

**Evaluation des Copolymers P(VDF-TrFE) als
elektrogesponnene piezoelektrische Filtrationsmembran
zur Foulingreduzierung**

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieurin
Dr.-Ing.
genehmigte Dissertation

von

M.Sc.
Antonia Isabel Kuhn

2023

1. Referentin: Prof. Prof. h.c. Dr.-Ing. Birgit Glasmacher, M.Sc.

2. Referent: Prof. Dr.-Ing. Ludger Overmeyer

3. Referent: Prof. Dr. rer. nat. Klaus-Viktor Peinemann

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr.-Ing. habil. Philipp Junker

Tag der Promotion: 13.12.2022

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Mehrphasenprozesse der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität unter der Institutsleitung von Frau Prof. Prof. h.c. Dr.-Ing. Birgit Glasmacher. Ihr möchte ich besonders für die Unterstützung danken und dass sie mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Forschung am Institut durchzuführen. So konnte ich wissenschaftliche Fragestellungen entwickeln und nachgehen, um Erfahrungen und neue Erkenntnisse in dem von mir gewählten Forschungsgebiet zu erlangen.

Mein besonderer Dank gilt zudem Herrn Prof. Dr. rer. nat. Klaus-Viktor Peinemann, der mich inspirierte, sich in das vielfältige Themengebiet der Membrantechnik einzuarbeiten, es mir ermöglichte, stets im wissenschaftlichen Austausch mit ihm zu stehen und mich an seiner Expertise teilhaben ließ. Für die externe wissenschaftliche Betreuung und Prüfung meiner Arbeit bin ich ihm sehr dankbar. Des Weiteren bedanke ich mich bei den Mitgliedern der Prüfungskommission Herrn Prof. Dr.-Ing. Ludger Overmeyer und Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Philipp Junker für ihre Bereitschaft.

Insbesondere möchte ich meinen Dank gegenüber dem Oberingenieur des Instituts, dem von mir geschätzten Kollegen, Herrn Dr.-Ing. Marc Müller, für die wissenschaftliche Betreuung, die zahlreichen Anregungen und seine konstruktive Kritik aussprechen. Zudem bedanke ich mich ganz herzlich bei Herrn Alexander du Puits und Herrn Kai Hendrik Höltje sowie meinen anderen Kollegen/innen für die fachliche Zusammenarbeit und ihre Diskussionsbereitschaft. In meiner Zeit am Institut habe ich viele besondere Erinnerungen mit ihnen sammeln und Freundschaften bilden können. Ich danke auch dem gesamten Werkstattteam unter der Leitung von Herrn André Papke für ihr technisches und konstruktives Mitwirken. Mein Dank gilt auch meiner ehemaligen studentischen Hilfskraft, Frau Claudia Hartl, die mir während meiner Arbeit eine verlässliche Stütze war. Nicht zuletzt möchte ich den ehemaligen Studierenden meinen Dank für die experimentelle Durchführung zahlreicher Messreihen aussprechen. Ohne ihr Mitwirken wäre diese Arbeit in ihrem Umfang nicht möglich gewesen.

Abschließend möchte ich mich von ganzem Herzen bei meinem Mann Michael und meinen Eltern für ihr Interesse bedanken. Sie standen mir bei der Fertigstellung dieser Arbeit mit Rat und Tat zur Seite.

Hannover, im Oktober 2022

Antonia Isabel Kuhn

Kurzfassung

Stichworte: Mikrofiltrationsmembran, Piezoelektrizität, Antifouling, Elektrosponnen, Löslichkeitsparameter

Die Antifouling-Wirkung von piezoelektrischen Filtrationsmembranen gilt in der Membrantechnik als ein vielversprechender Ansatz, um Verschmutzungen der Membranoberflächen während der Filtrationsprozesse zuvorzukommen und die Filtrationsleistung zu steigern. Hierzu wird die Eignung einer elektrogenesponnenen Mikrofiltrationsmembran aus dem piezoelektrischen Copolymer Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen) evaluiert. Maßgeblich für die piezoelektrische Phasenbildung und den resultierenden Eigenschaften der Polymerlösung für die Membranherstellung im Elektrosponnprozess ist der Einfluss von Lösemitteln und -gemischen. Durch die Untersuchung der Löslichkeitsparameter des Copolymers werden gezielt Lösemittelkombinationen und Volumenverhältnisse variiert, um deren Auswirkungen auf die Bildung des piezoelektrischen Beta-Phasenanteils zu analysieren. Zur Bestimmung der Membran-Resonanzfrequenz werden Vibrometermessungen genutzt. Diese Frequenz ist ausschlaggebend zur piezoelektrischen Anregung der Membran und damit zur Realisierung einer Antifouling-Wirkung. Die anschließende Überprüfung von leistungssteigernden Filtrationsmaßnahmen erfolgt über die transportspezifische Charakterisierung des Transmembranfluxes und -drucks in einem zur piezoelektrischen Anregung konstruierten Dead-End-Filtrationssystem durch Filtrationsversuche mit und ohne angelegte Wechselspannung.

Abstract

Evaluation of the copolymer P(VDF-TrFE) as an electrospun piezoelectric filtration membrane for fouling reduction

Keywords: microfiltration membrane, piezoelectricity, antifouling, electrospinning, solubility parameters

In membrane technology, the antifouling-effect of piezoelectric filtration membranes to increase filtration performance is promising. It could reduce fouling of membrane surfaces during filtration processes. This thesis evaluates the effectiveness of an electrospun microfiltration membrane made from piezoelectric copolymer poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene). The influence of solvents and solvent mixtures is relevant for the piezoelectric phase formation and the resulting properties of the polymer solution for membrane production in the electrospinning process. Through studying the solubility parameters of copolymer, the impact that all these parameters have on the formation of the piezoelectric beta phase fraction is specifically analysed. Vibrometer measurements are used to determine the membrane resonance frequency. This frequency is crucial for optimising the piezoelectric oscillation of the membrane, and is therefore critical in order to achieve the desired antifouling-effect. The subsequent verification of filtration performance enhancements is conducted using transport-specific characterisation of the transmembrane flux and pressure. This is done in a dead-end filtration system designed for piezoelectric actuation through filtration experiments with and without alternating voltage.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Membrantechnik	3
2.1.1	Stofftransportvorgänge	3
2.1.2	Klassifizierung von Membranen	6
2.1.3	Herstellungsverfahren von porösen Membranen	8
2.1.4	Elektrospinnen von Membranen	9
2.1.5	Druckgetriebene Membranverfahren	11
2.2	Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen)	16
2.2.1	Struktureller Aufbau des Polyvinylidenfluorids	16
2.2.2	Struktureller Aufbau des Copolymers	17
2.2.3	Polymorphie	18
2.2.4	Piezoelektrische Eigenschaft	20
2.3	Löslichkeitsverhalten von Polymeren	25
2.3.1	Einführung	25
2.3.2	Löslichkeitsparameter nach HILDEBRAND & SCOTT	27
2.3.3	Löslichkeitsparameter nach HANSEN	28
2.3.4	Löslichkeitsparameter nach SEGARCEANU & LECA	32
3	Stand der Wissenschaft und Technik	35
3.1	Löslichkeit von PVDF und P(VDF-TrFE)	35
3.2	Widersprüchlichkeit der Lösemittelqualität auf die Kristallphasenbildung	36
3.3	Piezoelektrizität in der Membrantechnik	39
4	Ziele und Arbeitshypothesen	47
5	Material und Methoden	49
5.1	Polymerlösungen aus P(VDF-TrFE)	49
5.1.1	Bestimmung der Löslichkeitsparameter nach SEGARCEANU & LECA	50
5.1.2	Messverfahren zur Bestimmung von Polymerlösungseigenschaften	55
5.1.3	Weiterverarbeitung durch Elektrospinnen und Evaporation	58

5.2	Charakterisierung der Materialeigenschaften	59
5.2.1	Differenzkalorimetrie (DSC) zur Kristallinitätsbestimmung	59
5.2.2	Infrarotspektroskopie zur Bestimmung der β -Phasenfraktion	60
5.3	Charakterisierung piezoelektrischer Filtrationsmembranen	62
5.3.1	Messverfahren zur Bestimmung morphologischer Eigenschaften	62
5.3.2	Schwingungsmessung mittels Laser-DOPPLER-Vibrometers	64
5.3.3	Messverfahren zur Bestimmung der Filtrationsleistung	65
5.4	Filtrationssystem zur piezoelektrischen Membrananregung	69
5.4.1	Auslegung und Konstruktion des Filtrationssystems	70
5.4.2	Kapazitives Ersatzschaltbild des Filtrationssystems	74
5.4.3	Versuchsaufbau und Filtrationsdurchführung	77
5.5	Statistische Auswertung	78
6	Ergebnisse	81
6.1	P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen mit diversen Lösemitteln	81
6.1.1	Quantifizierte Löslichkeitsparameter nach SEGARCEANU & LECA	81
6.1.2	Resultierende Polymerlösungseigenschaften	87
6.2	Materialspezifische Eigenschaften von P(VDF-TrFE)-Proben	92
6.2.1	Charakteristische Temperaturen und Kristallinitätswerte	92
6.2.2	Absorptionsspektren und kristalline β -Phasenfraktion	98
6.3	Eigenschaften piezoelektrischer P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen	100
6.3.1	Membranstärke und Porosität	100
6.3.2	Resonanzfrequenz und Vibrationsgeschwindigkeit	101
6.3.3	Membranspezifische Filtrationsleistung	102
7	Diskussion	107
7.1	P(VDF-TrFE)-Löslichkeitsverhalten in Polymer-Lösemittel-Systemen	107
7.1.1	Beurteilung der quantifizierten Löslichkeitsparameter	107
7.1.2	Lösemiteleinfluss auf die Polymerlösungseigenschaften	110
7.2	Lösemiteleinfluss auf materialspezifische Probeneigenschaften	111
7.2.1	Auswirkungen auf charakteristische Temperaturen und Kristallinität	111
7.2.2	Auswirkungen auf Absorptionsspektren und β -Phasenfraktion	116
7.3	Differenzierte Beurteilung der piezoelektrischen Filtrationsmembranen	118
7.3.1	Eignung der morphologischen Membraneigenschaft zur Mikrofiltration	118
7.3.2	Interpretation der Vibrationseigenschaft	119
7.3.3	Filtrationsleistung in Bezug zur Antifouling-Wirkung	121
8	Zusammenfassung und Ausblick	131
	Literaturverzeichnis	137

Abbildungsverzeichnis

2.1	Stofftrennung durch eine semipermeable Membran	3
2.2	Molekularer Stofftransport durch äquimolarer Diffusion	4
2.3	Darstellung zur Herleitung des 2. FICK'schen Gesetzes	6
2.4	Klassifizierung von Membranen nach Morphologie und Struktur	7
2.5	Aufbau einer Elektrosynn-Anlage	9
2.6	Druck- und Partikelgrößenverhältnisse der Membranverfahren	11
2.7	Abnahme des Permeatvolumenstroms in Abhängigkeit zur Zeit	13
2.8	Betriebsarten in der Mikro- und Ultrafiltration	14
2.9	Struktureller Aufbau von PVDF und P(VDF-TrFE)	17
2.10	Kettenkonformationen des PVDFs	19
2.11	Kristallgitter mit und ohne Symmetriezentrum	21
2.12	Darstellung des direkten und reziproken piezoelektrischen Effekts	23
2.13	Darstellung der Polarisierung von Kristalliten	24
2.14	Auswirkungen der Lösemittelqualität auf die polymeren Knäuelndimensionen	25
2.15	Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen	29
2.16	Darstellung des HANSEN-Raums nach SEGARCEANU und LECA	34
3.1	Darstellung von Einflussfaktoren auf die Kristallphasenbildung	39
5.1	Darstellung der Lösemittelkombinatorik zur Herstellung eines Gemisches .	50
5.2	Darstellung eines Mikro-Ubbelohde-Kapillarviskosimeters	52
5.3	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Filtrationsmembran	63
5.4	Aufbau des konstruierten Dead-End-Filtrationssystems	73
5.5	Fotografie des Dead-End-Filtrationssystems	73
5.6	Darstellung des Membranmoduls und des kapazitiven Ersatzschaltbildes . .	74
5.7	Versuchsaufbau zur Anregung piezoelektrischer Filtrationsmembranen . . .	77
6.1	Durchflusszeitverhältnis der P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen	82
6.2	Durchflusszeiten von Lösemittel/-gemischen und Polymerlösungen	82
6.3	Intrinsische Viskositäten der Polymer-Lösemittel-Systeme.	83
6.4	HANSEN-Raum des Copolymers P(VDF-TrFE) 70:30 mol%	84
6.5	HANSEN-Räume des Copolymers P(VDF-TrFE) 70:30 mol% für Gemische	85
6.6	Relative Energiedifferenz in Relation zur intrinsischen Viskosität	86
6.7	Totale Löslichkeitsparameter in Relation zur intrinsischen Viskosität	87
6.8	Dichte der P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen	88

