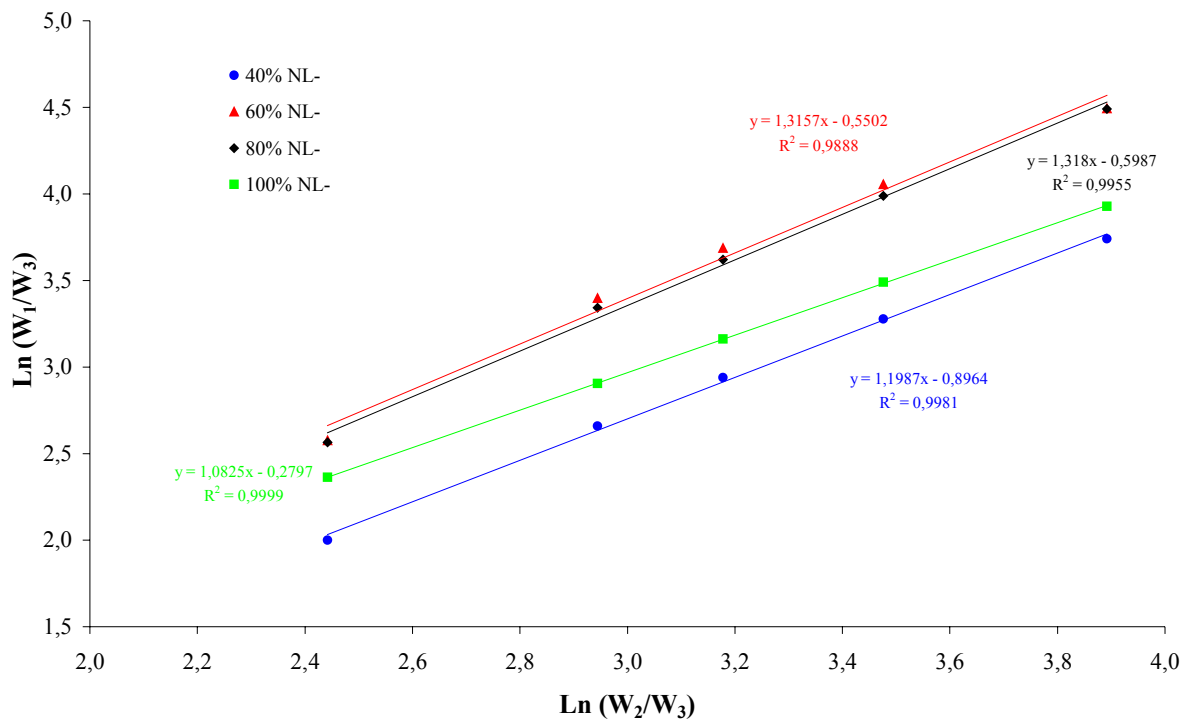


Abbildung 4-7: Auftragung der Eintrübepunkte nach [Boom et al., 1993].

Die linearisierten Eintrübkurven für 60 und 80% NL- im Nichtlösungsmittel sind nahezu deckungsgleich. Achsenabschnitt und Steigung haben fast die gleichen Werte. Die Phasendiagramme für diese beiden Nichtlösungsmittel-Zusammensetzungen werden ein ähnliches Aussehen besitzen. Das liegt daran, dass der Achsenabschnitt der linearisierten Eintrübkurve ein Maß für die Größe der Mischungslücke darstellt und anhand der Steigung eine Aussage über die Lage des kritischen Punktes getroffen werden kann. Diese beiden Eigenschaften werden noch im folgenden diskutiert (vgl. Tabelle 4-4).

Um ein ternäres Phasendiagramm aufstellen zu können, werden die Gewichtsanteile der drei Komponenten benötigt, die einen Punkt auf der Phasengrenze beschreiben. Um diese berechnen zu können, muss Gleichung 2-2 umgeformt werden, es ergibt sich Gleichung 4-3:

Gleichung 4-3
$$\frac{W_1}{W_3} = \left(\frac{W_2}{W_3} \right)^b \cdot e^a$$

Vollständige ternäre Phasendiagramme für verschiedene Nichtlösungsmittel-Zusammensetzungen wurden berechnet, indem das Verhältnis W_2/W_3 zwischen 10^{-4} und 10^4 variiert wurde, wobei sich durch Einsetzen in Gleichung 4-3 das zweite Verhältnis W_1/W_3 ergab. Unter der Bedingung, dass die Summe der Gewichtsanteile 1 ergibt (s. Gleichung 4-4), konnte der Polymer-Gewichtsanteil W_3 nach Gleichung 4-5 berechnet werden.

Gleichung 4-4
$$\sum_{i=1}^3 W_i = 1$$

Gleichung 4-5
$$W_3 = \frac{1}{\frac{W_1}{W_3} + \frac{W_2}{W_3} + 1}$$

Die beiden anderen Gewichtsanteile wurden jeweils durch Einsetzen des Polymer-Gewichtsanteils in die zuvor berechneten Verhältnisse erhalten. Die Volumenanteile ergaben sich aus den Gewichtsanteilen unter Verwendung der Dichten ρ_i der einzelnen Komponenten nach Gleichung 4-6.

Gleichung 4-6

$$\phi_i = \frac{\frac{W_i}{\rho_i}}{\sum_{j=1}^3 \frac{W_j}{\rho_j}}$$

Die Phasendiagramme für Anteile an NL- von 40, 60, 80 und 100% sind in Abbildung 4-8 dargestellt (weitere Diagramme s. Abbildung 8-2 im Anhang).

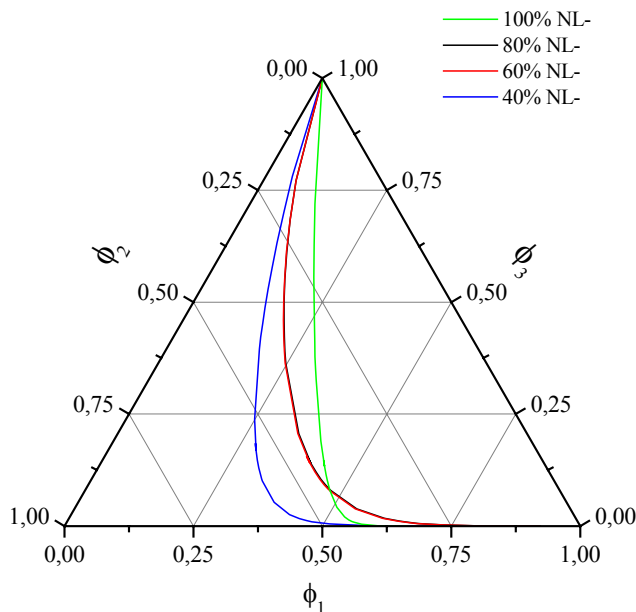


Abbildung 4-8: Ternäre Phasendiagramme des Systems Celluloseacetat (3) – Lösungsmittel (2) – Nichtlösungsmittel (1) für verschiedene Gehalte an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL-(NL)}$.

Die Mischungslücke ist bei Anteilen an NL- im Nichtlösungsmittel von 60 und 80% nahezu gleich groß. Beide Kurven liegen im Phasendiagramm übereinander. Dieses wurde anhand der linearisierten Form der Eintrübkurve (s. Abbildung 4-7) bereits vermutet. Die Mischungslücke wird sowohl durch Erniedrigung als auch durch Erhöhung des Gewichtsanteils an NL- im Nichtlösungsmittel ausgehend von $W_{NL-(NL)} = 70\%$ größer. Das Fällmittel wird also stärker. Dieser Effekt wurde bereits an Abbildung 4-1 bis Abbildung 4-4 und Abbildung 4-6 diskutiert.

Wie bei [Boom et al., 1993] gezeigt, verschiebt sich der kritische Punkt zu höheren Polymergehalten, wenn die Steigung b der linearisierten Eintrübpunktfunktionen größer wird.

Die Mischungslücke wird größer, wenn der Achsenabschnitt a kleiner, also das Nichtlösungsmittel stärker wird (s. Abbildung 4-7).

In Tabelle 4-4 sind die Achsenabschnitte und Steigungen sowie der Einfluss auf das Aussehen der Phasengrenze dargestellt.

Tabelle 4-4: Achsenabschnitte und Steigungen der linearisierten Eintrübpunktfunktionen bei verschiedenen Gehalten an NL- im Nichtlösungsmittel und Einfluss auf den kritischen Punkt bzw. die Größe der Mischungslücke (+ = hoher Polymergehalt bzw. nimmt zu, - = niedriger Polymergehalt bzw. nimmt ab).

$W_{NL}(NL)$ [%]	Achsen- abschnitt a	Steigung b	Kritischer Punkt	Größe Mischungs- lücke
40	-0,8964	1,1987	-	++
60	-0,5502	1,3157	+	-
80	-0,5987	1,318	++	+
100	-0,2797	1,0825	--	--

4.1.1.3 Vergleich der in Kapitel 4.1.1.1 und Kapitel 4.1.1.2 vorgestellten Methoden

Um die beiden Methoden zur Berechnung von Phasendiagrammen aus den experimentell ermittelten Eintrübpunkten miteinander vergleichen zu können, wurden durch die ternären Phasendiagramme (vgl. Abbildung 4-8) Schnitte bei Polymergewichtsanteilen von 6 bzw. 7% gemacht und so die Gewichtsanteile an Nichtlösungsmittel bei den verschiedenen Gehalten an NL- bestimmt. Diese wurden mit den durch Extrapolation in Kapitel 4.1.1.1 bestimmten Gewichtsanteilen verglichen (s. Tabelle 4-5).

Tabelle 4-5: Aus den ternären Phasendiagrammen (Literatur) sowie durch Extrapolation (diese Arbeit) bestimmte W_1 bei 6 bzw. 7% Gewichtsanteil an Polymer und prozentuale Abweichung im Bezug auf die Werte, die nach der in dieser Arbeit vorgestellten Methode bestimmt wurden.

$W_{NL(NL)}$ [%]	6% Gewichtsanteil Polymer			7% Gewichtsanteil Polymer		
	W_1 [%] (Literatur)	W_1 [%] (diese Arbeit)	Abweichung [%]	W_1 [%] (Literatur)	W_1 [%] (diese Arbeit)	Abweichung [%]
37,5	29,15	29,06	0,31	27,73	27,43	1,11
40	36,65	36,75	-0,29	35,59	35,73	-0,40
44,5	43,04	43,10	-0,14	41,86	41,95	-0,21
50	46,26	45,96	0,65	44,84	44,39	1,03
60	49,02	48,51	1,06	47,46	46,64	1,76
70	49,65	48,99	1,33	48,09	47,11	2,08
80	48,14	47,40	1,56	46,56	45,49	2,36
90	46,36	46,19	0,36	45,13	44,94	0,43
100	44,52	44,96	-0,99	43,75	44,42	-1,52

Die mit Hilfe der beiden beschriebenen Verfahren ermittelten Werte weichen im betrachteten Konzentrationsfenster zwischen 6 und 7 % Polymergewichtsanteil um maximal 2,4 % voneinander ab. Es ist also möglich, zweidimensionale Phasendiagramme bei 6 und 7 % Polymergewichtsanteil durch die Extrapolation von Eintrübpunkten zu erhalten, welche mittels Titration bestimmt wurden. Die beiden Verfahren zur Berechnung von Phasendiagrammen unterscheiden sich dabei in den in Tabelle 4-6 aufgeführten Punkten.

Tabelle 4-6: Unterschiede der in Kapitel 4.1.1.1 und Kapitel 4.1.1.2 vorgestellten Verfahren zur Bestimmung von Phasendiagrammen aus mittels Titration ermittelten Eintrübpunkten.

Extrapolationsmethode (s. Kapitel 4.1.1.1)	Methode nach Boom et al. (s. Kapitel 4.1.1.2)
<ul style="list-style-type: none"> • Bestimmung von Eintrübpunkten bei mehreren Polymergehalten, um hohe Bestimmtheitsmaße bei logarithmischer Anpassung zu erhalten. • Bestimmung des Phasendiagramms nur bei konstantem Polymergehalt möglich. • Viele Einzelmessungen notwendig. • Geringer Fehler. 	<ul style="list-style-type: none"> • Minimal zwei Eintrübpunkte bei unterschiedlichem Polymergehalt reichen zur Berechnung eines Phasendiagramms für eine Nichtlösungsmittelmischung. • Beschreibung des Phasendiagramms über den Bereich von 0-100% aller drei Gewichtsanteile möglich. • Wenig Einzelmessungen. • Durch doppeltlogarithmische Auftragung stark fehlerbehaftet.

4.1.2 Phasendiagramme gemäß der Flory-Huggins-Thermodynamik

Um Phasendiagramme mit Hilfe der Flory-Huggins-Theorie zu berechnen, wurden binäre Wechselwirkungsparameter der einzelnen Komponenten untereinander bestimmt. Dazu wurden zur Bestimmung des Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameters χ_{13} Quellungsmessungen des Polymers in verschiedenen NL-/NL+-Mischungen durchgeführt. Der Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter χ_{23} wurde mit Hilfe von statischer Lichtstreuung bestimmt. Der Lösungsmittel-Nichtlösungsmittel-Wechselwirkungsparameter g_{12} wurde aus Phasengleichgewichtsdaten von Zweistoffsystemen mittels der UNIQUAC-Methode berechnet.

4.1.2.1 Quellungsmessungen zur Bestimmung des Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameters

Bei der Quellungsmessung wurde der Gewichtsanteil des Polymers W_3 im gequollenen Zustand bestimmt (s. Kapitel 3.2). Um aus dem Gewichtsanteil einen Wechselwirkungsparameter berechnen zu können, musste W_3 erst nach Gleichung 4-7 in einen Volumenanteil v_3 umgerechnet werden.

$$\text{Gleichung 4-7} \quad v_3 = \frac{\frac{W_3}{\rho_3}}{\frac{W_3}{\rho_3} + \frac{1 - W_3}{\rho_1}}$$

ρ_3 und ρ_1 sind die Dichten des Polymers (1,29 g·mL⁻¹ [Eicher und Fischer, 1975]) bzw. der jeweiligen Nichtlösungsmittel-Gemische (aus [Landolt und Börnstein, 1977]).

Die gemittelten Gewichtsanteile sowie Volumenanteile des Polymers und deren Standardabweichung im gequollenen Polymerstreifen sind in Tabelle 4-7 aufgelistet.

Die Standardabweichungen, die eine Größenordnung von bis zu 3% vom Mittelwert haben, ergeben sich durch Schwierigkeiten bei der Probenbehandlung. Um nur das Gewicht des Polymers und des in diesem gelösten Nichtlösungsmittels zu bestimmen, musste die Probe zwischen Löschpapier getrocknet und sofort gewogen werden. Dabei begann die Analysenwaage aufgrund der Flüchtigkeit der Nichtlösungsmittelmischung zu driften. Daher

ist der Polymer-Nichtlösungsmittel-Wechselwirkungsparameter als der am stärksten fehlerbehaftete Wechselwirkungsparameter anzusehen.

Tabelle 4-7: Mittelwerte MW und Standardabweichungen σ der Gewichts- sowie Volumenanteile des Polymers im gequollenen Zustand in Abhängigkeit von der Nichtlösungsmittel-Zusammensetzung.

$W_{NL(NL)} [\%]$	MW W_3	σW_3	MW v_P	σv_P
0	0,9397	0,0085	0,9229	0,0106
30	0,8273	0,0081	0,7795	0,0097
33	0,8362	0,0105	0,7892	0,0128
37,5	0,8097	0,0082	0,7555	0,0099
40	0,7878	0,0072	0,7280	0,0085
50	0,7955	0,0226	0,7324	0,0272
60	0,7801	0,0088	0,7085	0,0106
80	0,8229	0,0192	0,7508	0,0247
90	0,8297	0,0019	0,7540	0,0025
100	0,8736	0,0063	0,8080	0,0089

Die nach Gleichung 2-27 aus den Volumenanteilen des Polymers berechneten Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter χ_{13} wurden gegen den Gewichtsanteil von NL- im Nichtlösungsmittel aufgetragen (s. Abbildung 4-9). Die Messpunkte wurden mit einem Polynom 4.Grades angepasst.

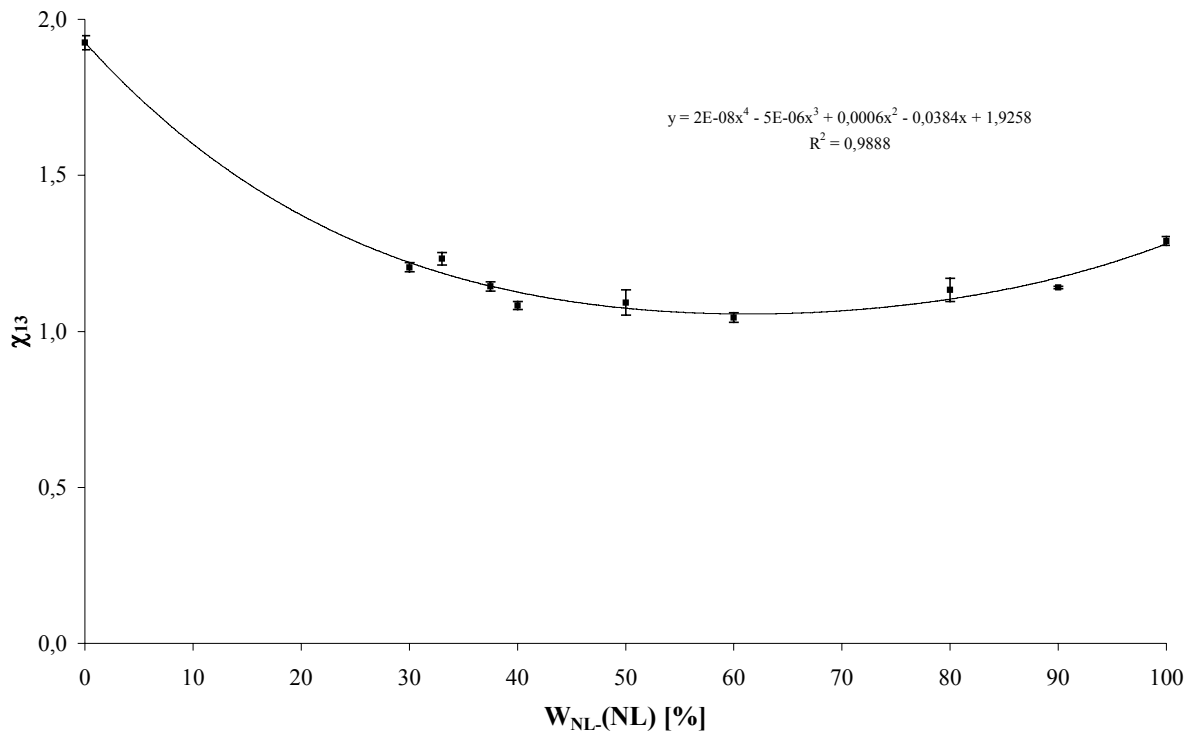


Abbildung 4-9: Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter χ_{13} in Abhängigkeit von der Nichtlösungsmittel-Zusammensetzung, angepasst durch ein Polynom 4.Grades.

Es ist zu erkennen, dass bei 60% NL- im Nichtlösungsmittel der Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter ein Minimum durchläuft. Dies liegt daran, dass χ_{13} kleiner wird, wenn der Hildebrand-Löslichkeits-Parameter δ (auch als totaler Hansen-Parameter δ_t bezeichnet) des Nichtlösungsmittels dem des Polymers ähnlicher wird [Matsuyama et al., 1997]. Das Fällmittel wird schwächer. Der Löslichkeits-Parameter von Celluloseacetat ist $25,1 \text{ MPa}^{1/2}$ bei 25°C [Barton, 1990], die Parameter von NL- und NL+ sind $23,5 \text{ MPa}^{1/2}$ bzw. $47,9 \text{ MPa}^{1/2}$ [Barton, 1991]. Die Mischung aus NL- und NL+ mit 60 % NL- besitzt wahrscheinlich einen Löslichkeits-Parameter, der dem des Celluloseacetats ähnlich ist.

Ein ansteigender Wert von χ_{13} korreliert mit einer geringeren Mischbarkeit der beiden Komponenten Polymer und Nichtlösungsmittel [Altena und Smolders (1982)]. Dies stimmt auch mit den in Kapitel 4.1.1.1 Abbildung 4-6 gemachten Beobachtungen überein, da bei 70% NL- im Nichtlösungsmittel der extrapolierte Gewichtsanteil an Gesamtnichtlösungsmittel W_1 ein Maximum durchläuft.

4.1.2.2 Bestimmung des Lösungsmittel-Polymer -Wechselwirkungsparameters mittels statischer Lichtstreuung

Der zweite Virialkoeffizient A_2 wurde durch statische Lichtstreuung an verdünnten Polymerlösungen verschiedener Konzentration bestimmt. Für die Lösungen von Celluloseacetat im Lösungsmittel ergab sich ein Brechungsindexinkrement dn/dc von $0,136 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ bei einem Lösungsmittelbrechungsindex n_0 von $1,3435$ bei 20°C .

Die Streulichtmessung erfolgte an Lösungen mit Polymerkonzentrationen von $9,877 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $7,408 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $4,939 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ und $2,469 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Aus den einzelnen Streulichtintensitäten ergab sich durch Auftragung gemäß Kapitel 2.3 das in Abbildung 4-10 dargestellte Zimm-Diagramm.

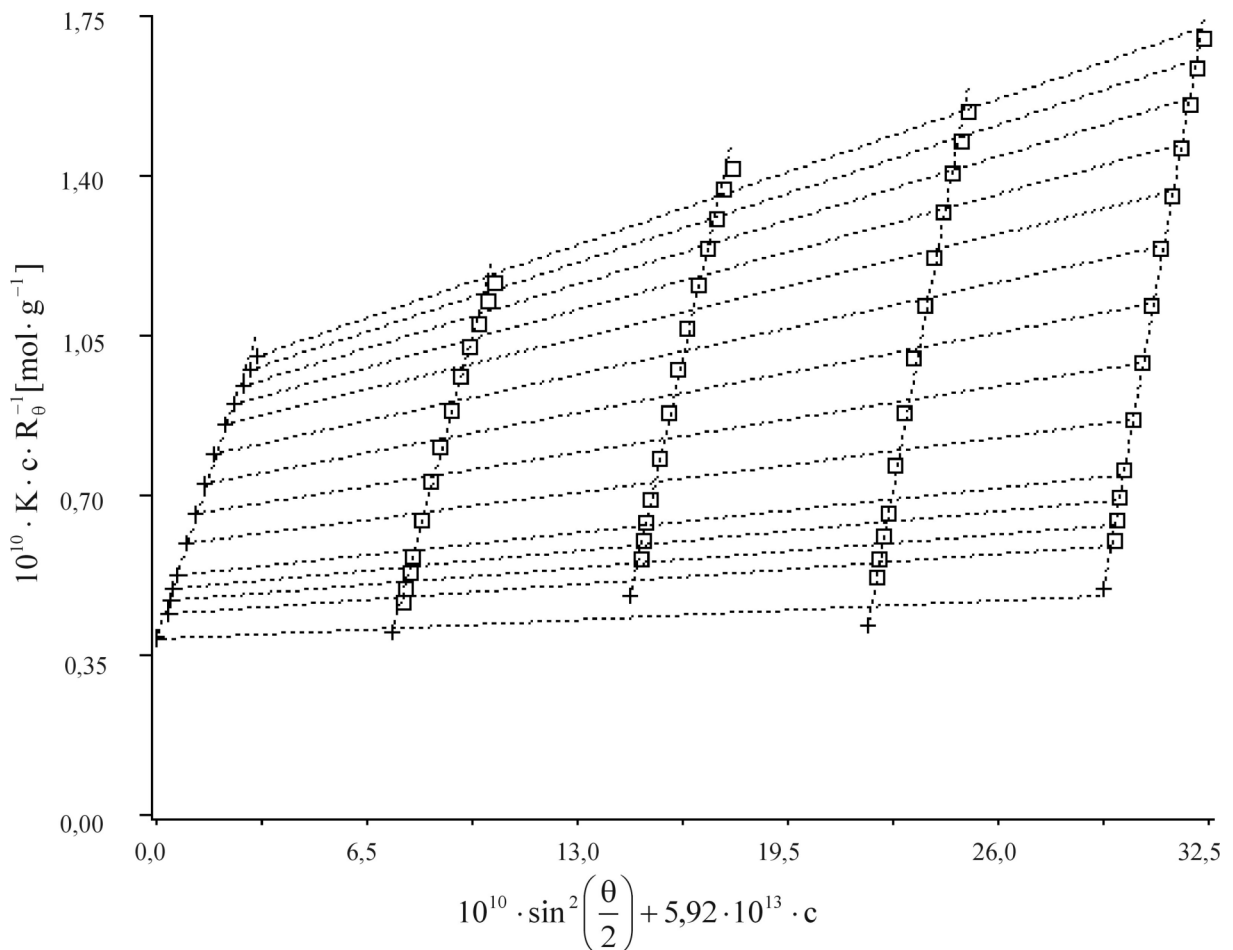


Abbildung 4-10: Zimm-Diagramm von Celluloseacetat im Lösungsmittel bei $20,9^\circ\text{C}$.

Es ist zu erkennen, dass die einzelnen Messpunkte sehr gut durch Geraden angepasst werden können. Die Konzentrationen der eingesetzten Lösungen sind also kleiner als die

Überlappungskonzentration (vgl. Abbildung 2-8), so dass sich die einzelnen Moleküle nicht gegenseitig beeinflussen.

Aus dem Zimm-Diagramm ergeben sich aus der Neigung der Funktion $f(c)$ für $\theta = 0$ bzw. aus der Neigung der Funktion $f(\theta)$ für $c = 0$ die in Tabelle 4-8 dargestellten Werte für die Molmasse M_w , den 2. Virialkoeffizienten A_2 und das mittlere Quadrat des Trägheitsradius $\langle R_G^2 \rangle$.

Tabelle 4-8: 2. Virialkoeffizient A_2 aus einer Extrapolation auf den Nullwinkel und mittlerer quadratischer Trägheitsradius $\langle R_G^2 \rangle$ aus einer Extrapolation auf die Nullkonzentration, Molmasse M_w aus beiden Extrapolationen; Vergleich mit einem schlechteren Lösungsmittel.

Lösungsmittel	$M_w(c)$ [g·mol ⁻¹]	$M_w(\theta)$ [g·mol ⁻¹]	$\langle R_G^2 \rangle$ [cm ²]	A_2 [mol·mL·g ⁻²]
Lösungsmittel	257000	259000	$8,15 \cdot 10^{-11}$	$4,69 \cdot 10^{-5}$
	±0,92 %	±0,02 %	±2 %	±7 %
Schlechteres Lösungsmittel	331000	331000	$6,724 \cdot 10^{-11}$	$5,52 \cdot 10^{-6}$
	±0,79 %	±0,79	±2 %	±32 %

Positive Werte von A_2 bedeuten auf molekularer Ebene, dass die Polymermoleküle den Kontakt mit Lösungsmittelmolekülen dem mit anderen Polymermolekülen vorziehen [Kratochvil, 1987]. Ein Lösungsmittel, bei dem solche Polymer-Lösungsmittel-Kontakte energetisch bevorzugt sind, ist ein gutes Lösungsmittel. Je größer positiv A_2 ist, desto besser ist das Lösungsmittel.

Aus dem mittels Lichtstreuung bestimmten 2. Virialkoeffizienten A_2 wurde mit Hilfe von Gleichung 2-29 (s. Kapitel 2.2.2.3) der Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter χ_{23} berechnet.

Dabei wurden für das molare Volumen des Lösungsmittels V_2 62,141 mL·mol⁻¹ [Linde und Kehiaian, 1994] und für die Dichte des Celluloseacetats ρ_3 1,29 g·mL⁻¹ [Eicher und Fischer, 1975] eingesetzt. Somit ergibt sich für χ_{23} ein Wert von $0,495 \pm 0,035$.

Dieser Wert stimmt mit der von [Flory, 1953] aufgestellten Löslichkeitsbedingung für Polymere (Gleichung 4-8) überein.

Gleichung 4-8 $\chi \leq 0,5$

4.1.2.3 Berechnung des Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameters

Der Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter g_{12} wurde aus der molaren Gibbs'schen Exzessenthalpie g^E berechnet (s. Kapitel 2.2.2.1). Die g^E -Werte wurden mittels der UNIQUAC-Methode aus Phasengleichgewichtsdaten bestimmt (s. Kapitel 2.2.2.1). Die für die Berechnung von g^E verwendeten r_i - und q_i -Werte sind in Tabelle 4-9 aufgelistet.

Tabelle 4-9: Relative van der Waals'sche Größen [Gmehling et. al., ab 1977].

	Lösungsmittel	NL-	NL+
r_i	2,1298	2,7791	0,92
q_i	2,0360	2,5080	1,4

Die für das System Lösungsmittel (LM) – NL+/NL- verwendeten binären Wechselwirkungsparameter Δu_{ij} wurden mit Hilfe der DDB-(Dortmund Data Bank)-Software berechnet. Die für die Beschreibung nach Gleichung 4-9 verwendeten Werte sind in Tabelle 4-10 zusammengestellt, hierbei ist T die Temperatur in Kelvin (293,15 K).

Gleichung 4-9
$$\Delta u_{ij} = a_{ij} + T \cdot b_{ij} + T^2 \cdot c_{ij}$$

Tabelle 4-10: Wechselwirkungsparameter der einzelnen Zweistoffsysteme bei 293,15 K.

	i=LM, j=NL+	i=LM, j=NL-I	i=NL-, j=NL+
a_{ij} [cal·mol ⁻¹]	682,7229	271,8983	2809,6
a_{ji} [cal·mol ⁻¹]	174,6738	119,9238	-429,871
b_{ij} [cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	0,324352	—	-9,36792
b_{ji} [cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	-0,03953	—	-2,21718
c_{ij} [cal·mol ⁻¹ ·K ⁻²]	—	—	0,005815
c_{ji} [cal·mol ⁻¹ ·K ⁻²]	—	—	0,011035

Die molaren Gibbs'schen Exzessenthalpien g^E in Abhängigkeit vom Volumenanteil des Lösungsmittels v_2 im Zweistoffsystem aus Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel für verschiedene Nichtlösungsmittel-Zusammensetzungen sind in Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12 dargestellt.

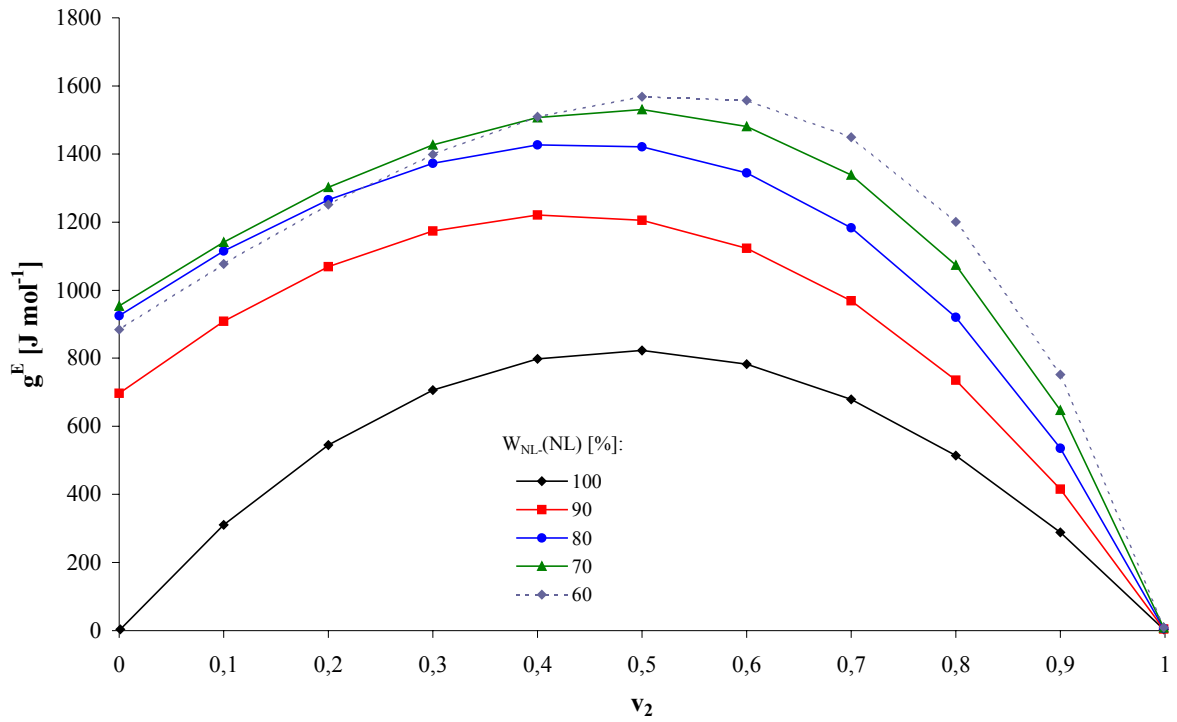


Abbildung 4-11: Molare Gibbs'sche Exzessenthalpien g^E in Abhängigkeit vom Volumenanteil des Lösungsmittels bei verschiedenen Nichtlösungsmittel Zusammensetzungen (60 - 100 % NL-).

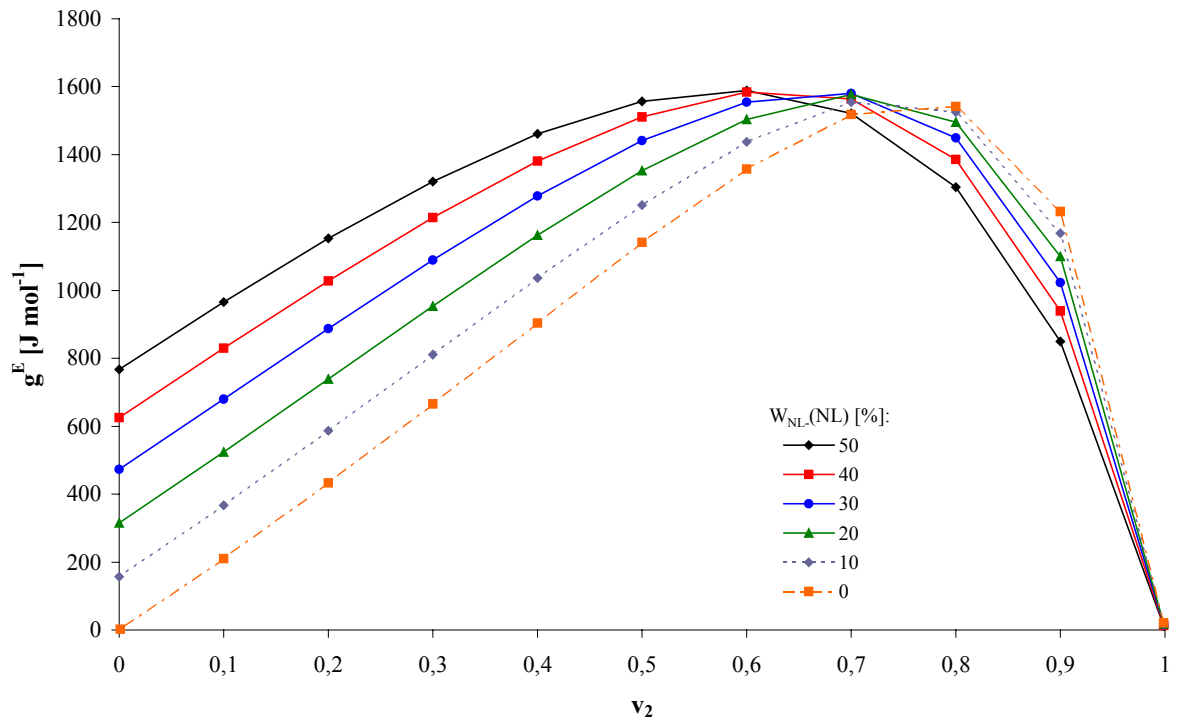


Abbildung 4-12: Molare Gibbs'sche Exzessenthalpien g^E in Abhängigkeit vom Volumenanteil des Lösungsmittels bei verschiedenen Nichtlösungsmittel Zusammensetzungen (0 - 50 % NL-).

Es ist zu erkennen, dass sich die Maxima von g^E durch Erniedrigung des Gewichtsanteils an NL- im Nichtlösungsmittel von einem Maximum bei $v_2 = 0,5$ bei $W_{NL-(NL)} = 100\%$ zu einem Maximum bei v_2 etwa 0,8 bei $W_{NL-(NL)} = 0\%$ verschieben. Die höchsten Maxima in der molaren Gibbs'schen Exzessenthalpie von ca. $1600 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ werden bei Gehalten an NL- zwischen 50 und 60 % erreicht. Dies ist durch die unterschiedlich großen Wechselwirkungen der verschiedenen Flüssigkeiten miteinander zu erklären.

Die sich aus den g^E unter Verwendung der Gleichung 2-16 (s. Kapitel 2.2.2.1) ergebenden Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter g_{12} sind in Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel-Volumenanteil in der Zweistoffmischung v_2 aufgetragen.