6.9	Scherviskosität der P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen	90
6.10	Oberflächenspannung der P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen	91
6.11	Konduktivität der P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen	92
6.12	Spezifischer Wärmestrom des P(VDF-TrFE)-Rohmaterials	93
6.13	Kristallinität der P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen	98
6.14	Darstellung der aufgenommenen ATR-FTIR-Absorptionsspektren	99
6.15	Darstellung der errechneten β -Phasenfraktionen	100
6.16	Membranstärke und Porosität der P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran . . .	101
6.17	Vibrationsgeschwindigkeit der P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran	102
6.18	Benetzungsdruck der P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran	102
6.19	Partikelgrößenverteilung der verwendeten Suspensionen	103
6.20	Rückhaltevermögen der P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran	104
6.21	Filtrationsleistung der P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran	105
7.1	Einfluss der Lösemittelkombination auf den totalen Löslichkeitsparameter .	109
7.2	Abstände im HANSEN-Raum zum totalen Löslichkeitsparameter	109
7.3	Darstellung des elektrischen Ersatzschaltbildes mit Wirkwiderstand	125
7.4	Korrelation zwischen Permittivität, Spannung und der Membranporosität .	127

Tabellenverzeichnis

2.1	Extrinsische und intrinsische Einflussfaktoren auf den Elektrospinprozess	10
3.1	HANSEN-Löslichkeitsparameter von PVDF und P(VDF-TrFE)	36
3.2	Literatur zur Antifouling-Wirkung von PVDF-Membranen	40
5.1	Verwendete Lösemittel mit Angaben ihrer physikalischen Stoffeigenschaften	49
5.2	HANSEN-Löslichkeitsparameter von organischen Lösemitteln	54
5.3	Morphologischer Kasten zur Konstruktionsauslegung des Filtrationssystems	72
5.4	Errechnete elektrische Größen der Kondensatoren	77
6.1	HANSEN-Löslichkeitsparameter von P(VDF-TrFE) 70:30 mol%	84
6.2	Nullviskosität der P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen	89
6.3	Charakteristische Temperaturen des Rohmaterials und der Membran . . .	93
6.4	Charakteristische Temperaturen der P(VDF-TrFE)-Polymerfilme	94
6.5	Auflistung der spezifischen CURIE'temperaturen	97
7.1	Vergleichsdaten zum Berechnungsmodell des kapazitiven Ersatzschaltbildes	125

Formelzeichen

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Absorption	–
<i>A</i>	Fläche	m ²
<i>C</i>	Kapazität	F
<i>c</i>	Konzentration	mol/m ³
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient	m ² /s
d	Abstand	m
\vec{E}	Elektrisches Feld	V/m
E_K	Kohäsionsenergie	J/mol
<i>F</i>	Kraft	N
$F_{(\beta)}$	β -Phasenfraktion	%
<i>f</i>	Frequenz	Hz
H	Konstante der HAGENBACH-Korrektion	mm ² ·s
H_n	Absolute Häufigkeit	–
h_n	Relative Häufigkeit	–
ΔH_S	Schmelzenthalpie	J/g
ΔH_V	Verdampfungsenthalpie	J/mol
I	Reduzierte Viskosität	m ³ /kg
<i>I</i>	Elektrischer Strom	A
J	Diffusionsstromdichte	mol/(m ² ·s)
J_V	Volumenbezogener Transmembranflux	l/(m ² ·h)
K	Viskosimeterkonstante	mm ² /s ²
<i>k'</i>	Empirische Konstante	–
M	Drehmoment	N·m
m	Steigung der Viskositätskurve	–
<i>m</i>	Masse	kg
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
<i>m</i>	Standardfehler des arithmetischen Mittelwertes	–
<i>n</i>	Anzahl der Stichprobenwerte	–
p	Druck	Pa
Δp	Transmembrandruck	Pa
<i>Q</i>	Elektrische Ladung	C
\dot{q}	Spezifischer Wärmestrom	W/g
R	Rückhaltevermögen	%
\mathbb{R}	Wirkwiderstand	Ω

Symbol	Bedeutung	Einheit
R	Universelle Gaskonstante	J/mol·K
R^2	Bestimmtheitsmaß	–
R_0	Interaktionsradius des Polymers im HANSEN-Raum	MPa ^{1/2}
R_a	Abstand des Lösemittels im HANSEN-Raum	MPa ^{1/2}
RED	Relative Energiedifferenz	–
r	Radius	m
S	Selektivität	–
s	Standardabweichung	–
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
t	STUDENT's t-Faktor	–
Δt_H	HAGENBACH-Korrektionszeit	s
U	Elektrische Spannung	V
Δu	Gesamtfehler	–
V	Volumen	m ³
V_m	Molares Volumen	m ³ /mol
\dot{V}	Volumenstrom	l/h
v	Vibrationsgeschwindigkeit	m/s
X	Kristallinität	%
x	Weg	m
x	Spezifische Komponente x	–
Δx	Messunsicherheit der Größe x	–
y	Spezifische Komponente y	–
Δy	Messunsicherheit der Größe y	–
Z	Impedanz	Ω

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Wärmeausdehnungskoeffizient	1/K
β	Massenkonzentration	kg/m ³
δ	Löslichkeitsparameter	MPa ^{1/2}
ε	Porosität	%
ε_0	Permittivität des Vakuums	F/m
ε_R	Relative Permittivität des Dielektrikums	F/m
η	Scherviskosität	Pa·s
η_0	Nullviskosität	Pa·s
η_r	Relative Viskosität	-
$[\eta]$	Intrinsische Viskosität	m ³ /kg
$\dot{\gamma}$	Scherrate	1/s
κ	Konduktivität	μS/cm
λ	Reziproke Übergangsschergeschwindigkeit	s
μ	Dipolmoment	C·m
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	cm ⁻¹
ρ	Dichte	kg/m ³
ρ_{EK}	Kohäsionsenergiedichte	J/m ³
σ	Oberflächenspannung	N/m
τ	Schubspannung	Pa
θ	Kontaktwinkel	°
ϑ	Temperatur	°C

Indizes

Symbol	Bedeutung	Einheit
1	Erste Variante	—
2	Zweite Variante	—
<i>B</i>	Betrieb	—
<i>C</i>	CURIE	—
<i>CF</i>	Cross-Flow	—
<i>D</i>	Dampf	—
<i>d</i>	Dispersiver Anteil	—
<i>DE</i>	Dead-End	—
<i>eff</i>	Effektiv	—
<i>F</i>	Feed	—
<i>G</i>	Glasübergang	—
<i>ges</i>	Gesamt	—
<i>H</i>	HILDEBRAND	—
<i>h</i>	Wasserstoffbrückenanteil	—
<i>i</i>	Spezifisches Polymer <i>i</i>	—
<i>j</i>	Spezifisches Lösemittel <i>j</i>	—
<i>K</i>	Kristallisation	—
<i>k_H</i>	Korrigiert nach HAGENBACH	—
<i>kum</i>	Kumuliert	—
<i>k_{WR}</i>	Korrigiert nach WEISSENBERG-RABINOWITSCH	—
<i>L</i>	Lösung	—
<i>LEP</i>	Liquid Entry Pressure	—
<i>LM</i>	Lösemittel	—
<i>M</i>	Membran	—
<i>max</i>	Maximal	—
<i>Pore</i>	Hohlraum	—
<i>P</i>	Permeat	—
<i>p</i>	Polarer Anteil	—
<i>PL</i>	Polymerlösung	—
<i>R</i>	Retentat	—
<i>S</i>	Kristallitschmelze	—
<i>Sdp</i>	Siedepunkt	—
<i>total</i>	Total	—
<i>Vib</i>	Vibration	—

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (engl. <i>attenuated total reflection</i>)
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
EIS	Elektrische-Impedanz-Spektroskopie
EN	Elektronegativität
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
G	<i>gauche</i> -Konformation
H	Wasserstoffatom
HSP	HANSEN-Löslichkeitsparameter (engl. HANSEN <i>solubility parameter</i>)
LEP	Benetzungsdruck (engl. <i>liquid entry pressure</i>)
MeOAc	Methylacetat
NIPS	Nichtlösemittel induzierte Phasentrennung (engl. <i>non-solvent induced phase separation</i>)
O	Sauerstoffatom
P(VDF-TrFE)	Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen)
PBS	phosphatgepufferte Salzlösung (engl. <i>phosphate-buffered saline</i>)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
REM	Rasterelektronenmikroskop
T	<i>trans</i> -Konformation
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	thermisch induzierte Phasentrennung (engl. <i>thermal induced phase separation</i>)
TMF	Transmembranflux
TMP	Transmembrandruck (engl. <i>transmembrane pressure</i>)
TrFE	Trifluorethylen
VDF	Vinylidenfluorid

1 Einleitung

In der heutigen Industrie ist der Einsatz von Membranen zur Filtration spezifischer Stoffgemische fest etabliert. Die Membrantechnik mit ihren vielseitigen Verfahren findet unter anderem Anwendung in der Lebensmittelindustrie, der Pharmazie sowie der Medizin und ist in diesen Industriezweigen von wesentlicher Bedeutung [185, 215]. Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich von Membranen liegt in der Wasseraufbereitung und in der Abwasserbehandlung. Dies gilt insbesondere vor dem Hintergrund, dass sich der weltweite Süßwasserverbrauch in den letzten 100 Jahren versechsfacht hat und die Nachfrage nach Wasser stetig durch eine wachsende Weltbevölkerung, verändertes Konsumverhalten und die Ausweitung der künstlichen Bewässerung in der Landwirtschaft steigt [45].

Herkömmliche poröse Filtrationsmembranen neigen dazu, sich infolge der Anlagerung großer Moleküle oder Partikel nach einiger Zeit zuzusetzen. Dieser Prozess wird in der internationalen Literatur als Membranverschmutzung (engl. *Fouling*) bezeichnet und ist folgendermaßen definiert [113]:

"fouling: process resulting in loss of performance of a membrane due to the deposition of suspended or dissolved substances on its external surfaces, at its pore openings, or within its pores".

Der Reduzierung der Filtrationsleistung kann bis zu einem gewissen Grad mit der Erhöhung des Betriebsdrucks entgegengewirkt werden. Mit zunehmender Filtrationszeit kann dies allerdings zu Schäden an der Membran führen. Daher werden verschiedene Methoden zur Reduzierung des Membranfouling in allen Anwendungsgebieten der Membrantechnik eingesetzt. Hierzu zählen unter anderem die hydraulische Permeatrückspülung, die Querstromfiltration oder die chemische Reinigung zum Auflösen der Verschmutzung. Eine verminderte Filtrationsleistung der Membran führt zwangsläufig zu zusätzlichen Kosten in Bezug auf die Reinigung, aufgrund des höheren Energieeintrags ins System oder reduzierter Anlagenverfügbarkeit [146]. Die Optimierung eines Filtrationsprozesses über die Entwicklung von innovativen Methoden zur Vermeidung von Partikelanlagerungen ist daher von großer Bedeutung in der Membrantechnik.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt fungieren Filtrationsmembranen vorwiegend als passive Trennschicht. Eine neue Art der Reduzierung von Membranfouling mit geringem Energieeintrag ins System wird seit Anfang des letzten Jahrzehnts erforscht und befasst sich mit der Nutzung aktiver piezoelektrischer Filtrationsmembranen. Diese können durch

Wechselspannungen zur Vibration angeregt werden. Dies bewirkt eine fluidisch instabile Umgebung an der Membranoberfläche, die die Partikelanlagerung verzögert. Die Schwingungsinduzierung ruft somit eine Antifouling-Wirkung der Filtrationsmembran hervor. [46, 140, 203]

Ein vielversprechender Ansatz, der in dieser Arbeit erstmalig verfolgt wird, liegt in der Entwicklung einer porösen Mikrofiltrationsmembran aus einem piezoelektrischen Copolymer, dem Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen) (P(VDF-TrFE)). Im Vordergrund der Forschung steht dabei die Beurteilung der Antifouling-Wirkung der piezoelektrischen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran durch die Untersuchung der Filtereffizienz in Abhängigkeit einer zur Resonanzfrequenz angelegten Wechselspannung. Zur piezoelektrischen Anregung wird hierfür speziell ein Dead-End-Filtrationssystem mit Abstandselektroden konstruiert und erstmalig erprobt.

Zur Herstellung piezoelektrischer Filtrationsmembranen ist das Verfahren des Elektrospins geeignet, das kontinuierliche Polymerfasern mit einem Durchmesser im Nano- bis Mikrometerbereich herstellt und dessen Produkte über ein hohes Oberflächen- zu Volumenverhältnis sowie Porosität verfügen [17, 80]. Am Institut für Mehrphasenprozesse wurde dieses Verfahren seit 2006 etabliert [6, 28, 40, 65, 102, 162, 206, 208, 232]. Zur Verarbeitung des Copolymers muss dieses als Polymerlösung vorliegen. Neben Lösemitteln können auch Lösemittelgemische zum Lösen eingesetzt werden. Die Eignung von Lösemittelgemischen lässt sich anhand der Löslichkeitsparameter des Copolymers, die in dieser Arbeit nach der Methodik von SEGARCEANU & LECA [188] experimentell quantifiziert werden, feststellen. Die Eigenschaften der Polymerlösung sind neben weiteren Parametern entscheidend für den Elektrospinprozess und beeinflussen die Ausbildung des piezoelektrischen Anteils im P(VDF-TrFE). Weitere Untersuchungen sind deshalb auf die Beurteilung des Einflusses verschiedener Lösemittelkombinationen und Volumenverhältnisse auf die intrinsischen sowie piezoelektrischen Eigenschaften ausgerichtet. In dieser Arbeit erfolgt die nähere Charakterisierung der elektrogesponnenen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen hinsichtlich Membranstärke, Benetzungsdruck, Transmembranflux und -druck sowie weiterer membranspezifischen Eigenschaften mit individuell an die Membran angepassten Charakterisierungsmethoden sowie einem entwickelten Dead-End-Filtrationssystem zur piezoelektrischen Anregung. Das Ziel dieser Arbeit liegt somit in der Evaluation eines bisher ungenutzten piezoelektrischen Membranmaterials als Filtrationsmembran zur Foulingreduzierung. Die Intention besteht darin, durch die aktive Vibrationsanregung eine innovative Methode zur Vermeidung von Partikelanlagerungen in der Membrantechnik zu etablieren und zwangsläufig kostenintensive Reinigungsmaßnahmen zu verringern bzw. zu limitieren.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Membrantechnik

2.1.1 Stofftransportvorgänge

Synthetische Membranen können als dünnwandige, flächige Barrieren in Membranverfahren eingesetzt werden. Ihre Hauptaufgabe besteht darin, permeabel für mindestens eine Komponente eines Stoffgemisches zu sein und verschiedene Komponenten in einem Filtrationsprozess unter dem Vorhandensein einer Triebkraft, zum Beispiel eines Druckgradienten, voneinander abzutrennen (s. Abb. 2.1). Demzufolge stellt die Membran einen Widerstand dar, der zur Kontrolle der Durchlässigkeit bzw. der Permeationsrate von zu selektierenden Komponenten eingesetzt wird. Die Durchlässigkeit eines Materials für bestimmte Komponenten wird als Membranpermeabilität bezeichnet und die Permeationsrate ist ein Maß für die Menge der selektierenden Komponenten, die die Membran in einer bestimmten Zeit durchdringt. [35, 144, 201]

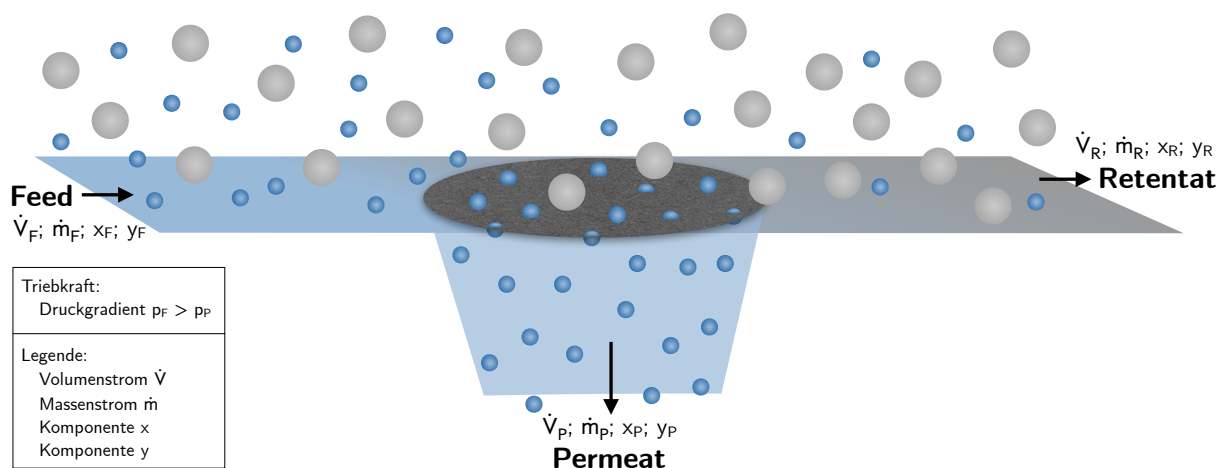


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der druckgetriebenen Stofftrennung durch eine semipermeable Membran, die selektiv permeabel bezüglich der kleineren Partikelgröße ist. Aufgrund der Semipermeabilität der Membran passieren die kleineren Komponenten (blau) aus dem Feedstrom die Membran, wohingegen die größeren Partikel (grau) mit dem Retentatstrom über die Membran abfließen. Permeat und Retentat setzen sich dementsprechend nach dem Filtrationsprozess unterschiedlich zusammen; adaptiert nach [114, 184].

Für die Stofftrennung über eine semipermeable Membran (s. Abb. 2.1) wird ein zu trennendes, fluides Stoffgemisch als sogenanntes Feed verwendet. Während des Prozesses werden über die Membran eine oder mehrere Komponenten aus dem Mehrkomponentenfluid filtriert, das sogenannte Permeat. Der Fluidstrom aus den nicht permeierten und zurückgehaltenen Komponenten des Feeds wird als Retentat bezeichnet. [35, 144, 155] Die Stofftrennung in Membranverfahren erfolgt dabei unter dem Einfluss verschiedener Triebkräfte. Als Triebkraft wird im Allgemeinen die Differenz des elektrochemischen Potentials zwischen den durch die Membran abgetrennten fluiden Phasen bezeichnet. Dieses Potenzial wird als die Änderung der inneren Energie eines Systems verstanden, wobei im System ein Gleichgewichtszustand angestrebt wird. Hervorgerufen wird eine elektrochemische Potenzialdifferenz beispielsweise durch unterschiedliche elektrische Potentiale oder einem Druck-, Temperatur- oder Konzentrationsgradienten [35, 161, 201]. Der Stofftransport zur Herstellung eines Gleichgewichtszustands einer Komponente eines fluiden Stoffgemisches findet umso schneller durch eine Membran statt, je größer die Triebkraft und/oder desto geringer der Membranwiderstand gegenüber der Permeation einer Komponente ist [35]. Permeation bedeutet das Durchqueren einer Komponente durch eine Membran.

Der Stofftransport in Fluiden erfolgt durch Konvektion und/oder Diffusion. Ersteres beschreibt die makroskopische Bewegung von Teilchen in einer strömenden Umgebung. Ein konvektiver Stofftransport kann durch Pumpen oder Ventilatoren und dem äußeren Anlegen eines Druckunterschiedes erzwungen werden oder auf thermischen Dichteunterschieden und der resultierenden Wärmeströmung beruhen, die beispielhaft durch einen Temperaturgradienten hervorgerufen werden können. Eine konvektive Bewegung von Teilchen überlagert diffusiv bedingte Bewegungen. [89] Unter Diffusion wird der durch einen Konzentrationsgradienten hervorgerufene Stofftransport zwischen mindestens zwei Komponenten eines Stoffgemisches verstanden, der zu einem Konzentrationsausgleich und zu einer homogenen Stoffverteilung führt (s. Abb. 2.2).

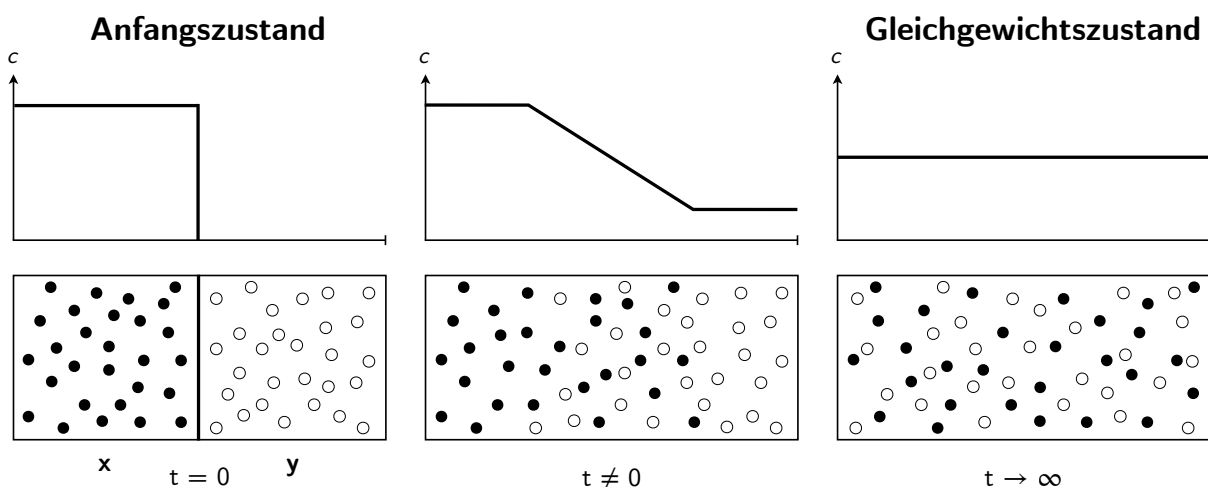


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs und des molekularen Stofftransports von Komponente x und y durch äquimolare Diffusion in einem in sich geschlossenen, ruhenden System; adaptiert nach [115].

In einem in sich geschlossenen und ruhenden System führen örtliche Konzentrationsunterschiede der im System enthaltenen Komponenten zu Diffusionsströme in Richtung niedriger Konzentration, bis ein Gleichgewichtszustand zum Zeitpunkt t_∞ erreicht ist. Die Diffusionsströme der verschiedenen Komponenten sind aus Kontinuitätsgründen entgegengesetzt. Sollte die Anzahl der diffundierenden Komponenten in entgegengesetzter Richtung pro Zeit äquivalent sein, so wird dies als äquimolare Diffusion bezeichnet. Die Verwendung von Membranen führt zu einer nicht äquimolaren bzw. einseitigen Diffusion. [63, 115]

Der molekulare Stofftransport kann mittels der beiden FICK'schen Gesetze beschrieben werden. Dabei zeigt das 1. FICK'sche Gesetz (s. Gl. 2.1) für die äquimolare Diffusion die Proportionalität zwischen der Diffusionsstromdichte des Stoffes und dem Konzentrationsgradienten $\partial c / \partial x$ entgegen der Diffusionsrichtung auf und beschreibt den zeitlich konstanten Diffusionsfluss von Teilchen. [88]

$$\mathbf{J} = -D \frac{\partial c}{\partial \mathbf{x}} \quad (2.1)$$

\mathbf{J} = Diffusionsstromdichte in $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

D = Diffusionskoeffizient in m^2/s

c = Konzentration in mol/m^3

\mathbf{x} = Weg in m

Der Diffusionskoeffizient ist eine stoffspezifische Proportionalitätskonstante, die von der Zusammensetzung des Stoffes, von dem Druck und der Temperatur abhängt. Da eine Komponente immer vom Ort höherer Konzentration zum Ort niedrigerer Konzentration diffundiert, ist der Konzentrationsgradient und das Vorzeichen des Diffusionskoeffizienten negativ, um eine positive Diffusionsstromdichte zu erhalten. Die Änderung der Konzentration als eine Funktion von Abstand und Zeit (s. Abb. 2.2) gibt das 2. FICK'sche Gesetz (s. Gl. 2.2) für eine instationäre Diffusion an und beschreibt somit die zeitliche und räumliche Konzentrationsverteilung mit konstantem Diffusionskoeffizienten. [63, 88]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial \mathbf{x}^2} \right) \quad (2.2)$$

c = Konzentration in mol/m^3

t = Zeit in s

D = Diffusionskoeffizient in m^2/s

\mathbf{x} = Weg in m

Unter der Kontinuitätsannahme, dass keine Komponenten im System dazukommen und entfernt werden, lässt sich das 2. FICK'sche Gesetz (s. Gl. 2.2) aus dem 1. FICK'schen Gesetz (s. Gl. 2.1) ableiten. Durch die Bilanzierung des in Abbildung 2.3 dargestellten

Systems kann mit der Differenz der Diffusionsstromdichten $\mathbf{J}(\mathbf{x})$ und $\mathbf{J}(\mathbf{x} + d\mathbf{x})$ geteilt durch die Wegstrecke $d\mathbf{x}$ die zeitliche Konzentrationsänderung im Volumenelement wie folgt beschrieben werden [104, 161]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\mathbf{J}(\mathbf{x}) - \left(\mathbf{J}(\mathbf{x}) + \frac{\partial \mathbf{J}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} d\mathbf{x} \right)}{d\mathbf{x}} = - \frac{\partial \mathbf{J}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \quad (2.3)$$

Indem Gleichung 2.1 zum 1. FICK'schen Gesetz in Gleichung 2.3 eingesetzt, ein infinitesimal kleiner Bereich sowie Zeitraum betrachtet und der Diffusionskoeffizient als konstant angenommen wird, ergibt sich hieraus die Gleichung 2.2 zum 2. FICK'schen Gesetz [104, 161].