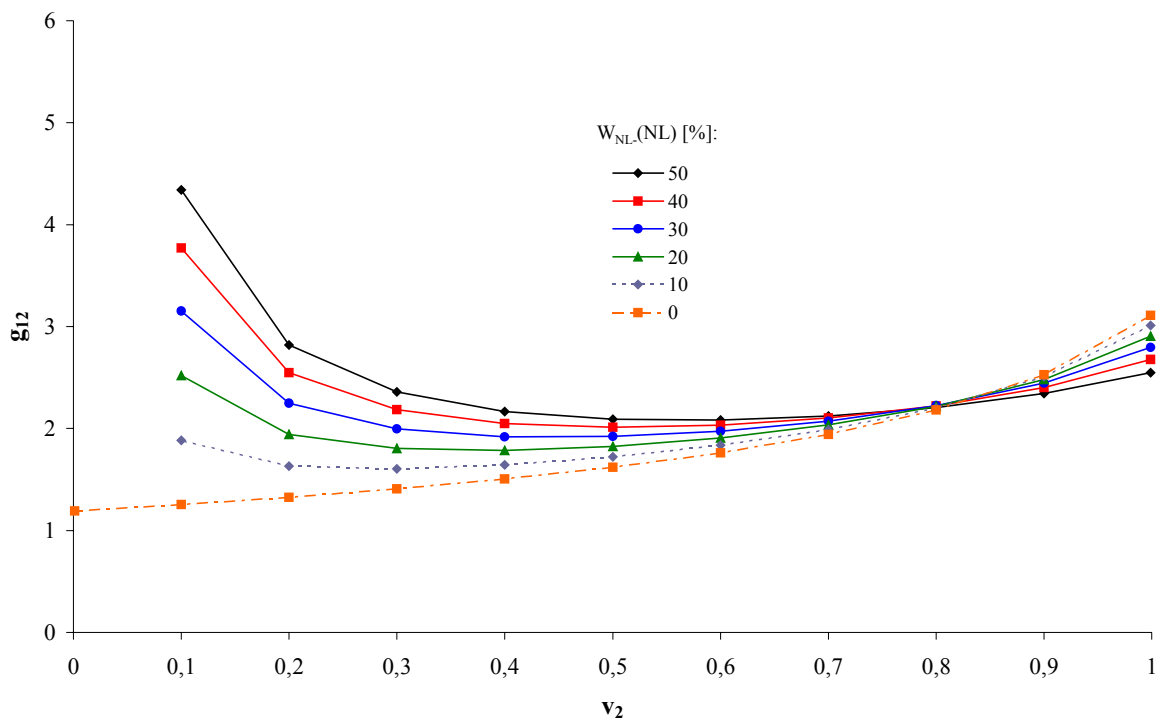


Abbildung 4-13: Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter g_{12} in Abhängigkeit vom Lösungsmittel-Volumenanteil v_2 für verschiedene Nichtlösungsmittel-Zusammensetzungen ($W_{NL-(NL)}$: 0 - 50%).

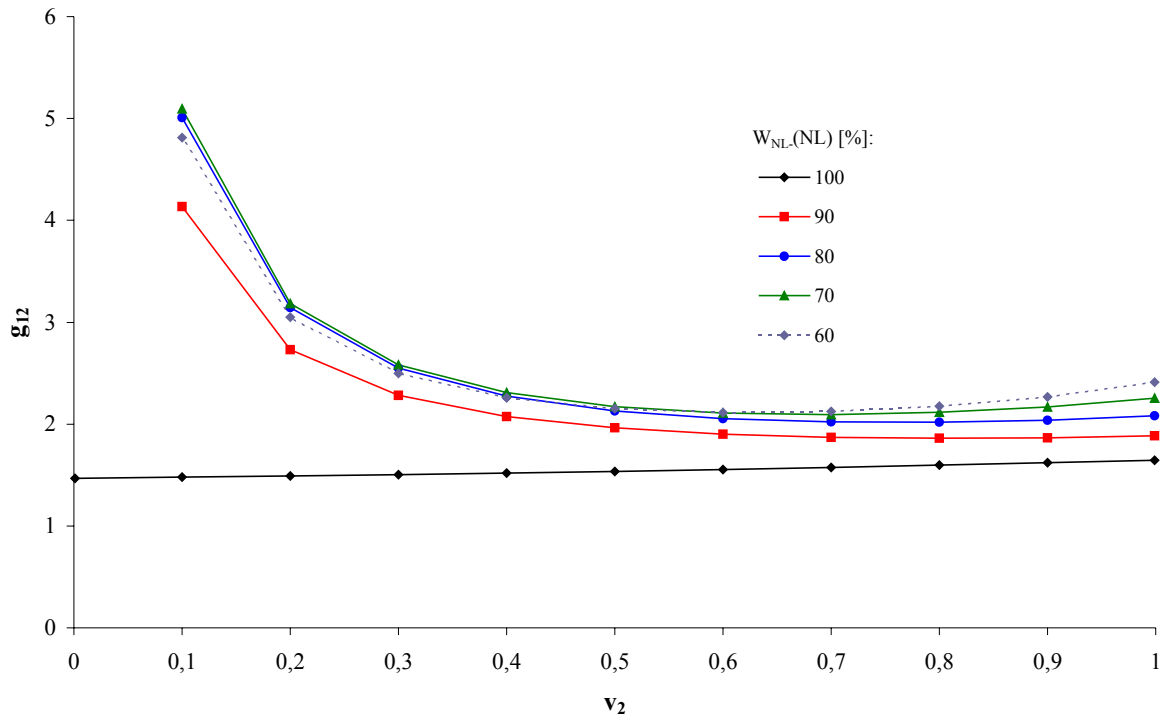


Abbildung 4-14: Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter g_{12} in Abhängigkeit vom Lösungsmittel-Volumenanteil v_2 für verschiedene Nichtlösungsmittel-Zusammensetzungen ($W_{NL(NL)}$: 60 - 100%).

Nur für die Mischungen zwischen NL- und Lösungsmittel sowie NL+ und Lösungsmittel ist für den Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter ein bei Erhöhung des Lösungsmittel-Volumenanteils stetig ansteigender Verlauf des Wechselwirkungsparameters g_{12} zu erkennen. Bei Nichtlösungsmittel-Mischungen aus NL- und NL+ durchläuft g_{12} ein Minimum. Dies liegt daran, dass Mischungen aus NL- und NL+ auch in Abwesenheit vom Lösungsmittel noch molare Gibbs'sche Exzessenthalpien g^E von bis zu $1000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweisen (s. Abbildung 4-15), so dass bei kleinen Lösungsmittel-Volumenanteilen v_2 die g_{12} -Werte stark ansteigen. Die Wechselwirkungsparameter g_{12} für Mischungen aus NL- und Lösungsmittel sowie NL+ und Lösungsmittel wurden mit Polynomen 4. Grades angepasst [Mulder und Smolders, 1984].

Gleichung 4-10
$$g_{12} = A + B \cdot v_2 + C \cdot v_2^2 + D \cdot v_2^3 + E \cdot v_2^4$$

Die Koeffizienten der Polynome sind in Tabelle 4-11 zusammengestellt.

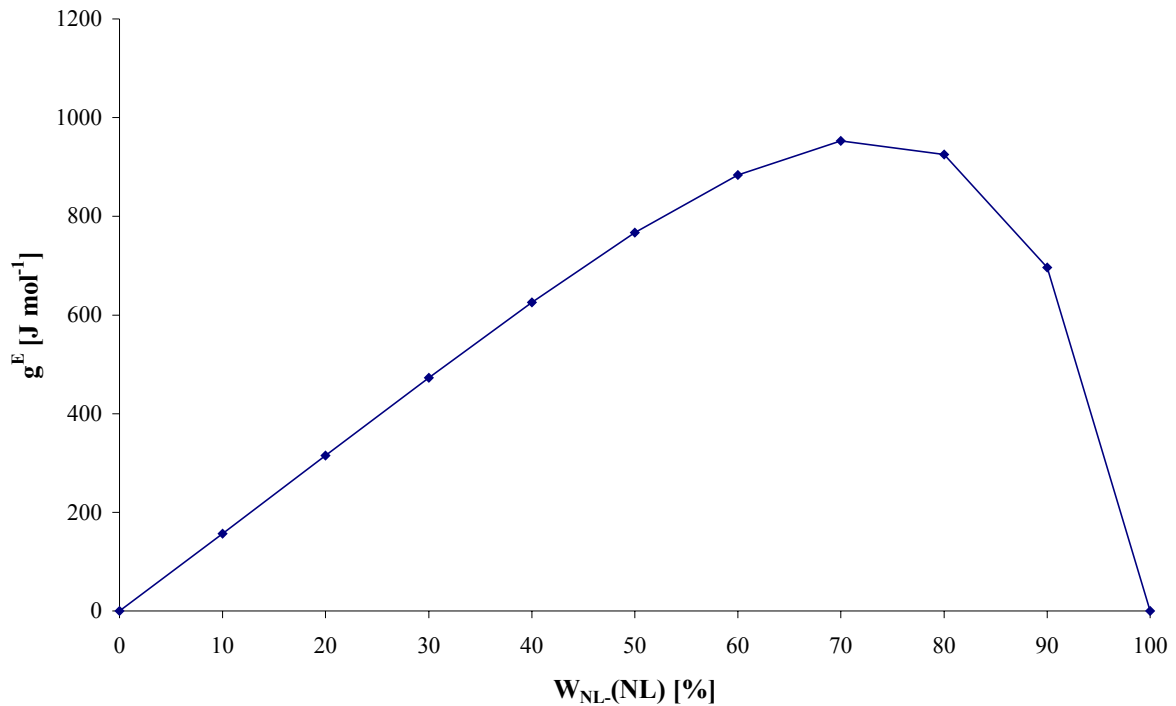


Abbildung 4-15: Freie Gibbs'sche Exzessenthalpie g^E von Gemischen aus NL- und NL+ in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil an NL-.

Tabelle 4-11: Koeffizienten der Gleichung 4-10 zum Anpassen der Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter g_{12} vom Lösungsmittel mit Nichtlösungsmitteln NL+ und NL- und dazugehöriges Bestimmtheitsmaß R^2 .

NL	A	B	C	D	E	R^2
NL-	1,4660	0,1116	0,0537	0,0048	0,0088	1
NL+	1,1972	0,1581	3,3310	- 6,1540	4,5736	0,9996

Es ist zu erkennen, dass die Polynome 4. Grades die Abhängigkeit des Wechselwirkungsparameters g_{12} vom Lösungsmittel-Volumenanteil v_2 sehr gut beschreiben. Die Bestimmtheitsmaße R^2 sind besser als 0,999.

Um auch die Wechselwirkungsparameter g_{12} für Systeme mit Nichtlösungsmittel-Mischungen aus NL- und NL+ berechnen zu können, wurden die g^E -Werte korrigiert. Unter der Annahme, dass das Gemisch aus NL- und NL+ als eine Komponente betrachtet wird, müssen die g^E -Werte der Mischungen unabhängig vom Gewichtsanteil an NL- null gesetzt werden. Das wird dadurch erreicht, dass von der molaren Gibbs'schen Exzessenthalpie $g^E(\text{ges.})$ des Dreistoffsystems die molare Gibbs'sche Exzessenthalpie $g^E(\text{NL})$ des Systems NL-/NL+

multipliziert mit dem Molenbruch des Nichtlösungsmittels x_{NL} subtrahiert wird (s. Gleichung 4-11).

Gleichung 4-11
$$g^E(\text{korr.}) = g^E(\text{ges.}) - g^E(\text{NL}) \cdot x_{NL}$$

Die sich so ergebenden korrigierten molare Gibbs'schen Exzessenthalpien $g^E(\text{korr.})$ sind in Abbildung 4-16 und Abbildung 4-17 gegen den Volumenbruch des Lösungsmittels aufgetragen.

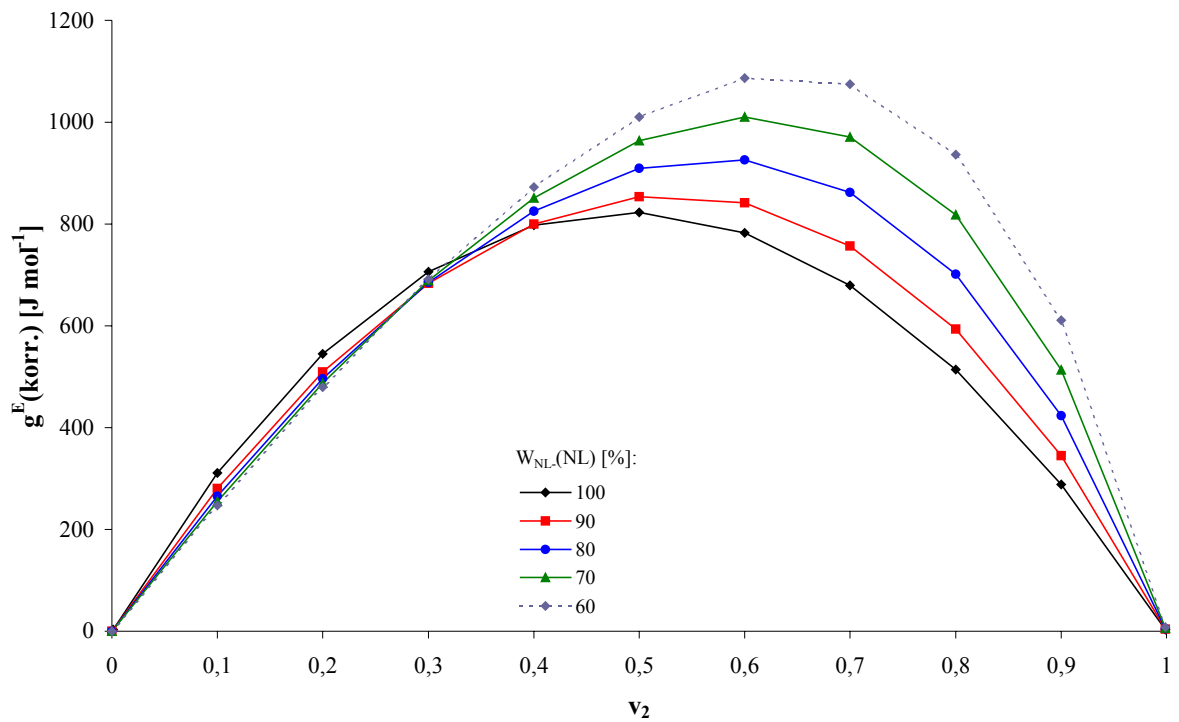


Abbildung 4-16: Korrigierte g^E in Abhängigkeit von v_2 bei $W_{NL(NL)}$ zwischen 60 und 100 %.

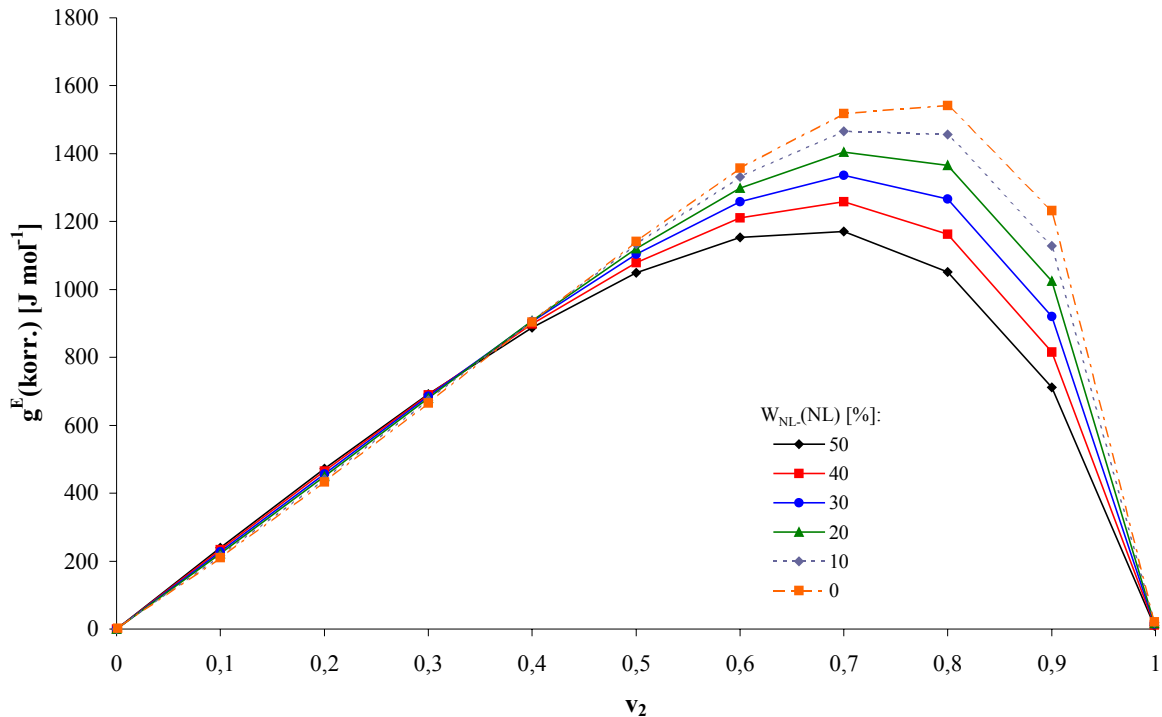


Abbildung 4-17: Korrigierte g^E in Abhängigkeit von v_2 bei $W_{NL-(NL)}$ zwischen 0 und 50 %.

Es ist zu erkennen, dass die korrigierten molaren Gibbs'schen Exzessenthalpien für alle Anteile an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL-(NL)}$ bis zu einem Volumenanteil an Lösungsmittel von 0,3 einen ähnlichen Verlauf aufweisen. Bei höheren v_2 laufen die Kurven je nach Anteil an NL- im Nichtlösungsmittel auseinander. Je geringer der Anteil an NL-, desto mehr verschieben sich die Maxima von $g^E(korr.)$ zu höheren Volumenanteilen an Lösungsmittel. Die Werte der korrigierten molaren Gibbs'schen Exzessenthalpie steigen gleichzeitig von etwa $800 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei $W_{NL-(NL)} = 100 \%$ auf ca. $1550 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei $W_{NL-(NL)} = 0 \%$ an. Die Mischungen zwischen Lösungsmittel und NL-/NL+-Gemischen weichen mit zunehmendem NL+-Gehalt immer stärker vom Verhalten einer idealen Mischung ab.

Die sich aus den $g^E(korr.)$ unter Verwendung der Gleichung 2-16 ergebenden Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter $g_{12}(korr.)$ sind in Abbildung 4-18 und Abbildung 4-19 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel-Volumenanteil v_2 dargestellt.

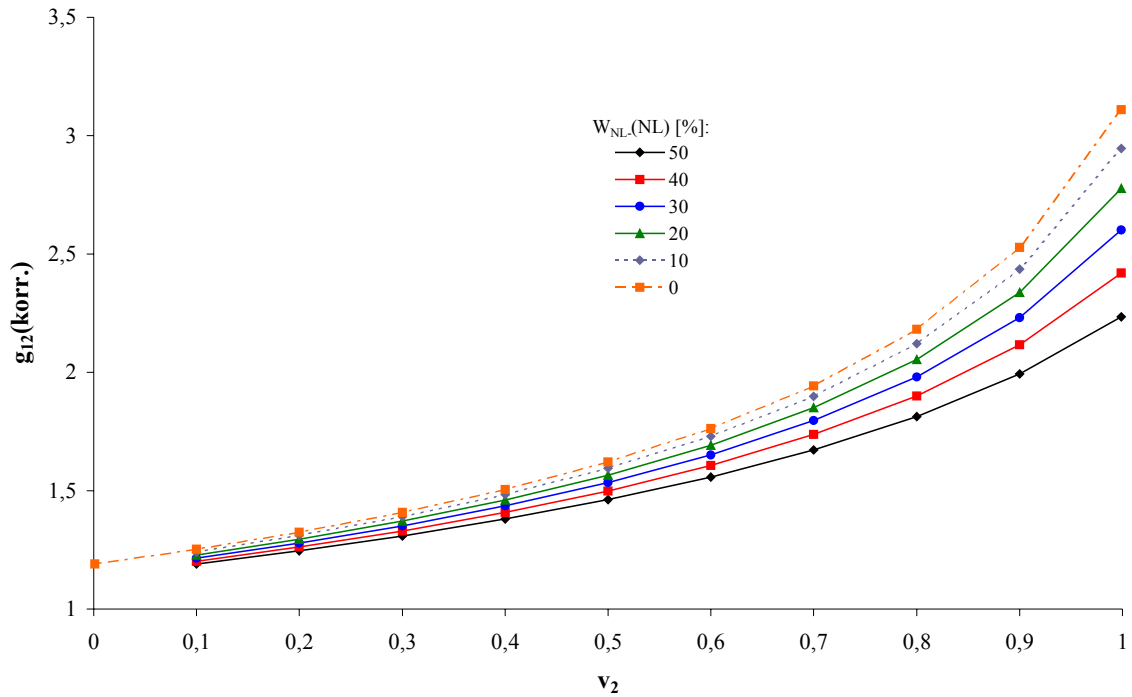


Abbildung 4-18: Korrigierte Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter $g_{12}(\text{korr.})$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittel-Volumenanteil v_2 für verschiedene Nichtlösungsmittel-Zusammensetzungen ($W_{\text{NL}}(\text{NL})$: 0 - 50%).

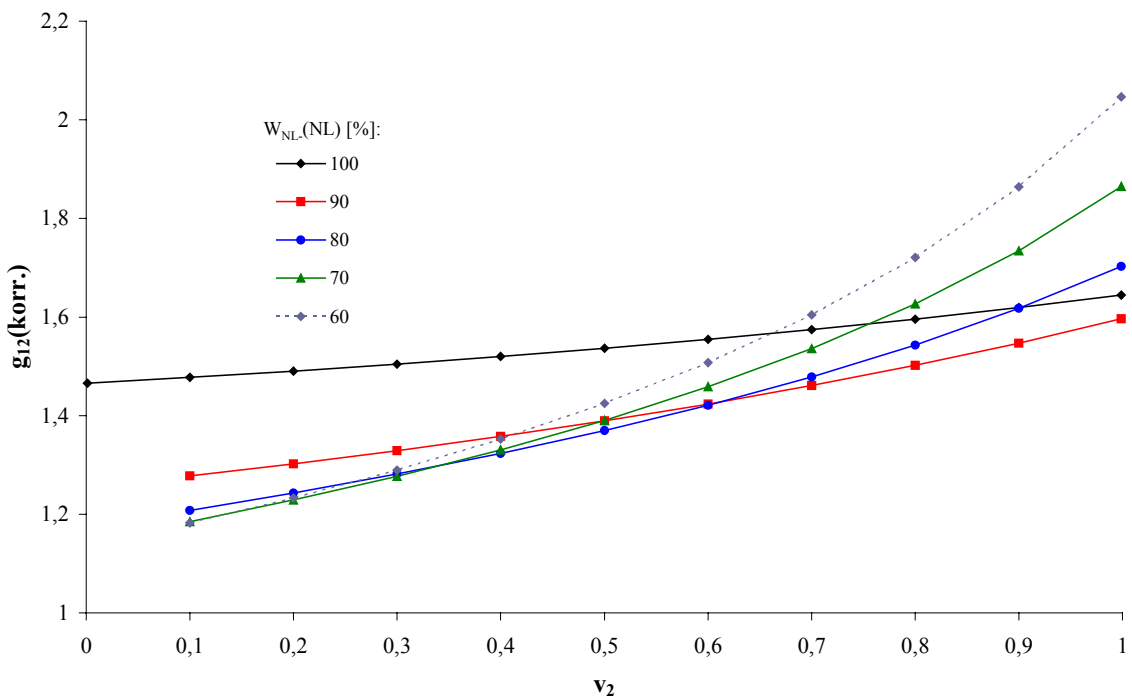


Abbildung 4-19: Korrigierte Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter $g_{12}(\text{korr.})$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittel-Volumenanteil v_2 für verschiedene Nichtlösungsmittel-Zusammensetzungen ($W_{\text{NL}}(\text{NL})$: 60 - 100%).

Die korrigierten Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter $g_{12}(\text{korr.})$ weisen unabhängig vom Nichtlösungsmittel-Gemisch ähnliche Verläufe auf. Im Bereich zwischen 0 und 60 % Gewichtsanteil an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{\text{NL.}}(\text{NL})$ weichen die Kurven von einem nahezu linearen Verlauf bei 100 % NL- immer stärker ab. Der Bereich des Wechselwirkungsparameters, der überschritten wird, wird mit sinkendem Anteil an NL- größer. Werte von g_{12} größer als zwei bedeuten eine unvollständige Mischbarkeit von Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel [Flory, 1953]. Mit steigendem Gehalt an NL+ im Nichtlösungsmittel nimmt die Mischbarkeit bei hohen Volumenanteilen an Lösungsmittel immer mehr ab. Die, bei verschiedenen Anteilen an NL- im Nichtlösungsmittel-Gemisch berechneten, korrigierten Wechselwirkungsparameter $g_{12}(\text{korr.})$ wurden, wie oben für die reinen Nichtlösungsmittel NL+ und NL- beschrieben, mit Polynomen 4. Grades (s. Gleichung 4-10) angepasst. Die Koeffizienten für die Ausgleichsfunktionen sowie das Bestimmtheitsmaß sind in Tabelle 8-9 im Anhang aufgelistet.

4.1.2.4 Berechnung der Phasendiagramme anhand der Wechselwirkungsparameter

Mit Hilfe der in den Kapiteln 4.1.2.1, 4.1.2.2 und 4.1.2.3 bestimmten binären Wechselwirkungsparameter g_{12} , χ_{13} und χ_{23} der einzelnen Komponenten untereinander sowie der Molvolumina der Reinstoffe und des Nichtlösungsmittel-Gemisches wurden die ternären Phasendiagramme aus der Flory-Huggins-Thermodynamik berechnet (s. Kapitel 2.2.1.2). Das Polymermolvolumen V_3 von $200000 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt sich dabei aus dem mit Hilfe der Lichtstreuung bestimmten Gewichtsmittel M_w von $258000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Das Lösungsmittelmolvolumen V_2 ergibt sich aus der Molmasse und der Dichte des Lösungsmittels zu $62,141 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Molvolumina V_1 der verschiedenen Nichtlösungsmittelgemische sind in Tabelle 4-12 in Abhängigkeit vom Gehalt an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{\text{NL.}}(\text{NL})$ dargestellt.

Tabelle 4-12: Nichtlösungsmittelmolvolumen V_1 in Abhängigkeit vom Gehalt an NL- im Nichtlösungsmittel.

$W_{\text{NL.}}(\text{NL})$ [%]	0	10	20	30	40	50
V_1 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	18,070	33,988	44,836	52,704	58,671	63,352
$W_{\text{NL.}}(\text{NL})$ [%]	60	70	80	90	100	
V_1 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	67,122	70,224	72,820	75,025	76,922	

Die für die Berechnung in Maple 7 verwendeten Worksheets sind im Anhang zu finden. In der Abbildung 4-20 sind die Binodale und die Spinodale des Systems aus Polymer, Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel für einen Anteil an NL- im Nichtlösungsmittel von 40% dargestellt. Abbildung 4-21 zeigt das Diagramm für einen Gehalt an NL- von 60%. Weitere Phasendiagramme sind in Abbildung 8-3 bis Abbildung 8-9 im Anhang zu finden.

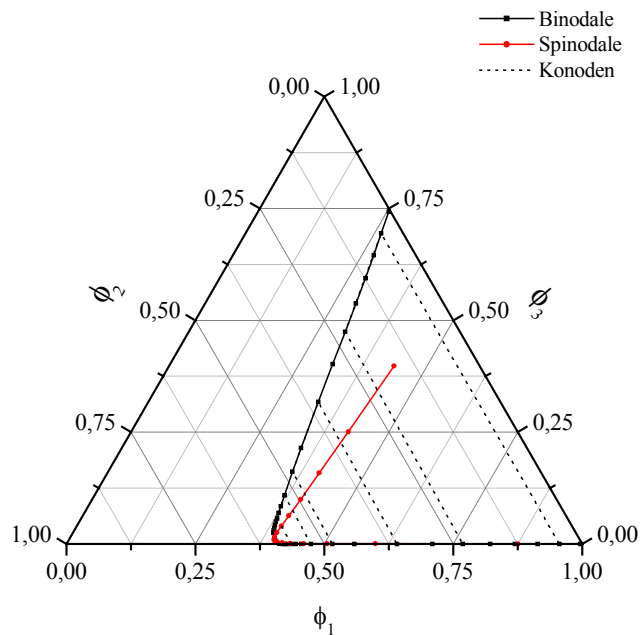


Abbildung 4-20: Binodale, Spinodale und Konoden des Dreistoffsystems mit 40% $W_{NL-(NL)}$.

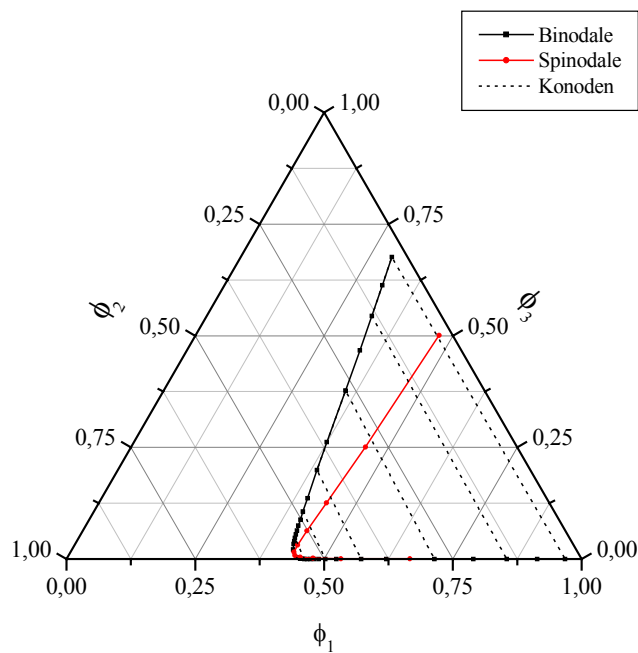


Abbildung 4-21: Binodale, Spinodale und Konoden der Dreistoffsysteme mit 60% $W_{NL-(NL)}$.

Es ist zu erkennen, dass sowohl die Binodale als auch die Spinodale in allen Fällen einen ähnlichen Verlauf besitzen. Allerdings ist die Mischungslücke bei einem Anteil an NL- im Nichtlösungsmittel von 40% größer als bei 60%. Generell nimmt die Größe der Mischungslücke zu, je stärker das Fällmittel ist. Die größte Mischungslücke besitzt das System mit 20% NL- im Nichtlösungsmittel. Bei 60 und 70% NL- im Nichtlösungsmittel sind die Mischungslücken am kleinsten. Der kritische Punkt verschiebt sich zu höheren Nichtlösungsmittel- und Polymergehalten, wenn die Stärke des Nichtlösungsmittels abnimmt. Weiterhin ist zu sehen, dass in der polymerarmen Phase nur sehr geringe Polymeranteile von bis zu etwa 2% Polymer enthalten sind. Die Steigung der Konoden in der Nähe des kritischen Punktes ist umso größer, je mehr NL- im Nichtlösungsmittel enthalten ist.

4.1.3 Vergleich von thermodynamisch bestimmten mit aus Trübungstitrations extrapolierten Phasendiagrammen

Vergleicht man die durch Extrapolation (nach [Boom et al., 1993]) aus den Eintrübungspunkten erhaltenen Trübungspunktkurven (Kapitel 4.1.1.2, Abbildung 4-8) mit den nach Flory-Huggins berechneten Binodalen (Kapitel 4.1.2.4, Abbildung 4-20 und Abbildung 4-21), so fällt auf, dass sie stark voneinander abweichen. Die Binodale nach Flory-Huggins zeigt im

Bereich des kritischen Punktes einen spitzeren Verlauf als die Trübungspunktkurve aus der Extrapolation. Darüber hinaus verlaufen die aus der Flory-Huggins-Thermodynamik erhaltenen Binodalen oberhalb und unterhalb des kritischen Punktes annähernd linear.

Nur bei monodispersen Polymeren, die keine Molmassenverteilung aufweisen, stimmt die Trübungspunktkurve mit der Binodalen überein [Boom et al., 1993]. In einem quasi-ternären System, in dem das Polymer polydispers ist, wird es im Gleichgewicht in die zwei Phasen aufgetrennt [Koningsveld und Staverman, 1968]. Die Fraktionen mit geringerer Molmasse gehen in die polymerarme Phase, während die polymerreiche Phase die höheren Molmassen enthält. Nach [Kim et al., 1997] geht die Form der Binodale mit zunehmender Molmasse des Polymers und damit auch steigendem Molvolumen im Bereich des kritischen Punktes in einen spitzen Verlauf über. Dabei verschiebt sich der kritische Punkt zu einem geringeren Polymervolumenanteil ϕ_3 . Daher wurden die Binodalen nach Flory-Huggins zusätzlich mit Molvolumina des Polymers von 2000 bzw. 20000 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet. Es ergaben sich die in Abbildung 4-22 für einen Anteil an NL- von 40% und in Abbildung 4-23 für einen Anteil an NL- von 60% im Nichtlösungsmittel dargestellten Binodalen im Vergleich mit den nach [Boom et al., 1993] extrapolierten Trübungspunktkurven. Binodalen und Trübungspunktkurven für andere Gehalte an NL- sind in Abbildung 8-10 bis Abbildung 8-15 im Anhang zu finden.

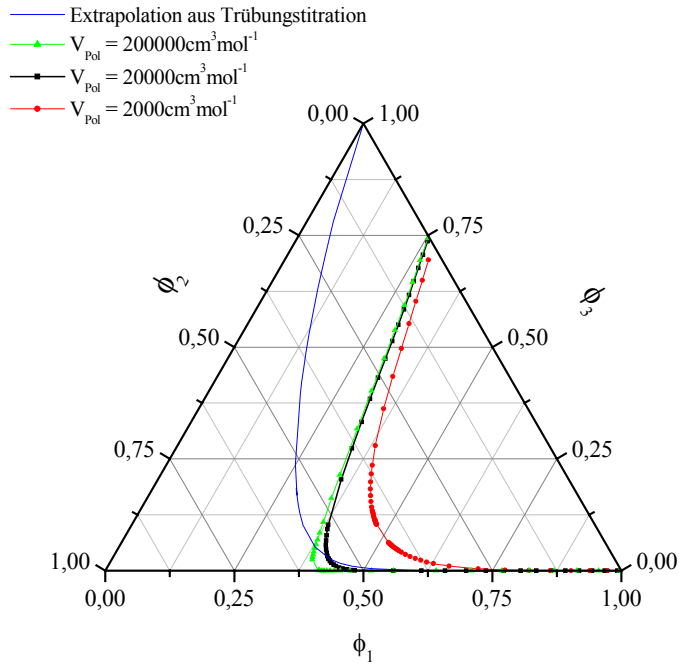


Abbildung 4-22: Vergleich der extrapolierten Trübungspunktkurve mit Binodalen bei verschiedenen Molvolumina des Polymers bei 40% NL- im Nichtlösungsmittel.

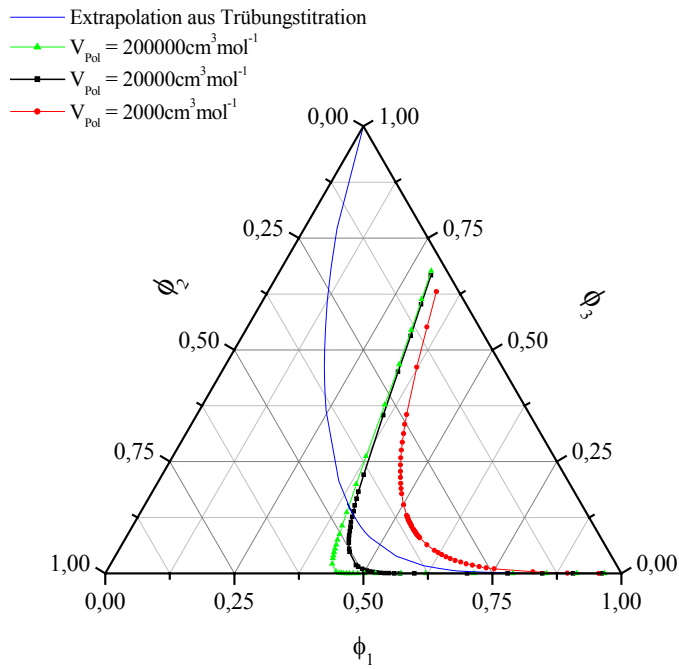


Abbildung 4-23: Vergleich der extrapolierten Trübungspunktkurve mit Binodalen bei verschiedenen Molvolumina des Polymers bei 60% NL- im Nichtlösungsmittel.

Es ist zu erkennen, dass die Trübungspunktkurven, die aus der Extrapolation der Eintrübungspunkte erhalten wurden, bei geringen Polymergehalten (polymerarme Phase) zwischen den bei Molvolumina von 2000 bzw. 20000 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ nach Flory-Huggins berechneten Binodalen liegen. Bei hohen Polymergehalten weichen die Trübungspunktkurve und die Binodalen stark voneinander ab. Das liegt daran, dass bei der Extrapolationsmethode die Trübungspunktkurve durch die Dreiecksecke verläuft, die dem reinen Polymer entspricht, was nicht mit den experimentellen Daten übereinstimmt (s. [Boom et al., 1993]). Bei den nach Flory-Huggins berechneten Binodalen gibt es einen Schnittpunkt mit dem Dreiecksschenkel, auf dem der Polymervolumenanteil aufgetragen ist. Dieser entspricht der Zusammensetzung des im Nichtlösungsmittel gequollenen Polymers.

Die Trübungspunktkurve aus der Extrapolation und die nach Flory-Huggins bei $V_{\text{Pol}} = 200000 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnete Binodale stimmen nicht überein. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, dass für beide Verfahren unterschiedliche Polymermolmassen zugrundegelegt werden. Für die Extrapolation wurde die Molmasse verwendet, die dem Eintrübungspunkt bei 90% Transmission entspricht. Die Phasentrennung beginnt aber bereits bei geringeren Zugabemengen an Nichtlösungsmittel. Bei der Titration werden höhere Molmassen bereits durch geringere Nichtlösungsmittelmengen ausgefällt. Es wird angenommen, dass die Molmasse im Eintrübungspunkt geringer ist als das Gewichtsmittel der Molmasse M_w , das durch Lichtstreuung erhalten wurde.

4.2 Herstellung von Filtrationsmembranen

In den folgenden Kapiteln wird auf die Versuche zur Herstellung von Mikrofiltrationsmembranen auf Basis der in den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 bestimmten Phasendiagramme des Systems Celluloseacetat, Lösungsmittel und NL-/NL+-Gemisch eingegangen. Gießlösungen wurden im Bereich der vollständigen Mischbarkeit der einzelnen Komponenten miteinander angesetzt. Dazu wurden jeweils Stammlösungen mit einem Polymergehalt von 10 bis 12 % in 9 : 1 Lösungsmittel-NL--Mischungen bis zur gewünschten Gießlösungs-Zusammensetzung mit den fehlenden Komponenten verdünnt.

Wenn nicht anders erwähnt, waren sämtliche so hergestellten Gießlösungen klar.

4.2.1 Screening über den gesamten Mischbarkeitsbereich

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, in welchem Zusammensetzungsbereich von Gießlösungen Membranen gebildet werden, die sich für die Mikrofiltration eignen, wurde ein Screening durchgeführt. Dazu wurden Gießlösungen der in der Tabelle 4-13 aufgeführten Zusammensetzungen auf der Technikums-Ziehmaschine (s. Kapitel 3.4) verzogen. Vorversuche haben gezeigt, dass eine Membranbildung aus dem erwähnten System bei Gehalten an NL- im Nichtlösungsmittel zwischen 30 und 60 % stattfindet.

Bei den Ziehungen waren die folgenden Bedingungen eingestellt:

Stickstoff-Volumenstrom \dot{V}	10 m ³ ·h ⁻¹
Stickstoff-Temperatur	25 °C
Glasplattentemperatur	20 °C
Ziehschwertspalt	900 µm
Abgaskanäle	alle offen

Tabelle 4-13: Gießlösungs-Zusammensetzungen für Screeningversuche und Eigenschaften der gebildeten Membranen.

Ziehungs- Nr.	Gießlösungs-Zusammensetzung						Membrandaten			
	CA-Gehalt [%]	LM-Gehalt [%]	Gehalt an NL+ [%]	Gehalt an NL- [%]	W _{NL} [%]	W _{NL(NL)} [%]	Durchflusszeit [sec]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck [bar]
I-1	6	64	17,65	12,35	30	41,17	n.m.	—	n.m.	n.m.
I-2	6	59	17,5	17,5	35	50	7,68	45,00	2,8	0,18
I-3	6	64	15	15	30	50	56,58	6,11	2,8	0,39
I-4	6	59	20,6	14,4	35	41,14	n.m.	—	n.m.	n.m.
I-5	6	76	10,62	7,38	18	41	n.m.	—	n.m.	n.m.
I-6	6	69	14,75	10,25	25	41	n.m.	—	n.m.	n.m.
I-7	6	72,5	12,68	8,82	21,5	41	n.m.	—	n.m.	n.m.
I-8	6	69	11,25	13,75	25	55	121,06	2,25	6,5	0,34
I-9	6	59	15,75	19,25	35	55	3200,00	0,11	n.m.	n.m.
I-10	6	64	15,9	14,1	30	47	203,22	1,70	1,5	0,56
I-11	6	73	11,13	9,87	21	47	35,86	9,64	1,5	0,28
I-12	6	68,5	13,52	11,99	25,5	47	n.m.	—	n.m.	n.m.
I-13	6	64	13,5	16,5	30	55	84,20	4,10	6,7	0,19
I-14	6	69	12,5	12,5	25	50	17,16	20,15	2,8	0,47
I-15	6	69	14	11	25	44	n.m.	—	n.m.	n.m.
I-16	6	63	14,88	16,12	31	52	19,96	17,79	4,6	0,49
I-17	6	62	16	16	32	50	61,62	5,41	3,3	0,58

Die aus den Gießlösungen gebildeten Membranen wurden anhand der im Kapitel Experimentelles und Messmethoden erläuterten, spezifischen Daten Fluss, visueller Bubble Point und Berstdruck untereinander verglichen (s. Tabelle 4-13).

Es ist zu erkennen, dass Membranen aus Gießlösungen mit geringen Anteilen an NL- im Nichtlösungsmittel (41, 44 und 47 %) nicht messbare (n.m.) bzw. sehr geringe Flüsse sowie einen nicht messbaren bzw. sehr hohen Bubble Point aufweisen. Das liegt daran, dass diese Membranen eine starke Hautbildung auf der Luftseite aufweisen. Exemplarisch ist dies anhand von Rasterelektronenmikroskop-(REM)-Aufnahmen (s. Abbildung 4-24) dargestellt. Bei Anteilen an NL- von 55 % in der Gießlösung sind auch nur sehr geringe Flüsse zu messen, die mit einem sehr hohen Bubble Point von über 6,5 bar korrelieren. Im Gegensatz zu Membranen mit geringem Anteil an NL- in der Rezeptur der Lösung, hängen diese geringen Flüsse mit einer sehr feinen Struktur der Bandseite zusammen. Dazu sind vergleichend die

Luft- sowie Bandseiten der bei den Ziehungen I-4 und I-9 gebildeten Membranen in Abbildung 4-25 gegenübergestellt.

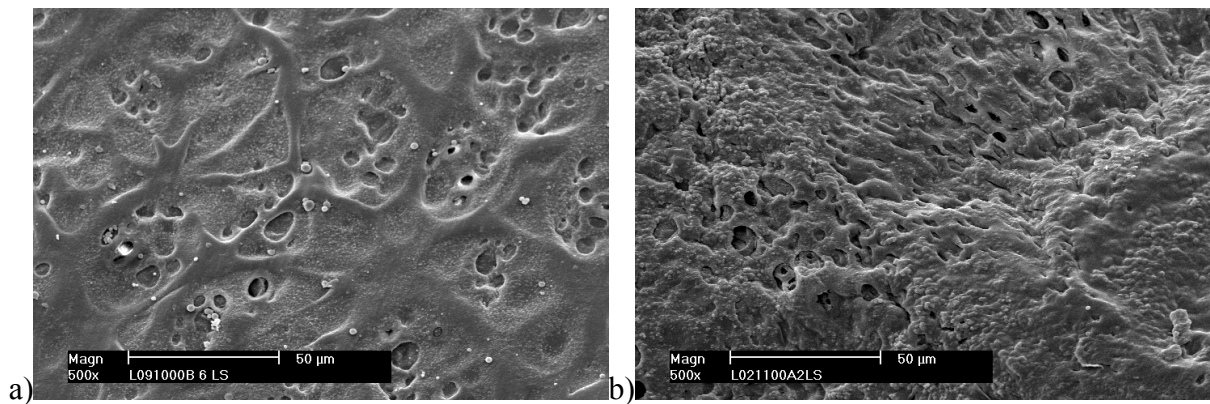


Abbildung 4-24: Luftseiten der Membranen a) Ziehung I-1 und b) Ziehung I-6.

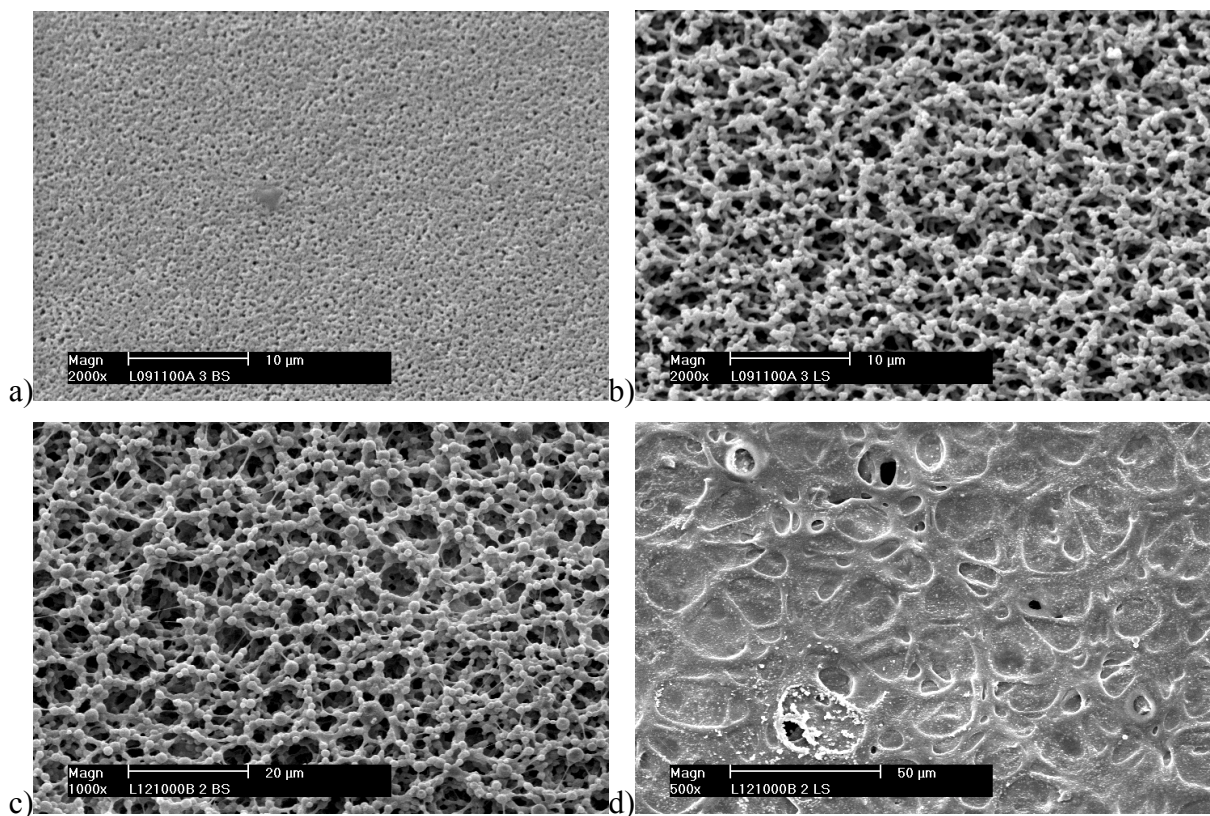


Abbildung 4-25: Luft- und Bandseiten der Membranen aus Ziehung I-9 a) Bandseite (2000x) b) Luftseite (2000x) und Ziehung I-4 c) Bandseite (1000x) d) Luftseite (500x).

Es ist zu erkennen, dass die Membranen eine Asymmetrie in der Porengröße von Luft- zu Bandseite aufweisen. Die Luftseite ist bei beiden Membranen größer als die Bandseite (bei Membran I-4 ist die Porenstruktur auf der Luftseite unter der Haut zu erkennen). Dies wird

auch durch die Querschnitte bestätigt (s. Anhang, Abbildung 8-16). Die Membranen aus Gießlösungen mit einem Gehalt an NL- von 41 % im Nichtlösungsmittel (Gießlösungen I-1, I-4, I-5, I-6 und I-7), sowie die Membranen mit $W_{NL(NL)}$ gleich 47 % und einem Anteil an Nichtlösungsmittel W_{NL} von 21 % (Ziehung I-11) und mit 44 % $W_{NL(NL)}$ (Ziehung I-15) weisen sehr große Poren, so genannte Macrovoids, in ihrer Struktur auf, die anhand der Querschnitte sehr gut zu erkennen sind (s. Abbildung 4-26).

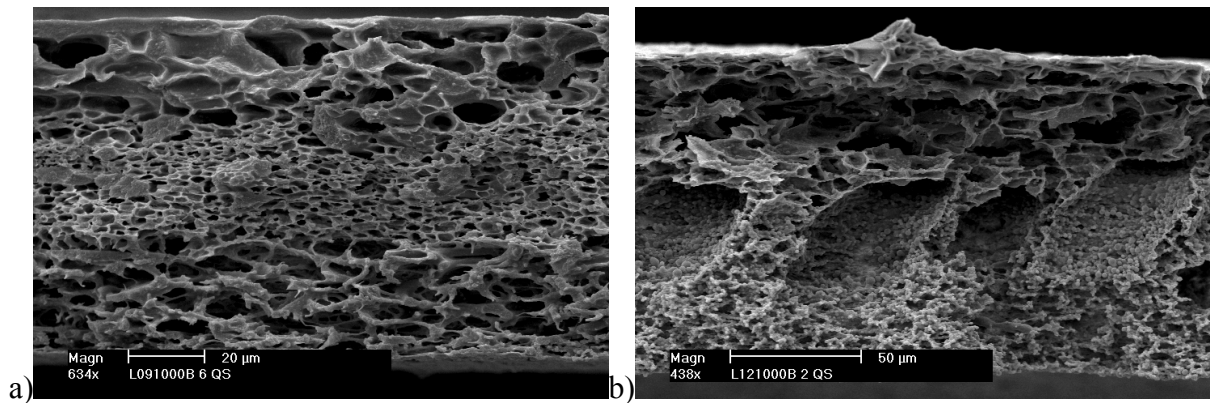


Abbildung 4-26: Querschnitte von Membranen a) Ziehung I-1 und b) Ziehung I-4 zur Veranschaulichung der Macrovoid-Bildung.

[Zeman und Frazer, 1993] vermuten, dass es durch eine Haut auf der Luftseite, die durch Gelierung oder spinodale Entmischung gebildet wird, zu einer Ausbildung von Macrovoids kommen kann. Diese Haut kann eine Barriere für das Abdampfen des Lösungsmittels darstellen und so eine Bildung von Tropfen bedingen und eine Macrovoid-Bildung begünstigen. Auf diese Vermutung deuten auch die bei den Membranen, die Macrovoids aufweisen, gemachten Beobachtungen hin, da sämtliche dieser Membranen eine Haut auf der Luftseite besitzen.

Des Weiteren wird bei [Smolders et al., 1992] beschrieben, dass die Geschwindigkeit der Entmischung einen Einfluss auf die Macrovoid-Bildung besitzt. Danach treten Macrovoids nur bei einem spontanen Einsetzen der flüssig-flüssig-Entmischung auf. Die Geschwindigkeit wird dabei anhand der durch Transmissionsmessung (s. Kapitel 3.4) erhaltenen Eintrübverläufe bei der Membranbildung bestimmt (s. Abbildung 4-27).

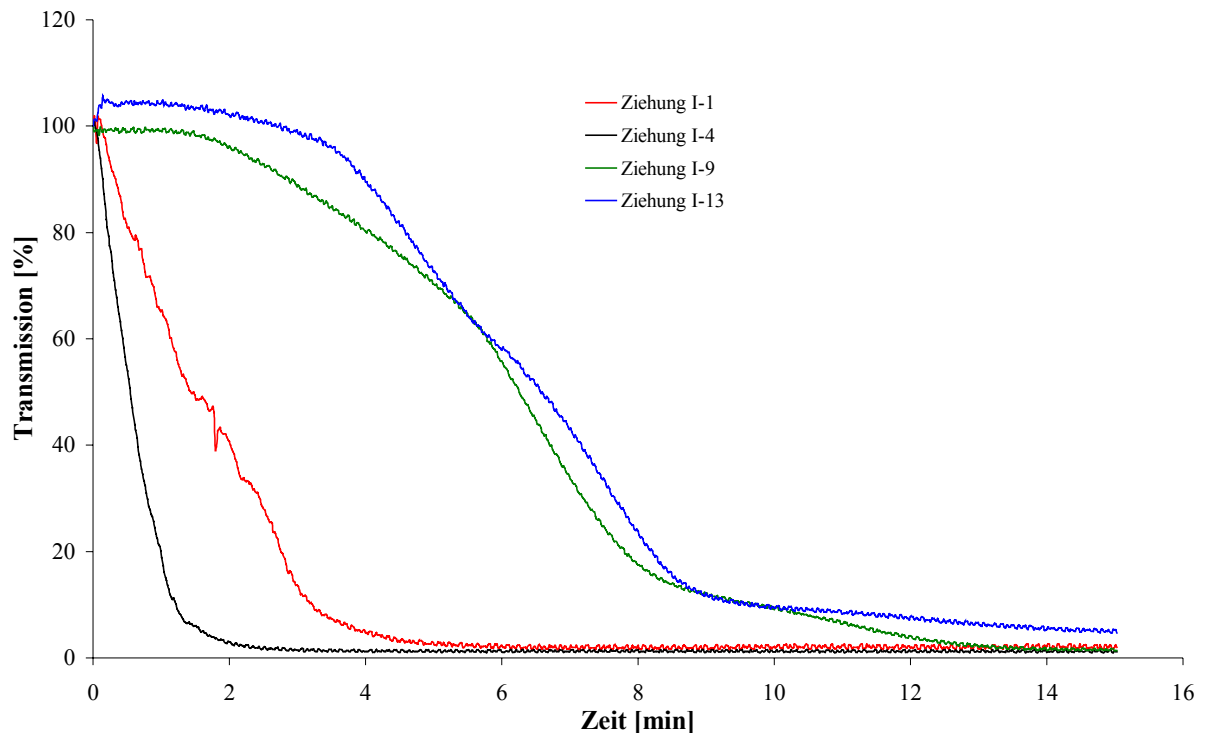


Abbildung 4-27: Eintrübverhalten bei Ziehungen verschiedener Gießlösungszusammensetzungen zur Erklärung einer Macrovoid-Bildung (s. Tabelle 4-13).

Es ist zu erkennen, dass bei Ziehungen, bei denen ein spontanes Eintrüben zu beobachten ist (Ziehungen I-1 und I-4), in den gebildeten Membranen Macrovoids auftreten. Im Gegensatz dazu treten bei Membranen, die ein verzögertes Eintrüben aufweisen (Ziehungen I-9 und I-13), keine Macrovoids auf.

[Smolders et al., 1992] erreichen den Übergang von verzögerter zu spontaner Entmischung durch Erhöhung der Fällmittelstärke (Zugabe von Nichtlösungsmittel zur Gießlösung). Die Erhöhung des Anteils an NL+ im Nichtlösungsmittel in der Screening-Versuchsreihe entspricht einer Erhöhung der Fällmittelstärke.

4.2.2 Erste Verfeinerung des Screenings

Anhand der im Screeningversuch (Kapitel 4.2.1) gemachten Ergebnisse wurde Ziehung I-13 ausgewählt, um als Mittelpunkt für eine weitere Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der Gießlösungsrezeptur zu dienen, da die gebildete Membran die beste Struktur aufwies. Es wurden Gießlösungen angesetzt, die sich in alle vier Richtungen durch einen

sowohl um 2 % veränderten Nichtlösungsmittel-Anteil W_{NL} als auch durch einen um 2 % variierten Gehalt an NL- $W_{NL-(NL)}$ von der ursprünglichen Gießlösung unterschieden.

Diese Gießlösungen wurden unter den in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Bedingungen auf der Technikums-Ziehmaschine verzogen.

Die gebildeten Membranen wurden ebenfalls anhand von Fluss, Bubble Point und Berstdruck miteinander verglichen. Die Zusammensetzung der Gießlösungen sowie die Membrandaten sind in Tabelle 4-14 dargestellt.

Tabelle 4-14: Gießlösungs-Zusammensetzungen und Eigenschaften der gebildeten Membranen der Versuchsreihe um Gießlösung I-13 des Screeningversuchs.

Ziehungs- Nr.	Gießlösungs-Zusammensetzung						Membrandaten			
	CA-Gehalt [%]	LM-Gehalt [%]	Gehalt an NL+ [%]	Gehalt an NL- [%]	W_{NL} [%]	$W_{NL-(NL)}$ [%]	Durchflusszeit [sec]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck [bar]
I-13	6	64	13,5	16,5	30	55	84,20	4,10	6,7	0,19
II-1	6	66	13,16	14,84	28	53	31,05	11,13	5,4	0,63
II-2	6	62	15,04	16,96	32	53	77,57	4,46	6,2	0,52
II-3	6	66	12,04	15,96	28	57	n.m	—	n.m.	0,45
II-4	6	62	13,76	18,24	32	57	n.m	—	n.m.	0,51

Es ist zu erkennen, dass eine Verringerung des Gehaltes an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL-(NL)}$ zu einer Erhöhung des Flusses und zu einer Erniedrigung des Bubble Points führt. Umgekehrt werden die Membranen bei Erhöhung des Gehaltes an NL- $W_{NL-(NL)}$ so fein, dass Fluss und Bubble Point nicht mehr messbar sind. Aus einer Erhöhung des Nichtlösungsmittel-Gehaltes W_{NL} in der Gießlösung resultiert eine feinere Membranstruktur, wodurch eine Verringerung des Flusses bei gleichzeitiger Erhöhung des Bubble Points bedingt wird (vgl. Ziehungen II-1 und II-2).

4.2.3 Zweite Verfeinerung des Screenings

Ausgehend von Ziehung II-1 wurde eine weitere Versuchsreihe mit Gießlösungen angesetzt, die sich in alle vier Richtungen durch einen sowohl um 1 % veränderten Nichtlösungsmittel-

Anteil W_{NL} als auch durch einen um 1 % variierten Gehalt an NL- $W_{NL}(NL)$ von der ursprünglichen Gieblösung unterschieden.

Die Gieblösungen wurden unter den in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Bedingungen auf der Technikums-Ziehmaschine verzogen.

Die gebildeten Membranen wurden ebenfalls anhand von Fluss, Bubble Point und Berstdruck miteinander verglichen. Als weiteres charakteristisches Membranmerkmal wurde außerdem die Dicke der Membranen als Vergleichskriterium aufgenommen. Die Zusammensetzung der Gieblösungen sowie die Membrandaten sind in Tabelle 4-15 dargestellt.

Tabelle 4-15: Gieblösungs-Zusammensetzungen und Eigenschaften der gebildeten Membranen der Versuchsreihe um Gieblösung II-1.

Ziehungs- Nr.	Gieblösungs-Zusammensetzung					
	CA-Gehalt [%]	LM-Gehalt [%]	Gehalt an NL+ [%]	Gehalt an NL- [%]	W_{NL} [%]	$W_{NL}(NL)$ [%]
II-1	6	66	13,16	14,84	28	53
III-1	6	67	12,96	14,04	27	52
III-2	6	65	13,92	15,08	29	52
III-3	6	67	12,42	14,58	27	54
III-4	6	65	13,34	15,66	29	54

Ziehungs- Nr.	Membrandaten						
	Durchflusszeit absolut [sec]	Durchflusszeit normiert auf 120 μm Dicke [sec]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck absolut [bar]	Berstdruck normiert auf 120 μm Dicke [bar]	Dicke [μm]
II-1	31,05	—	11,13	5,4	0,63	—	—
III-1	17,47	20,12	17,18	3,1	0,30	0,35	104,2
III-2	16,60	19,43	17,79	4,1	0,54	0,64	102,5
III-3	45,29	57,21	6,04	6,1	0,61	0,77	95,0
III-4	52,13	72,88	4,74	6,3	0,56	0,78	85,8

Auch hier ist zu erkennen, dass eine Verringerung des Anteils an NL- $W_{NL}(NL)$ im Nichtlösungsmittel eine Erhöhung des Flusses bei gleichzeitiger Erniedrigung des Bubble Points bedingt (s. Ziehungen III-1 und III-2 im Vergleich zu Ziehung II-1). Umgekehrt führt eine Erhöhung des Gehaltes an NL- zu einer Verringerung des Flusses und dazu analoger

Erhöhung des Bubble Points. Es ist weiterhin zu sehen, dass eine Veränderung des Nichtlösungsmittel-Gehaltes W_{NL} einen wesentlich geringeren Einfluss auf die resultierende Membran hat als eine Variation des Gehaltes an NL- $W_{NL(NL)}$.

Die Erhöhung des Gehaltes an NL- von 52 % auf 54 % bewirkt eine Abnahme des Flusses von $17,18 \cdot 10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ auf $6,04 \cdot 10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ bei einem Nichtlösungsmittel-Gehalt von 27 %, respektive von $17,79 \cdot 10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ auf $4,74 \cdot 10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ bei einem Nichtlösungsmittel-Gehalt von 29 %. Der Bubble Point steigt gleichzeitig von 3,1 bar auf 6,1 bar bzw. von 4,1 bar auf 6,3 bar an.

Bei Erhöhung des Nichtlösungsmittel-Gehaltes von 27 % auf 29 % bleiben die Flüsse sowohl bei 52 % als auch bei 54 % $W_{NL(NL)}$ nahezu konstant. Auch beim Bubble Point ist lediglich bei einem Anteil an NL- von 52 % ein signifikanter Einfluss des Nichtlösungsmittel-Gehaltes zu erkennen. Eine Erhöhung von W_{NL} bewirkt eine Erhöhung des Bubble Points.

Dies lässt sich anhand des zweidimensionalen Phasendiagramms (s. Abbildung 4-6) begründen. Trägt man in das Phasendiagramm die aus den IR-Daten im Abgasstrom der Technikums-Ziehmaschine (s. Abbildung 3-2) berechneten zeitlichen Konzentrationsverläufe der Gieblösungen ein, so ergibt sich Abbildung 4-28. Die zeitliche Veränderung der Konzentrationen in der Gieblösung konnte durch Subtraktion der bereits abgedampften Komponenten von der anfänglichen Gieblösung erhalten werden. Die Konzentrationen der einzelnen flüchtigen Gieblösungskomponenten in der Atmosphäre oberhalb der Membran wurde wie in Kapitel 3.4 beschrieben durch IR-Messung bestimmt.

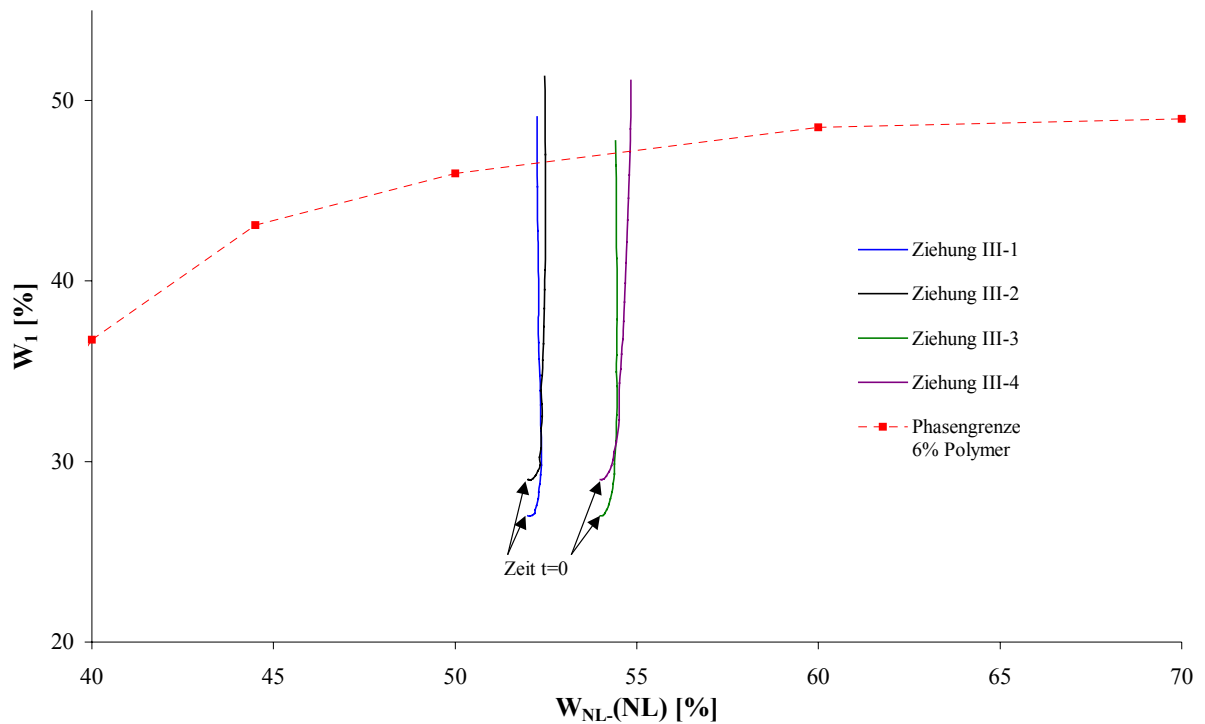


Abbildung 4-28: Ausschnitt aus dem zweidimensionalen Phasendiagramm bei 6% Polymergehalt mit zeitlichen Konzentrationsverläufen von Gießlösungen der Ziehungen aus Tabelle 4-15.

Es ist zu erkennen, dass sich die Nichtlösungsmittel-Zusammensetzung während der Membranbildung kaum verändert. Dadurch ist der Schnittpunkt der Zusammensetzungs-Verläufe mit der Phasengrenze kaum vom Nichtlösungsmittel-Gehalt W_{NL} , aber stark vom Anteil an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL-(NL)}$ abhängig. Der Schnittpunkt mit der Phasengrenze und der Verlauf der Zusammensetzung der Gießlösung bestimmt die Struktur der gebildeten Membran. Eine schematische Darstellung eines ternären Phasendiagramms ist bei [Kim et al., 1999] (s. Abbildung 4-29) zu finden. Daran ist zu erkennen, dass nur Gießlösungen, welche die Phasengrenze oberhalb des kritischen Punktes überschreiten, zu offenporigen Membranstrukturen führen, wenn sie in den Bereich zwischen Binodal- und Spinodal-Kurve gelangen.

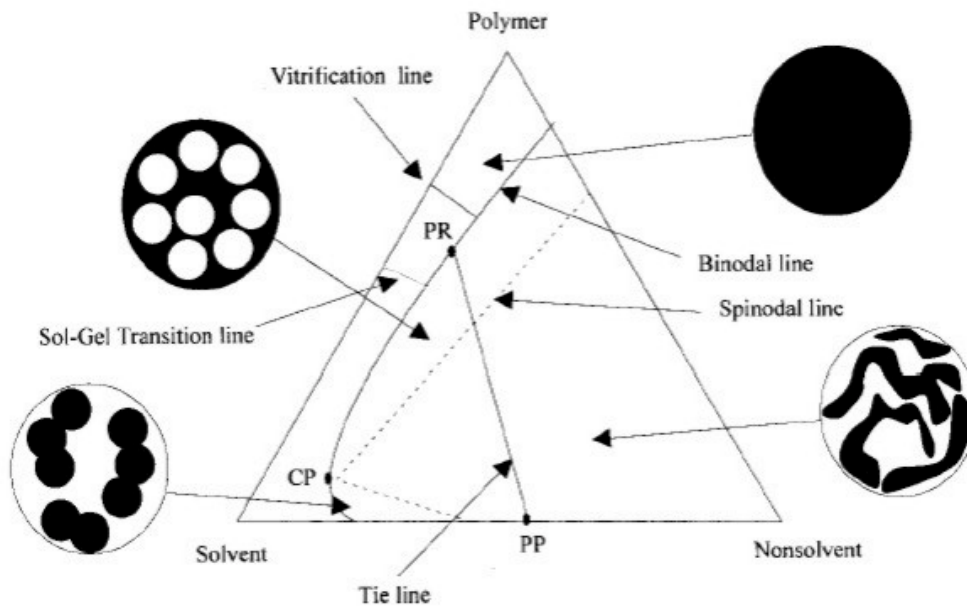


Abbildung 4-29: Schematische Darstellung der einzelnen Bereiche im Phasendiagramm nach [Kim et. al., 1999]

Durch Auftragen der Verläufe der Gießlösungszusammensetzungen in einem ternären Phasendiagramm, ist zu erkennen, dass die vier Pfade der Zusammensetzung sehr ähnlich sind (s. Abbildung 4-30). Anhand dieser Auftragung ist keine Unterscheidung in offenporig oder geschlossenporig zu treffen. Dies liegt daran, dass nur die Atmosphärenzusammensetzung nicht aber die Zusammensetzung der Gießlösung direkt gemessen wird. Die Gießlösungszusammensetzung wird durch Subtraktion der bereits abgedampften Komponenten von der ursprünglichen Gießlösung erhalten.

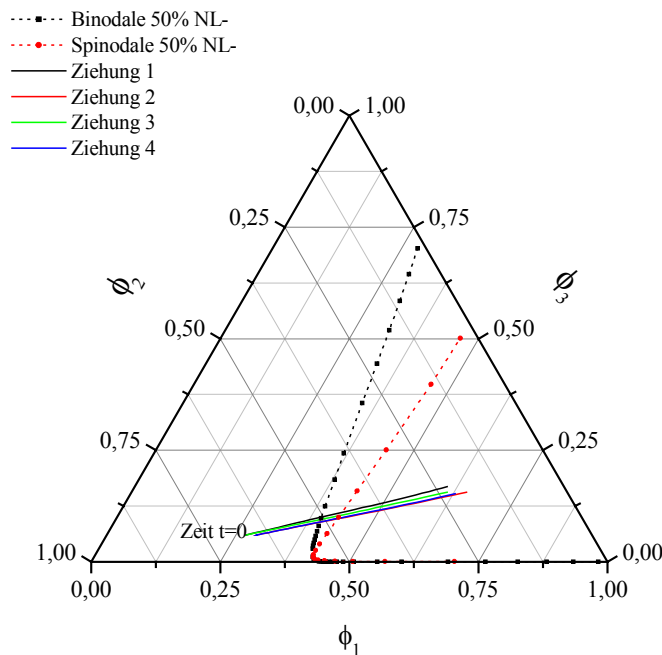


Abbildung 4-30: Zusammensetzungs-Verläufe von Gießlösungen der Ziehungen aus Tabelle 4-15 in einem ternären Phasendiagramm.

4.2.4 Erhöhung des Polymergehaltes

Die bisherigen Ziehungen wurden alle mit Polymergewichtsanteilen von 6 % in der Gießlösung durchgeführt. Um den Einfluss des Polymergehaltes auf die gebildete Membran zu untersuchen, wurden nun ausgewählte Rezepturen mit erhöhtem Feststoffgehalt verzogen. Dabei wurde Lösungsmittel in der Gießlösung durch Polymer ersetzt. Bedingt durch diesen Austausch verschiebt sich die Phasengrenze insgesamt zu geringeren Nichtlösungsmittelgehalten. Die Zusammensetzungen der eingesetzten Gießlösungen, sowie die charakteristischen Merkmale der gebildeten Membranen sind in Tabelle 4-16 aufgelistet. Die verwendeten Ziehbedingungen waren die in Kapitel 4.2.1 beschriebenen, allerdings war der Ziehschwertspalt auf 1000 μm eingestellt.

Tabelle 4-16: Membrangießlösungen mit um 1 % erhöhtem Polymeranteil und Daten der gebildeten Membranen.

Ziehungs- Nr.	Gießlösungs-Zusammensetzung					
	CA-Gehalt [%]	LM-Gehalt [%]	Gehalt an NL+ [%]	Gehalt an NL- [%]	W _{NL} [%]	W _{NL(NL)} [%]
IV-1	7	66	12,96	14,04	27	52
IV-2	7	67	12,74	13,26	26	51
IV-3	7	68	12,5	12,5	25	50
IV-4	7	69	12,24	11,76	24	49
IV-5	7	70	11,96	11,04	23	48
IV-6	7	66	14,04	12,96	27	48
IV-7	7	70	11,04	11,96	23	52
IV-8	7	67	12,48	13,52	26	52

Ziehungs- Nr.	Membrandaten						
	Durchflusszeit absolut [sec]	Durchflusszeit normiert auf 120 µm Dicke [sec]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck absolut [bar]	Berstdruck normiert auf 120 µm Dicke [bar]	Dicke [µm]
IV-1	37,48	39,68	8,71	5,6	0,77	0,81	113,3
IV-2	30,28	34,17	10,11	4,6	0,63	0,71	106,3
IV-3	25,12	28,71	12,04	4,1	0,90	1,03	105,0
IV-4	26,60	30,12	11,48	3,5	1,01	1,14	106,0
IV-5	50,40	58,34	5,92	2,5	1,02	1,19	103,7
IV-6	32,82	32,73	10,56	3,3	0,85	0,85	120,3
IV-7	80,17	88,80	3,89	6,1	1,07	1,18	108,3
IV-8	53,77	56,11	6,16	6,8	0,91	0,95	115,0

Im Vergleich zu den Ziehungen mit 6 % Feststoffanteil, ist zu erkennen, dass der Berstdruck, der ein Maß für die Stabilität der Membran ist, je nach Gießlösungszusammensetzung von geringen Werten zwischen 0,2 bar und 0,6 bar auf Werte zwischen 0,6 bar und 1,0 bar ansteigt. Anhand der Ziehungen IV-1 und IV-3, die jeweils auch schon mit Gießlösungen mit 6 % Polymergehalt durchgeführt wurden (Ziehung III-1 bzw. Ziehung I-14), ist zu erkennen, dass der Fluss durch Erhöhung des Feststoffanteils abnimmt, während der Bubble Point ansteigt. Diese Beobachtungen sind durch eine höhere Kompaktheit der Membranen zu erklären. Die Polymermenge in der Gießlösung wird um 16,6 % erhöht, somit erfährt auch das

Volumen der Polymermatrix bei annähernd gleicher Trockendicke der Membran eine Zunahme. Das Porenvolumen nimmt ab.

Bei den einzelnen Gießlösungen aus Tabelle 4-16 (Ziehungen IV-1 bis IV-5) wurde der Nichtlösungsmittel-Gehalt um 1 % variiert, sowie gleichzeitig der Anteil an NL- im Nichtlösungsmittel um 1 % verändert. Dadurch wurden Gießlösungen erhalten, die einen nahezu gleichen Abstand von der Phasengrenze im zweidimensionalen Phasendiagramm besitzen. Die weiteren Gießlösungen waren oberhalb und unterhalb dieser schräg verlaufenden Gießlösungsreihe platziert (s. Abbildung 4-31).