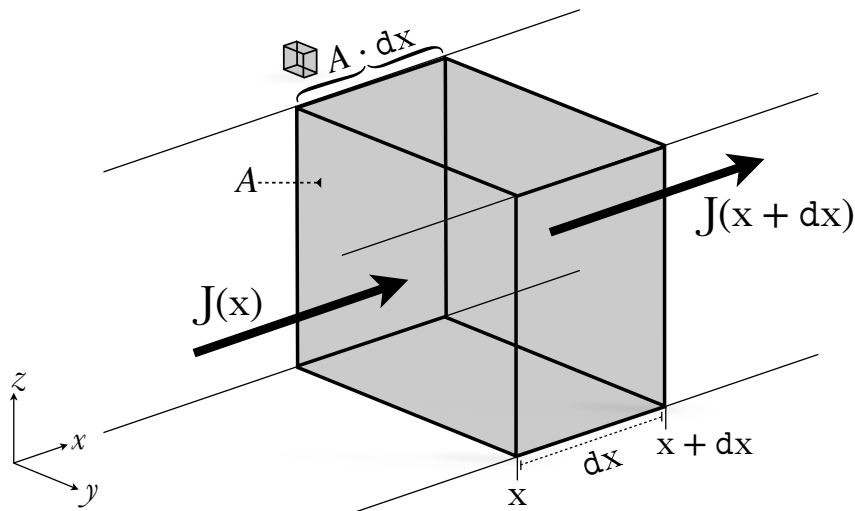


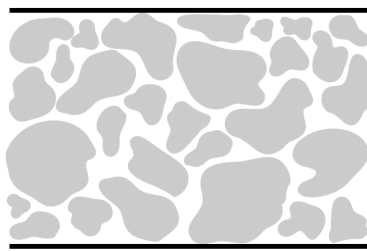
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der eintretenden und austretenden Diffusionsstromdichten $\mathbf{J}(\mathbf{x})$ und $\mathbf{J}(\mathbf{x} + d\mathbf{x})$ in einem Volumenelement zur Herleitung des 2. FICK'schen Gesetzes; adaptiert nach [104].

2.1.2 Klassifizierung von Membranen

Membranen lassen sich auf Basis ihrer mikroskopischen Struktur und ihrer Funktion differenzieren (s. Abb. 2.4). Unterschiedliche Membranstrukturen beeinflussen die Semipermeabilität einer Membran. Dichte, porenfreie Lösungs-Diffusions-Membranen oder Porenmembranen werden für Membranverfahren eingesetzt. Der Stofftransport bei den Lösungs-Diffusions-Membranen erfolgt diffusiv, wohingegen innerhalb von Porenmembranen der Stofftransport primär konvektiv erfolgt [144, 161]. Letztere verfügen über eine meist starre, heterogene Porenstruktur mit zufällig verteilten und miteinander verbundenen Poren und ermöglichen somit den Stofftransport durch die Membran [19]. Der Trennmechanismus für Komponenten eines Stoffgemisches beruht in diesem Fall auf der Siebwirkung infolge der Porengröße und Porengrößenverteilung. Komponenten, die größer

als der größte Porendurchmesser sind, werden an der Permeation vollständig gehindert. Lediglich Komponenten, deren Durchmesser kleiner sind als der Durchmesser der kleinsten Pore, können die Membran uneingeschränkt permeieren. Sind die Abmessungen der Komponenten ähnlich zu denen der Pore, so werden die Komponenten gemäß der Porengrößenverteilung nur zum Teil die Poren passieren. Prinzipiell können somit ausschließlich Komponenten mit deutlich unterschiedlichen Durchmessern durch eine Porenmembran voneinander getrennt werden. [19, 145, 201] Die Gesamtheit aller Poren einer Membran wird als Porosität bezeichnet und stellt das Verhältnis zwischen Poren- und Membranzvolumen dar. Poren können zwischen offenen und geschlossenen Strukturen unterschieden werden, wobei die geschlossenen Poren nicht für das anströmende Fluid zugänglich sind. Zusätzlich können die offenen Poren in halbdurchgängige, sogenannte blinde Strukturen, und durchgängige Strukturen unterteilt werden. Erstere sind Poren, die nur einseitig mit der Membranoberfläche verbunden sind, sodass ausschließlich durchgängige Poren für Membranverfahren relevant sind. [200]

a) Symmetrische Membranen

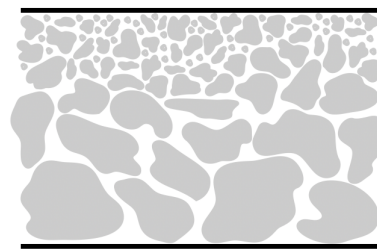


quasi-isotrop, porös

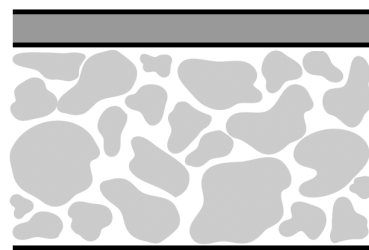


homogen, dicht

b) Asymmetrische Membranen



anisotrop, porös



Verbund

Abbildung 2.4: Klassifizierung von Membranen nach Morphologie und Struktur über die schematische Darstellung von Membranquerschnitten in a) symmetrische und b) asymmetrische Membranen. Der Stofftransport in dichten Membranen erfolgt diffusiv, wohingegen innerhalb von Porenmembranen der Stofftransport primär konvektiv erfolgt; adaptiert nach [19].

Eine weitere morphologische Klassifizierung wird für Porenmembranen hinsichtlich ihrer Symmetrie vorgenommen (s. Abb. 2.4). Symmetrische Porenmembranen weisen eine quasi-isotrope Porenstruktur auf. Asymmetrische Porenmembranen hingegen verfügen

anisotrop über den Querschnitt verteilt über eine verschiedene Porosität und Porengröße. Das Membraninnere besteht aus einer aktiven Trennschicht mit kleineren Poren, die für den charakteristischen Filtrationsprozess verantwortlich ist. Eine mikroporöse Stützstruktur verstärkt die aktive Trennschicht, die in einem Verbund ebenfalls dicht sein kann. [35, 167, 201] Für verschiedenartige Anwendungen in der Membrantechnik sind die Eigenschaften der Membranen hinsichtlich Permeabilität und Morphologie ausschlaggebend zur Wahl des Membranverfahrens.

2.1.3 Herstellungsverfahren von porösen Membranen

Für die Herstellung von porösen Membranstrukturen stehen vielseitige Verfahren zur Verfügung. Zu den gängigsten zählt unter anderem das Sintern, bei dem ein Pulver gepresst und bei erhöhter Temperatur gesintert wird. Hierdurch verschwindet die Kontaktfläche zwischen den Partikeln. Die resultierende Porengröße der hergestellten Membran wird dabei durch die im Pulver enthaltenen Partikelgrößen bestimmt. Des Weiteren kann das Recken als Herstellungsverfahren poröser Membranen genutzt werden, mit dem Porositätswerte bis zu 90 % erreicht werden können. Hierfür wird ein extrudierter Film aus einem teilkristallinen Polymer senkrecht zur Extrusionsrichtung gereckt, wodurch eine zusammenhängende Porenstruktur mit Porengrößen zwischen 0,1 und 3 μm entsteht. Poröse Membranen mit Porendurchmessern von mindestens $\approx 0,05 \mu\text{m}$ können durch das Auslaugen einer Komponente aus einem Film mittels einer Säure oder Base hergestellt werden. Zudem eignet sich die Spurätzung als Herstellungsverfahren. Mit diesem Verfahren können dichte Polymerfilme in poröse Membranen mit einer engen Porengrößenverteilung modifiziert werden, indem der Film einer hochenergetischen Partikelbestrahlung ausgesetzt und anschließend in einer sauren oder alkalischen Lösung getaucht wird. Hierbei wird die beschädigte Polymerstruktur weggeätzt, wodurch gleichförmige Poren mit Porengrößen zwischen 0,02 und 10 μm entstehen. Dabei wird die Größe der Poren unter anderem durch den zeitlichen Verbleib im Ätzbad bestimmt. Die Oberflächenporositäten dieser Membranen liegen bei $\approx 10 \%$. Eine Limitierung dieses Verfahrens besteht darin, dass die Membranen bei zu langer Exposition spröde und radioaktiv werden. [160, 168] Neben den Verfahren wie Sintern, Reckung, Auslaugung und Spurätzung für die Herstellung von quasi-isotrope, poröse Membranen mit Porengrößen passend für die Mikrofiltration eignet sich auch das Verfahren des Elektrosplinnens (s. Kap. 2.1.4) zur Herstellung von faserbasierten Membranen, die hohe Oberflächen- zu Volumenverhältnisse und hohe Porositäten aufweisen [83, 129].

Im Gegensatz dazu wird die Herstellung von asymmetrischen organischen Membranen durch Phaseninversionsprozesse realisiert, wobei die Ausfällung des Polymers aus einer homogenen Lösung durch eine lösungsmittelfreie Atmosphäre, Temperaturänderungen oder dem Eintauchen in einem lösemittelfreien Fällungsbad induziert wird. Durch die vielseitigen und veränderbaren Parameter während eines Phaseninversionsprozesses kann die

Membranmorphologie kontrolliert eingestellt werden, so dass sowohl Membranen mit einer dichten als auch porösen aktiven Trennschicht hergestellt werden können. [143, 160, 167]

2.1.4 Elektrosponnen von Membranen

Das Elektrosponnen (engl. *Electrospinning*) ermöglicht Faserdurchmesser und Zwischenräume im Nanometer- bis Mikrometerbereich. Die hohe Anzahl und Größe an miteinander verbundenen, offenen Zwischenräumen sowie eine hohe spezifische Oberfläche bieten für Membranfiltrationsanwendungen vorteilhafte Eigenschaften. [83, 129] So ist der spezifische Strömungswiderstand aufgrund der Porengröße von Mikrofiltrationsmembranen relativ gering [146]. Der konventionelle Aufbau einer Elektrospinn-Anlage (s. Abb. 2.5) besteht im Wesentlichen aus einer Pumpe zur kontinuierlichen Förderung der Polymerlösung aus einem Reservoir, einer mit dem Reservoir verbundenen elektrisch leitfähigen Kanüle sowie einem geerdeten Kollektor, wobei zwischen diesen eine Gleichspannungsversorgung im Kilovoltbereich anliegt [3].

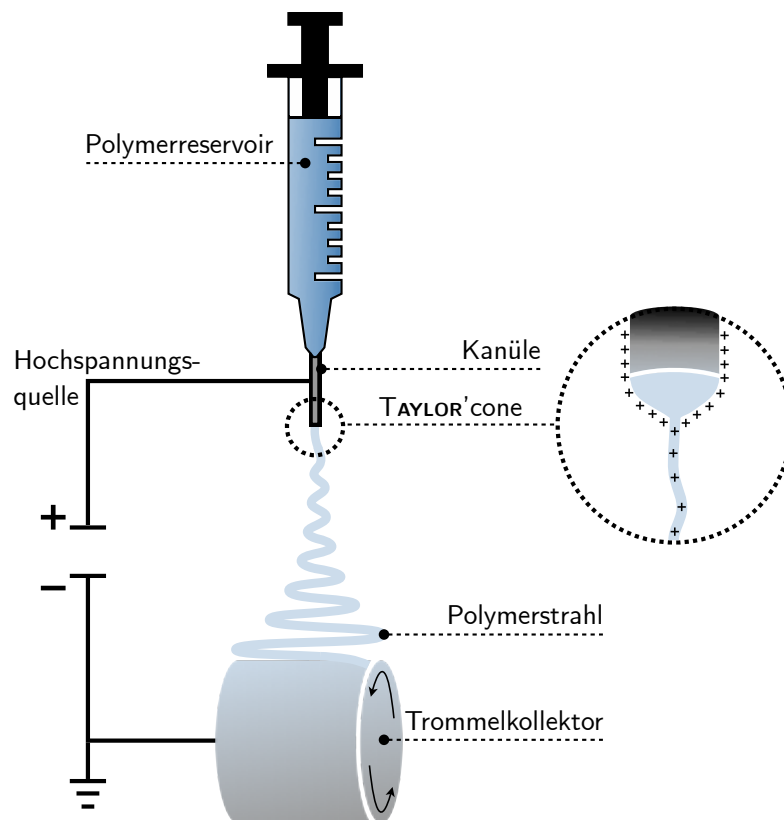


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer Elektrospinn-Anlage und deren Aufbau aus einem Polymerreservoir, einer Kanüle, einem geerdeten Kollektor und einer Hochspannungsquelle. Ein elektrisches Feld ermöglicht eine Ladungsseparierung innerhalb der Polymerlösung und die Ausbildung eines TAYLOR' cones. Ein Polymerstrahl bildet sich aus, der in Richtung des Kollektors beschleunigt und aufgrund von Instabilitäten sich zunehmend verbiegt und verschlauft. Die Lösemittelverdunstung bewirkt dabei zusätzlich eine konstante Verjüngung des Polymerstrahls; adaptiert nach [231, 232].

Durch die Erzeugung eines elektrischen Feldes werden an der Kanüle die freien Ladungsträger im Polymertropfen elektrostatisch aufgeladen und separiert. Hierdurch destabilisiert sich der Polymertropfen und wird konisch verformt (engl. TAYLOR'cone; s. Abb. 2.5). [3, 231] Sobald die elektrostatischen Kräfte die Oberflächenspannung der Polymerlösung übersteigen, bildet sich ein Polymerstrahl (engl. jet) aus, der in Kollektorrichtung zunächst über eine kurze Strecke geradlinig beschleunigt wird. Abstoßende Kräfte wirken auf die vom Polymerstrahl mitgetragenen Ladungselemente mit entstehenden Instabilitäten im Strahl (engl. bending instability), die diesen verbiegen sowie im weiteren Verlauf zur Schlaufenbildung führen. Die hiervon hervorgerufene Dehnung im Strahl sowie die Evaporation des Lösemittels sorgen für die Reduzierung des Faserdurchmessers. [176, 231] Während des Prozesses verfestigt sich der Polymerstrahl zunehmend und die entstehenden Fasern legen sich zufällig orientiert auf stationäre Kollektoren ab. Beliebige Kollektorgeometrien ermöglichen eine Vielzahl an Membrandesigns. Über rotierende Kollektoren lässt sich zudem die Ausrichtung der Fasern gezielt beeinflussen. [3] Der Prozess zur Herstellung von elektrogewebenen Fasern ist von mehreren Einflussfaktoren abhängig (s. Tab. 2.1). Die Fasermorphologie – glatte, gleichmäßige Oberflächen bis hin zu gepulsten Fasern – und der resultierende Faserdurchmesser können durch diese gezielt manipuliert werden. So kann über die Veränderung der Spannung und des Elektrodenabstands die elektrische Feldstärke zur Beschleunigung des Polymerstrahls genutzt werden. Zugleich wird auf die Dehnung des Polymerstrahls und damit auf den resultierenden Faserdurchmesser eingewirkt. Eine Erhöhung der elektrischen Feldstärke bewirkt die Verringerung des Faserdurchmessers. Gleichzeitig erhöht sich allerdings auch der Abzug der Polymerlösung am TAYLOR'cone, was zu Instabilitäten führen und die Ausbildung von inhomogenen Fasern erhöhen kann. Die Abstimmung von elektrischer Feldstärke und Flussrate ist daher essentiell. Neben den prozessbezogenen Parametern sind für das Elektrosplennen ebenfalls die Eigenschaften der Polymerlösung sowie die Umgebungsbedingungen relevant (s. Tab. 2.1). [122, 181, 232]

Tabelle 2.1: *Extrinsische und intrinsische Einflussfaktoren auf den Elektrosplennprozess unterteilt in Prozessparameter, Lösungseigenschaften und Umgebungsbedingungen [122, 162, 181].*

Prozessparameter	Lösungseigenschaften	Umgebungsbedingungen
• Spannung	• Konzentration	• Luftfeuchtigkeit
• Abstand der Elektroden	• Konduktivität	• Temperatur
• Elektrische Feldstärke	• Oberflächenspannung	• Umgebungsdruck
• Flussrate	• Viskosität	• Lösemittelkonzentration
• Kanüldurchmesser	• Volatilität des Lösemittels	der Luft
• Kollektorart (stationär/rotierend)	• Löslichkeit des Polymers	
	• Molekulargewicht des Polymers	

2.1.5 Druckgetriebene Membranverfahren

Die zur Filtration verwendeten Membranen werden neben der Klassifizierung und der zur Filtration entscheidenden Triebkraft nach der Größe der gefilterten Komponenten sowie des vorherrschenden Trennmechanismus unterschieden. In Abbildung 2.6 wird dies für die druckgetriebenen Membranverfahren dargestellt. Je nach Membranverfahren prägen dabei entweder der konvektive Stofftransport wie in der Mikro- und Ultrafiltration, die Diffusion wie in der Umkehrosmose oder, wie es in der Nanofiltration der Fall ist, beide Stofftransportvorgänge den Filtrationsprozess. Ferner existieren weitere spezielle Membranverfahren wie beispielhaft die Dialyse, Elektrodialyse und Pervaporation, deren Triebkräfte Konzentrations-, elektrische Potenzial- oder Partialdruckdifferenzen sind. [114, 144]

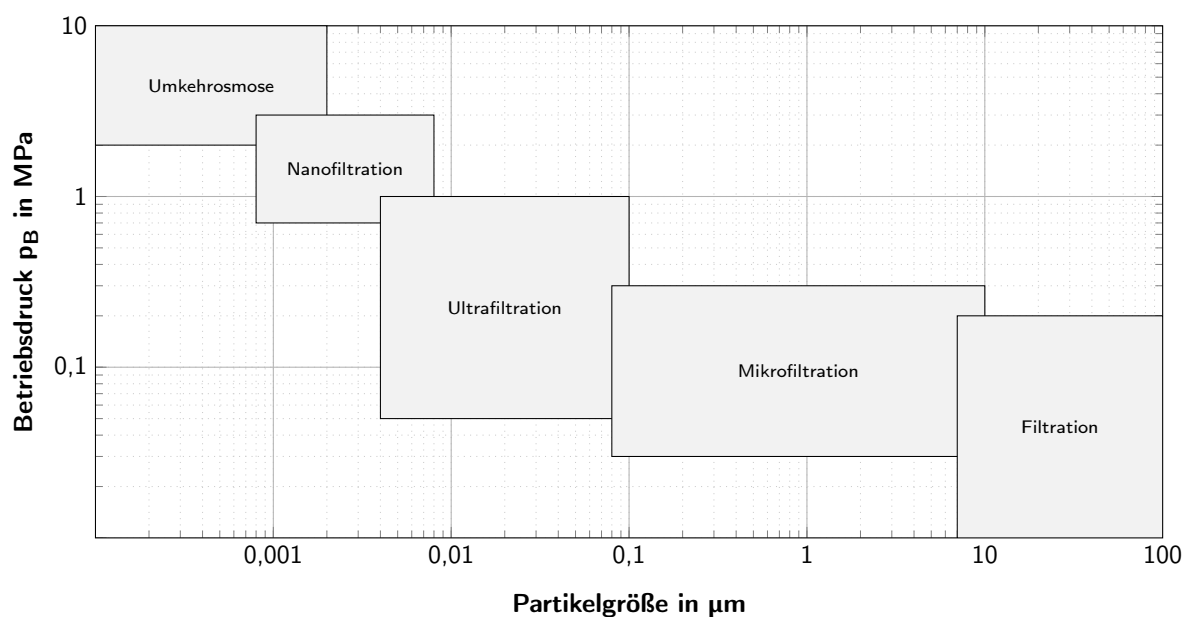


Abbildung 2.6: Graphische Darstellung der Druck- und Partikelgrößenverhältnisse der verschiedenen Membranverfahren; adaptiert nach [146].

Sowohl die Mikro- als auch die Ultrafiltration sind druckgetriebene Membranverfahren, deren Filtrationsprozesse unter Verwendung poröser Membranen ablaufen und die Siebwirkung zur Stofftrennung nutzen. Die Selektivität einer Membran in der Mikro- und Ultrafiltration wird maßgeblich durch deren Porendurchmesser bestimmt [156]. So liegen die für die Filtration geeigneten Partikelgrößenverhältnisse in der Mikrofiltration im Mikrometerbereich von $\approx 0,08$ bis ≈ 10 μm und in der Ultrafiltration innerhalb von $\approx 0,004$ bis $\approx 0,1$ μm im Nanometerbereich (s. Abb. 2.6). Die Verteilung der Porengrößen in den Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen weist ein mehr oder minder breites Spektrum auf und entsprechend des Trennmechanismus einer porösen Membran werden die Partikel, die größer sind als die Poren, zurückgehalten. Die Trennung von Partikelgrößen oberhalb des Mikrometerbereichs wird als allgemeine Filtration bezeichnet. Innerhalb der Nanofiltration halten nanoporöse, dichte Membranen eine Reihe von gelösten Stoffen mit molekularer Masse von einigen Hundert bis zu einigen Tausend Dalton zurück. Die Umkehrosmose

wird dahingegen eingesetzt, wenn ein Lösemittel, zumeist Wasser, diffusiv von gelösten, niedermolekularen Stoffen wie anorganische Salze oder kleine organische Moleküle wie Glukose getrennt werden soll. [35, 146, 156, 157]

Im Gegensatz zur Ultrafiltration sind die Porenstrukturen in Mikrofiltrationsmembranen vorwiegend symmetrisch, und die Membranen verfügen über eine Stärke von $\approx 10\ \mu\text{m}$ bis zu mehr als $150\ \mu\text{m}$. Die Membranstärke der mikroporösen Stützstruktur für asymmetrische Ultrafiltrationsmembranen ist bis zu $\approx 200\ \mu\text{m}$ stark. Die aktive Trennschicht der asymmetrischen Membran liegt lediglich zwischen $\approx 0,1$ bis $\approx 1\ \mu\text{m}$. [157, 161, 201] Der für die Membranverfahren benötigte Druck ist neben der Morphologie ebenfalls vom Porendurchmesser abhängig. Durch den asymmetrischen Aufbau einer Ultrafiltrationsmembran lässt sich bei diesem Verfahren ein Betriebsdruck von $\approx 0,05$ bis $\approx 1\ \text{MPa}$ anlegen. In der Mikrofiltration kann ein Betriebsdruck von $\approx 0,03$ bis $\approx 0,3\ \text{MPa}$ verwendet werden. An dichte Membranen werden in der Nanofiltration Druckdifferenzen bis zu $\approx 2,3\ \text{MPa}$ aufgebaut, und Drücke bis $\approx 10\ \text{MPa}$ treten während der Umkehrosmose auf. [146, 155, 157]

Konzentrationspolarisation und Fouling

Druckgetriebene Membranverfahren wie die Mikro- und Ultrafiltration eignen sich zur Aufkonzentrierung bzw. Abtrennung suspendierter Partikel. Partikel mit einem Durchmesser von mehr als $0,1\ \mu\text{m}$ können während der Mikrofiltration zurückgehalten werden. Zur Abtrennung von Makromolekülen mit molekularer Masse von 10^4 bis mehr als 10^6 Dalton ist die Ultrafiltration geeignet. Hohe Selektivitäten können im Allgemeinen dann erzielt werden, wenn die Partikelgröße im Verhältnis zur Porengröße der Membran groß ist. [144, 160] In beiden Membranverfahren findet mit zunehmender Prozessdauer jedoch ein Rückgang des Permeatvolumenstroms durch die Konzentrationspolarisation hervorgerufener Deckschichtbildung von zurückgehaltenen Komponenten statt (s. Abb. 2.7). Die Akkumulation der nicht membrangängigen Komponenten führt zur lokalen Zunahme der Konzentration in der Nähe der Membranoberfläche und mit der Zeit zur Bildung einer Grenzschicht, der zuvor erwähnten Deckschicht. Beide Phänomene üben einen Widerstand gegen die Stofftrennung aus und wirken der Triebkraft des Prozesses entgegen, wodurch ein verringerter Permeatvolumenstrom zustande kommt. Die Auswirkung der Konzentrationspolarisation bzw. der Deckschichtbildung auf die Leistungsfähigkeit einer Membran führt zu einer Verschiebung der effektiven Trenneigenschaft der Membran hin zu kleineren Komponenten. [159] Zusätzlich zur Konzentrationspolarisation können zurückgehaltene Komponenten an der feedseitigen Membranoberfläche, an der Porenöffnung oder innerhalb der Poren an der Membranwand adsorbieren und somit eine Porenverengung sowie eine Porenverblockung hervorrufen. Die Adsorption einer Komponente wird neben ihrer Affinität zum Membranmaterial ebenfalls durch ihre Form beeinflusst. Hinsichtlich der Form können beispielhaft stäbchenförmige Komponenten aufgrund der Möglichkeit zur vertikalen Ausrichtung tiefer in Membranporen eindringen. Insgesamt führt diese

Membranverschmutzung (engl. *Fouling*) zu einer drastisch einhergehenden Abnahme des Permeatvolumenstroms (s. Abb. 2.7) und zum Verlust der Selektivität. [124, 146, 159]

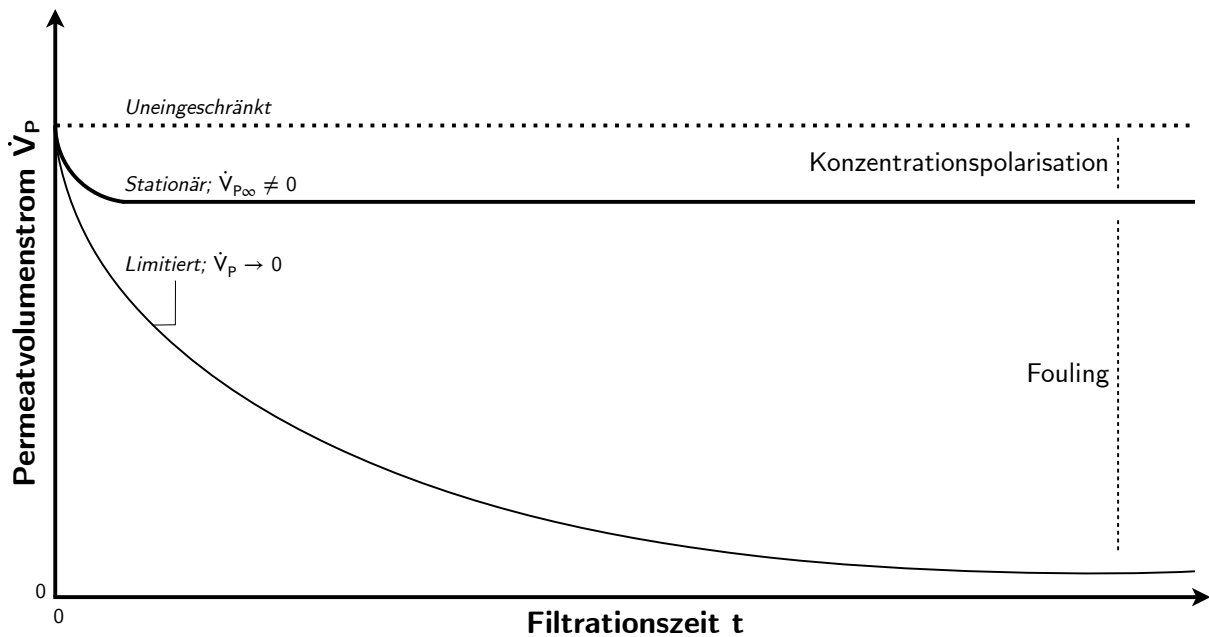


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Abnahme des Permeatvolumenstroms \dot{V}_P in Abhängigkeit zur Zeit zurückzuführen auf die Konzentrationspolarisation oder des Membranfoulings; adaptiert nach [146, 159].