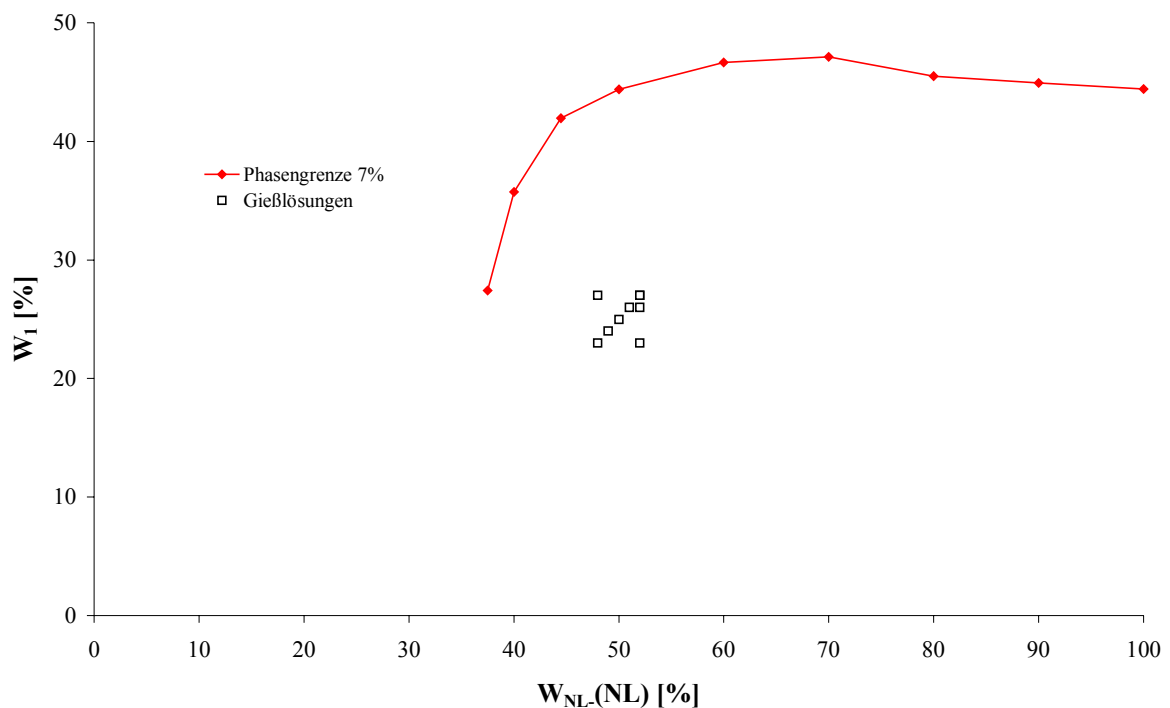


Abbildung 4-31: Gießlösungsrezepturen sowie Phasengrenze bei 7 % Polymergehalt zweidimensional aufgetragen.

Anhand der Membrandaten in Tabelle 4-16 ist zu erkennen, dass durch Verringerung des Nichtlösungsmittel-Anteils W_{NL} sowie des Gehaltes an NL- im Nichtlösungsmittel eine offenere Membranstruktur erreicht wird, der Bubble Point nimmt ab. Allerdings steigt der Fluss bei Verringerung des $W_{NL-(NL)}$ von 52 % auf 50 % auf ein Maximum an und fällt bei weiter verringertem Anteil an NL- wieder ab. Dies ist wie auch bei Gießlösungen mit 6 % Feststoffgehalt (s. Kapitel 4.2.1) durch eine zunehmende Hautbildung auf der Luftseite zu erklären.

Anhand der REM-Aufnahmen der Luftseiten von Ziehung IV-1 und IV-5 ist diese Beobachtung gut zu erkennen (s. Abbildung 4-32).

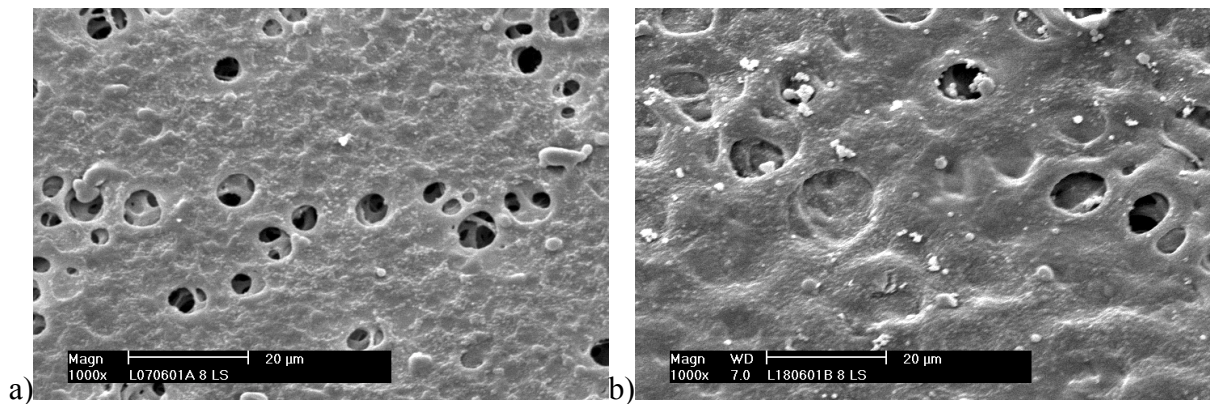


Abbildung 4-32: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Luftseiten von a) Ziehung IV-1 und b) Ziehung IV-5.

Auch bei dem erhöhten Feststoff-Gehalt ist anhand der Bubble Point-Werte zu sehen, dass eine Veränderung des Anteils an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL}(NL)$ einen weitaus größeren Einfluss auf die gebildete Membran hat als eine Variation des Nichtlösungsmittel-Gehaltes W_{NL} (vgl. Ziehungen IV-1, IV-5, IV-6 und IV-7).

Die Veränderung der Membran bei Variation der Gießlösung ist auch anhand der Eintrübverläufe der Gießlösung während der Membranbildung zu erkennen.

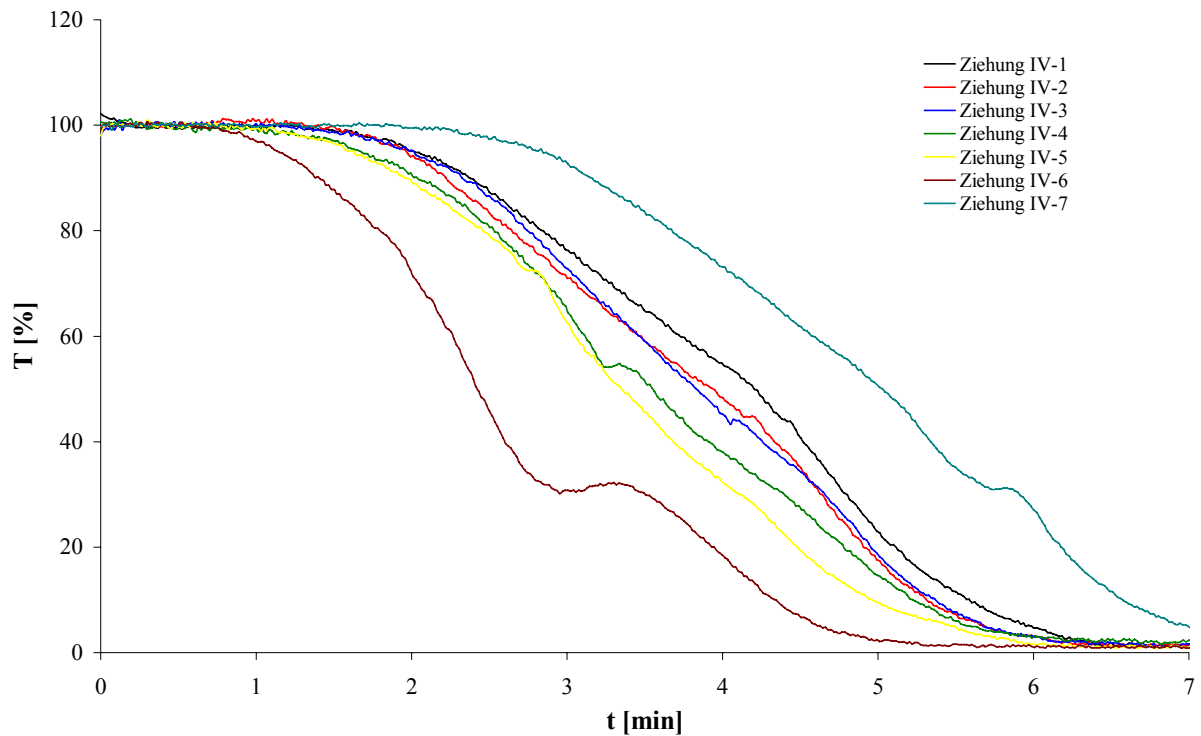


Abbildung 4-33: Transmission T gegen Zeit t der Gießlösungen bei Ziehungen IV-1 bis IV-7.

Je geringer der Gehalt an NL- im Nichtlösungsmittel ist, desto schneller trüben die Gießlösungen ein. Ein schnelleres Eintrüben führt zu einer offenporigeren Membranstruktur, was bei spontanem Eintrüben sogar zu Macrovoids führen kann (s. Kapitel 4.2.1). Besonders auffällig ist die Veränderung der Eintrübkurve bei Verringerung von W_{NL} -(NL) und gleichzeitiger Erhöhung des Nichtlösungsmittel-Gehaltes (vgl. Ziehung IV-6 und IV-7). Dies liegt daran, dass die Fällmittelstärke durch beide Maßnahmen erhöht wird. Der Abstand zur Phasengrenze wird verringert.

Weiterhin fällt bei Betrachtung der Eintrübkurven auf, dass diese drei Wendepunkte aufweisen, die jeweils Maxima in der ersten Ableitung entsprechen. Die Ursache dieser Wendepunkte wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht. Mögliche Ursachen liegen in der Ausbildung verschieden stark streuender Strukturen im zeitlichen Verlauf, oder in der Molmassenverteilung des Polymeres.

4.2.5 Einfluss der Strömungsverhältnisse in der Technikums-Ziehmaschine auf die Membranen

Bisher wurden sämtliche Membranen unter den in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Bedingungen mit einer Abgasführung durch sämtliche Kanäle durchgeführt. Um festzustellen, welchen Einfluss die Strömungsführung in der Ziehmaschine auf die gebildeten Membranen hat, wurde die Abgasführung verändert. Es wurden Gießlösungen bei Abgasführung durch den oberen und mittleren Abgaskanal sowie nur durch den oberen Kanal auf der Technikums-Ziehmaschine verzogen und der Einfluss der Strömungsverhältnisse auf die gebildeten Membranen untersucht.

4.2.5.1 Abgasführung durch den oberen und mittleren Abgaskanal

Die Zusammensetzungen der verwendeten Gießlösungen sowie die charakteristischen Daten der gebildeten Membranen sind in Tabelle 4-17 für Abgasführung durch den oberen und mittleren Kanal dargestellt. Die Ziehungen wurden mit folgenden Maschineneinstellungen durchgeführt:

Stickstoff-Volumenstrom \dot{V}	10 m ³ ·h ⁻¹
Stickstoff-Temperatur	25 °C
Glasplattentemperatur	20 °C
Ziehschwertspalt	1000 μm
Abgaskanäle	oben und Mitte offen.

Bei Ziehung V-4 betrug der Stickstoff-Volumenstrom $\dot{V} = 6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (geringster einstellbarer Wert).

Tabelle 4-17: Gießlösungs-Zusammensetzungen und Membrandaten von Ziehungen bei Abgasführung durch oberen und mittleren Abgaskanal.

Ziehungs- Nr.	Vergleichbare Ziehung	Gießlösungs-Zusammensetzung					
		CA-Gehalt [%]	LM-Gehalt [%]	Gehalt an NL+ [%]	Gehalt an NL- [%]	W _{NL} [%]	W _{NL-(NL)} [%]
V-1	III-1	6	67	12,96	14,04	27	52
V-2	IV-8	7	67	12,48	13,52	26	52
V-3	I-2	6	59	17,5	17,5	35	50
V-4	IV-8	7	67	12,48	13,52	26	52
V-5	IV-5	7	70	11,96	11,04	23	48

Ziehungs- Nr.	Membrandaten						
	Durchflusszeit absolut [sec]	Durchflusszeit normiert auf 120 µm Dicke [sec]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck absolut [bar]	Berstdruck normiert auf 120 µm Dicke [bar]	Dicke [µm]
V-1	18,10	17,85	19,36	3,5	0,25	0,25	121,7
V-2	29,11	30,30	11,41	4,6	0,96	1,00	115,3
V-3	6,70	5,20	66,50	2,3	0,12	0,09	154,7
V-4	25,10	22,65	15,26	4,3	1,09	0,98	133,0
V-5	527,68	547,29	0,63	2,7	1,19	1,23	115,7

Die Veränderung der Strömungsführung oberhalb der Gießlösung zeigt einen erkennbaren Einfluss auf die gebildeten Membranen. Bei den Ziehungen V-2, V-3 und V-4 erhöht sich der Fluss durch die veränderte Abgasführung, dabei sinkt der Bubble Point. Die Dicke nimmt zu, wodurch wahrscheinlich eine offenere Porenstruktur erreicht wird.

Bei den Ziehungen V-1 und V-5 nimmt der Fluss ab und die Bubble Point-Werte zu. Bei Ziehung V-5 ist die Abnahme des Flusses durch die Hautbildung zu erklären, die auf der Luftseite auftritt. Diese war auch schon bei Ziehung IV-5 zu erkennen. Durch den Vergleich der Eintrübverläufe der Gießlösungen bei den unterschiedlichen Abgasführungen wird festgestellt, dass bei Abgasführung durch den oberen und mittleren Abgaskanal ein insgesamt langsames Eintrüben vorliegt, als bei Ziehungen mit Abgasführung durch alle Kanäle. Dies ist exemplarisch an Eintrübverläufen der Ziehungen IV-8, V-2 und V-4 dargestellt (s.

Abbildung 4-34). Weitere Eintrübverläufe sind in Abbildung 8-17 und Abbildung 8-18 im Anhang zu finden.

Es ist zu erkennen, dass eine Verringerung des Stickstoffvolumenstroms auf $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ keine signifikante Veränderung des Eintrübverlaufes zu dem bei $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ verursacht. Dies spiegelt sich auch in den ähnlichen Membrandaten der Ziehungen V-2 und V-4 und deren Unterschied zu den Eigenschaften der Membran aus Ziehung IV-8 wieder.

Anhand der Eintrübverläufe der gleichen Gießlösung kann festgestellt werden, dass ein langsames Eintrüben auf eine offenporigere Membranstruktur hindeutet. Dieser Trend ist der in Kapitel 4.2.1 und Kapitel 4.2.4 getroffenen Vorhersage gegenläufig, die für unterschiedliche Gießlösungen bei gleichen Ziehbedingungen gilt. Ein schnelleres Eintrüben sprach dabei für eine offenporige Membranstruktur.

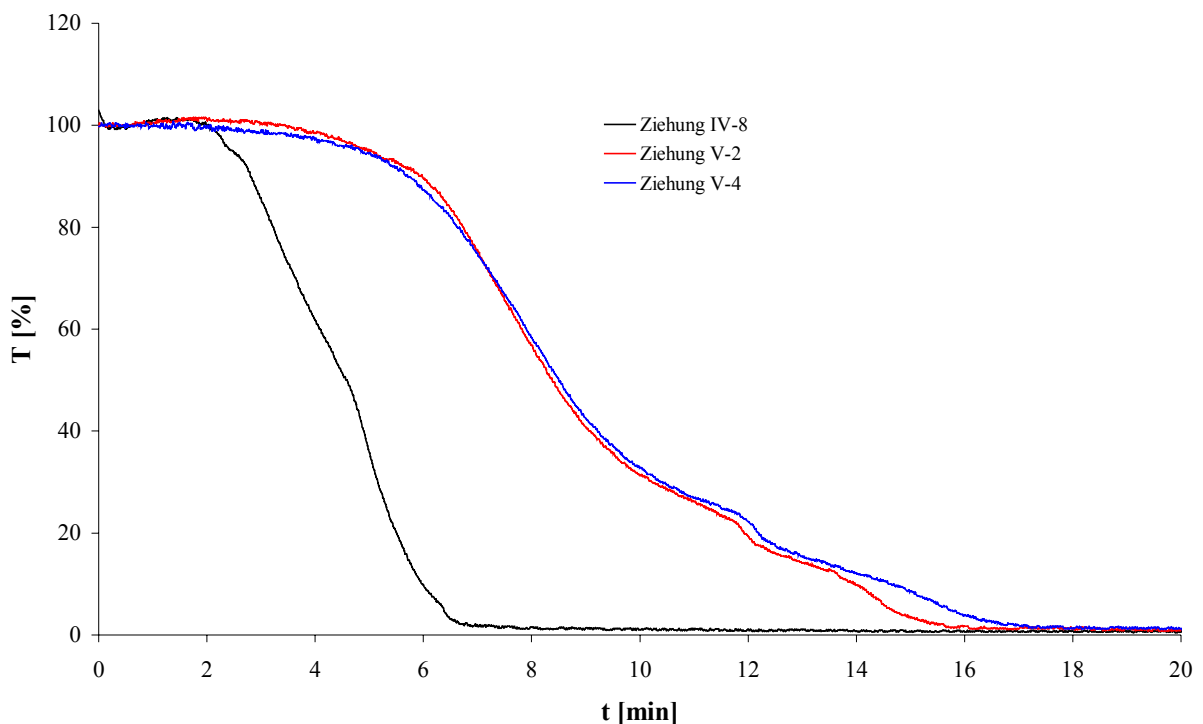


Abbildung 4-34: Vergleich der Eintrübverläufe bei identischen Gießlösungsrezepturen unter unterschiedlichen Strömungsbedingungen.

Allgemein ist zu sagen, dass es für den Membranbildungsprozess am günstigsten ist, wenn die Atmosphäre oberhalb der Membran wenig Turbulenzen aufweist. Dazu sollte das Gasvolumen möglichst wenig ausgetauscht werden, was durch den geringsten einstellbaren Volumenstrom an der Technikums-Ziehmaschine gewährleistet werden kann.

4.2.5.2 Abgasführung durch oberen Abgaskanal

Für Ziehungen unter Strömung des Abgases nur durch den oberen Kanal sind die Gießlösungs-Zusammensetzungen sowie die Membrandaten in Tabelle 4-18 und Tabelle 4-19 aufgelistet. Die verwendeten Einstellungen der Ziehmaschine waren:

Stickstoff-Volumenstrom \dot{V}	6 m ³ ·h ⁻¹
Stickstoff-Temperatur	25 °C
Glasplattentemperatur	20 °C
Ziehschwertspalt	1000 μm
Abgaskanäle	oben offen.

Tabelle 4-18: Gießlösungs-Zusammensetzungen von Ziehungen bei Abgasführung durch oberen Abgaskanal.

Ziehungs-Nr.	CA-Gehalt [%]	LM-Gehalt [%]	Gehalt an NL+ [%]	Gehalt an NL- [%]	W _{NL} [%]	W _{NL-(NL)} [%]
VI-1	7	67	12,48	13,52	26	52
VI-2	7	66	13,23	13,77	27	51
VI-3	7	63	15	15	30	50
VI-4	7	64	14,79	14,21	29	49
VI-5	7	63	14,1	15,9	30	53
VI-6	7	63	13,8	16,2	30	54
VI-7	7	59	17	17	34	50
VI-8	7	61	16	16	32	50
VI-9	7	64	13,34	15,66	29	54
VI-10	7	64	14,50	14,50	29	50

Tabelle 4-19: Membrandaten von Ziehungen bei Abgasführung durch oberen Abgaskanal.

Ziehungs- Nr.	Durchflusszeit absolut [sec]	Durchflusszeit normiert auf 120 μm Dicke [sec]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck absolut [bar]	Berstdruck normiert auf 120 μm Dicke [bar]	Dicke [μm]
VI-1	24,69	22,84	15,13	4,0	0,75	0,75	129,7
VI-2	17,32	13,79	25,06	3,5	0,80	0,69	150,7
VI-3	11,33	8,31	41,61	2,8	0,98	0,64	163,7
VI-4	170,07	129,74	2,66	2,4	1,11	0,72	157,3
VI-5	27,19	22,98	15,04	4,9	0,70	0,85	142,0
VI-6	40,73	38,27	9,03	6,0	0,60	0,59	127,7
VI-7	148,01	146,79	2,35	7,0	0,48	0,48	121,0
VI-8	14,53	10,40	33,24	3,4	0,47	0,34	167,7
VI-9	55,09	53,74	6,43	6,3	0,97	0,95	123,0
VI-10	9,35	7,72	44,78	2,6	1,12	0,93	145,3

Bei Abgasführung ausschließlich durch den oberen Kanal wurden bei gleicher Schwertspaltbreite wesentlich höhere Trockendicken zwischen 120 und 170 μm erreicht. Die Trockendicken bei Abgasführung durch alle Kanäle liegen zwischen 100 und 120 μm . Dadurch wird eine höhere Porosität der Membran erreicht, die sich in den erhöhten Flüssen und verringerten Bubble Point-Werten ausdrückt (vgl. Ziehung VI-1 und Ziehung IV-8). Im Vergleich zu den aus der selben Gießlösung gebildeten Membranen unter Abgasführung durch oberen und mittleren Kanal (s. Ziehung V-2 bei $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ und Ziehung V-4 bei $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) lässt sich eine geringfügige Verbesserung des Flusses und eine leichte Erniedrigung des Bubble Points feststellen. Der Eintrübverlauf der Ziehung VI-1 unterscheidet sich nur geringfügig von denen der Ziehungen V-2 und V-4 (s. Abbildung 4-35). Allerdings ist ein Trend zu erkennen, wobei ein langsamerer Eintrübverlauf auf eine offenporige Membranstruktur hindeutet. Dieser Trend wurde bereits in Kapitel 4.2.5.1 festgestellt.

Die Lage der einzelnen unter Abgasführung durch den oberen Abgaskanal verzogenen Gießlösungen ist in der Auftragung von W_1 gegen $W_{\text{NL}}(\text{NL})$ in Abbildung 4-36 dargestellt. Ebenso ist die zweidimensionale Phasengrenze bei einem Polymergehalt von 7 % in dem Diagramm eingetragen.

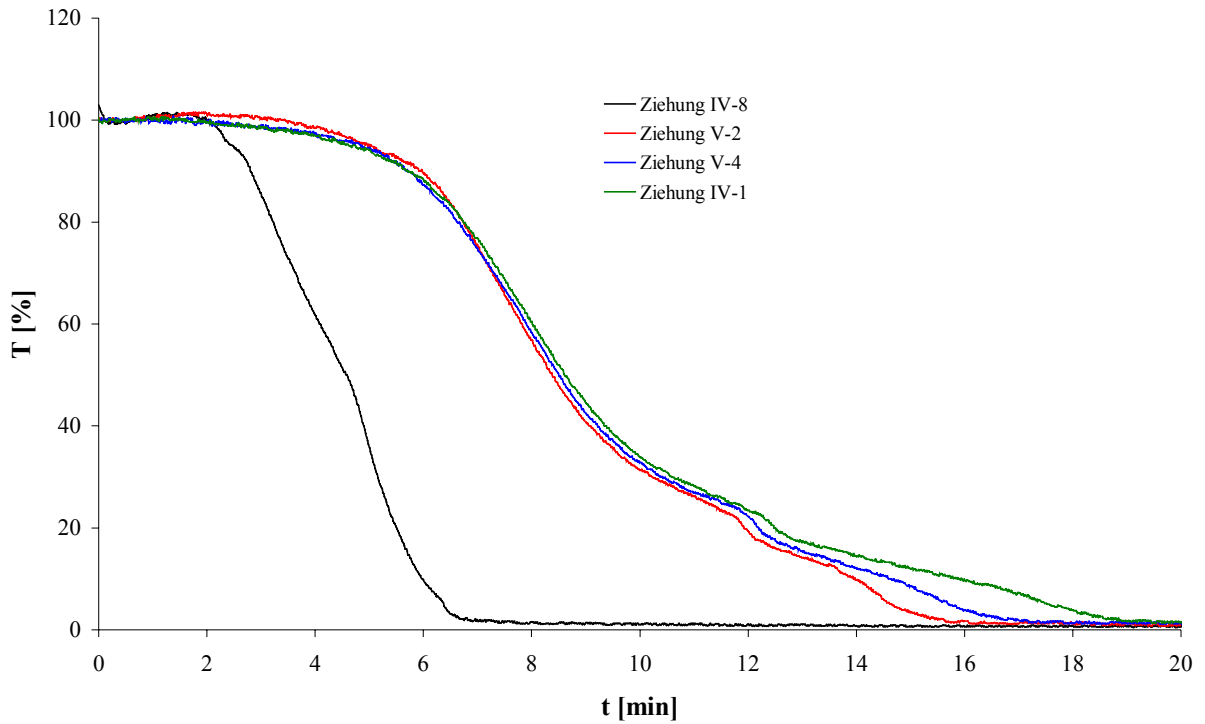


Abbildung 4-35: Vergleich der Eintrübverläufe der gleichen Gießlösung unter unterschiedlichen Strömungsbedingungen.

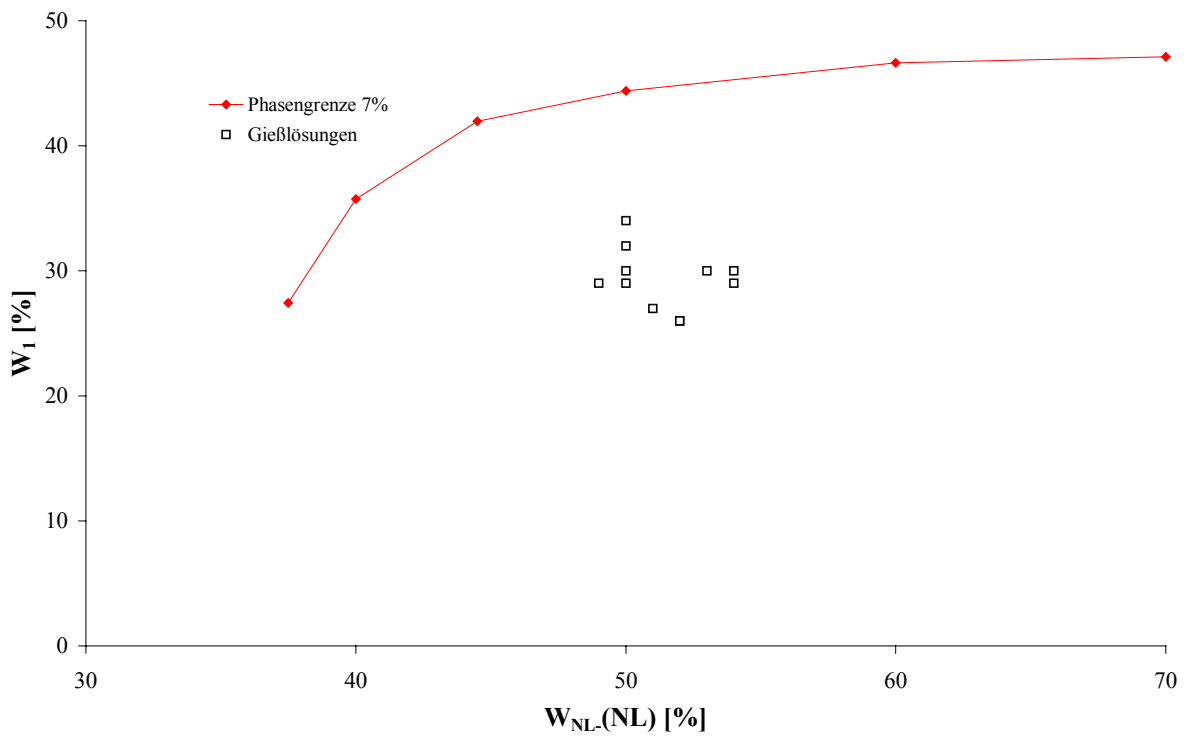


Abbildung 4-36: Gießlösungszusammensetzungen der Ziehungen VI-1 bis VI-10 aus Tabelle 4-18 und Phasengrenze bei 7 % Polymergehalt.

Anhand der Ziehungen VI-3, VI-7, VI-8 und VI-10 ist der Einfluss der Variation des Nichtlösungsmittel-Anteils bei konstantem Anteil an NL- $W_{NL-(NL)}$ von 50 % auf die gebildete Membran zu erkennen. Durch Erhöhung von W_{NL} sinkt der Fluss bei gleichzeitiger Erhöhung des Bubble Point. Dies stimmt mit den in Kapitel 4.2.2 gemachten Beobachtungen überein. Allerdings ist bei einem $W_{NL-(NL)}$ von 54 % bei Erhöhung des Nichtlösungsmittel-Gehaltes von 29 auf 30 % ein umgekehrter Trend zu erkennen (s. Ziehungen VI-6 und VI-9), wobei die Änderung der Membrandaten gering ausfällt.

Eine Änderung des Nichtlösungsmittel-Gehaltes bei konstanter Nichtlösungsmittel-Zusammensetzung hat je nach $W_{NL-(NL)}$ unterschiedliche Einflüsse auf die Membranstruktur. Der Einfluss der Nichtlösungsmittel-Zusammensetzung auf die gebildete Membran bei konstantem Nichtlösungsmittel-Gehalt ist anhand der Ziehungen VI-3, VI-5 und VI-6 bei einem W_{NL} von 30 % und anhand der Ziehungen VI-4, VI-9 und VI-10 bei einem W_{NL} von 29 % zu erkennen. Aus einem verringertem Anteil an NL- im Nichtlösungsmittel resultiert eine offenerporigere Membran mit einem erhöhtem Fluss und geringerem Bubble Point. Diese Beobachtung lässt sich mit der Erhöhung der Fällmittelstärke erklären. Die Gießlösung nähert sich dadurch der Phasengrenze an. Wie in den Kapiteln 4.1.1.1, 4.1.1.2 und 4.1.2.1 beschrieben, ist beispielsweise eine Mischung aus NL+ und NL- 50:50 ein stärkeres Fällmittel als aus NL+ und NL- 46:54, so dass ein geringerer Anteil an NL- zu einer Annäherung der Gießlösung an die Phasengrenze führt. Bei Ziehung VI-4 ist der Fluss allerdings entgegen den beschriebenen Beobachtungen geringer als bei den Ziehungen VI-9 und VI-10. Dies liegt daran, dass eine Hautbildung auf der Luftseite vorliegt (s. Abbildung 4-37).

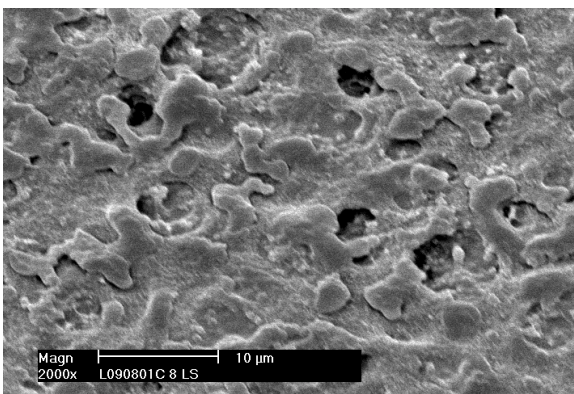


Abbildung 4-37: REM-Aufnahme der Luftseite von Ziehung VI-4.

4.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 4.2

In Kapitel 4.2 wurden die Einflüsse verschiedener Gießlösungs-Parameter auf die Bildung von Membranen untersucht. Dazu gehören die Zusammensetzung des Nichtlösungsmittels, die Menge an Nichtlösungsmittel, die Konzentration an Polymer und der Anteil an Lösungsmittel. Des Weiteren wurde der Einfluss einer veränderten Strömungsführung in der Technikums-Ziehmaschine auf die Eintrübkinetik der Gießlösung und die Membranstruktur betrachtet.

Es wurde festgestellt, dass Mikrofiltrationsmembranen bei Ziehungen auf der Technikums-Ziehmaschine in einem relativ schmalen Bereich des Gehaltes an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL}(NL)$ zwischen 48 und 55 % erhalten wurden. Dabei ist der Gehalt an NL- im Nichtlösungsmittel eine Steuergröße für die Porosität der gebildeten Membran, ein sinkender $W_{NL}(NL)$ korreliert mit einer poröseren Struktur, mit höherem Fluss und geringerem Bubble Point. Allerdings kommt es bei zu geringen Gehalten an NL- zu einer Hautbildung auf der Luftseite, die den Fluss verringert. Dabei können auch sehr große Poren, so genannte Macrovoids, auftreten.

Der Nichtlösungsmittel-Gehalt W_{NL} hat im Vergleich zur Fällmittelstärke einen geringen Einfluss auf die Membranstruktur. Eine funktionelle Abhängigkeit konnte im Bereich der Streubreite nicht nachgewiesen werden.

Eine Erhöhung des Polymeranteils in der Gießlösung bewirkt eine Verringerung des Porenvolumens, da sich das Volumen der Polymermatrix um 16,6 % vergrößert. Dies ist durch eine Verringerung des Flusses und einen ansteigenden Bubble Point zu erkennen. Gleichzeitig verbessert sich die mechanische Festigkeit der Membran deutlich, was sich im Berstdruck widerspiegelt.

Bei Veränderung der Strömungsführung in Form einer Verringerung des Stickstoff-Volumenstroms wird das Eintrüben verlangsamt. Das gleiche gilt für das Verlagern der Abgasführung von der Strömung durch alle Abgaskanäle auf die Strömung durch den mittleren und oberen Abgaskanal bzw. auf eine Abgasführung nur durch den oberen Kanal. Die Struktur der resultierenden Membranen wird dabei offener, was sich in höheren Flüssen und einem niedrigeren Bubble Point ausdrückt.

4.3 Steuerung der Membranstruktur durch Zugabe von NL+ zur Gießlösung

Wie bereits festgestellt wurde, hat der Anteil an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL-(NL)}$ einen starken Einfluss auf die Membranstruktur und damit auf den Fluss sowie den Bubble Point. Der $W_{NL-(NL)}$ kann durch Addition von NL+ zur Gießlösung verringert werden, dabei erhöht sich der Nichtlösungsmittel-Gehalt W_{NL} geringfügig und der Polymergehalt sowie der Anteil an Lösungsmittel nehmen leicht ab.

Um festzustellen, ob eine Zugabe von NL+ zur Gießlösung die gewünschte Steuerung von Fluss und Bubble Point ermöglicht, wurden verschiedene Ziehungen auf der Technikums-Ziehmaschine durchgeführt.

4.3.1 Zugabe von NL+ zu einer Gießlösung mit einem Bubble Point um 6 bar

Zu einer bestehenden Gießlösungsrezeptur wurden 0,1 bzw. 0,3 Gewichtsprozent NL+ addiert. Die ursprüngliche Gießlösung sowie die beiden entstehenden wurden auf der Technikums-Ziehmaschine unter folgenden Ziehbedingungen verzogen:

Stickstoff-Volumenstrom \dot{V}	6 m ³ ·h ⁻¹
Stickstoff-Temperatur	25 °C
Glasplattentemperatur	20 °C
Ziehschwertspalt	1000 µm
Abgaskanäle	oben offen.

Die Gießlösungszusammensetzungen sowie die Daten der gebildeten Membranen sind in Tabelle 4-20 aufgelistet.

Tabelle 4-20: Gießlösungszusammensetzungen und Membrandaten zur Untersuchung des Einflusses einer Zugabe von NL+ zur Gießlösung.

Ziehungs- Nr.	Zugabe von NL+ [%]	Gießlösung-Zusammensetzung					
		CA-Gehalt [%]	LM-Gehalt [%]	Gehalt an NL+ [%]	Gehalt an NL- [%]	W _{NL} [%]	W _{NL(NL)} [%]
VII-1	0	7	63	13,8	16,2	30	54
VII-2	0,1	6,99	62,94	13,89	16,18	30,07	53,82
VII-3	0,3	6,98	62,81	14,06	16,15	30,21	53,47

Ziehungs- Nr.	Membrandaten						
	Durchflusszeit absolut [sec]	Durchflusszeit normiert auf 120 µm Dicke [sec]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck absolut [bar]	Berstdruck normiert auf 120 µm Dicke [bar]	Dicke [µm]
VII-1	52,43	45,69	7,56	6,2	0,62	0,54	137,7
VII-2	43,65	39,98	8,64	5,9	0,59	0,54	131,0
VII-3	36,38	34,03	10,16	5,6	0,58	0,54	128,3

Es ist zu erkennen, dass die Zugabe von NL+ zur Gießlösung den gewünschten Effekt zur Steuerung von Bubble Point und Fluss hat. (vgl. Abbildung 4-38).

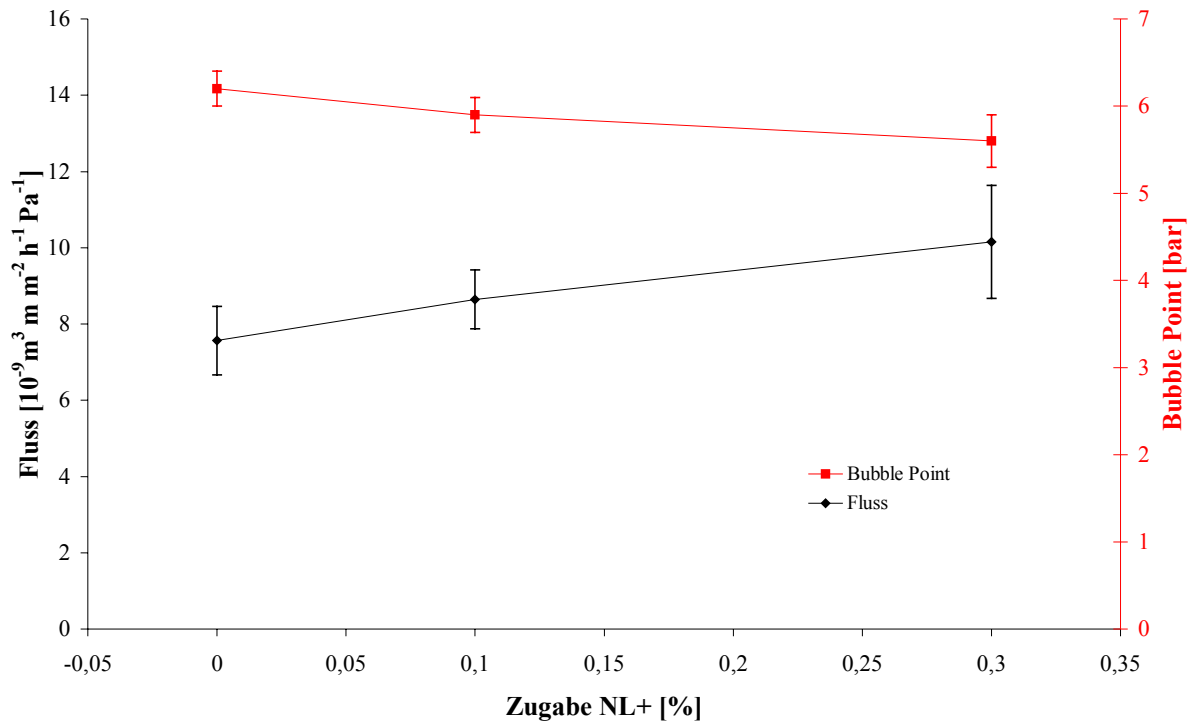


Abbildung 4-38: Bubble Point und Fluss in Abhängigkeit von der Zugabe an NL+ zur Gießlösung VII-1.

Der Fluss steigt durch die geringe Zugabe von NL+ an, während der Bubble Point abfällt. Dies ist auch anhand der Eintrübverläufe der Gießlösungen während der Membranziehung zu erkennen (s. Abbildung 4-39).

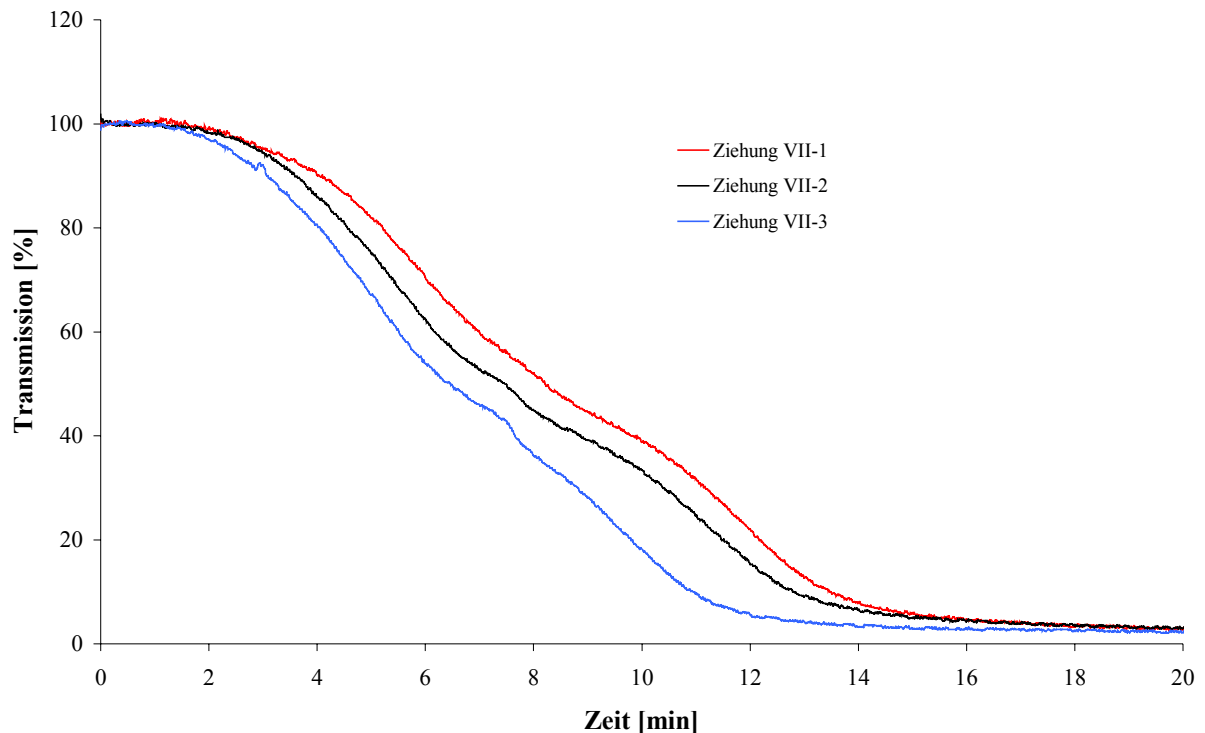


Abbildung 4-39: Eintrübverläufe der Gießlösungen nach unterschiedlicher Zugabe von NL+.

Die Gießlösungen trüben mit steigender Zugabe von NL+ schneller ein, da die Fällmittelstärke zunimmt. Ein schnelleres Eintrüben der Gießlösung korrespondiert, wie in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.4 beschrieben, mit einer poröseren Struktur der gebildeten Membran, zu erkennen an einem höheren Fluss und einem geringeren Bubble Point.

Die Steuerung des Flusses und des Bubble Points durch eine Zugabe von NL+ zur Gießlösung ist möglich.

4.3.2 Zugabe von NL+ zu einer Gießlösung mit einem Bubble Point um 5 bar

Um die in Kapitel 4.3.1 gemachten Ergebnisse zu überprüfen, wurde eine zweite Gießlösung genommen, für die ein Bubble Point von etwa 5 bar zu erwarten war, und die Zusammensetzung durch Zugabe von NL+ variiert. Die addierten Anteile lagen 0,3, 0,6 bzw. 0,9 Gewichtsprozent NL+. Die Gießlösungen wurden auf der Technikums-Ziehmaschine unter den in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Ziehbedingungen verzogen. Die Gießlösungszusammensetzungen, sowie die charakteristischen Daten der entstandenen Membranen sind in Tabelle 4-21 dargestellt.

Tabelle 4-21: Gießlösungszusammensetzungen und Membrandaten zur Untersuchung des Einflusses einer Zugabe von NL+ zur Gießlösung.

Ziehungs- Nr.	Zugabe von NL+ [%]	Gießlösungs-Zusammensetzung					
		CA-Gehalt [%]	LM-Gehalt [%]	Gehalt an NL+ [%]	Gehalt an NL- [%]	W _{NL} [%]	W _{NL-(NL)} [%]
VIII-1	0	7	63,61	13,80	15,59	29,4	53,1
VIII-2	0,3	6,98	63,42	14,06	15,55	29,61	52,52
VIII-3	0,6	6,96	63,23	14,31	15,50	29,82	51,99
VIII-4	0,9	6,94	63,04	14,57	15,45	30,02	51,48

Ziehungs- Nr.	Membrandaten						
	Durchflusszeit absolut [sec]	Durchflusszeit normiert auf 120 µm Dicke [sec]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck absolut [bar]	Berstdruck normiert auf 120 µm Dicke [bar]	Dicke [µm]
VIII-1	28,20	24,00	14,40	4,8	0,64	0,54	141,0
VIII-2	21,53	19,24	17,96	4,4	0,76	0,68	134,3
VIII-3	18,17	15,57	22,19	4,2	0,84	0,72	140,0
VIII-4	14,53	11,92	29,00	3,8	0,86	0,71	146,3

In Abbildung 4-40 sind Bubble Point und Fluss in Abhängigkeit von der Zugabe an NL+ dargestellt.

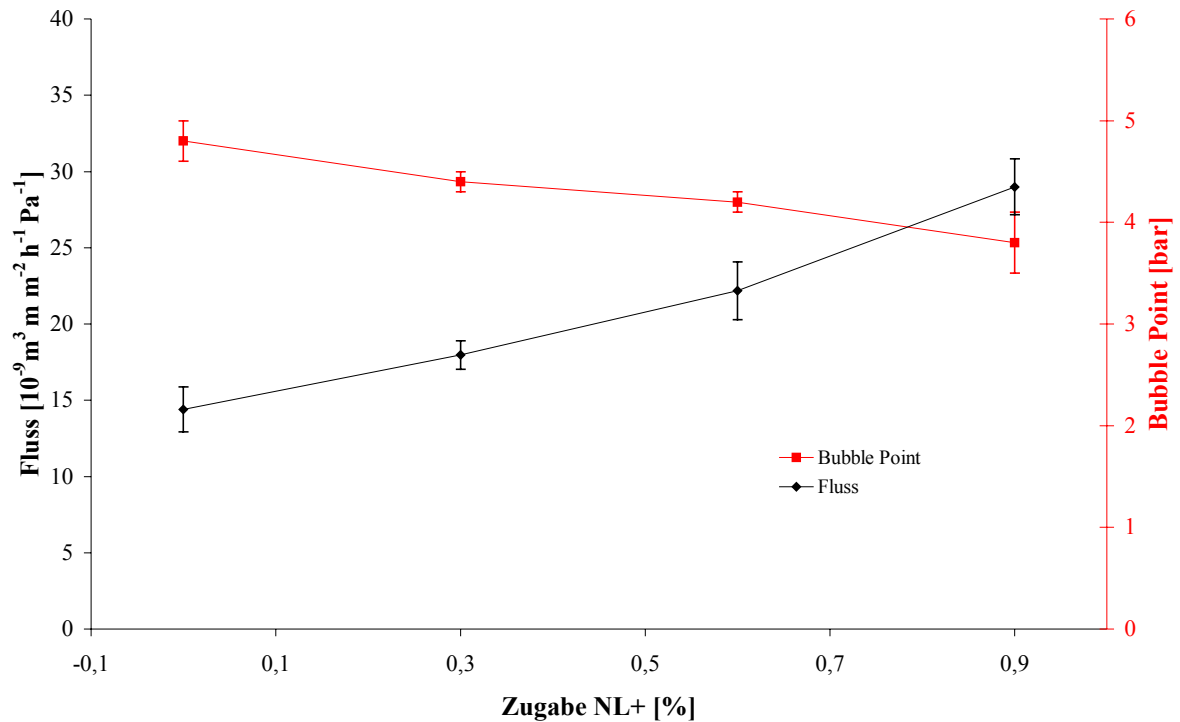


Abbildung 4-40: Bubble Point und Fluss in Abhängigkeit von der Zugabe von NL+ zur Gießlösung VIII-1.

An der Erhöhung des Flusses und der Verringerung des Bubble Points mit zunehmender Zugabe von NL+ ist zu erkennen, dass die Struktur der Membran durch die Zugabe von NL+ zur Gießlösung offenerporiger wird. Dies ist durch die Erhöhung der Fällmittelstärke durch die Zugabe von NL+ zu erklären. Anhand der Eintrübverläufe kann festgestellt werden, dass Gießlösungen mit höherer Fällmittelstärke schneller eintrüben (s. Abbildung 4-41). Die Eintrübgeschwindigkeit korreliert, wie oben beschrieben (s. Kapitel 4.2.1 und 4.2.4), mit der Porosität der Membran. Ein schnelleres Eintrüben korrespondiert mit einer offenerporigeren Membran.

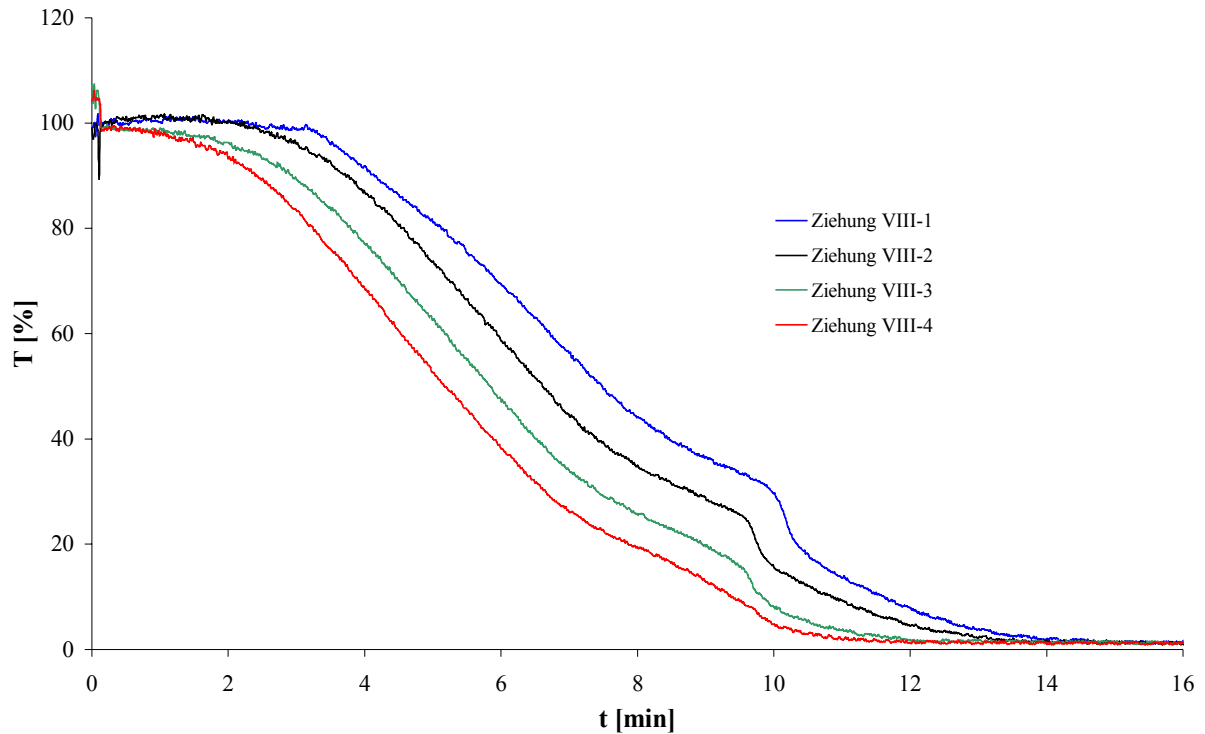


Abbildung 4-41: Eintrübverläufe der durch Zugabe unterschiedliche Mengen NL+ erhaltenen Gieblösungen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Membranstruktur bei kontrollierter Zugabe von NL+ eine höhere Porosität aufweist. Dadurch wird eine Erhöhung des Flusses und eine Verringerung des Bubble Points erreicht. Bereits durch Addition sehr geringer Mengen an NL+ zu einer Gieblösung lässt sich der Fluss beträchtlich steigern, z.B. durch Zugabe von 0,9 Gewichtsprozent um etwa 100 % des ursprünglichen Wertes. Dabei verringert sich der Bubble Point bereits von 4,8 bar auf 3,8 bar, was einer Vergrößerung des Porenradius der größten Pore um 26 % entspricht (zur Berechnung s. Gleichung 3-3 in Kapitel 3.5.2).

Vergleicht man die durch Zugabe von NL+ veränderten Membrandaten mit der Spezifikation einer Standard-Membran der Sartorius AG mit einer nominellen Porengröße von 0,2 μm , so kann man erkennen, dass eine Steuerung der Membrandaten in der Nähe der Spezifikation bereits durch geringe Zugaben von 0,3 % NL+ erreicht wird. Höhere Zugaben von NL+ steuern die Membrandaten bereits stark vom Spezifikationsbereich weg (s. Abbildung 4-42).

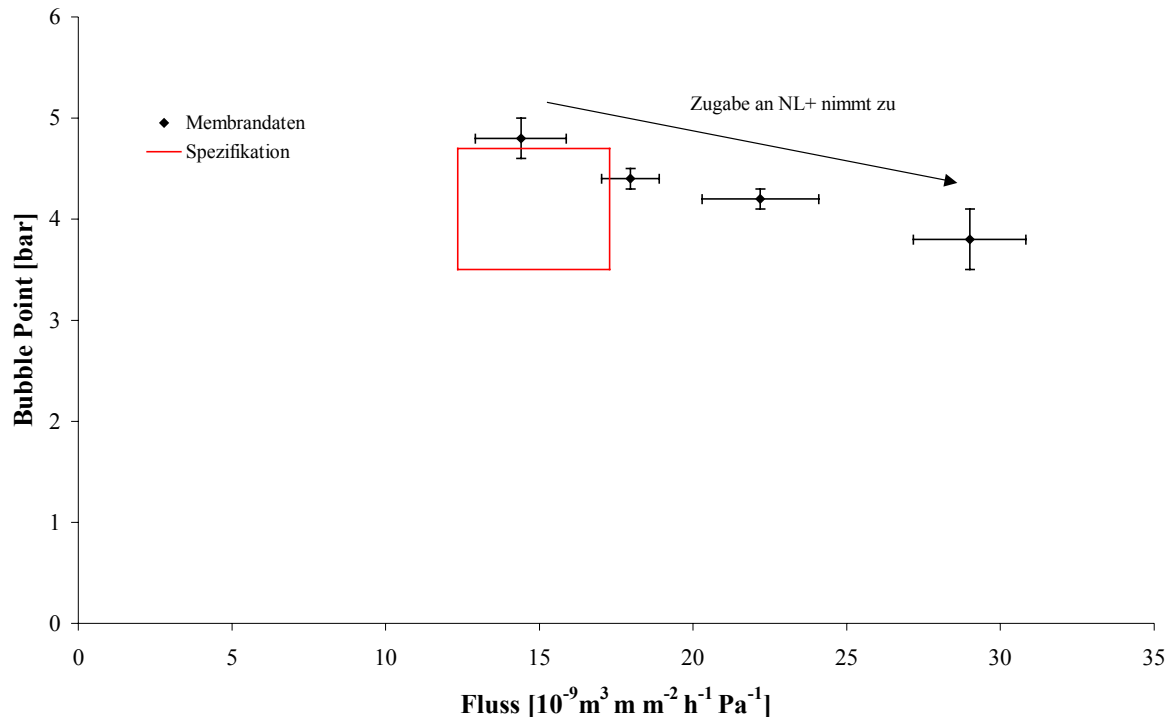


Abbildung 4-42: Vergleich von durch Zugabe von NL+ zur Gießlösung erhaltenen Membrandaten mit der Spezifikation einer Standard-Membran der Sartorius AG mit einer nominellen Porengröße von 0,2 μm .

4.4 Netzmittel N

Celluloseacetat ist ein weitgehend hydrophobes Polymer. Die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Membranen waren alle netzmittelfrei und deshalb nur schwer mit Wasser zu benetzen. Für die Charakterisierung wurden die Membranen daher mit einer Mischung aus Ethanol und Wasser vorbenetzt und anschließend mit Wasser gespült. Um eine spontane Benetzung einer hydrophoben Membran zu erreichen, können Netzmittel bereits zur Gießlösung zugesetzt werden. Da zu erwarten ist, dass ein Netzmittel das Phasendiagramm beeinträchtigt, wurde in diesem Kapitel der Einfluss einer Netzmitteladdition zur Gießlösung auf die Membranbildung untersucht. Dazu wurde jeweils zu zwei Gießlösungen, die eine gröbere Membran (Bubble Point etwa 3 bar, Fluss um die $28 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) und eine feinere Membran (Bubble Point ca. 6 bar, Fluss etwa $7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) bilden, schrittweise Netzmittel N addiert und der Einfluss auf die Struktur der Membran anhand der Membrandaten beobachtet.

4.4.1 Zugabe von Netzmittel N zu einer groben Membran

Ausgehend von einer Gießlösung mit 7 % CA-Gehalt, 66 % LM-Anteil und einem Gehalt an NL- im Nichtlösungsmittel von 51 % wurde in 0,1 % Schritten Netzmittel N bis zu einem Gehalt von 0,6 % addiert. Die jeweiligen Gießlösungen wurden unter folgenden Bedingungen auf der Technikums-Ziehmaschine verzogen:

Stickstoff-Volumenstrom \dot{V}	6 m ³ ·h ⁻¹
Stickstoff-Temperatur	25 °C
Glasplattentemperatur	20 °C
Ziehschwertspalt	1000 µm
Abgaskanäle	oben offen.

Die Zusammensetzung der Gießlösungen und die Daten der gebildeten Membranen sind in Tabelle 4-22 und Tabelle 4-23 aufgeführt.

Tabelle 4-22: Gießlösungszusammensetzungen der Ziehungen zur Untersuchung einer Zugabe von Netzmittel N zu einer Gießlösung.

Ziehungs-Nr.	Netzmittelzugabe [%]	Gießlösungszusammensetzung						
		CA-Gehalt [%]	LM-Gehalt [%]	Gehalt an NL+ [%]	Gehalt an NL- [%]	Gehalt an N [%]	W _{NL} [%]	W _{NL-(NL)} [%]
IX-1	0	7	66	13,23	13,77	0	27	51
IX-2	0,1	6,99	65,93	13,22	13,76	0,1	26,97	51
IX-3	0,2	6,99	65,87	13,20	13,74	0,2	26,95	51
IX-4	0,3	6,98	65,8	13,19	13,73	0,3	26,92	51
IX-5	0,4	6,97	65,74	13,18	13,72	0,4	26,89	51
IX-6	0,5	6,97	65,67	13,16	13,70	0,5	26,87	51
IX-7	0,6	6,96	65,61	13,15	13,69	0,6	26,84	51

Tabelle 4-23: Membrandaten der Ziehungen zur Untersuchung einer Zugabe von Netzmittel N zu einer Gießlösung.

Ziehungs- Nr.	Durchflusszeit absolut [sec]	Durchflusszeit normiert auf 120 µm Dicke [sec]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck absolut [bar]	Berstdruck normiert auf 120 µm Dicke [bar]	Dicke [µm]
IX-1	13,83	12,54	27,55	3,0	0,83	0,75	132,3
IX-2	12,96	11,61	29,78	2,9	1,04	0,93	134,0
IX-3	10,49	9,17	37,70	2,5	0,98	0,86	137,3
IX-4	7,13	6,25	55,34	1,8	0,90	0,79	137,0
IX-5	6,87	5,82	59,40	1,7	0,85	0,72	141,7
IX-6	5,55	4,75	72,80	1,5	0,56	0,48	140,3
IX-7	4,52	3,63	95,13	1,2	0,57	0,46	149,3

Es ist zu erkennen, dass eine Zugabe von Netzmittel N zur Gießlösung einen ähnlichen Effekt hat wie eine Zugabe von NL+. Das Netzmittel wirkt ebenfalls als Fällmittel. Durch Addition des Netzmittels N wird die Membranstruktur gröber, der Bubble Point sinkt und der Fluss steigt an. Die Abhängigkeit von Fluss und Bubble Point von der Netzmittelzugabe ist in Abbildung 4-43 dargestellt.

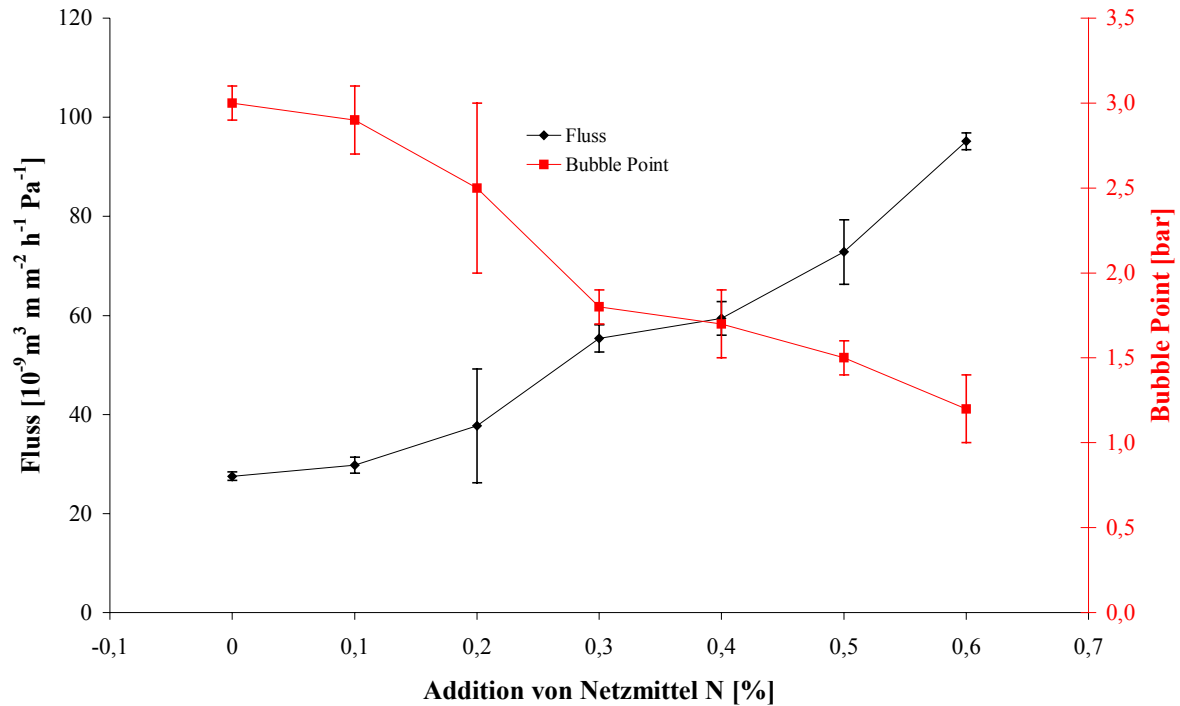


Abbildung 4-43: Einfluss einer Zugabe von Netzmittel N zu einer Membran mit Bubble Point von 3 bar auf Fluss und Bubble Point.

Insgesamt wird durch eine Netzmittelzugabe von 0,6 Gewichtsprozent zur ursprünglichen Gießlösung der Fluss um 245 % gesteigert. Dabei sinkt der Bubble Point von 3,0 auf 1,2 bar, was einer Vergrößerung des Porenradius der größten Pore um 150 % entspricht. Der Einfluss des Netzmittels N ist stärker als der von NL+ (vgl. Kapitel 4.3). Das Netzmittel wirkt als stärkeres Fällmittel.

Allerdings nimmt die Stabilität der Membran, sichtbar am normierten Berstdruck, durch die Netzmittelzugabe von maximal 0,93 bar auf 0,46 bar ab (s. Tabelle 4-23). Dies ist durch die höhere Porosität der Membran zu erklären. Bei gleicher Ziehschwertspalthöhe nimmt die Trockendicke von 132,3 μm auf 149,3 μm zu. Das Porenvolumen nimmt zu, während das Volumen der Polymermatrix abnimmt.

Durch die Netzmittelzugabe sind die Membranen bereits bei einem Gehalt von 0,1 % gut mit Wasser benetzbar. Eine Benetzung der Membran ohne Netzmittel N gelingt dagegen nur mit einer Ethanol-Wasser-Mischung, die eine geringere Oberflächenspannung σ als reines Wasser besitzt (s. [Ripperger, 1992]). Anhand der Eintrübverläufe der jeweiligen Gießlösungen (s. Abbildung 4-44) während der Membranbildung ist wiederum zu erkennen, dass eine Erhöhung der Fällmittelstärke, in diesem Falle hervorgerufen durch die Netzmittel-Addition,

zu einem schnelleren Eintrüben der Gießlösung führt. Die Geschwindigkeit des Eintrübens bestimmt dabei die Membranstruktur, die offenerporiger wird, je schneller die Lösung eintrübt.

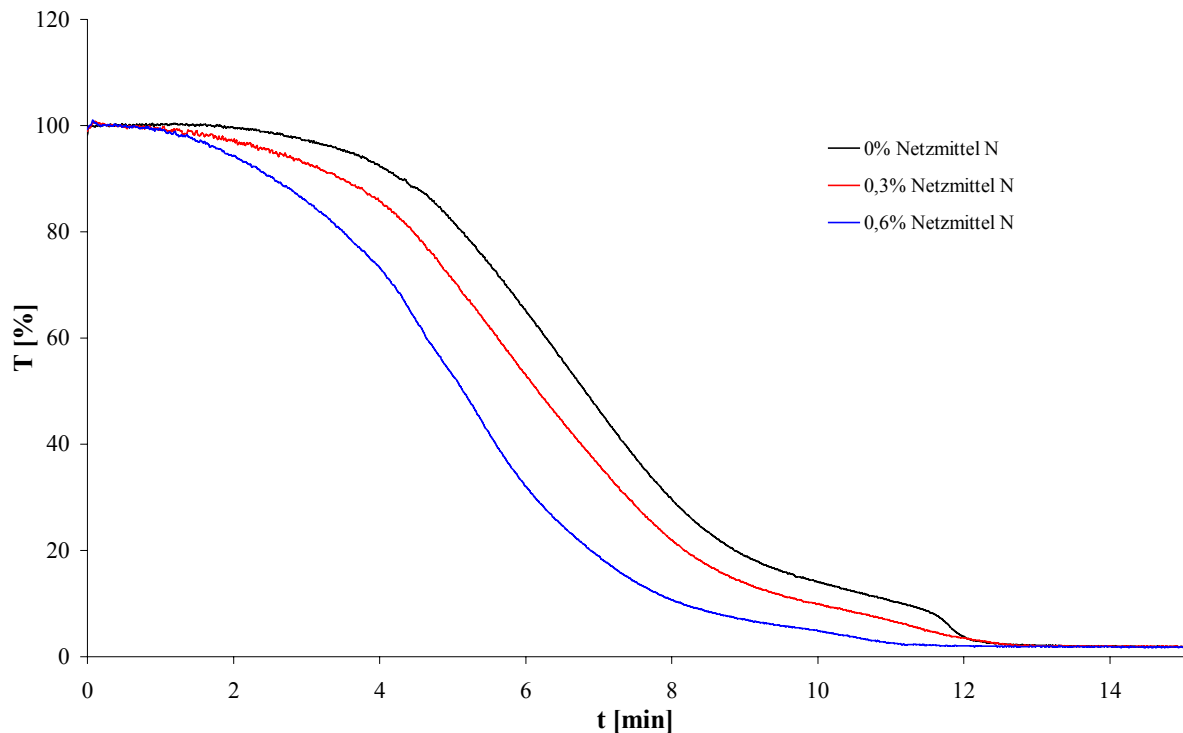


Abbildung 4-44: Einfluss unterschiedlicher Zugaben von Netzmittel N auf die Eintrübverläufe der Ziehungen IX-1, IX-4 und IX-7.

4.4.2 Zugabe von Netzmittel N zu einer feinen Membran

Um die in Kapitel 4.4.1 gemachten Ergebnisse zu überprüfen wurde zu einer Gießlösung, die eine feine Membran bildet, schrittweise 0,1 % Netzmittel N bis zu einem Anteil von 0,6 % addiert. Die jeweiligen Gießlösungen wurden unter folgenden Bedingungen auf der Technikums-Ziehmaschine verzogen:

Stickstoff-Volumenstrom \dot{V}	$6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Stickstoff-Temperatur	$25 \text{ }^\circ\text{C}$
Glasplattentemperatur	$20 \text{ }^\circ\text{C}$
Ziehschwertspalt	$1000 \text{ } \mu\text{m}$
Abgaskanäle	oben offen.

Die Zusammensetzung der Gießlösungen und die Daten der gebildeten Membranen sind in Tabelle 4-24 aufgeführt.

Tabelle 4-24: Gießlösungszusammensetzungen und Membrandaten der Ziehungen zur Untersuchung einer Zugabe von Netzmittel N zur Gießlösung.

Ziehungs- Nr.	Netzmittelzugabe [%]	Gießlösungszusammensetzung						
		CA-Gehalt [%]	LM-Gehalt [%]	Gehalt an NL+ [%]	Gehalt an NL- [%]	Gehalt an N [%]	W _{NL} [%]	W _{NL-(NL)} [%]
X-1	0	7	63	13,80	16,20	0	30	54
X-2	0,1	6,99	62,94	13,79	16,18	0,1	29,97	54
X-3	0,2	6,99	62,87	13,77	16,17	0,2	29,94	54
X-4	0,3	6,98	62,81	13,76	16,15	0,3	29,91	54
X-5	0,4	6,97	62,75	13,75	16,14	0,4	29,88	54
X-6	0,5	6,97	62,69	13,73	16,12	0,5	29,85	54
X-7	0,6	6,96	62,62	13,72	16,1	0,6	29,82	54
Ziehungs- Nr.	Membrandaten							
	Durchflusszeit absolut [sec]	Durchflusszeit normiert auf 120 µm Dicke [sec]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck absolut [bar]	Berstdruck normiert auf 120 µm Dicke [bar]	Dicke [µm]	
X-1	53,19	46,93	7,36	5,9	0,66	0,58	136,0	
X-2	50,65	42,50	8,13	6,2	0,75	0,63	143,0	
X-3	38,48	32,36	10,68	5,5	0,69	0,58	142,7	
X-4	33,41	28,64	12,07	5,3	0,78	0,67	140,0	
X-5	27,33	23,26	14,86	4,7	0,71	0,60	141,0	
X-6	23,46	19,78	17,47	4,4	0,80	0,67	142,3	
X-7	24,81	20,21	17,10	4,5	0,80	0,65	147,3	

Auch bei der feineren Membran ist durch die Netzmittelzugabe der in Kapitel 4.4.1 festgestellte Einfluss auf die Porenstruktur zu erkennen. Allerdings ist die Veränderung von Fluss und Bubble Point, dargestellt in Abbildung 4-45, nicht so stark wie bei der groben Membran (vgl. Abbildung 4-43).

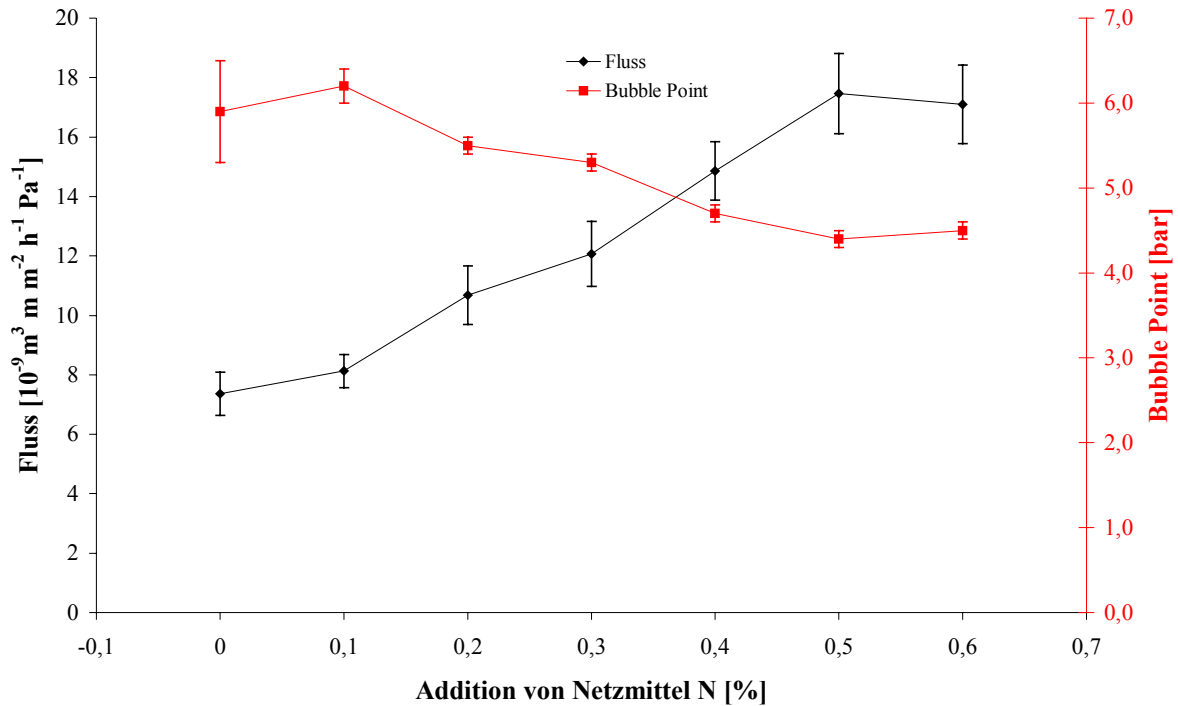


Abbildung 4-45: Einfluss einer Zugabe von Netzmittel N zu einer Membran mit Bubble Point von 6 bar auf Fluss und Bubble Point.

Der Fluss steigt durch die Netzmittelzugabe von 0,6 % um 132 %, der Bubble Point sinkt dabei von 5,9 bar auf 4,5 bar, was einer Vergrößerung des Porenradius der größten Pore um 34 % entspricht. Ein Einfluss auf die Dicke und den Berstdruck kann nicht beobachtet werden. Durch die Addition von Netzmittel N kann bereits bei 0,1 % Zugabe die Membran mit Wasser leicht benetzt werden, was im Falle der Membran ohne Netzmittelanteil nicht gelingt.

Der Einfluss der Eintrübgeschwindigkeit der Gießlösung auf die Offenporigkeit der Membranen ist anhand der Eintrübverläufe (s. Anhang, Abbildung 8-19) zu erkennen und entspricht der in Kapitel 4.4.1 gemachten Beobachtung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch Zugabe geringer Mengen (0,1 %) des Netzmittels N die Benetzbarkeit der Membran mit reinem Wasser möglich ist. Dies ist für den Einsatz der Membran im Filtrationsprozess wichtig, bei dem ein spontanes Benetzen der Membran erwünscht ist.

Durch die Netzmittelzugabe werden allerdings die Eigenschaften der Gießlösung verändert. Eine Addition von Netzmittel N ist dabei mit einer Zugabe von NL+ zur Gießlösung

vergleichbar, da durch diese die Membranstruktur offener wird. Dies ist an einem erhöhten Fluss und einem verringertem Bubble Point zu erkennen.

4.5 Untersuchung von Gießlösungseinflüssen auf die Membranstruktur mit Hilfe von statistischer Versuchsplanung

Um die in Kapitel 4.2.1 bis 4.2.4 ermittelten Einflüsse des Polymeranteils, des Nichtlösungsmittel-Gehaltes sowie der Nichtlösungsmittel-Zusammensetzung auf die gebildete Membran mathematisch beschreiben zu können, wurde ein statistischer Versuchsplan aufgestellt. In diesem Versuchsplan wurde der Polymergehalt zwischen 6 % und 7 %, der Nichtlösungsmittelanteil zwischen 26 % und 32 % und der Gehalt an NL- im Nichtlösungsmittel zwischen 50 % und 54 % variiert. Für den Versuchsplan wurde das so genannte Box-Behnken-Design [Spenhoff, 1991] verwendet, mit dem auch nichtlineare Zusammenhänge erkannt werden können. Es ergab sich ein aus 15 Versuchen bestehender Versuchsplan, bei dem 4 Versuche auf jeder der drei Faktorstufen und drei zentrale Versuche durchgeführt wurden.

Die Gießlösungen wurden unter folgenden Bedingungen auf der Technikums-Ziehmaschine verzogen.