Eine Abnahme des Permeatvolumenstroms wirkt sich durch steigenden Energiebedarf und erhöhte Betriebskosten negativ auf die Wirtschaftlichkeit aus. Zur Reduzierung einer Deckschichtbildung während eines Filtrationsprozesses gibt es daher verschiedene Ansatzmöglichkeiten von der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit bis hin zur Erzeugung von turbulenten Strömungsprofilen. Zu einem gewissen Grad können diese Ansatzmöglichkeiten die Deckschichtbildung zwar reduzieren, jedoch ist ein periodisches Reinigen nach bestimmten Filtrationsintervallen zur Foulingvermeidung notwendig. Eine Reinigungsmethode zum intervallmäßigen Deckschichtabtrag ist die hydraulische Permeatrückspülung. Eine permeatseitige Druckbeaufschlagung und -entlastung bei einer abwechselnden Umkehrung der Fließrichtung des Permeats sorgt für das Abplatzen der feedseitigen Deckschicht, die im Anschluss der Reinigung aus dem Membransystem ausgetragen werden kann. Nachteilig bei dieser Methode ist der Verlust von Filtrat. Eine weitere essenzielle Reinigungsmethode ist die chemische Reinigung unter Verwendung von Säuren oder Laugen. Diese Reinigungsmethode kommt zum Einsatz, sobald die Membran durch eine Rückspülung nicht vollständig von deren Deckschicht befreit werden konnte, ohne dass eine neuerliche Anhaftung während des Austragens der Verschmutzung auftritt. Hierbei sind in der industriellen Anwendung die Chemikalienkonzentration und Reinigungszeit der chemischen Beständigkeit der Membran anzupassen. Grundsätzlich sind Foulingmechanismen reversibel durch die etablierten Reinigungsmethoden. Sollten allerdings anlagen- und anwendungsbedingte Grenzwerte für die Reinigung erreicht sein, bleibt ein irreversibles Fouling der Membran bestehen. [146, 159]

Betriebsarten

Es gibt neben der umfassenden Deckschichtentfernung durch Reinigungsmethoden die Möglichkeit, die Deckschichtbildung auf Membranen im Laufe des Filtrationsprozesses klein zu halten bzw. zu begrenzen, indem eine geeignete Betriebsart für den Filtrationsprozess gewählt wird. In der Mikro- und Ultrafiltration werden grundsätzlich zwischen zwei Betriebsarten unterschieden, der statischen Dead-End-Filtration und der dynamischen Cross-Flow-Filtration (s. Abb. 2.8). Dabei ist die Wahl der Betriebsart unter anderem von dem Feststoffgehalt der zu filtrierenden Suspension, der Feststoffkomponente und von der eigentlichen Trennaufgabe abhängig. [35, 146, 157]

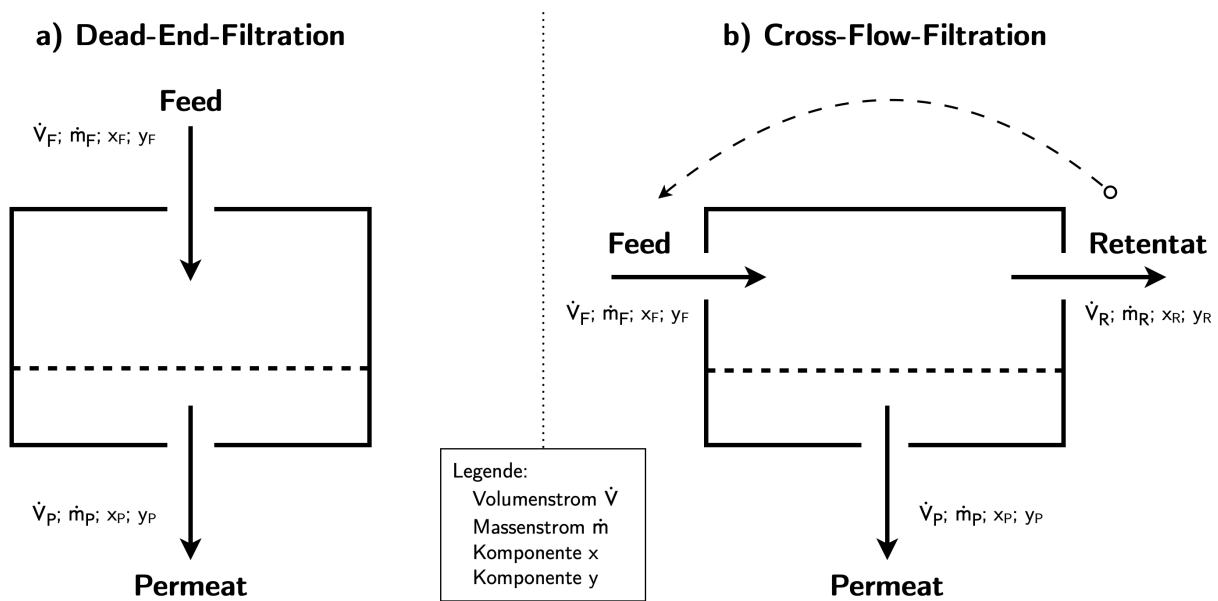


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Betriebsarten in der Mikro- und Ultrafiltration. In der Dead-End-Filtration wird der Feedstrom orthogonal durch die semipermeable Membran (gestrichelte Linie) geleitet (a). In der Cross-Flow-Filtration wird der Feedstrom parallel zugeführt und ein Retentatstrom abgeführt, der bei Bedarf dem Feedstrom zurückgeführt werden kann (b); adaptiert nach [158].

Mit der statischen Dead-End-Filtration besteht die Möglichkeit, über eine semipermeable Membran die Filtration durchzuführen, indem der Feedstrom orthogonal durch die Membran geleitet wird (s. Abb. 2.8). In dieser Betriebsart wird kein Retentatstrom abgeführt, was erheblich den Filtrationsprozess beeinflusst und somit diese Betriebsart zum diskontinuierlichen Prozess macht. [35, 146] Die Konzentration der zurückgehaltenen Komponenten steigt feedseitig mit der Zeit, sodass die Qualität des Permeates mit steigender Deckschichtbildung und resultierendem Strömungswiderstand sinkt und der transmembrane Permeatvolumenstrom abnimmt. Ein mehrmaliges Permeatrückspülen reduziert die Deckschichtbildung, und die Erhöhung des Druckgradienten während des Filtrationsprozesses bewirkt eine Steigerung des Permeatvolumenstroms. Die Dead-End-Filtration ist eine konventionelle Betriebsart, die durch ihren geringen spezifischen Energiebedarf in der Mem-

brantechnik Anwendung findet. [35, 146, 157, 158] Ein geringer Feststoffgehalt ist für diese Betriebsart maßgebend. Eine Suspension mit zu hohem Feststoffgehalt bewirkt die Zunahme des für die Rückspülung benötigten Energiebedarfs, wodurch die Dead-End-Filtration ineffektiv wird und die Cross-Flow-Filtration an Bedeutung zunimmt. [146]

Die Cross-Flow-Filtration bietet im Gegensatz zur Dead-End-Filtration die Möglichkeit, den Retentatstrom separat abzuführen und diesem den Feedstrom vollständig oder teilweise rückzuführen. Membranen werden in dieser dynamischen Betriebsart parallel überströmt (s. Abb. 2.8). Dabei ändert sich die Konzentration sowie Zusammensetzung des Feeds. Ein vorherrschender Druckgradient zwischen der Feed- bzw. Retentatseite und der Permeatseite ermöglicht trotz Querströmung den Volumenstrom des Permeats durch die Membran. Aus der Querströmung resultieren Scherkräfte, die an der Membran die Deckschichtbildung limitieren. Im stationären Zustand ist die Deckschichtbildung zudem durch die Anpassung der Strömungsgeschwindigkeit kontrollierbar. Zur Reduzierung der Konzentrationspolarisation und des Foulings findet die Cross-Flow-Filtration daher häufig industrielle Anwendung. Diese Betriebsart ermöglicht gegenüber dem Dead-End-Verfahren eine Verlängerung der Filtrationszeit. [35, 146, 158] Ein Nachteil der Betriebsart ist jedoch der erhöhte Energiebedarf, der erforderlich für die Überströmung der Membran ist, und aus dem feedseitigen Druckverlust zum Aufrechterhalten einer hohen Überströmungsgeschwindigkeit resultiert [146].

Membranmaterial

In der Industrie ist die Wahl des Membranmaterials in erster Linie darauf ausgerichtet, ein konkretes Trennproblem zu lösen. Gleichzeitig gilt es, die Konzentrationspolarisation oder das Fouling bestmöglichst zu vermeiden und die Membranen nach dem Fouling reinigen zu können. Die einsetzbaren synthetischen Membranen können aus anorganischen Materialien wie Keramiken und Metallen oder aus organischen Verbindungen, den Polymeren, bestehen [143]. Die Lebensdauer von anorganischen Membranen ist gegenüber der von organischen Polymermembranen größer. Aufgrund der chemischen Beständigkeit von anorganischen Materialien eignen sich viele Arten von Reinigungsmitteln, starke Laugen und Säuren. Die vorteilhaften Eigenschaften von anorganischen Membranen werden von nachteiligen Eigenschaften wie unter anderem der deutlich aufwändigeren Membrananfertigung und resultierenden Investitionskosten überschattet. Die Fertigungsanforderungen bzw. die Materialverarbeitung zu Membranen sind daher neben ihrer thermischen und chemischen Stabilität wichtige Auswahlkriterien. [143, 156] Für die Herstellung organischer Membranen stehen viele Polymere zur Auswahl. Für die Mikrofiltration werden insbesondere hydrophobe Polymere wie beispielhaft Polytetrafluorethylen, Polypropylen und Polyvinylidenfluorid (PVDF) zur Herstellung von porösen Membranen verwendet. In der Mikro- und Ultrafiltration bestimmt die Wahl des Ausgangsmaterials nicht direkt die Trenneigenschaft der Membran, denn in diesen Membranverfahren stehen die Porengröße

und deren Größenverteilung im Verhältnis zu den Größen der suspendierten Komponenten im Vordergrund. Zudem wird durch die Auswahl direkt die thermische und chemische Beständigkeit gegenüber den verschiedenen Reinigungschemikalien ausgemacht. Häufig ist bei der Auswahl eines Polymers zur Herstellung einer Membran ein Kompromiss zwischen Permeabilität und Beständigkeit zu wählen. Die Wahl des Polymers ist zusätzlich ausschlaggebend für die Oberflächeneigenschaften wie Adsorption und Benetzbarkeit. Letztere Eigenschaft wird durch die intermolekulare Wechselwirkung zwischen dem polymeren Membranmaterial und der Flüssigkeit beeinflusst. Dabei hängt die Benetzbarkeit einer Membran wesentlich von drei Faktoren ab: der Porengröße, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und der Oberflächenenergie des Membranmaterials. Deren Benetzbarkeit verhält sich dabei umgekehrt proportional zur Porengröße. Über Kontaktwinkelmessungen kann die Benetzbarkeit einer Membran bestimmt werden, wobei Kontaktwinkel $> 90^\circ$ stärkere Polaritätsdifferenzen zwischen Material und Flüssigkeit aufzeigen und hierdurch am Membranmaterial eine hydrophobe Benetzungseigenschaft vorliegt. Für Filtrationen sollte das polymere Membranmaterial so gewählt werden, dass dieses entweder eine eindeutig hydrophile oder hydrophobe Benetzungseigenschaft besitzt. In wässrigen Filtrationsmedien neigen hydrophobe Membranen vermehrt zu Fouling. [156, 157, 168]

2.2 Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen)