Stickstoff-Volumenstrom \dot{V}	6 m ³ ·h ⁻¹
Stickstoff-Temperatur	25 °C
Glasplattentemperatur	20 °C
Ziehschwertspalt	1000 µm
Abgaskanäle	oben offen.

Die Zusammensetzungen der Gießlösungen sowie die Daten der gebildeten Membranen sind in Tabelle 4-25 und Tabelle 4-26 aufgeführt.

Die Auswertung der Daten wurde mit dem Statistik-Programm STATGRAPHICS plus 5.0 (Manugistics Inc., Rockville, USA) durchgeführt.

Dabei wurden die Zusammenhänge der charakteristischen Membrandaten Fluss, Bubble Point, Berstdruck und Dicke in Abhängigkeit von den variablen Gießlösungsparametern Polymergehalt, Nichtlösungsmittelanteil und Nichtlösungsmittel-Zusammensetzung untersucht.

Tabelle 4-25: Zusammensetzung der Gieblösungen des statistischen Versuchsplans.

Ziehungs- Nr.	CA-Gehalt [%]	LM-Gehalt [%]	Gehalt an NL+ [%]	Gehalt an NL- [%]	W_{NL} [%]	$W_{NL-(NL)}$ [%]
XI-1	7	67	12,48	13,52	26	52
XI-2	7	64	13,34	15,66	29	54
XI-3	6	68	12,48	13,52	26	52
XI-4	6,5	64,5	13,92	15,08	29	52
XI-5	6,5	67,5	11,96	14,04	26	54
XI-6	6	62	15,36	16,64	32	52
XI-7	6,5	64,5	13,92	15,08	29	52
XI-8	6	65	13,34	15,66	29	54
XI-9	7	64	14,50	14,50	29	50
XI-10	6,5	61,5	16,00	16,00	32	50
XI-11	7	61	15,36	16,64	32	52
XI-12	6	65	14,50	14,50	29	50
XI-13	6,5	67,5	13,00	13,00	26	50
XI-14	6,5	64,5	13,92	15,08	29	52
XI-15	6,5	61,5	14,72	17,28	32	54

Tabelle 4-26: Membrandaten aus dem statistischen Versuchsplan.

Ziehungs- Nr.	Durchflusszeit absolut [sec]	Durchflusszeit normiert auf 120 µm Dicke [sec]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck absolut [bar]	Berstdruck normiert auf 120 µm Dicke [bar]	Dicke [µm]
XI-1	22,97	21,36	16,18	4,0	1,20	1,12	129,0
XI-2	55,09	53,74	6,43	6,3	0,97	0,95	123,0
XI-3	27,38	25,60	13,50	3,4	0,28	0,26	128,3
XI-4	23,38	21,58	16,02	4,1	0,84	0,78	130,0
XI-5	56,74	55,51	6,23	5,2	0,51	0,50	122,7
XI-6	27,06	21,94	15,75	4,5	0,42	0,34	148,0
XI-7	24,32	20,90	16,54	4,3	0,83	0,71	139,7
XI-8	90,06	85,10	4,06	6,1	0,31	0,29	127,0
XI-9	9,35	7,72	44,78	2,6	1,12	0,93	145,3
XI-10	8,32	6,77	51,02	2,9	0,78	0,63	147,3
XI-11	31,07	25,59	13,50	5,4	0,92	0,75	145,7
XI-12	8,66	6,52	53,00	1,6	0,10	0,08	159,3
XI-13	10,08	8,54	40,48	2,0	0,34	0,29	141,7
XI-14	28,82	28,98	11,93	4,5	0,58	0,59	119,3
XI-15	92,13	85,92	4,02	7,0	0,68	0,63	128,7

Im folgenden sind die variablen Gießlösungsparameter normiert dargestellt. Die Normierung [Spenhoff, 1991] erfolgt mit Hilfe der Gleichung 4-12, wobei w der Wert des Parameters ist, \bar{w} dem Zentralwert des Parameters entspricht und R_w die Schrittweite des Faktors darstellt:

Gleichung 4-12
$$w_{\text{norm.}} = \frac{w - \bar{w}}{\frac{1}{2}R_w}$$

Dabei entspricht ein normierter Wert $w_{\text{norm.}}$ von -1 der unteren Grenze des jeweiligen Parameters, bzw. ein normierter Wert von $+1$ der oberen Grenze. Am Beispiel des Polymergehaltes ist ein Anteil von 7 % also mit $+1$ bezeichnet, ein Gehalt von 6 % mit -1 . In Abbildung 4-46 wird der Pareto Chart am Beispiel des Bubble Point gezeigt. Man erkennt die standardisierten Effekte der jeweiligen Gießlösungsparameter als Histogramm in der Reihenfolge ihres Einflusses auf den Bubble Point. Die durchgezogene, senkrechte Linie ist

die Signifikanzgrenze. Nur Werte größer als dieses Niveau haben einen signifikanten Einfluss auf das jeweilige Merkmal.

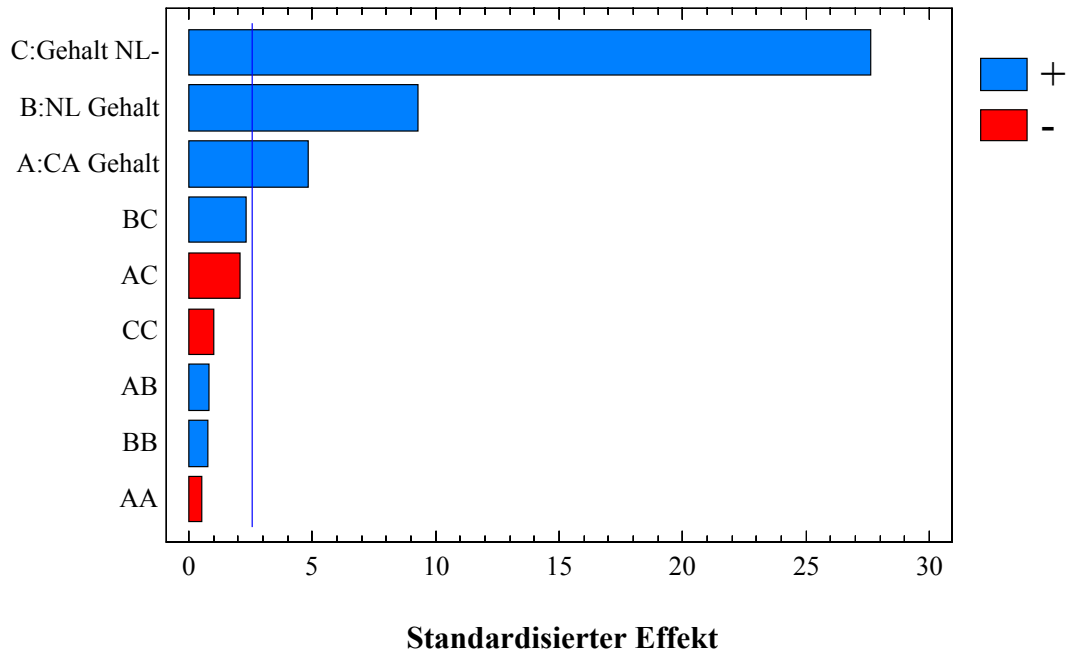


Abbildung 4-46: Pareto Chart für den Bubble Point.

Anhand des Pareto Charts kann man erkennen, dass der Gehalt an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL}(NL)$, der Nichtlösungsmittel-Gehalt und der Polymer-Anteil einen positiven, signifikanten Einfluss auf den Bubble Point besitzen, da die standardisierten Effekte oberhalb des Signifikanzniveaus liegen. Ein positiver Einfluss (blau) bedeutet, dass eine Erhöhung des jeweiligen Gießlösungsparameters auch zu einer Erhöhung des Bubble Points führt. Die Wechselwirkungen der Parameter sowie die quadratischen Anteile der einzelnen Parameter haben keine signifikante Auswirkung auf den Bubble Point.

Der Einfluss sämtlicher Gießlösungsparameter sowie der Effekte zweiter Ordnung und der Wechselwirkungen auf die jeweiligen, charakteristischen Membrandaten kann anhand einer mathematischen Flächengleichung beschrieben werden [Neuman, 1997]. Diese Funktion hat folgendes Aussehen:

Gleichung 4-13

$$y = y_0 + m_A \cdot A + m_B \cdot B + m_C \cdot C + n_A \cdot A^2 + n_B \cdot B^2 + n_C \cdot C^2 + ab \cdot A \cdot B + ac \cdot A \cdot C + bc \cdot B \cdot C$$

Dabei ist y der Wert des zu berechnenden Membranmerkmals, z.B. des Bubble Points, y_0 ist der mittlere Wert des Merkmals. A, B und C sind die normierten Gießlösungsparameter Polymergehalt, Nichtlösungsmittelanteil bzw. Anteil an NL- im Nichtlösungsmittel. Die Werte m_i sind die berechneten Regressionskoeffizienten der Effekte erster Ordnung, n_i die Koeffizienten der Effekte zweiter Ordnung und ab, ac bzw. bc sind die Koeffizienten der Wechselwirkungen. Nichtsignifikante Parameter können in der Gleichung zur Beschreibung der aufgespannten Fläche vernachlässigt werden, so dass sich die Gleichung vereinfachen lässt. Die vereinfachte Gleichung zur Beschreibung des Bubble Points in Abhängigkeit von den Gießlösungsparametern, in der nur die linearen Einflüsse berücksichtigt werden, besitzt die in Tabelle 4-27 aufgelisteten Koeffizienten.

Tabelle 4-27: Regressionskoeffizienten für die Beschreibung des Bubble Point in Abhängigkeit von Gießlösungsparametern.

y_0	m_A	m_B	m_C
4,26	0,3375	0,65	1,9375

Der mittlere absolute Fehler ist dabei 0,18 und das Bestimmtheitsmaß R^2 beträgt 0,981. Unter Berücksichtigung der quadratischen Anteile sowie der Wechselwirkungen lässt sich der mittlere Fehler halbieren (0,1), wobei das Bestimmtheitsmaß auf 0,994 steigt.

Allerdings kann man anhand von Abbildung 4-47 erkennen, dass sich die Gießlösungsparameter nahezu linear auf den Bubble Point auswirken.

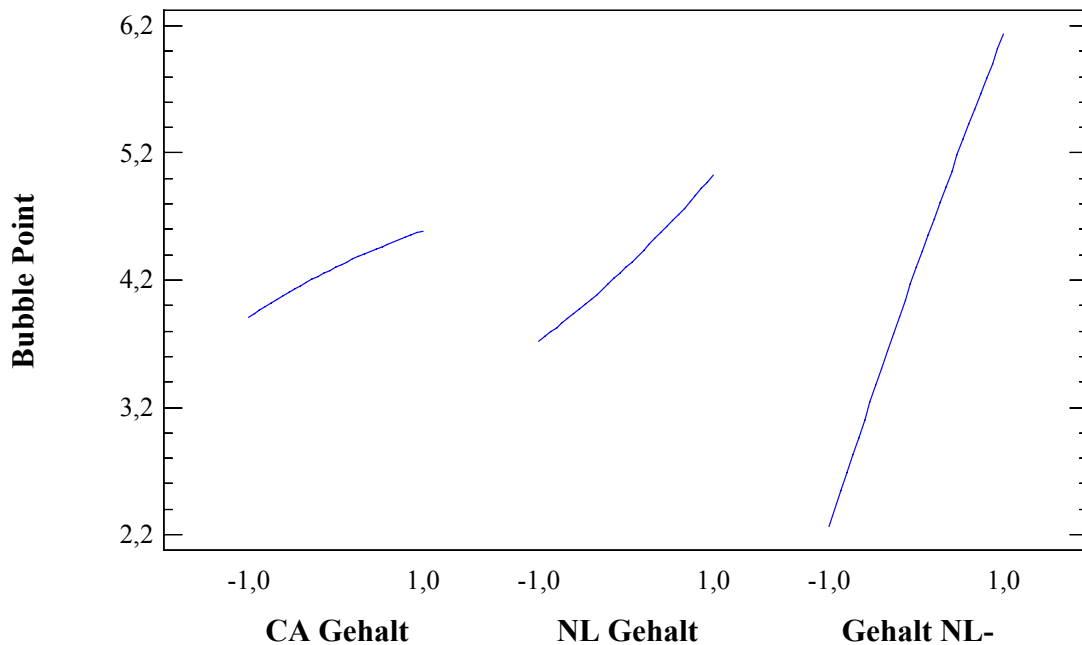


Abbildung 4-47: Einfluss der einzelnen Gießlösungsparameter auf den Bubble Point. Die anderen Parameter werden jeweils auf dem mittleren Wert konstant gehalten.

Der Bubble Point kann also mit einer planaren Fläche in Abhängigkeit von den drei Gießlösungsparametern Polymergehalt, Nichtlösungsmittelanteil und Gehalt an NL- im Nichtlösungsmittel beschrieben werden. Die Abhängigkeiten entsprechen dabei den in Kapitel 4.2 gemachten Beobachtungen.

Eine signifikante Abhängigkeit des Flusses von den Gießlösungsparametern besteht nur vom Gehalt an NL- im Nichtlösungsmittel, dessen quadratischem Anteil und von der Wechselwirkung aus Nichtlösungsmittel-Gehalt und $W_{NL-(NL)}$, zu erkennen am Pareto Chart (s. Anhang, Abbildung 8-20).

Dabei ist zu erkennen, dass ein steigender Anteil an NL- im Nichtlösungsmittel eine Abnahme des Flusses zur Folge hat, da dieser Parameter eine negative Auswirkung (rot dargestellt) besitzt. Allerdings hat der quadratische Anteil des $W_{NL-(NL)}$ genau den entgegengesetzten Einfluss. Die Wechselwirkung zwischen W_{NL} und $W_{NL-(NL)}$ wirkt sich negativ auf den Fluss aus. Die Flächengleichung (s. Gleichung 4-13) für den Fluss lässt sich in Abhängigkeit von den drei beschriebenen Einflussgrößen darstellen. Der mittlere Wert sowie die Regressionskoeffizienten für die vereinfachte Gleichung sind in Tabelle 4-28 aufgeführt.

Tabelle 4-28: Mittlerer Wert und Regressionskoeffizienten für die Beschreibung des Fluss in Abhängigkeit von Gießlösungsparametern.

y_0	m_C	bc	n_C
14,7743	-21,0675	-3,1875	11,4782

Durch die Vereinfachung der Gleichung steigt der mittlere absolute Fehler von 1,18 auf 1,98 und das Bestimmtheitsmaß R^2 sinkt von 0,992 auf 0,98.

Die für den Fluss in Abhängigkeit von den Gießlösungsparametern aufgespannte Fläche ist in Abbildung 4-48 für einen konstanten Polymergehalt von 6,5 % dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Anteil an NL- im Nichtlösungsmittel einen nichtlinearen Einfluss auf den Fluss besitzt und der Einfluss des Nichtlösungsmittel-Gehaltes vom $W_{NL-(NL)}$ abhängig ist. Das ist an der entgegengesetzten Steigung der Kanten der Fläche bei konstantem $W_{NL-(NL)}$ zu erkennen und geht über den Einfluss der Wechselwirkung der beiden Gießlösungsparameter in die Flächengleichung ein.

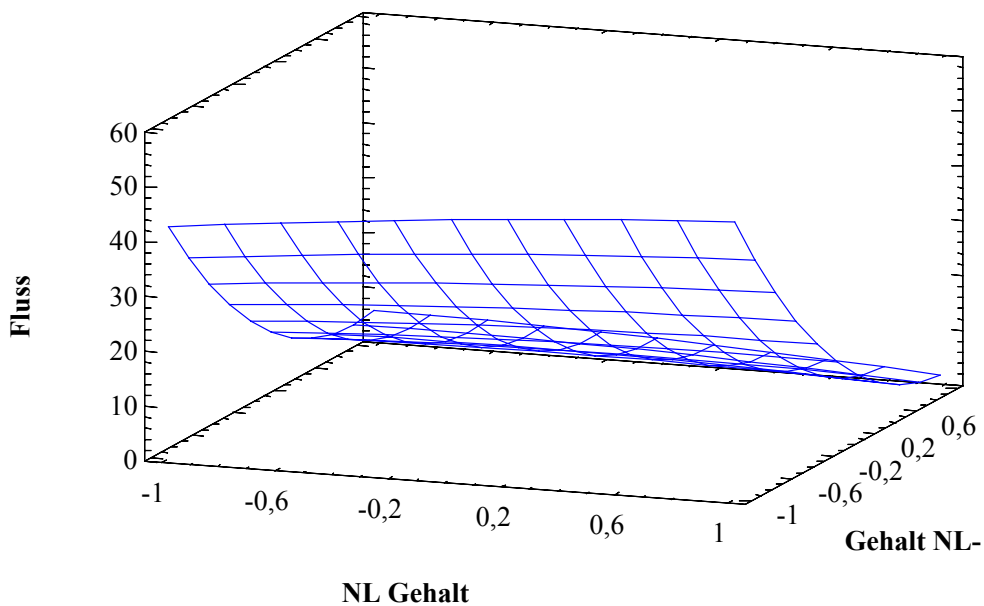


Abbildung 4-48: Fläche zur Beschreibung der Veränderung des Flusses in Abhängigkeit von den Gießlösungsparametern W_{NL} und $W_{NL-(NL)}$.

Die Abhängigkeit des Flusses vom Gießlösungsparameter $W_{NL-(NL)}$ entspricht den in Kapitel 4.2 gemachten Beobachtungen. Für die anderen beiden Gießlösungsparameter Polymergehalt und Nichtlösungsmittelanteil ist im Rahmen der Streubreite dieses Versuchsplans kein

signifikanter Einfluss auf den Fluss zu erkennen. Für den Nichtlösungsmittelanteil wurde bereits in Kapitel 4.2 festgestellt, dass der Einfluss auf den Fluss sehr gering ist.

Auf den Berstdruck hat nur der Polymergehalt einen signifikanten Einfluss, der sich positiv auswirkt (blau dargestellt). Ein erhöhter Polymergehalt in der Gießlösung führt auch zu einem höheren Berstdruck der Membran. Dies ist an dem Pareto Chart für dieses Membrancharakteristikum zu erkennen, der in Abbildung 8-21 im Anhang dargestellt ist. Dieser Einfluss ist, wie bereits in Kapitel 4.2 erwähnt, anhand der Erhöhung des Volumens der Polymermatrix in der Membran zu erklären. Die Abhängigkeit des Berstdrucks der gebildeten Membran vom Polymergehalt in der Gießlösung lässt sich über einen durch Vereinfachung der Gleichung 4-13 erhaltenen linearen Zusammenhang beschreiben:

$$\text{Berstdruck} = 0,659 + 0,388 \cdot A.$$

Der mittlere absolute Fehler bleibt bei der Vereinfachung der Flächengleichung nahezu konstant (Änderung von 0,16 auf 0,15). Allerdings verschlechtert sich das Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,914 auf 0,794. Die Fläche passt die experimentell ermittelten Daten nur noch unzureichend an.

Die Dicke der Membran hängt nur vom Anteil an NL- im Nichtlösungsmittel ab, der Einfluss des $W_{NL-(NL)}$ ist dabei negativ, eine Verringerung des Gehaltes an NL- bewirkt einen Anstieg in der Dicke der Membran. Der Pareto Chart für das charakteristische Membranmerkmal Dicke ist in Abbildung 8-22 im Anhang dargestellt.

Der Einfluss des $W_{NL-(NL)}$ auf die Dicke der Membran lässt sich durch Vereinfachung der Flächengleichung (Gleichung 3-20) über einen linearen Zusammenhang beschreiben:

$$\text{Dicke} = 135,667 - 11,525 \cdot C.$$

Der mittlere absolute Fehler ist dabei 6,138. Die vereinfachte Gleichung beschreibt die Dicke allerdings nur noch mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,547. Selbst bei Berücksichtigung der nicht signifikanten Gießlösungsparameter sowie der quadratischen Anteile und der Wechselwirkungen ist das Bestimmtheitsmaß nur 0,817. Die Dicke kann in diesem Versuchsplan nur unzureichend anhand der Gießlösungsparameter beschrieben werden. Um diese Größe näher zu untersuchen, müsste beispielsweise die Zahl der Versuche drastisch erhöht werden.

4.5.1 Anwendung der Ergebnisse aus dem statistischen Versuchsplan

Anhand der durch den statistischen Versuchsplan erhaltenen Ergebnisse wurden Gießlösungszusammensetzungen vorausberechnet, die zu Membranen mit bestimmten Eigenschaften führen sollten.

Als erstes wurde eine Membran mit maximalem Bubble Point, maximalem Berstdruck und minimaler Durchflusszeit (maximalem Fluss) gesucht. Die Gießlösung XII-1, die aus den Daten des statistischen Versuchsplans berechnet wurde, hatte die folgende Zusammensetzung: 7 % Polymergehalt, 32 % Nichtlösungsmittelanteil und einen Gehalt an NL- im Nichtlösungsmittel von 51,84 %. Die Gießlösung wurde unter den in Kapitel 4.5 beschriebenen Ziehbedingungen auf der Technikums-Ziehmaschine verzogen. Die vorhergesagten sowie die gemessenen Daten der Membran sind einander in Tabelle 4-29 gegenübergestellt. Dabei ist die relative Abweichung im Bezug auf die vorhergesagten Werte angegeben.

Tabelle 4-29: Vorhergesagte sowie gemessene Membrandaten der aus dem statistischen Versuchsplan bestimmten Gießlösung XII-1.

	Vorhergesagt	Gemessen	Absolute Abweichung	Relative Abweichung [%]
Bubble Point [bar]	5,23	4,7	0,53	10,13
Fluss [$10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	14,99	18,72	3,73	24,88
Berstdruck [bar]	1,06	0,87	0,19	17,92

Der gemessene Bubble Point stimmt relativ gut mit dem vorhergesagten überein, die Abweichung beträgt 10 %. Bezieht man die Standardabweichung des gemessenen Wertes von 0,2 bar sowie den mittleren absoluten Fehler des Bubble Points von 0,18 bar aus dem statistischen Versuchsplan mit ein, so verringert sich die absolute Abweichung auf 0,15 bar, was einem relativen Unterschied von gemessenem zu vorhergesagtem Bubble Point von 2,87 % entspricht.

Beim Fluss ist die relative Abweichung von gemessenem zu vorhergesagtem Wert mit 24,9 % sehr groß. Allerdings wurden hierbei die Fehler des Vorhersagewertes sowie des Messwertes noch nicht berücksichtigt. Unter Einbeziehung des mittleren absoluten Fehlers des Flusses aus dem Versuchsplan von $2,52 \cdot 10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ und der Standardabweichung des

Messwertes von $1,72 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ überschneiden sich die Bereiche des vorhergesagten und des tatsächlich gemessenen Flusses.

Beim Berstdruck entspricht die absolute Abweichung des gemessenen vom vorhergesagten Wert der Summe aus der Standardabweichung des Messwertes von 0,04 bar und des mittleren absoluten Fehlers von 0,15 bar aus dem statistischen Versuchsplan. Damit überschneiden sich die Bereiche des Vorhersagewertes und des Messwertes, so dass die relative Abweichung 0 % beträgt.

Die Anwendung des statistischen Versuchsplans zur Vorhersage von Membrandaten Bubble Point, Fluss und Berstdruck sehr gut möglich.

In einem zweiten Versuch sollte eine Membran mit einem Fluss von $33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ bei einem Bubble Point von 2,5 bar anhand der Ergebnisse aus dem statistischen Versuchsplan hergestellt werden. Der Berstdruck sollte dabei maximal sein. Die berechnete Gießlösung XII-2 hatte die folgende Zusammensetzung: 6,934 % Polymergehalt; Nichtlösungsmittelanteil von 27,75 % und einen Gehalt an NL- im Nichtlösungsmittel von 50 %. Die vorhergesagten Membrandaten aus dem Versuchsplan sowie die gemessenen Werte sind in Tabelle 4-30 aufgeführt. Dabei ist die relative Abweichung im Bezug auf die vorhergesagten Werte angegeben.

Tabelle 4-30: Vorhergesagte sowie gemessene Membrandaten einer aus dem statistischen Versuchsplan bestimmten Gießlösung XII-2.

	Vorhergesagt	Gemessen	Absolute Abweichung	Relative Abweichung [%]
Bubble Point [bar]	2,5	2,4	0,1	4
Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	29,01	40,22	11,21	38,64
Berstdruck [bar]	1	0,95	0,05	5

Für Berstdruck und Bubble Point ist eine sehr gute Übereinstimmung von vorhergesagtem und gemessenem Wert zu erkennen. Bezieht man auch hier die jeweiligen Fehlergrenzen mit ein, so überschneiden sich bei beiden Membranwerten die Bereiche von vorhergesagtem und gemessenem Wert. Die Standardabweichung für den gemessenen Bubble Point beträgt 0,1 bar, die für den Berstdruck 0,2 bar, die mittleren absoluten Fehler aus dem statistischen Versuchsplan sind 0,18 bar für den Bubble Point, respektive 0,15 bar für den Berstdruck. Beim Fluss ist keine Übereinstimmung zwischen vorhergesagtem und gemessenem Wert zu erkennen, selbst unter Einbeziehung der Standardabweichung des Messwertes von $1,26 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ sowie des mittleren absoluten Fehlers des statistischen Versuchsplans von

$2,52 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ verringert sich der absolute Fehler nur auf $7,43 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, was einem relativen Fehler von 25,61 % entspricht.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass eine Vorhersage von Membrandaten mit Hilfe der Ergebnisse aus dem statistischen Versuchsplan möglich ist. Allerdings ist der Fluss bei der hergestellten, offenporigeren Membran um etwa 25 % größer als der vorhergesagte. Für weitere genauere Betrachtungen könnte das Modell noch modifiziert werden, z.B. durch Berücksichtigung der Membrandicke als Eingangsparameter, sowie einer Erhöhung der Versuchszahl.

4.6 Vergleich mit Spezifikationen von Standardmembranen

In diesem Kapitel werden die Membranen mit Spezifikationsbereichen von Standardmikrofiltrationsmembranen mit nominellen Porengrößen von 0,2, 0,45 bzw. 0,65 μm verglichen. Die Spezifikationen der einzelnen Membranen sind in Tabelle 4-31 aufgeführt.

Tabelle 4-31: Spezifikationsbereiche von Standardmikrofiltrationsmembranen aus Celluloseacetat.

Nominelle Porengröße [μm]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Dicke [μm]	Berstdruck [bar]
0,2	12,3 - 17,3	3,5 - 4,7	105 - 135	$\geq 0,5$
0,45	34,6 - 57,6	2,0 - 2,8	105 - 135	$\geq 0,4$
0,65	57,6 - 115,2	1,3 - 1,8	105 - 135	$\geq 0,3$

Trägt man für verschiedene Membranen die Bubble Point-Werte gegen den Fluss auf, so erhält man Abbildung 4-49.

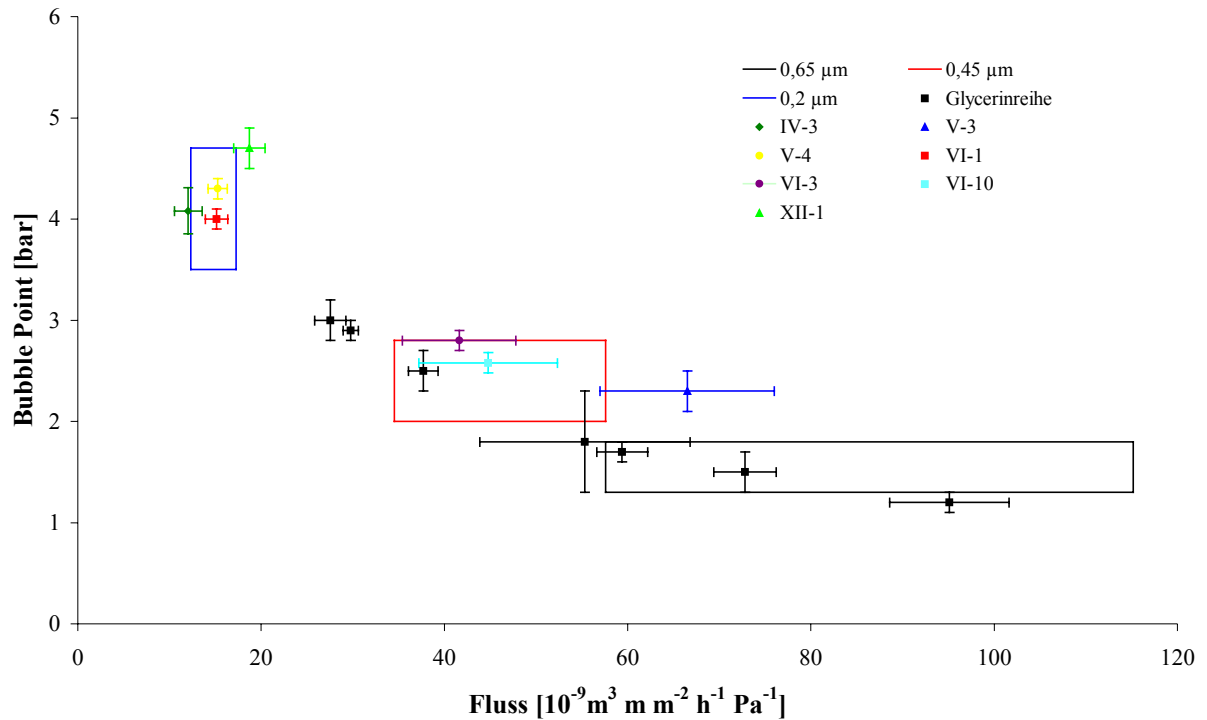


Abbildung 4-49: Vergleich von Membrandaten Fluss und Bubble Point mit Spezifikationsbereichen (s. Tabelle 4-31) von Standardmembranen.

Es ist zu erkennen, dass auf Basis des in dieser Arbeit untersuchten Lösungsmittelsystems Membranen in den drei Spezifikationsbereichen der Standardmembranen gebildet werden können. Dabei ist zu beachten, dass Membranen mit einer nominellen Porengröße von 0,65 μm durch Zugabe von Netzmittel N zur Gießlösung erhalten wurden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden ternäre Phasendiagramme eines Systems aus Celluloseacetat, Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel untersucht. Das Nichtlösungsmittel bestand dabei aus zwei Komponenten unterschiedlicher Fällmittelstärke. NL- ist die Komponente mit geringerer Fällmittelstärke, NL+ die mit höherer Fällmittelstärke.

Es wurde festgestellt, dass eine Mischung aus beiden Komponenten mit einem Gehalt an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL-(NL)}$ von 70 % das schwächste Fällmittel darstellt. Durch Variation der Nichtlösungsmittel-Zusammensetzung kann somit Einfluss auf das Phasendiagramm genommen werden. Dies ist wichtig für die Membraneigenschaften, die über die Zusammensetzung der Gießlösung gesteuert werden sollten.

Die zum einen durch Trübungstitation und zum anderen aus der Flory-Huggins-Thermodynamik bestimmten, vollständigen Phasendiagramme weichen voneinander ab. Das liegt daran, dass für beide Methoden unterschiedliche Molmassen des Polymers zugrunde gelegt wurden. Die Phasengrenzen gelten streng genommen nur für ein monodisperses Polymer. Das verwendete Celluloseacetat ist aber polydispers, es weist eine Molmassenverteilung auf.

Eine Verfeinerung der aus der Flory-Huggins-Thermodynamik bestimmten Phasendiagramme könnte durch Verwendung konzentrationsabhängiger Wechselwirkungsparameter für die Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkung χ_{13} bzw. die Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkung χ_{23} erreicht werden. Somit kann möglicherweise eine bessere Übereinstimmung in der Form der aus Trübungstitationen ermittelten und aus thermodynamischen Daten bestimmten Phasengrenzen erreicht werden.

Für die anhand der Phasendiagramme hergestellten Gießlösungen wurden folgende Einflüsse auf die gebildeten Membranen festgestellt. Es wurden Membranen im Bereich zwischen 21 und 35 % an Nichtlösungsmittel W_1 und zwischen 41 und 57 % NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL-(NL)}$ und zwischen 6 und 7 % Polymergehalt W_3 gebildet. In diesem Bereich wurde die Membranstruktur offenerporiger, wenn die Fällmittelstärke erhöht wurde. Diese Erhöhung der Fällmittelstärke wurde durch Verringerung des Anteils an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL-(NL)}$ bei konstanter Nichtlösungsmittelmenge W_1 , konstantem Lösungsmittelgewichtsanteil W_2 und konstantem Polymergehalt W_3 erreicht. Die Veränderung in der Membranstruktur war an einer Verringerung des Bubble Points und einer Erhöhung des Flusses zu erkennen. Unterhalb eines Anteils von NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL-(NL)}$ von ca. 47 % bei einem

Polymergewichtsanteil von 6 % und einem $W_{NL-(NL)}$ von ca. 50 % bei einem Polymergehalt von 7 % kommt es zu einer ausgeprägten Hautbildung auf der Luftseite der Membran, die eine Verringerung des Flusses bei gleichzeitiger Verringerung des Bubble Points bedingt. Teilweise kommt es dabei auch zur Ausbildung so genannter Macrovoids. Diese Macrovoids treten nur auf, wenn es sich beim Membranbildungsprozess um eine so genannte spontane Entmischung handelt, was an der Eintrübkurve zu erkennen ist.

Eine Erhöhung des Polymergehaltes W_3 von 6 auf 7 % bei konstantem Nichtlösungsmittel-Gehalt W_1 und konstantem Anteil an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL-(NL)}$ bewirkt eine Zunahme in der mechanischen Festigkeit der Membran, was am erhöhten Berstdruck zu erkennen ist. Gleichzeitig wird dabei eine weniger offenporige Membranstruktur gebildet. Der Bubble Point steigt an und der Fluss wird geringer.

Eine signifikante Abhängigkeit von Bubble Point und Fluss vom Nichtlösungsmittel-Gehalt W_1 bei ansonsten konstanter Gießlösung konnte im untersuchten Bereich nicht festgestellt werden. Im Gegensatz zur Fällmittelstärke, die über die Nichtlösungsmittel-Zusammensetzung gesteuert wird, hat W_1 nur einen sehr geringen Einfluss auf die Membranstruktur.

Eine einfache Steuerungsmöglichkeit der Membranstruktur ist die Zugabe von NL+ zu einer Gießlösung. Durch eine geringe Zugabe an NL+ von bis zu 1 % lässt sich eine offenporigere Membranstruktur mit geringerem Bubble Point und höherem Fluss erhalten.

Durch den Einsatz eines Netzmittels N konnte die Benetzbarkeit der nahezu hydrophoben Celluloseacetat-Membranen mit Wasser erreicht werden. Die Netzmitteladdition zu einer Gießlösung führt zur Ausbildung einer offenporigeren Membranstruktur, die vergleichbar ist mit einer Steuerung der Membranstruktur durch eine Zugabe von NL+.

Im oben beschriebenen Gießlösungsbereich konnten Membranen mit Eigenschaften gebildet werden, die konventionell hergestellten Mikrofiltrationsmembranen aus Celluloseacetat mit nominellen Porengrößen zwischen 0,2 und 0,65 μm entsprechen.

Für den Membranbildungsprozess ist es am günstigsten, wenn die Atmosphäre oberhalb der Membran möglichst keine Turbulenzen und Verwirbelungen aufweist. Das Gasvolumen oberhalb der Membran sollte dazu möglichst selten ausgetauscht werden, was durch den geringsten an der Technikums-Ziehmaschine einstellbaren Volumenstrom von 6 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ gewährleistet wurde.

Ausgehend von den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen könnte durch gezielte Anreicherung der Atmosphäre oberhalb der Membran mit Nichtlösungsmittel bzw. Lösungsmittel Einfluss auf die Abdampfkinetik der einzelnen flüchtigen Komponenten genommen werden. Somit könnte möglicherweise die bei $W_{NL-(NL)}$ kleiner als 47 bzw. 50 %

auftretende Hautbildung verhindert werden und damit offenporige Membranen mit nominellen Porengrößen größer $0,65\ \mu\text{m}$ erhalten werden.

Des Weiteren könnten andere Netzmittel untersucht werden, die möglicherweise einen geringeren oder gar keinen Einfluss auf die Membranstruktur haben, sondern nur die Benetzungseigenschaften der Membran positiv beeinflussen.

6 Literatur

Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M.

Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs Energy of partly or completely miscible systems

AICHE Journal **21(1)** (1975) S. 116-128

Altena, F.W.; Smolders, C.A.

Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent

Macromolecules **15** (1982) S. 1491-1497

Barton, A.F.M.

Handbook of polymer-liquid interaction parameters and solubility parameters

CRC Press – Boca Raton, Ann Arbor, Boston (1990)

Barton, A.F.M.

Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters

Second edition

CRC Press – Boca Raton, Ann Arbor, Boston, London (1991)

Bluestone, S.; Mark, J.E.; Flory, P.J.

Interpretation of viscosity-temperature coefficients for poly(oxyethylene) chains in thermodynamically good solvent

Macromolecules **7(3)** (1974) S. 325-328

Bonner, D.C.

Vapor-liquid-equilibria in concentrated polymer-solutions

Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics **C13(2)** (1975) S. 263-319

Boom, R.M.; van den Boomgard, Th.; van den Berg, J.W.A.; Smolders, C.A.

Linearized cloudpoint curve correlation for ternary systems consisting of one polymer, one solvent and one non-solvent

Polymer **34(11)** (1993) S. 2348-2356

Braun, J.-M.; Guillet, J.E.

Study of polymers by inverse gas chromatography

Advances in polymer science **21** (1976) S. 107-145

Bristow, G.M.; Watson, W.F.

Viscosity-equilibrium swelling correlations for natural rubber

Transactions of the Faraday society **54(10)** (1958) S. 1567-1573

Burchard, W.

Polymer characterization – quasi elastic and elastic light-scattering

Makromolekulare Chemie – Makromolecular symposia **18** (1988) S. 1-35

Cowie, J.M.G.; Ranson, R.J.

The dissolution and stability of cellulose triacetat in acetone

Die Makromolekulare Chemie **143** (1971) S. 105-114

De Gennes, P.G.