2.2.1 Struktureller Aufbau des Polyvinylidenfluorids

Polyvinylidenfluorid (PVDF) ist ein teilkristallines, thermoplastisches Polymer, das sich aus der Monomereinheit Vinylidenfluorid (VDF) zusammensetzt. Das Monomer VDF besteht aus zwei Kohlenstoffatomen mit der jeweiligen Bindung von zwei positiv geladenen Wasserstoffatomen an einem und zwei negativ geladenen Fluoratomen am anderem Kohlenstoffatom. Der strukturelle Aufbau des PVDFs ist schematisch in Abbildung 2.9 dargestellt. Die Fluoratome verfügen über ein größeres Volumen als die Wasserstoffatome und bilden um das Kohlenwasserstoffgerüst eine schützende Hülle. Zudem bildet sich zwischen den Atomen eine stabile kovalente Atombindung aus [164]. Als teilkristallines, thermoplastisches Polymer verfügt PVDF im festen Zustand über kristalline und amorphe Teilbereiche. Dabei liegen in dem kristallinen Bereich die Polymerketten gefaltet als Parallelbündelungen geordnet vor. Im amorphen Bereich hingegen sind die Polymerketten ungeordnet und verschlauft. PVDF besitzt somit oberhalb der Glasübergangstemperatur von -38°C einen Zustandsbereich, in dem die amorphen Bereiche beweglich sind. Die Kristallite verleihen dem Polymer dennoch eine mechanische Stabilität. Das Polymer lässt sich zudem reversibel aufschmelzen und wiederholt verformen, solange die thermische Zersetzungstemperatur nicht überschritten wird. [76, 163] Das Auftreten von Defekten

in der regelmäßigen Sequenz von Wasserstoff- und Fluoratom an der Kohlenstoffkette in PVDF führt für dieses Polymer zu einer maximalen Kristallinität von ≈ 50 bis ≈ 65 %. [66, 163] In PVDF können diverse polare und unpolare Kristallphasen auftreten. Die energetisch geeignetste Konformation des Polymers bildet im PVDF eine unpolare α -Phase (s. Kap. 2.2.3). [79]

2.2.2 Struktureller Aufbau des Copolymers

Das Polymer Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen) (P(VDF-TrFE)) ist ein Copolymer des PVDFs. Als Copolymere werden die Polymere bezeichnet, die aus mindestens zwei verschiedenen Monomereinheiten aufgebaut sind [111]. Im Falle von P(VDF-TrFE) wird das alternierende Copolymer aus den teilkristallinen, thermoplastischen Monomereinheiten VDF und Trifluorethylen (TrFE) mittels Copolymerisation gebildet. Das Monomer TrFE besitzt im Vergleich zum Monomer VDF drei Fluor- und ein Wasserstoffatom. Zur Synthese des Copolymers über die radikalische Copolymerisation können die Monomereinheiten VDF und TrFE in einem definierten Mischungsverhältnis gemischt werden. [20, 29, 139] Der strukturelle Aufbau des P(VDF-TrFE)s ist schematisch in Abbildung 2.9 im Vergleich zum PVDF wiedergegeben. Das Copolymer P(VDF-TrFE) wird auch als Fluorkunststoff bezeichnet und verfügt durch die starke Fluor-Kohlenstoffverbindung über eine hohe mechanische Stabilität sowie über eine hohe Beständigkeit gegenüber Chemikalien- und Temperatureinwirkungen [139, 205]. Durch den reduzierten Einfluss des Copolymers P(VDF-TrFE)s zur Ausbildung von Kettendefekten ist eine Kristallinität von bis zu ≈ 90 % möglich [66, 79, 110]. Im Gegensatz zum PVDF kristallisiert das Copolymer bevorzugt in der piezoelektrischen polaren β -Phase (s. Kap. 2.2.3) [79].

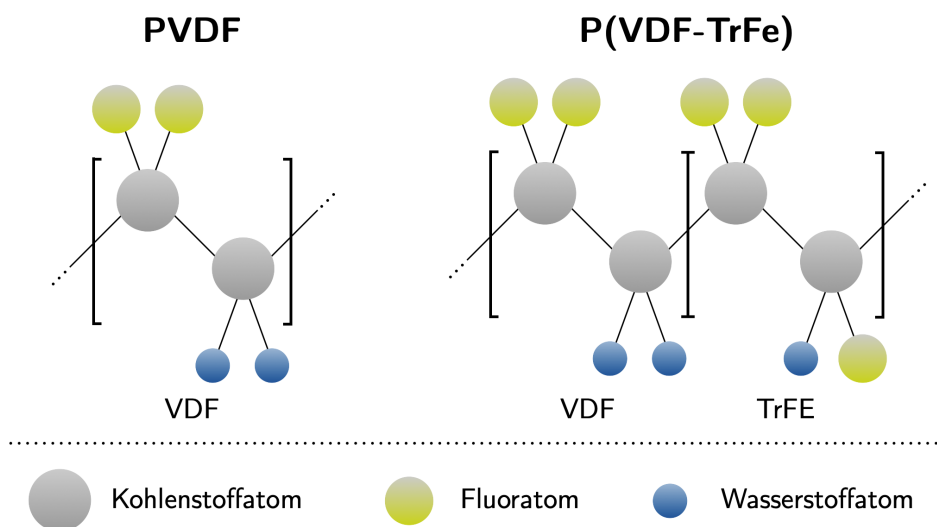


Abbildung 2.9: Struktureller Aufbau des Polymers Polyvinylidenfluorid (PVDF) und dem Copolymer Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen) (P(VDF-TrFE)) zusammengesetzt aus den Monomereinheiten Vinylidenfluorid (VDF) und Trifluorethylen (TrFE).

2.2.3 Polymorphie

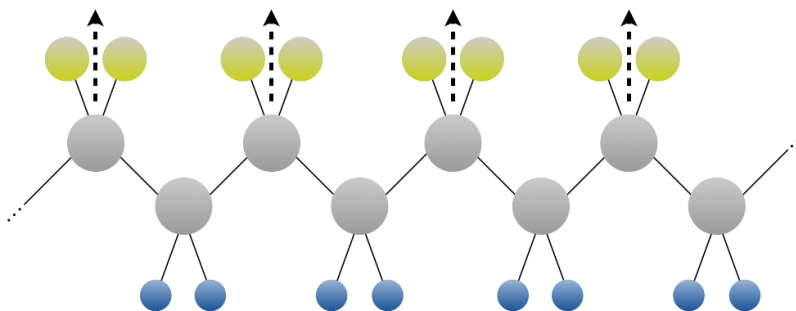
Ein polymorphes Polymer kann in mehr als einer Kristallstruktur unter anderem durch mechanische, thermische oder elektrische Einflüsse kristallisieren und sich somit in der räumlichen Anordnung der Atome unterscheiden [134]. Die dreidimensionale räumliche Anordnung von Atomen entlang der Polymerkette wird unter Berücksichtigung ihrer Rotation um Kohlenstoffeinfachbindungen als Konformation beschrieben. Im Wesentlichen werden die physikalischen Eigenschaften der polymorphen Polymere durch die verschiedenen Konformationen im kristallinen Zustand bestimmt. [32, 123, 173] In diesem Zustand nehmen die Molekülbindungen eine bevorzugte zickzack- oder helixförmige Orientierung an, damit eine einheitliche Kristallstruktur entsteht. Die Kohlenstoffeinfachbindungen können hierfür zueinander unterschiedliche Torsionswinkel ausbilden. Die drei wahrscheinlichsten Zustände äußern sich in einer sogenannten *trans*-Konformation und zwei *gauche*-Konformationen. [112, 173, 174] Kohlenstoffeinfachbindungen können demnach einen Torsionswinkel von 180° (*trans*, T) oder 60° (*gauche*, G) einnehmen. Die zweite *gauche*-Konformation wird als G' aufgeführt und dadurch gekennzeichnet, dass der *gauche*-Winkel in die entgegengesetzte Richtung ausgerichtet ist. Das polymorphe Polymer PVDF kann abhängig von der molaren Zusammensetzung und den Kristallisationsbedingungen in drei verschiedenen Kettenkonformationen auspolymerisieren: TTTT, TGTG', TTTGTTTG' (s. Abb. 2.10). Die Kohlenstoffeinfachbindungen liegen in der *trans*-planaren TTTT-Konformation als zickzackförmige Struktur vor, wohingegen diese in Kettenkonformationen mit dem Vorkommen von *gauche*-Winkeln als dreidimensionale helixförmige Strukturen existieren. Die energetisch geeignetste Konformation von PVDF ist die TGTG'-Konformation. Im Gegensatz hierzu kristallisiert das Copolymer P(VDF-TrFE) mit einem VDF-Gehalt zwischen ≈ 60 und ≈ 80 mol% bevorzugt in die *trans*-planare TTTT-Konformation. Durch die Verwendung von TrFE-Monomeren liegt eine gesteigerte Anzahl an den größeren Fluoratomen vor, die die Bildung der *gauche*-Konformation hindern und eine Rotationsenergiebarriere bilden, womit die *trans*-planare Konformation stabilisiert wird. [79, 127, 128, 133]

Entlang der Polymerkette weisen die verschiedenen Konformationen einen Dipol auf, der sich durch die höhere Elektronegativität der Fluoratome gegenüber den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen ergibt (s. Abb. 2.10). Aufgrund der höheren Elektronegativität des kovalent gebundenen Fluoratoms übt dieses Atom eine elektronenanziehende Kraft aus, wodurch sich der Ladungsschwerpunkt in Richtung der Fluoratome verschiebt. Dies kann als elektrisches Dipolmoment quantifiziert werden, das senkrecht zur Längsrichtung der Kohlenstoffkette steht. [81, 123, 142, 230]

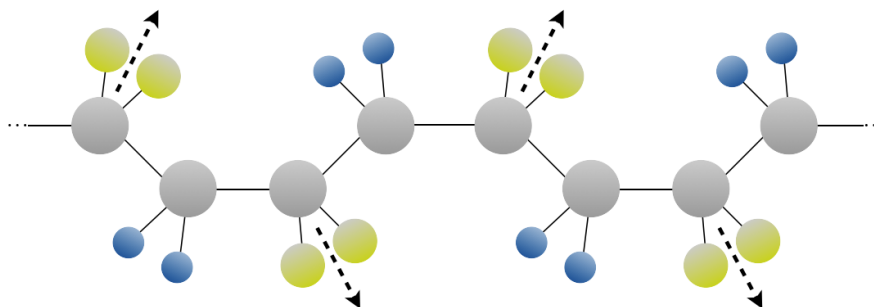
Die Anordnung nebeneinander liegender Polymerketten bestimmen, in welchem Ausmaß eine Polarität, die durch Ladungsverschiebung von getrennten Ladungsschwerpunkten gebildet wurde, in einer Kristallstruktur vorliegt. Benachbarte Polymerketten derselben Konformation können in der Kristallstruktur entweder parallel oder durch Kettenrota-

tion um 180° gedreht antiparallel zueinander vorliegen. Hieraus ergeben sich für jede der drei möglichen Kettenkonformationen zwei Kristallstrukturen, die sich theoretisch in eine polare und unpolare Ausführung der kristallinen Phase aufteilen. Verlaufen die Polymerketten antiparallel, kompensieren sich hierdurch die Dipolmomente in ihrer Wirkung und die Kristallstruktur liegt als unpolare Phase vor. In parallel verlaufenden Polymerketten verstärken sich die Dipolmomente benachbarter Polymerketten durch die einheitliche Ausrichtung ihrer Dipole. Hierdurch liegt eine spontane Polarisation der polaren Kristallstruktur vor, die die Stärke des Dipolmomentes und das Auftreten eines permanenten elektrischen Dipolmomentes ohne äußeres elektrisches Feld kennzeichnet. [142, 230]

TTTT-Konformation



TGTG'-Konformation



TTTGTTTG'-Konformation

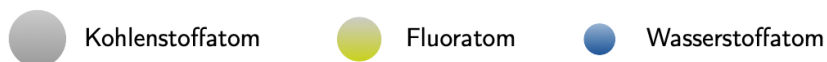
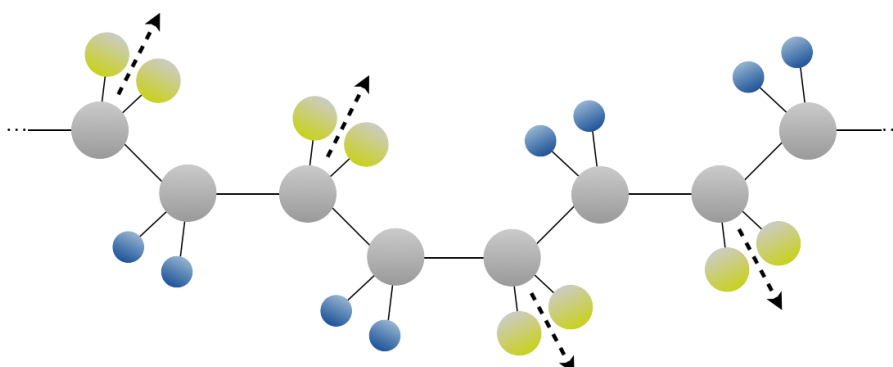


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Kettenkonformationen des PVDFs. Pfeile verdeutlichen die Dipolausrichtung; adaptiert nach [26, 133].