Scanning concepts in polymer physics

Cornell University Press - Ithaca, New York, London (1979)

Eicher, Th.; Fischer, W.

Celluloseester

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage, Band 9 – Butadien bis Cytostatica (Hrsg.: Bartholome, E.; Ullmann, F.)

Verlag Chemie – Weinheim/Bergstr. (1975) S. 227-246

Elias, H.G.

Makromoleküle, Band 1, Grundlagen, Struktur - Synthesen - Eigenschaften

5., völlig neu bearbeitete Auflage

Hüthig & Wepf Verlag – Basel, Heidelberg, New York (1990)

Ferry, J.D.

Ultrafiltration membranes and ultrafiltration

Chemical Reviews **18** (1936) S. 373-455

Flory, P.J.; Tatara, Y.-I.

Elastic free-energy and elastic equation of state – elongation and swelling of polydimethylsiloxane networks

Journal of polymer science, Part b polymer physics **13(4)** (1975) S. 683-702

Flory, P.J.

Principles of polymer chemistry

Cornell University Press - Ithaca, New York (1953)

Flory, P.J.

Statistical mechanics of swelling of network structures

Journal of chemical physics **18(1)** (1950) S. 108-111

Flory, P.J.

Thermodynamics of crystallization in high polymers. 4. A theory of crystalline states and fusion in polymers, copolymers, and their mixtures with diluents

Journal of chemical physics **17(3)** (1949) S. 223-240

Flory, P.J.; Rehner, J. jr.

Statistical mechanics of cross-linked polymer networks: Swelling

Journal of chemical physics **11(11)** (1943) S. 521-526

Frommer, M.A.; Lancet, D.

The mechanism of membrane formation: Membrane structures and their relation to preparation conditions

Reverse osmosis membrane research (Hrsg.: Lonsdale, H.K. and Podall, H.E.), Plenum Press – New York (1972) S.85-110

Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W.; Weidlich, U.; Grenzheuser, P.; Kolbe, B.

Vapor-liquid equilibrium data collection, DECHEMA Chemistry data series Vol. I, 13 Bände
DECHEMA – Frankfurt (ab 1977)

Gmehling, J.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.

Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution, Revision and extension II

Industrial and engineering chemistry, Process design and development **21(1)** (1982) S. 118-127

Gmehling, J.; Kolbe, B.

Thermodynamik – Zweite, überarbeitete Auflage

VCH Verlagsgesellschaft – Weinheim, New York, Basel, Cambridge (1992)

Greschner, G.

Maxwellgleichungen – Band 2

Hüttig & Wepf – Heidelberg (1981)

Guillotin, M.; Lemoyne, C.; Noel, C.; Monnerie, L.

Physicochemical processes occurring during the formation of cellulose diacetate membranes. Research of criteria for optimizing membrane performance. IV. Cellulose diacetate-acetone-organic additive casting solutions

Desalination **21** (1977) S. 165-181

Hao, J.H.; Wang, S.

Calculation of alcohol-acetone-cellulose acetate phase diagram and their relevance to membrane formation

Journal of applied polymer science **80** (2001) S. 1650-1657

Hiza, M.J.; Kidnay, A.J.; Miller, R.C.

Equilibrium properties of fluid mixtures, 2 Bände

IFI-Plenum – New York, Washington, London (1975, 1982)

Horsley, L.H.

Azeotropic data III

American chemical society – Washington (1973)

Huglin, M.B.

Light scattering from polymer solutions

Academic Press – London (1972)

Kesting, R.E.

Synthetic polymer membranes

McGraw-Hill Book Company – New York (1985)

Kesting, R.E.

Concerning microstructure of dry-RO membranes

Journal of applied polymer science **17** (1973) S. 1771-1785

Kim, J.H.; Min, B.R.; Won, J.; Park, H.C.; Kang, Y.S.

Phase behaviour and mechanism of membrane formation for polyimide/DMSO/water system

Journal of membrane science **187** (2001) S. 47-55

Kim, J.Y.; Kim, Y.D.; Kanamori, T.; Lee, H.K.; Baik, K.-J.; Kim, S.C.

Vitrification phenomena in polysulfone/NMP/water system

Journal of applied polymer science **71** (1999) S. 431-438

Kim, J.Y.; Lee, H.K.; Baik, K.-J.; Kim, S.C.

Liquid-liquid phase separation in polysulfone/solvent/water systems

Journal of applied polymer science **65** (1997) S. 2643-2653

Kleppmann, W.

Taschenbuch Versuchsplanung – Produkte und Prozesse optimieren

Carl Hanser Verlag – München (2001)

Knapp, H.; Döring, R. Oellrich, L.; Plöcker, U.; Prausnitz, J.M.

Vapor-liquid-equilibria for mixtures of low boiling substances, DECHEMA Chemistry Data

Series Vol. VI

DECHEMA – Frankfurt (ab 1982)

Koehn, D.M.; Mulder, M.H.V.; Smolders, C.A.

Phase separation phenomena during the formation of asymmetric membranes

Journal of applied polymer science **21** (1977) S. 199-215

Kok, C.M.; Rudin, A.

Prediction of Flory-Huggins interaction parameters from intrinsic viscosities

Journal of applied polymer science **27** (1982) S. 353-362

Koningsveld, R.; Staverman, A.J.

Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer solutions I-III

Journal of polymer science, Part A-2 **6** (1968) S. 305-366

Kratochvil, P.

Classical light scattering from polymer solutions

Elsevier – Amsterdam, Oxford, New York, Tokio (1987)

Krigbaum, W.R.; Flory, P.J.

Statistical mechanics of dilute polymer solutions. 4. Variation of osmotic 2nd virial coefficient with molecular weight

Journal of the american chemical society **75(8)** (1953) S. 1775-1784

Landolt, H.; Börnstein, R.

Zahlenwerte aus Naturwissenschaft und Technik, Neue Serie

Gruppe IV, Band 1b, Springer Verlag – Berlin, Heidelberg, New York (1977)

Letters, K.

Untersuchungen über Acetylcellulosen unter Berücksichtigung der im Handel vorkommenden Produkte

Dissertation (1926)

Linde, D.R.; Kehiaian, H.V.

CRC Handbook of thermophysical and thermochemical data

CRC Press – Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo (1994)

Lloyd, D.R.; Barlow, J.W.

Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation

AIChE Symposium Series **261(84)** (1988) S. 28-41

Maier, K.; Scheuerman, E.

Über die Bildungsweise teildurchlässiger Membranen

Kolloid Zeitschrift **171** (1960) S. 122-135

Manjikian, S.; Loeb, S.; McCutchan, J.W.

Improvement in fabrication techniques for reverse osmosis desalination membranes
Proceedings of the first symposium on water desalination **2** (1965) S. 159-173

Margules, M.

Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen
Sitzungsberichte/Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-
naturwissenschaftliche Klasse IIb **104** (1895) S. 1243-1278

Matsuyama, H.; Nishiguchi, M.; Kitamura, Y.

Phase separation mechanism during membrane formation by dry-cast process
Journal of applied polymer science **77** (2000) S. 776-782

Matsuyama, H.; Teramoto, M.; Uesaka, T.

Membrane formation and structure development by dry-cast process
Journal of membrane science **135** (1997) S. 271-288

Müller, F.; Leuschke, Ch.

Organische Celluloesester/Thermoplastische Formmassen
Kunststoff Handbuch 3.1 (Hrsg.: Bottenbruch, L.), Hanser-Verlag – München, Wien (1992)
S.396-457

Mulder, M.H.V.

Basic principles of membrane formation – Second edition
Kluwer academic publishers – Dordrecht, Boston, London (1996)

Mulder, M.H.V.; Smolders, C.A.

On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation I. Calculations of concentration profiles
Journal of membrane science **17** (1984) S. 289-307

Neuman, R.C.

Experimental strategies for polymer scientists and plastic engineers
Hanser Verlag – München, Wien, New York (1997)

Ohe, S.

Vapour-liquid equilibrium data

Kodansha Ltd. Elsevier – Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1989)

Orwoll, R.A.

The polymer-solvent interaction parameter χ

Rubber chemistry and technology **50** (1977) S. 451-479

Patterson, D.

Thermodynamics of non-dilute polymer solutions

Rubber chemistry and technology **40(1)** (1967) S. 1-35

Pinnau, I.; Freeman, B.D.

Membrane formation and modification

American chemical society – Washington, DC (2000)

Poller, S.

Zur Beurteilung der Polymolekularität von Holzcellulosen mittels Trübungstitation

Holztechnologie **30(6)** (1989) S. 290-294

Pouchly, J.; Zivny, A.; Solc, K.

Thermodynamic equilibrium in the system macromolecular coil-binary solvent

Journal of polymer science Part C **23** (1968) S. 245-256

Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; De Azevedo, E.G.

Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria – Third edition

Prentice Hall PTR – Upper Saddle River (1999)

Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E.

The properties of gases and liquids – Fourth edition

McGraw-Hill Book Company – New York (1987)

Renon, H.; Prausnitz, J.M.

Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures

AIChE Journal **14(1)** (1968) S. 135-144

Reuvers, A.J.; Smolders, C.A.

Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water
Journal of membrane science **34** (1987) S. 67-86

Ripperger, S.

Mikrofiltration mit Membranen – Grundlagen, Verfahren, Anwendungen
VCH Verlagsgesellschaft – Weinheim, New York, Basel, Cambridge (1992)

Scheffler, E.

Statistische Versuchsplanung und –auswertung – Eine Einführung für Praktiker – 3. Auflage
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie – Stuttgart (1997)

Scholte, T.G.

Determination of thermodynamic parameters of polymer-solvent systems by light scattering
European polymer journal **6(8)** (1970) S. 1063-

Schulz, G.V.; Baumann, H.; Darskus, R.

On 2nd osmotic virial coefficient of athermal polymer solutions
Journal of physical chemistry **70(11)** (1966) S. 3647-

Smidsrød, O.; Guillet, J.E.

Study of polymer-solute interactions by gas chromatography
Macromolecules **2(3)** (1972) S. 272-

Smolders, C.A.; Reuvers, A.J.; Boom, R.M.; Wienk, I.M.

Microstructure in phase-inversion membranes, Part I. Formation of macrovoids
Journal of membrane science **73** (1992) S. 259-275

Sørensen, J.M.; Arlt, W.

Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. V, 3. Bände
DECHEMA – Frankfurt (ab1979)

Spenhoff, E.

Prozesssicherheit durch statistische Versuchsplanung in Forschung, Entwicklung und Produktion – Grundlagen und Fallbeispiele der klassischen Versuchsplanung
Gesellschaft für Management und Technologie-Verlags KG – München (1991)

Springer, J.

Einführung in die Theorie der Lichtstreuung verdünnter Lösungen großer Moleküle
Applied research laboratories – Berlin (1970)

Strathmann, H.; Koch, K.; Amar, P.; Baker, R.W.

The formation mechanism of asymmetric membranes
Desalination **16** (1975) S. 179-203

Stropnik, Č.; Germič, L.

Some aspects of polymeric asymmetric porous membrane formation by phase inversion
Polimeri **17** (1996) S. 137-142

Thinius, K.; Thümmler, W.

Zur Kenntnis des Zellulosetriazetats als Lack- und Plastrohstoff II. Das Löslichkeitsverhalten von Zellulosetriazetat
Plaste und Kautschuk **6(1)** (1959) S. 14-19

Tompa, H.

Polymer Solutions
Butterworth Scientific Publications – London (1956)

Van Laar, J.J.

Über Dampfspannungen von binären Gemischen
Zeitschrift für Physikalische Chemie **72** (1910) S. 723-751

Wedler, G.

Lehrbuch der physikalischen Chemie – Dritte, durchgesehene Auflage
VCH Verlagsgesellschaft – Weinheim, New York (1987)

Wichterle, I.; Linek, J.; Hala, E.

Vapor-liquid equilibrium data bibliography, 4 Bände

Elsevier – Amsterdam (ab 1975)

Wilson, G.M.

Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing

Journal of the American Chemical Society **86** (1964) S. 127-130

Yamakawa, H.

Modern theories of polymer solutions

Harper and Row – New York (1971)

Yang, Y.

Cellulose acetate

Polymer data handbook (Hrsg.: Mark, J.E.) Oxford University Press – Oxford, New York (1999) S. 49-56

Yilmaz, L.; McHugh, A.J.

Analysis of nonsolvent-solvent-polymer phase diagrams and their relevance to membrane formation modeling

Journal of Applied Polymer Science **31** (1986) S. 997-1018

Zeman, L.; Fraser, T.

Formation of air-cast cellulose acetate membranes. Part I. Study of macrovoid formation

Journal of Membrane Science **84** (1993) S. 93-106

Zimm, B.H.

Apparatus and methods for measurement and interpretation of the angular variation of light scattering; preliminary results on polystyrene solutions

Journal of Chemical Physics **16(12)** (1948) S. 1099-1116

Zsigmondy, R.; Bachmann, W.

Über neue Filter

Zeitschrift für anorganische allgemeine Chemie **103** (1918) S. 119-128

7 Abkürzungen und Formelzeichen

a	Achsenabschnitt der linearisierten Funktion
A	Achsenabschnitt des Polynoms 4. Grades zum Anpassen von g_{12}
A	Normierter Polymergehalt (statistischer Versuchsplan)
ab	Regressionskoeffizient der Wechselwirkung der Parameter A und B
ac	Regressionskoeffizient der Wechselwirkung der Parameter A und C
A_2	Zweiter Virialkoeffizient
b	Steigung der linearisierten Funktion
B	Linearer Koeffizient des Polynoms 4. Grades zum Anpassen von g_{12}
B	Normierter Nichtlösungsmittelanteil (statistischer Versuchsplan)
bc	Regressionskoeffizient der Wechselwirkung der Parameter B und C
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
C	Quadratischer Koeffizient des Polynoms 4. Grades zum Anpassen von g_{12}
C	Normierter Gehalt an NL- im Nichtlösungsmittel (statistischer Versuchsplan)
c^*	Verdünnungskonzentration
CA	Celluloseacetat
d	Durchmesser
D	Kubischer Koeffizient des Polynoms 4. Grades zum Anpassen von g_{12}
DDB	Dortmund Data Bank
dn/dc	Brechungsindexinkrement
d_p	Porendurchmesser
E	v_2^4 - Koeffizient des Polynoms 4. Grades zum Anpassen von g_{12}
E _{trp}	Eintrübepunkt
F	Freiheit
g	Gramm
g^E	Molare Gibbs'sche Exzessenthalpie
g_{12}	Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter
h^E	Molare Exzessenthalpie
Hz	Hertz
J	Fluss durch eine Membran
K	Kelvin
K	Komponente

L	Liter
LM	Lösungsmittel
m	Masse
\overline{M}_c	Mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungsstellen
m_i	Regressionskoeffizient eines Effektes erster Ordnung des Parameters i
M_w	Molmasse (Gewichtsmittel)
NL	Nichtlösungsmittel
NL+	Nichtlösungsmittelkomponente mit hohem Fällvermögen
NL-	Nichtlösungsmittelkomponente mit geringem Fällvermögen
n_0	Lösungsmittelbrechungsindex
n_i	Regressionskoeffizient eines Effektes zweiter Ordnung des Parameters i
n.m.	nicht messbar
P	Phase
P_{Berst}	Berstdruck
q_i	Relative van der Waals'sche Oberfläche der Komponente i
R^2	Bestimmtheitsmaß
REM	Rasterelektronenmikroskop
R_G	Trägheits- bzw. Gyrationradius
r_i	Relatives van der Waals'sches Volumen der Komponente i
r_p	Porenradius
R_w	Schrittweite bei der Normierung im statistischen Versuchsplan
s.	siehe
s^E	Molare Exzessentropie
SLS	Statische Lichtstreuung
t	Zeit
T	Transmission
Trp	Trübungspunkt
U_0	Spannung zur Zeit $t = 0$
U_t	Spannung zur Zeit t
\dot{V}	Volumenstrom
vgl.	vergleiche
v_i	Volumenanteil der Komponente i im Zweistoffsystem
V_i	Molares Volumen der Komponente i
w	Faktor bei statistischer Versuchsplanung
W_i	Gewichtsanteil der Komponente i in [%]

$w_{\text{norm.}}$	Normierter Faktor bei statistischer Versuchsplanung
x_i	Molenbruch der Komponente i
y	Wert eines charakteristischen Membranmerkmals (z.B. Fluss)
y_0	Mittlerer Wert eines charakteristischen Membranmerkmals (z.B. Fluss)
α, β	Konstanten der Ausgleichsfunktion durch Trübungs- bzw. Eintrübungspunkte
χ_{13}	Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter
χ_{23}	Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter
ΔP	Druckdifferenz über einer Membran
Δu_{ij}	Binärer Wechselwirkungsparameter der Komponenten i und j
Δx	Membrandicke
ε	Porosität
ϕ_i	Volumenanteil der Komponente i im Dreistoffsystem
η	Dynamische Viskosität
ρ_i	Dichte der Komponente i
γ	Oberflächenspannung an der Flüssigkeit/Luft-Grenzfläche
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
γ_i^C	Kombinatorischen Anteil des Aktivitätskoeffizienten der Komponente i
γ_i^R	Restanteil des Aktivitätskoeffizienten der Komponente i
λ	Wellenlänge
Π	Osmotischer Druck
θ	Beobachtungswinkel bei statischer Lichtstreuung
θ	Kontaktwinkel bei der Bubble Point Messung
σ	Oberflächenspannung

Indizes:

1	Nichtlösungsmittel
2	Lösungsmittel
3	Polymer

8 Anhang

Tabelle 8-1: Verbrauchte Nichtlösungsmittelmenge m_{NL} sowie Polymergewichtsanteil W_{CA} im Eintrüb- und Trübungspunkt von Titrationskurven mit $W_{NL(NL)}=37,5\%$ bei verschiedenen CA-Gehalten in der Vorlage $W_{CA}(Vorlage)$.

$W_{CA}(Vorlage)$ [%]	2	3	4	5	8
$m_{NL}(Etrp)$ [g/100g Vorlage]	44,7	64,8	58,0	56,0	41,3
$W_{CA}(Etrp)$ [%]	1,38	1,82	2,53	3,21	5,66
$m_{NL}(Trp)$ [g/100g Vorlage]	70,3	69,0	62,3	60,0	44,6
$W_{CA}(Trp)$ [%]	1,17	1,78	2,46	3,12	5,53

Tabelle 8-2: Verbrauchte Nichtlösungsmittelmenge m_{NL} sowie Polymergewichtsanteil W_{CA} im Eintrüb- und Trübungspunkt von Titrationskurven mit $W_{NL(NL)}=44,5\%$ bei verschiedenen CA-Gehalten in der Vorlage $W_{CA}(Vorlage)$.

$W_{CA}(Vorlage)$ [%]	2	3	4	5	8
$m_{NL}(Etrp)$ [g/100g Vorlage]	115,3	110,6	101,6	97,0	80,5
$W_{CA}(Etrp)$ [%]	0,93	1,42	1,98	2,54	4,43
$m_{NL}(Trp)$ [g/100g Vorlage]	124,6	119,0	106,9	103,3	86,1
$W_{CA}(Trp)$ [%]	0,89	1,37	1,93	2,46	4,30

Tabelle 8-3: Verbrauchte Nichtlösungsmittelmenge m_{NL} sowie Polymergewichtsanteil W_{CA} im Eintrüb- und Trübungspunkt von Titrationskurven mit $W_{NL(NL)}=50\%$ bei verschiedenen CA-Gehalten in der Vorlage $W_{CA}(Vorlage)$.

$W_{CA}(Vorlage)$ [%]	2	3	4	5	8
$m_{NL}(Etrp)$ [g/100g Vorlage]	151,2	135,9	131,3	122,1	93,9
$W_{CA}(Etrp)$ [%]	0,80	1,27	1,73	2,25	4,13
$m_{NL}(Trp)$ [g/100g Vorlage]	167,1	159,6	152,2	144,4	120,0
$W_{CA}(Trp)$ [%]	0,75	1,16	1,59	2,05	3,64

Tabelle 8-4: Verbrauchte Nichtlösungsmittelmenge m_{NL} sowie Polymergewichtsanteil W_{CA} im Eintrüb- und Trübungspunkt von Titrationskurven mit $W_{NL(NL)}=60\%$ bei verschiedenen CA-Gehalten in der Vorlage $W_{CA}(\text{Vorlage})$.

$W_{CA}(\text{Vorlage})$ [%]	2	3	4	5	8
$m_{NL}(\text{Etrp})$ [g/100g Vorlage]	178,6	173,1	159,9	149,7	105,2
$W_{CA}(\text{Etrp})$ [%]	0,72	1,10	1,54	2,00	3,90
$m_{NL}(\text{Trp})$ [g/100g Vorlage]	191,1	187,0	176,3	167,3	131,5
$W_{CA}(\text{Trp})$ [%]	0,69	1,05	1,45	1,87	3,46

Tabelle 8-5: Verbrauchte Nichtlösungsmittelmenge m_{NL} sowie Polymergewichtsanteil W_{CA} im Eintrüb- und Trübungspunkt von Titrationskurven mit $W_{NL(NL)}=70\%$ bei verschiedenen CA-Gehalten in der Vorlage $W_{CA}(\text{Vorlage})$.

$W_{CA}(\text{Vorlage})$ [%]	2	3	4	5	8
$m_{NL}(\text{Etrp})$ [g/100g Vorlage]	186,4	177,2	161,7	150,8	110,9
$W_{CA}(\text{Etrp})$ [%]	0,70	1,08	1,53	1,99	3,79
$m_{NL}(\text{Trp})$ [g/100g Vorlage]	195,8	184,8	176,5	172,8	137,4
$W_{CA}(\text{Trp})$ [%]	0,68	1,05	1,45	1,83	3,37

Tabelle 8-6: Verbrauchte Nichtlösungsmittelmenge m_{NL} sowie Polymergewichtsanteil W_{CA} im Eintrüb- und Trübungspunkt von Titrationskurven mit $W_{NL(NL)}=80\%$ bei verschiedenen CA-Gehalten in der Vorlage $W_{CA}(\text{Vorlage})$.

$W_{CA}(\text{Vorlage})$ [%]	2	3	4	5	8
$m_{NL}(\text{Etrp})$ [g/100g Vorlage]	178,4	161,9	149,5	141,4	104,0
$W_{CA}(\text{Etrp})$ [%]	0,72	1,15	1,60	2,07	3,92
$m_{NL}(\text{Trp})$ [g/100g Vorlage]	189,4	173,2	171,7	161,3	127,9
$W_{CA}(\text{Trp})$ [%]	0,69	1,10	1,47	1,91	3,51

Tabelle 8-7: Verbrauchte Nichtlösungsmittelmenge m_{NL} sowie Polymergewichtsanteil W_{CA} im Eintrüb- und Trübungspunkt von Titrationskurven mit $W_{NL(NL)}=90\%$ bei verschiedenen CA-Gehalten in der Vorlage $W_{CA}(Vorlage)$.

$W_{CA}(Vorlage)$ [%]	2	3	4	5	8
$m_{NL}(Etrp)$ [g/100g Vorlage]	141,1	126,1	118,3	111,9	96,7
$W_{CA}(Etrp)$ [%]	0,83	1,33	1,83	2,36	4,07
$m_{NL}(Trp)$ [g/100g Vorlage]	156,8	144,1	137,9	128,5	115,6
$W_{CA}(Trp)$ [%]	0,78	1,23	1,68	2,19	3,71

Tabelle 8-8: Verbrauchte Nichtlösungsmittelmenge m_{NL} sowie Polymergewichtsanteil W_{CA} im Eintrüb- und Trübungspunkt von Titrationskurven mit $W_{NL(NL)}=100\%$ bei verschiedenen CA-Gehalten in der Vorlage $W_{CA}(Vorlage)$.

$W_{CA}(Vorlage)$ [%]	2	3	4	5	8
$m_{NL}(Etrp)$ [g/100g Vorlage]	101,6	98,4	94,6	91,4	84,9
$W_{CA}(Etrp)$ [%]	0,99	1,51	2,06	2,61	4,33
$m_{NL}(Trp)$ [g/100g Vorlage]	105,1	101,1	99,8	97,3	92,5
$W_{CA}(Trp)$ [%]	0,98	1,49	2,00	2,53	4,16

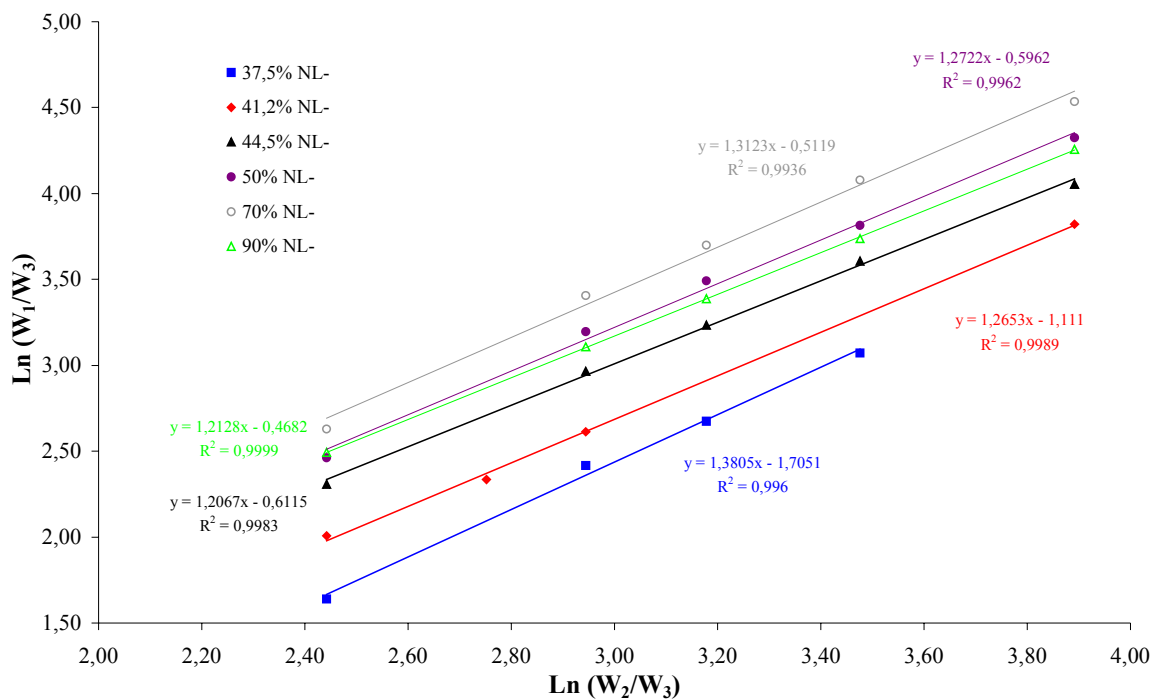


Abbildung 8-1: Nach [Boom et al., 1993] aufgetragene Eintrübungspunkte.

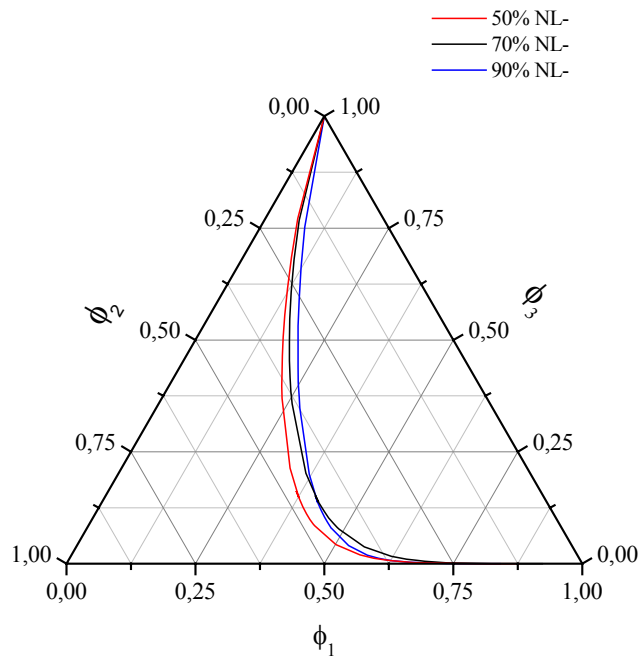


Abbildung 8-2: Ternäre Phasendiagramme des Systems Celluloseacetat (3) – Lösungsmittel (2) – Nichtlösungsmittel (1) für verschiedene Gehalte an NL- im Nichtlösungsmittel $W_{NL-(NL)}$.

Tabelle 8-9: Koeffizienten der Gleichung 4-10 zum Anpassen der Nichtlösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter $g_{12}(\text{korr.})$ vom Lösungsmittel mit Nichtlösungsmittel-Gemischen aus NL+ und NL- und dazugehöriges Bestimmtheitsmaß R^2 in Abhängigkeit vom Anteil $W_{NL-(NL)}$.

$W_{NL-(NL)}$ [%]	A	B	C	D	E	R^2
0	1,1972	0,1581	3,3310	- 6,1540	4,5736	0,9996
10	1,2450	- 0,4094	4,7952	- 7,5242	4,8401	0,9998
20	1,2180	- 0,1870	3,6991	- 5,7114	3,7589	0,9999
30	1,1930	- 0,0001	2,7389	- 4,1248	2,7954	0,9999
40	1,1711	0,1482	1,9244	- 2,7846	1,9622	1
50	1,1541	0,2546	1,2638	- 1,7091	1,2724	1
60	1,1447	0,3158	0,7611	- 0,9100	0,7367	1
70	1,1484	0,3300	0,4121	- 0,3852	0,3605	1
80	1,1761	0,2971	0,2003	- 0,1069	0,1368	1
90	1,2545	0,2210	0,0939	- 0,0096	0,0375	1
100	1,4660	0,1116	0,0537	0,0048	0,0088	1

Worksheet zur Berechnung der Binodale am Beispiel eines Gehaltes von 40% NL- im Nichtlösungsmittel:

```

> restart;with(plots):with(linalg):
> Digits:=20;
> Gleichungen:={
ln(phi1)+1-phi1-phi2*v1/v2-
phi3*v1/v3+(g12(u2)*phi2+chi13*phi3)*(phi2+phi3)-
v1/v2*chi23*phi2*phi3-u2*(1-u2)*phi2*diff(g12(u2),u2)=

ln(phi4)+1-phi4-phi5*v1/v2-
phi6*v1/v3+(g45(u5)*phi5+chi13*phi6)*(phi5+phi6)-
v1/v2*chi23*phi5*phi6-u5*(1-u5)*phi5*diff(g45(u5),u5),

ln(phi2)+1-phi1*v2/v1-phi2-
phi3*v2/v3+(v2/v1*g12(u2)*phi1+chi23*phi3)*(phi1+phi3)-
v2/v1*chi13*phi1*phi3+u2*(1-u2)*phi1*(v2/v1)*diff(g12(u2),u2)=
ln(phi5)+1-phi4*v2/v1-phi5-
phi6*v2/v3+(v2/v1*g45(u5)*phi4+chi23*phi6)*(phi4+phi6)-
v2/v1*chi13*phi4*phi6+u5*(1-u5)*phi4*(v2/v1)*diff(g45(u5),u5),

ln(phi3)+1-v3/v1*phi1-v3/v2*phi2-
phi3+(v3/v1*chi13*phi1+v3/v2*chi23*phi2)*(phi2+phi1)-
v3/v1*g12(u2)*phi1*phi2=
ln(phi6)+1-v3/v1*phi4-v3/v2*phi5-
phi6+(v3/v1*chi13*phi4+v3/v2*chi23*phi5)*(phi5+phi4)-
v3/v1*g45(u5)*phi4*phi5
}:
> g12:=unapply(A1+B1*u2+C1*u2^2+D1*u2^3+E1*u2^4,u2):
> g45:=unapply(A1+B1*u5+C1*u5^2+D1*u5^3+E1*u5^4,u5):
> A1:=1.1711:
B1:=0.1482:
C1:=1.9244:
D1:=-2.7846:
E1:=1.9622:

```

```
> chi13:=1.1258:
chi23:=0.495:
v1:=58.671:
v2:=62.141:
v3:=200000:

> T:=293.15;
R:=8.3145;
>
einfach:=subs({u2=phi2/(phi1+phi2),u5=phi5/(phi4+phi5)},Gleichungen):
>
> g1:=subs(phi2=1-phi1-phi3,einfach):
> g2:=subs(phi5=1-phi4-phi6,g1):
>
> f1:=unapply(rhs(g2[1])-lhs(g2[1]),phi1,phi4,phi6):
f2:=unapply(rhs(g2[2])-lhs(g2[2]),phi1,phi4,phi6):
f3:=unapply(rhs(g2[3])-lhs(g2[3]),phi1,phi4,phi6):
Jac:=matrix(3,3,[
[diff(f1(phi1,phi4,phi6),phi1),
diff(f1(phi1,phi4,phi6),phi4),
diff(f1(phi1,phi4,phi6),phi6)],
[diff(f2(phi1,phi4,phi6),phi1),
diff(f2(phi1,phi4,phi6),phi4),
diff(f2(phi1,phi4,phi6),phi6)],
[diff(f3(phi1,phi4,phi6),phi1),
diff(f3(phi1,phi4,phi6),phi4),
diff(f3(phi1,phi4,phi6),phi6)]
]):

> phi1:=0.53;
phi4:=0.46;
phi6:=0.11;
> datei:=fopen(`Schaper.txt`,WRITE);
>
for k from 1 to 50 do
```

```
    phi3:=evalf(10^(-30*k));
summe:=10;
while summe>10^(-15) do
    IJac:=inverse(Jac):
fvector:=matrix(3,1,[
f1(phi1,phi4,phi6),
f2(phi1,phi4,phi6),
f3(phi1,phi4,phi6)]):
xalt:=matrix(3,1,[phi1,phi4,phi6]):
xneu:=evalm(xalt-0.9*evalm(IJac &* fvector));

if xneu[1,1]<1 then phi1:=abs(xneu[1,1])
elif xneu[1,1]>1 then phi1:=abs(xneu[1,1])-1:
fi:
if xneu[2,1]<1 then phi4:=abs(xneu[2,1])
elif xneu[2,1]>1 then phi4:=abs(xneu[2,1])-1:
fi:
if xneu[3,1]<1 then phi6:=abs(xneu[3,1])
elif xneu[3,1]>1 then phi6:=abs(xneu[3,1])-1:
fi:
summe:=abs(fvector[1,1])+abs(fvector[2,1])+abs(fvector[3,1]);
od:

summe;
fprintf(datei,`%g %g %g %g %g %g %g %g %g %g \n`,
    phi3,
    fvector[1,1],
    fvector[2,1],
    fvector[3,1],
    xalt[1,1],
    xalt[2,1],
    xalt[3,1],
    xneu[1,1],
    xneu[2,1],
    xneu[3,1]);
od;
```

```
> fclose(datei);
```

Worksheet zur Berechnung der Spinodale am Beispiel eines Gehaltes von 20% NL- im Nichtlösungsmittel:

```
> restart;
```

```
> Digits:=10;
```

```
> G22:=1/phi1+(1/phi2)*(v1/v2)-2*g12(u2)+2*(1-  
2*u2)*diff(g12(u2),u2)+u2*(1-u2)*diff(diff(g12(u2),u2),u2);
```

```
> G23:=1/phi1-(g12(u2)+chi13)+chi23*(v1/v2)+u2*(1-  
3*u2)*diff(g12(u2),u2)+u2^2*(1-u2)*diff(diff(g12(u2),u2),u2);
```

```
> G33:=1/phi1+(1/phi3)*(v1/v3)-2*chi13-  
2*u2^3*diff(g12(u2),u2)+u2^3*(1-u2)*diff(diff(g12(u2),u2),u2);
```

```
> g12:=unapply(A1+B1*u2+C1*u2^2+D1*u2^3+E1*u2^4,u2);
```

```
> G33;
```

```
> A1:=1.2180:
```

```
B1:=-0.1870:
```

```
C1:=3.6991:
```

```
D1:=-5.7114:
```

```
E1:=3.7589:
```

```
chi13:=1.3726:
```

```
chi23:=0.495:
```

```
v1:=44.836:
```

```
v2:=62.141:
```

```
v3:=200000:
```

```
> G22:
```

```
G23:
```

```
G33:
```

```
> nG22:=subs(u2=phi2/(phi1+phi2),G22):
```

```
nG23:=subs(u2=phi2/(phi1+phi2),G23):
```

```
nG33:=subs(u2=phi2/(phi1+phi2),G33):
```

```
> Gleichung:=(nG22*nG33=nG23^2):
```

```

> einfach:=subs(phi1=1-phi2-phi3,Gleichung):
> Gleichungen:={einfach,phi2>0};
> Gleichungen:={einfach,phi2<1-phi3,phi2>0};

> for k from 1 to 40 do
>
phi3:=evalf(10^(-0.1*k));solve(Gleichungen,phi2);

od;

```

Abbildung 8-3 bis Abbildung 8-9 zeigen die nach Flory-Huggins bestimmten Binodalen, Spinodalen und Beispiele von Konoden für verschiedene Gehalte an NL- im Nichtlösungsmittel.

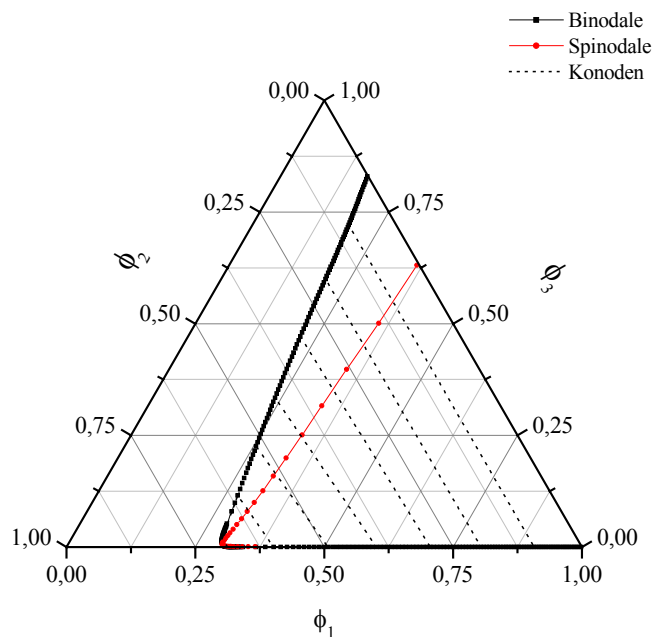


Abbildung 8-3: Binodale, Spinodale und Konoden der Dreistoffsysteme mit 20% NL- im Nichtlösungsmittel.

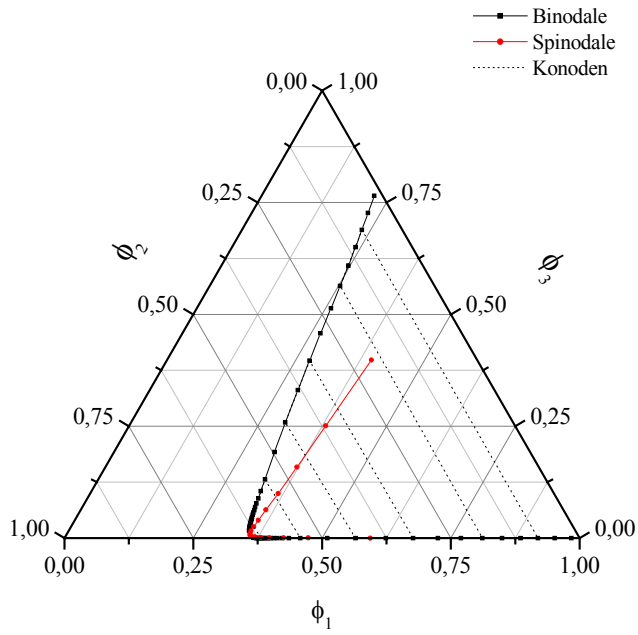


Abbildung 8-4: Binodale, Spinodale und Konoden der Dreistoffsysteme mit 30% NL- im Nichtlösungsmittel.

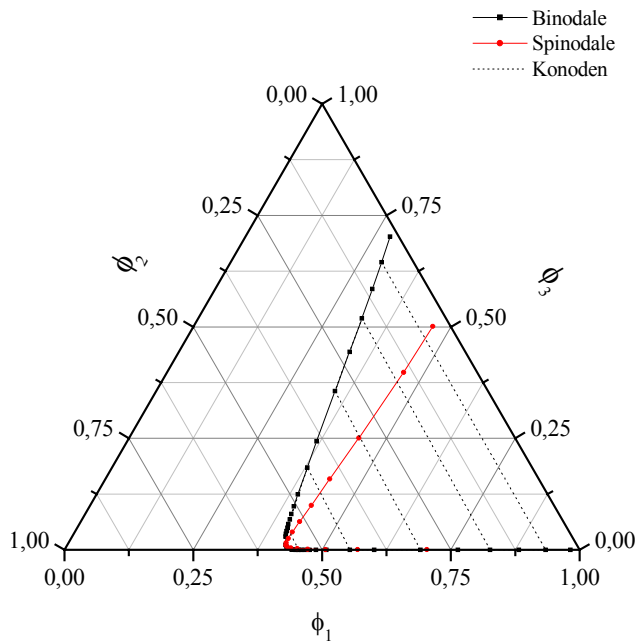


Abbildung 8-5: Binodale, Spinodale und Konoden der Dreistoffsysteme mit 50% NL- im Nichtlösungsmittel.

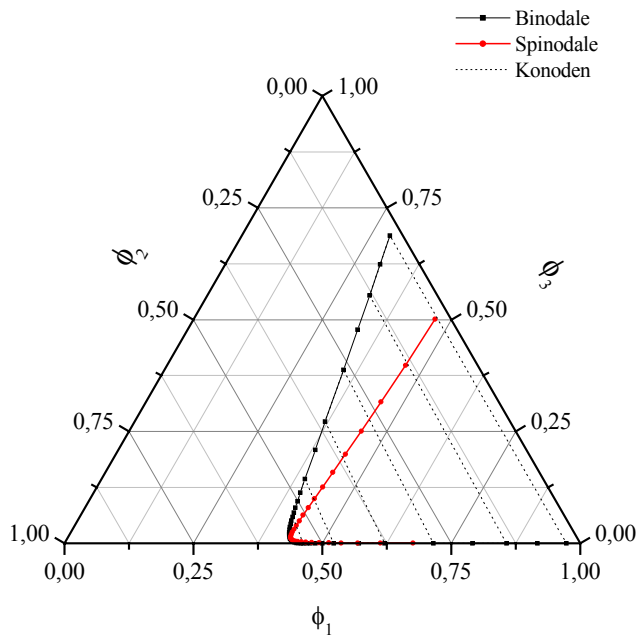


Abbildung 8-6: Binodale, Spinodale und Konoden der Dreistoffsysteme mit 70% NL- im Nichtlösungsmittel.

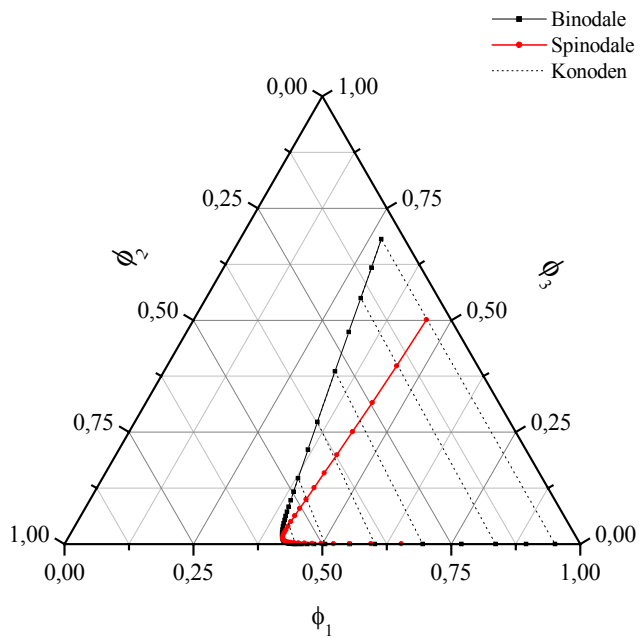


Abbildung 8-7: Binodale, Spinodale und Konoden der Dreistoffsysteme mit 80% NL- im Nichtlösungsmittel.

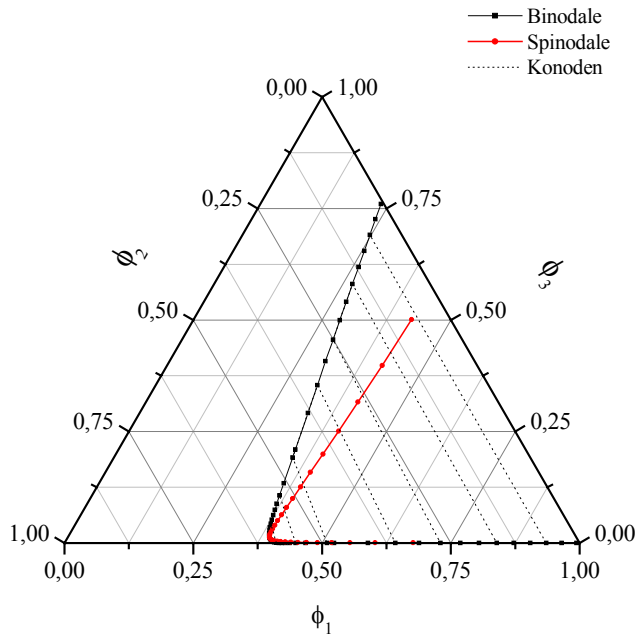


Abbildung 8-8: Binodale, Spinodale und Konoden der Dreistoffsysteme mit 90% NL- im Nichtlösungsmittel.

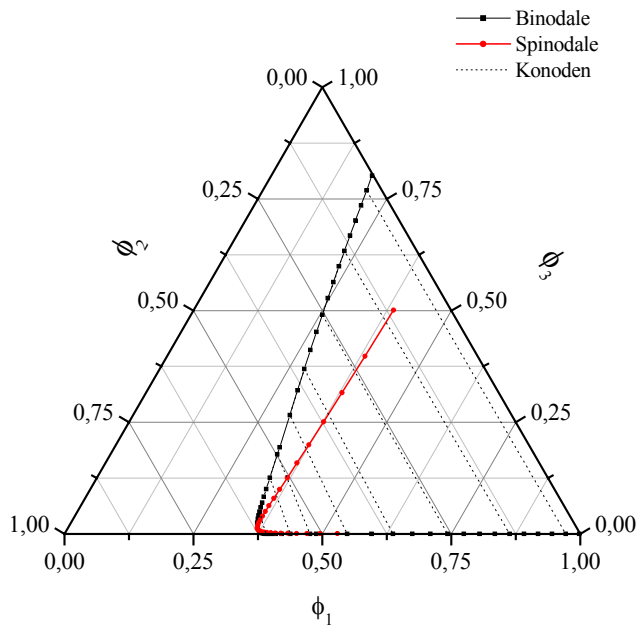


Abbildung 8-9: Binodale, Spinodale und Konoden der Dreistoffsysteme mit 100% NL- im Nichtlösungsmittel.

Der Vergleich zwischen Trübungspunktkurven und nach Flory-Huggins bei verschiedenen Polymervolumenanteilen bestimmten Binodalen ist für unterschiedliche Anteile an NL- im Nichtlösungsmittel in Abbildung 8-10 bis Abbildung 8-15 dargestellt.

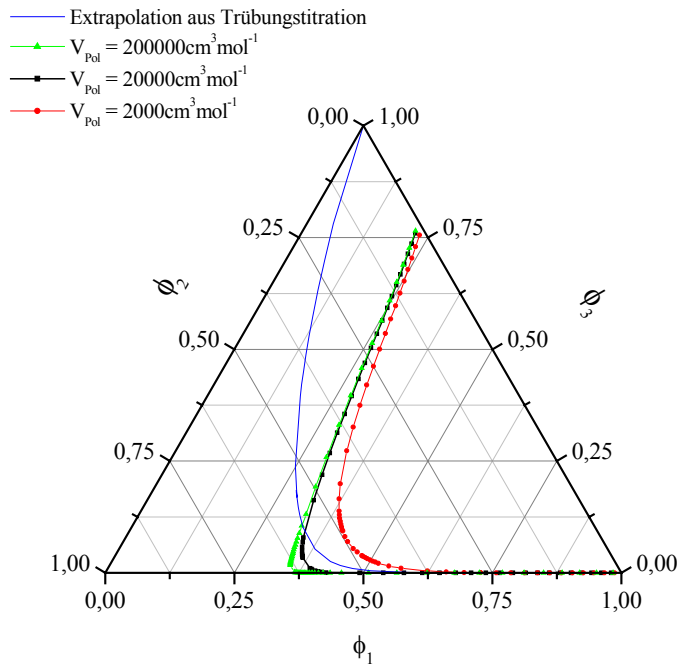


Abbildung 8-10: Vergleich der extrapolierten Trübungspunktkurve mit Binodalen bei verschiedenen Molvolumina des Polymers bei 30% NL- im Nichtlösungsmittel.

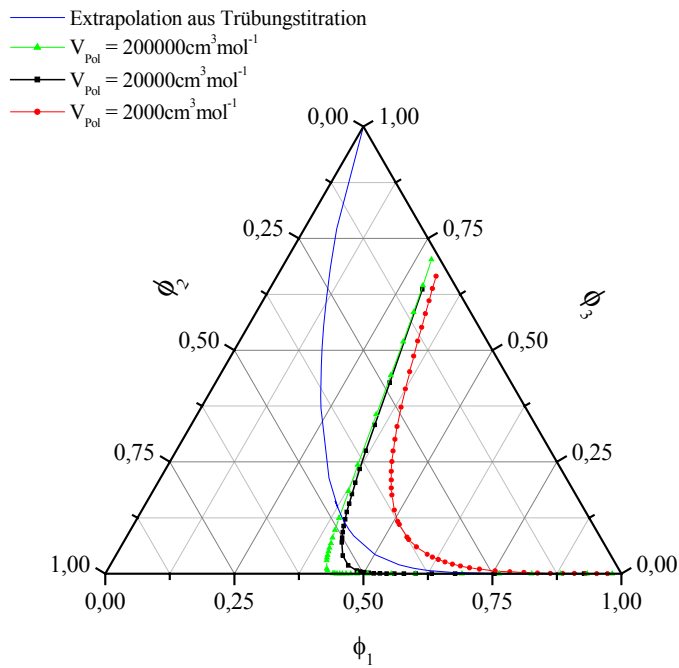


Abbildung 8-11: Vergleich der extrapolierten Trübungspunktkurve mit Binodalen bei verschiedenen Molvolumina des Polymer bei 50% NL- im Nichtlösungsmittel.

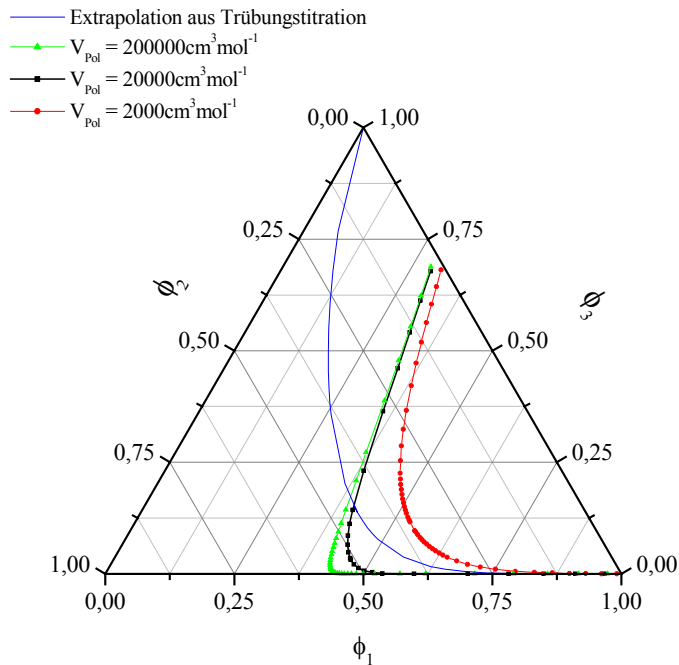


Abbildung 8-12: Vergleich der extrapolierten Trübungspunktkurve mit Binodalen bei verschiedenen Molvolumina des Polymer bei 70% NL- im Nichtlösungsmittel.

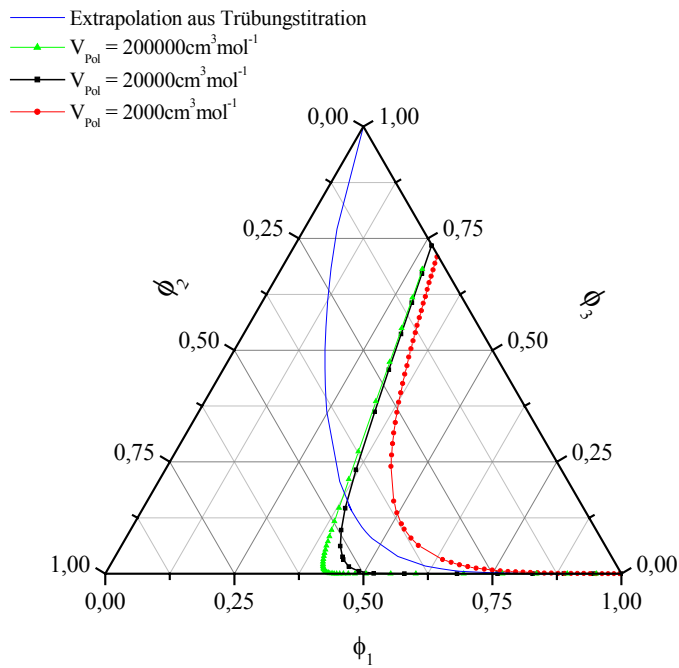


Abbildung 8-13: Vergleich der extrapolierten Trübungspunktkurve mit Binodalen bei verschiedenen Molvolumina des Polymer bei 80% NL- im Nichtlösungsmittel.

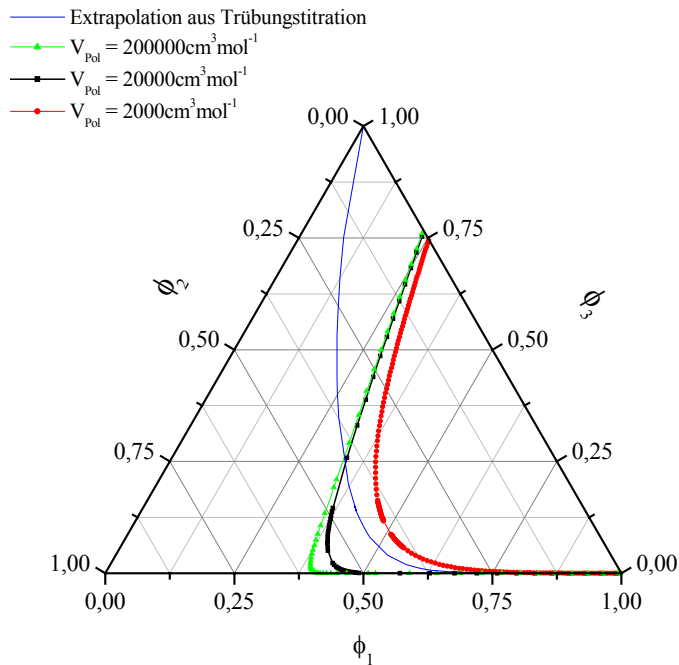


Abbildung 8-14: Vergleich der extrapolierten Trübungspunktkurve mit Binodalen bei verschiedenen Molvolumina des Polymer bei 90% NL- im Nichtlösungsmittel.

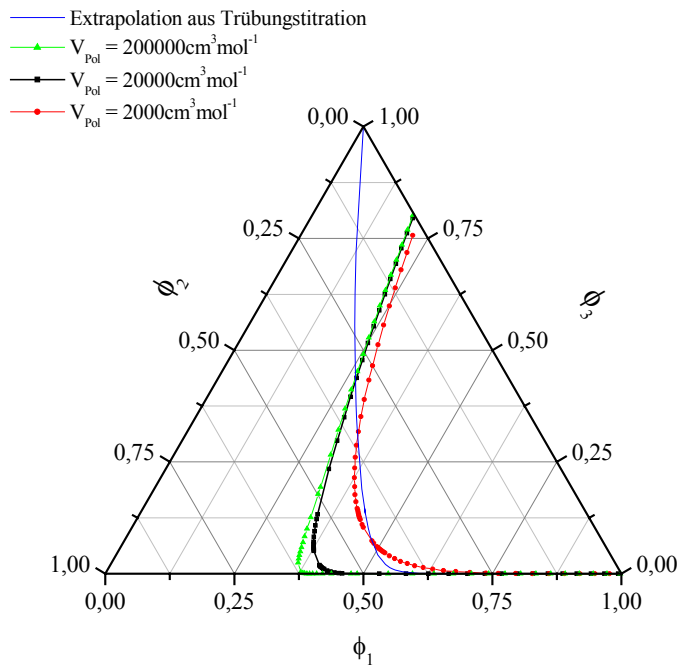


Abbildung 8-15: Vergleich der extrapolierten Trübungspunktkurve mit Binodalen bei verschiedenen Molvolumina des Polymers bei 100% NL- im Nichtlösungsmittel.

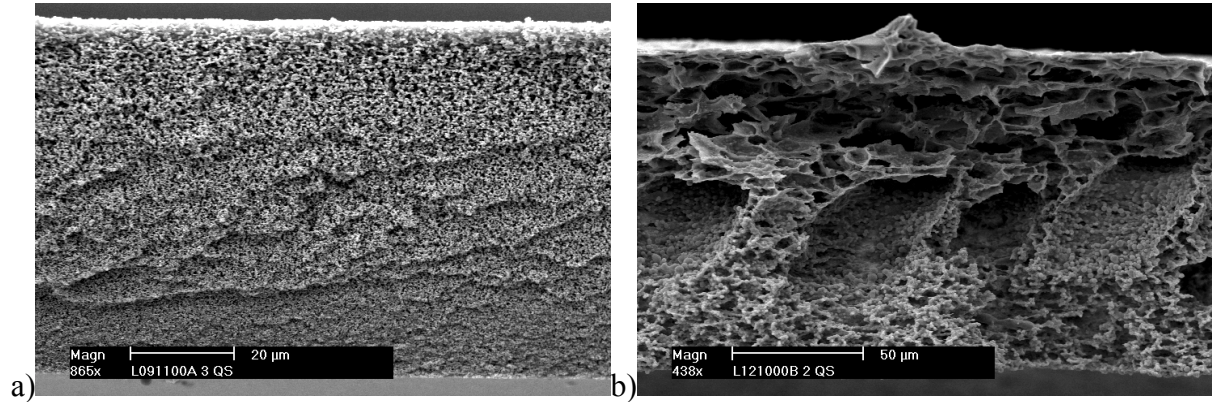


Abbildung 8-16: Querschnitte ausgewählter Membranen der Screeningversuche (s. Tabelle 4-13), a) aus Gießlösung I-9 (865x) und b) aus Gießlösung I-4 (438x).

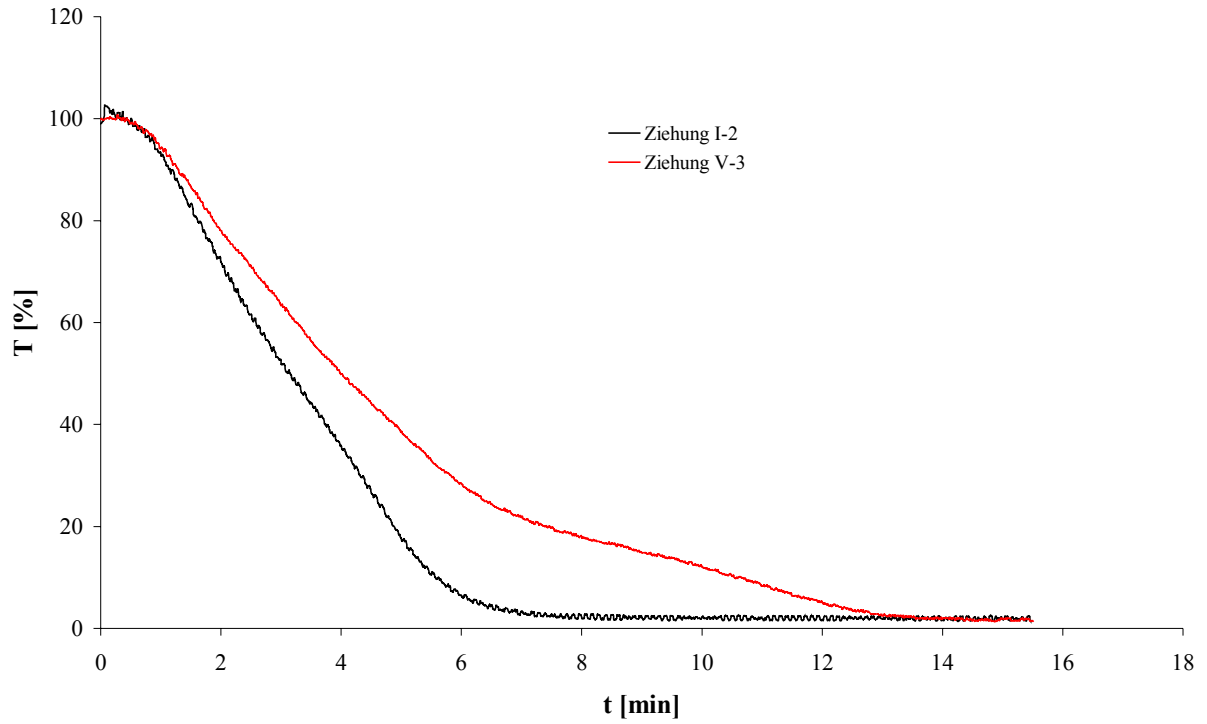


Abbildung 8-17: Vergleich der Eintrübverläufe der gleichen Gießlösung unter unterschiedlichen Strömungsbedingungen.

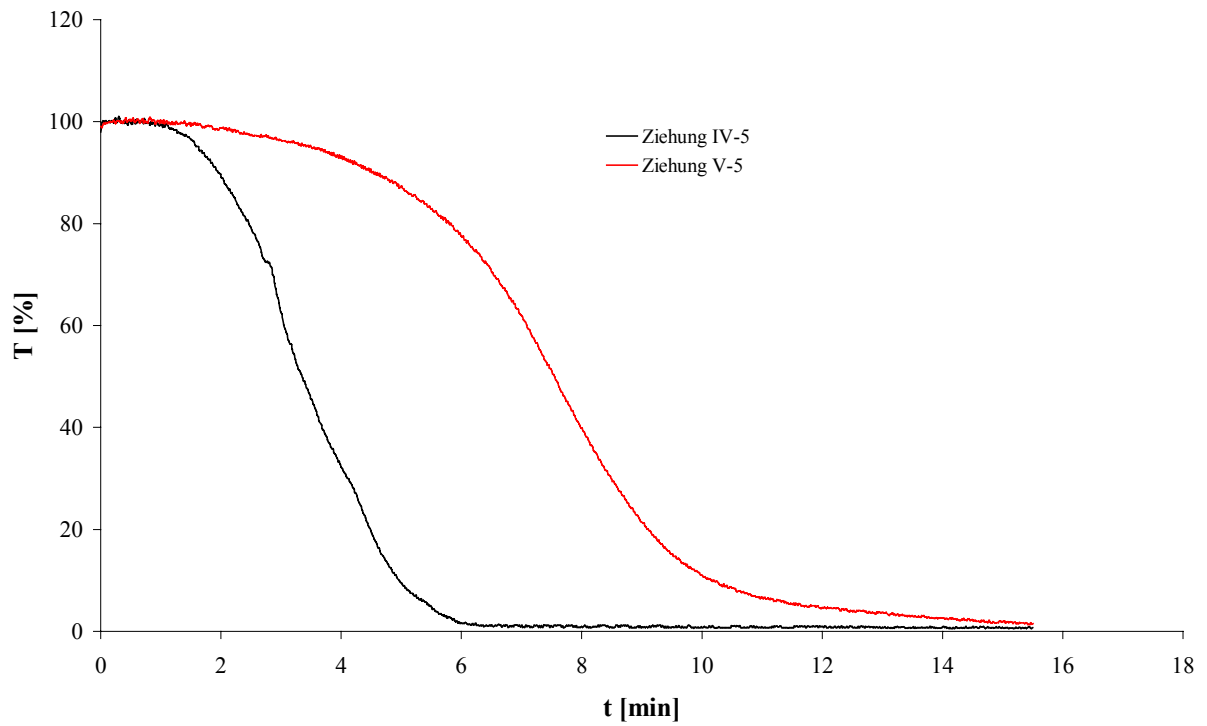


Abbildung 8-18: Vergleich der Eintrübverläufe der gleichen Gießlösung unter unterschiedlichen Strömungsbedingungen.

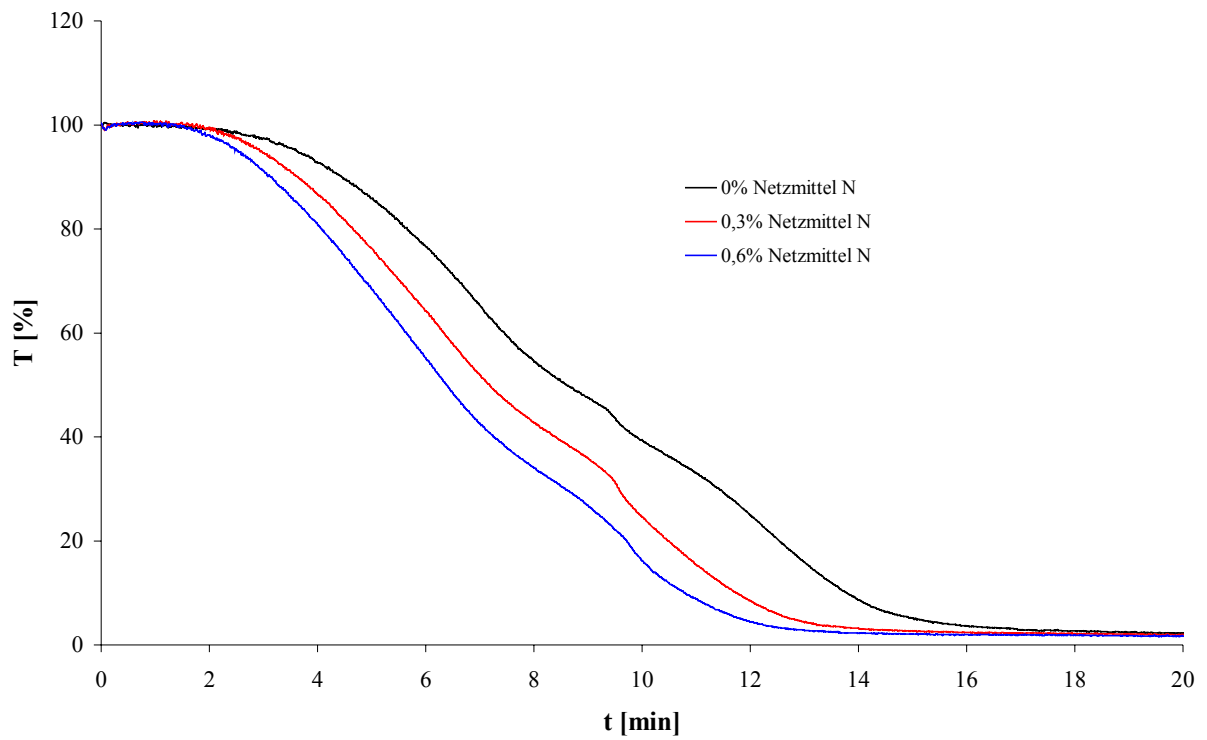


Abbildung 8-19: Einfluss einer Zugabe von Netzmittel N auf den Eintrübverlauf am Beispiel der Ziehungen X-1, X-4 und X-7.

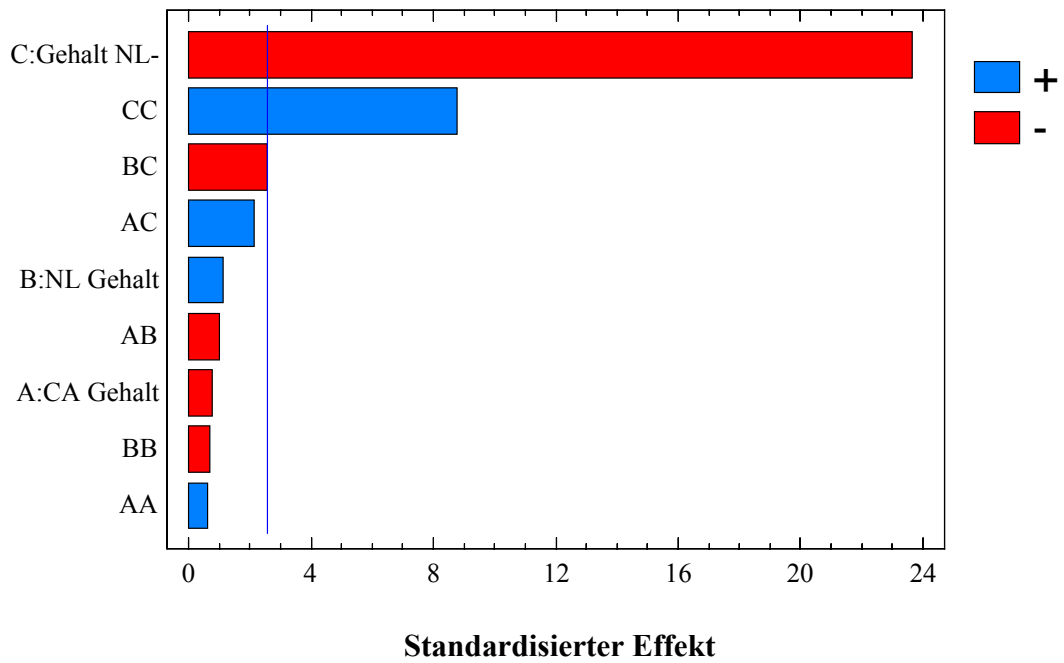


Abbildung 8-20: Pareto Chart für den Fluss.

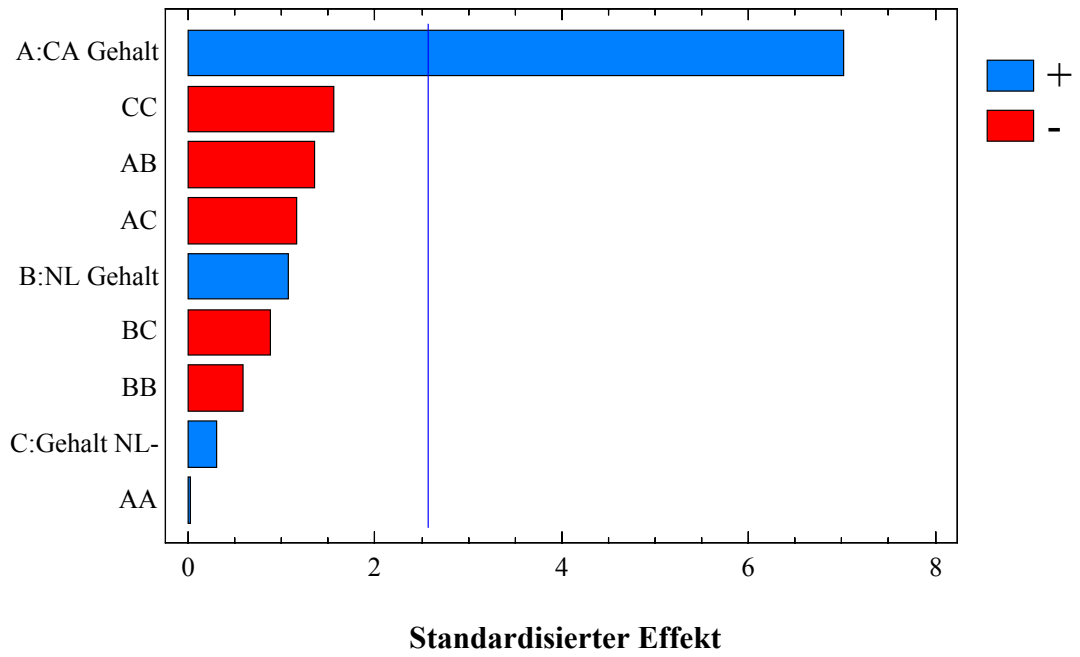


Abbildung 8-21: Pareto Chart für den Berstdruck.

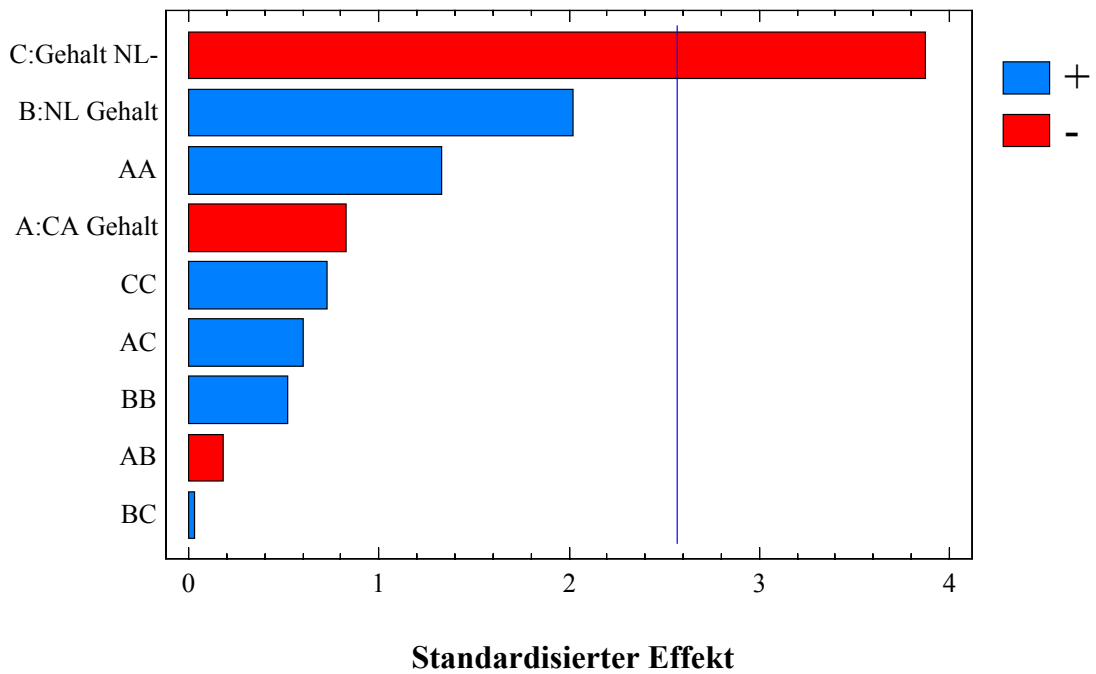


Abbildung 8-22: Pareto Chart für die Dicke.

Lebenslauf

Name: Schaper, Jörg

Anschrift: Dreikreuzenstraße 13
30449 Hannover

Geburtsdatum: 26.04.1973

Geburtsort: Hameln

Eltern: Karl-Heinz Schaper, Finanzbeamter
Gudrun Schaper, Hausfrau

Geschwister: Eine Schwester, einen Bruder

Schulbildung:

1979 – 1983 Grundschule in Hameln

1983 – 1985 Orientierungsstufe in Hameln

1985 – 1992 Besuch des Albert Einstein Gymnasiums Hameln
Abitur am 18.05.1992

Beruflicher Werdegang:

01.07.1992 - 30.06.1993 Grundwehrdienst bei der Bundeswehr

01.10.1993 - 03.05.1999 Studium der Chemie an der Universität Hannover
Erlangung des Diploms am 03.05.1999

Seit 01.07.1999 Promotion am Institut für Technische Chemie der
Universität Hannover