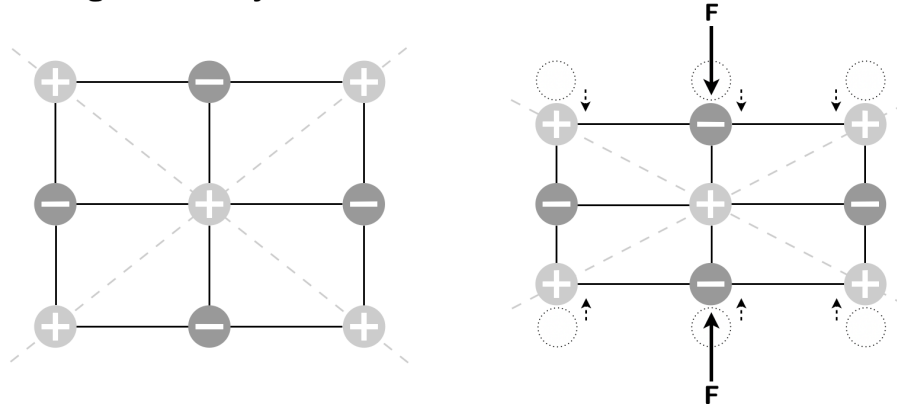
Die Polymerketten können in verschiedenen Kristallstrukturen angeordnet sein, wodurch sich die unterschiedlichen polaren und unpolaren kristallinen Phasen ergeben. Die am häufigsten erforschten und publizierten Kristallphasen, die sich entsprechend der parallelen oder antiparallelen Anordnung aus den drei verschiedenen Konformationen der Polymerkette bilden, sind die α -, β -, γ -, δ - und ϵ -Phase [79, 133, 230]. Strukturell unterscheiden sie sich vor allem in ihrer atomaren Anordnung um die zentrale Achse der Kohlenstoffkette. Die α -Phase, der atomaren Anordnung mit dem geringsten Energieniveau, besitzt eine TGTG'-Konformation. In dieser Phase sind die Dipole antiparallel angeordnet, wodurch sie sich kompensieren und diese Phase unpolar ist. Mittels eines starken elektrischen Feldes können die Fluoratome der α -Phase durch Drehung um die zentrale Achse jeder zweiten Kohlenstoffkette in eine parallele Anordnung gebracht werden, sodass die Dipole eine parallele Orientierung annehmen und eine schwach polare δ -Phase entsteht. Die TGTG'-Kettenkonformation bleibt in der δ -Phase bestehen. Eine stabile γ -Phase kann sich unter hohen Temperaturen aus den anderen Phasen durch intramolekulare Bewegungen einstellen und weist eine schwache spontane Polarisierung aufgrund des Vorhandenseins eines *gauche*-Winkels in jeder vierten sich wiederholenden Kohlenstoffverbindung auf. Die γ -Phase liegt in der TTTGTTTG'-Konformation vor. [66, 133, 139, 230] Als unpolares Analogon der γ -Phase mit einer antiparallelen Packung der Dipole wird die ϵ -Phase aufgeführt [132, 133, 142]. In der β -Phase mit der *trans*-planaren TTTT-Konformation wird eine Ausrichtung der Dipole senkrecht zur Kohlenstoffkette induziert, indem die Fluoratome und die Wasserstoffatome getrennt voneinander angeordnet sind. Ein entsprechendes unpolares Analogon dieser Phase ist nicht bekannt. Durch die vollständige Ausrichtung wird in der β -Phase die ausgeprägteste spontane Polarisierung erzeugt. Aus den konstituierenden Dipolmomenten der verschiedenen Kristallphasen ergibt sich, dass die spontane Polarisierung der γ - und δ -Phasen nicht annähernd so groß ist wie die der β -Phase. Diese polare Phase wird durch das Hinzufügen des TrFE-Monomers stabilisiert, sodass diese Phase energetisch bevorzugt zu den anderen Phasen auftritt. [79, 127, 133, 230]

2.2.4 Piezoelektrische Eigenschaft

Das Polymer PVDF und das Copolymer P(VDF-TrFE) verfügen in der β -Phase über ein reversibles elektrisches Dipolmoment und ihre Polymerketten bilden polare Dipole mit der *trans*-planaren Konformation. Beide Polymere zeichnen sich durch piezoelektrische Eigenschaften aus, die von der ausgeprägten spontanen Polarisierung herrühren. [81, 230] Die Eigenschaft der Piezoelektrizität, ebenfalls unter dem piezoelektrischen Effekt bekannt, beschreibt die Interaktion zwischen elastischer Verformung und der Polarisierung von Festkörpermaterien. Grundvoraussetzung für die Piezoelektrizität eines Materials ist das Vorhandensein einer Asymmetrie im Aufbau des Kristallgitters, sodass diese Kristallstrukturen kein Symmetriezentrum bezüglich der negativ und positiv geladenen Atome

im Kristallgitter besitzen. Die unterschiedlichen Ladungsschwerpunkte gleichen sich prinzipiell in einer unbelasteten Kristallstruktur durch die regelmäßige Anordnung negativ und positiv geladener Atome gegenseitig aus, sodass der Festkörper nach außen elektrisch neutral ist. Wirkt allerdings eine äußere Belastung auf ein Kristallgitter ohne Symmetriezentrum, führt dies zu einer Trennung der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte und damit zur Polarisationsänderung des Festkörpermateriale sowie zur Piezoelektrizität. Die Kraftausübung auf ein Kristallgitter mit Symmetriezentrum würde zu dessen Verformung führen, ohne dass es zur Verschiebung der Ladungsschwerpunkte und damit zur Änderung des Polarisationszustands kommt. [14, 24] Diese Zusammenhänge sind in der Abbildung 2.11 schematisch dargestellt.

a) Kristallgitter mit Symmetriezentrum



b) Kristallgitter ohne Symmetriezentrum

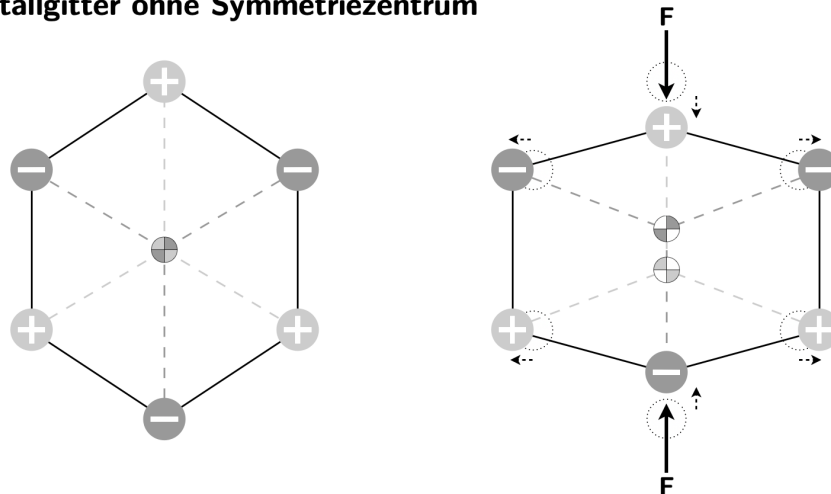


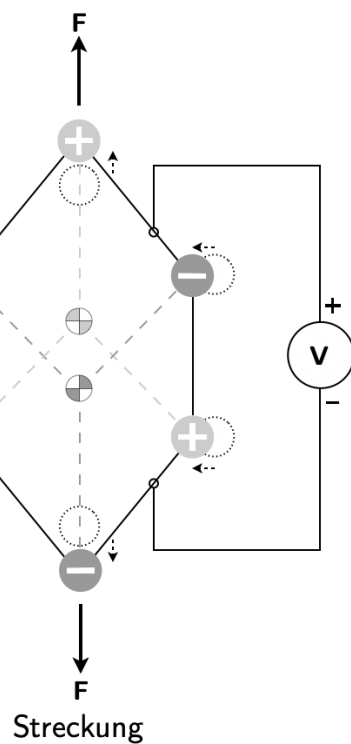
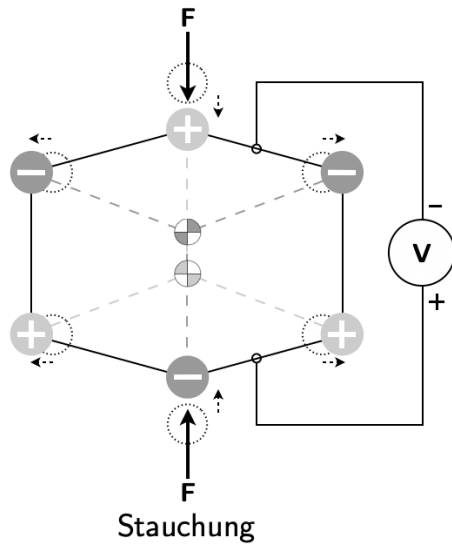
Abbildung 2.11: Schematische Darstellung von Kristallgittern mit und ohne Symmetriezentrum. Die Krafteinwirkung F auf das Kristallgitter mit Symmetriezentrum führt in dieser Darstellung zu dessen Stauchung, wobei die Ladungsschwerpunkte dieselbe relative Verschiebung erfahren und nicht getrennt werden (a). Im Gegensatz dazu bewirkt die Deformation eines Kristallgitters ohne Symmetriezentrum die Trennung der Ladungsschwerpunkte (b); adaptiert nach [14].

Die Piezoelektrizität wird generell in zwei Teileffekte klassifiziert, dem direkten und dem reziproken piezoelektrischen Effekt. Letzterer ist ebenfalls unter der Bezeichnung des inversen oder indirekten piezoelektrischen Effekts bekannt. In Abbildung 2.12 ist die piezoelektrische Eigenschaft eines Kristallgitters veranschaulicht. Grundlegend wird von einem direkten piezoelektrischen Effekt gesprochen, wenn als Reaktion auf eine elastische Verformung, die durch mechanische Belastung hervorgerufen werden kann, eine Polarisierung entsteht. Die gerichtete mechanische Belastung bewirkt die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte in den Kristallgittern. Hierdurch ergibt sich eine Änderung der lokalen elektrischen Dipolmomente und demzufolge eine Änderung in der Polarisierung bzw. der Oberflächenladung an der Materialoberfläche, sodass eine makroskopisch messbare elektrische Spannung resultiert. Je stärker die ausgeübte mechanische Belastung, desto größer die Verschiebung und desto höher die auf der Oberfläche abzugreifende elektrische Ladung. Wiederum kann an einem piezoelektrischen Material das Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung eine elastische Verformung des Festkörpers bewirken. Dieser reziproke piezoelektrische Effekt basiert auf der Entstehung eines elektrischen Feldes, mit dem es zu einer Ladungsverschiebung innerhalb der Kristallgitter kommt. Aus der Verschiebung der positiven und negativen elektrischen Ladungen resultiert die reversible elastische Verformung des Festkörpers. Die Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes determiniert, inwieweit eine mechanische Streckung oder Stauchung des Materials daraus hervorgeht. Beide Teileffekte stehen in einer engen Wechselbeziehung zueinander, sodass sie nicht unabhängig voneinander auftreten. Erfolgt die Ausbildung von elektrischen Spannungen durch eine mechanische Belastung infolge des direkten piezoelektrischen Effektes, so führen die erzeugten Spannungen sekundär zu einer Verformung, indem der reziproke piezoelektrische Effekt induziert wird. Diese sekundären Effekte wirken demnach prinzipiell entgegengesetzt zu den primären Effekten, werden jedoch in ihrer Größe als vernachlässigbar betrachtet. [14, 24, 127, 183]

Für das polymorphe Polymer PVDF und dessen Copolymer P(VDF-TrFE) müssen zur Erklärung der Piezoelektrizität deren teilkristalline Eigenschaften mit berücksichtigt werden. Für die piezoelektrische Eigenschaft wird ebenfalls vorausgesetzt, dass die einzelnen Kristallite der Polymere bereits ein Dipolmoment besitzen. In der polaren β -Phase ordnen sich die Polymerketten in der Kristallstruktur zu einem regelmäßigen Kristallgitter an. Somit liegen die entstehenden Dipole in den einzelnen Kristalliten mit ihrer spontanen Polarisierung statistisch verteilt in dem amorphen Bereich vor (s. Abb. 2.13). Hieraus resultiert die gegenseitige Kompensierung der Dipole. Der amorphe Bereich trägt aufgrund der ungeordneten Ausrichtung von Dipolmomenten nicht zur Piezoelektrizität bei. Für die piezoelektrische Eigenschaft von PVDF und P(VDF-TrFE) ist es essenziell, dass die Gesamtheit an vorliegenden Kristalliten im amorphen Bereich eine ausgerichtete Orientierung aufweisen, damit makroskopisch eine Polarisierung des Materials vorliegt. Mit Hilfe eines elektrischen Feldes können die Kristallite im Material orientiert werden (s. Abb. 2.13). Während der elektrischen Polarisierung findet eine Rotation der Dipole im

kristallinen Bereich um die zentrale Achse statt, sodass eine Vorzugsrichtung der Dipolmomente im kristallinen Bereich aufgeprägt wird und damit eine remanente makroskopische Polarisation vorliegt. [49, 207]

a) Direkter piezoelektrischer Effekt



b) Reziproker piezoelektrischer Effekt

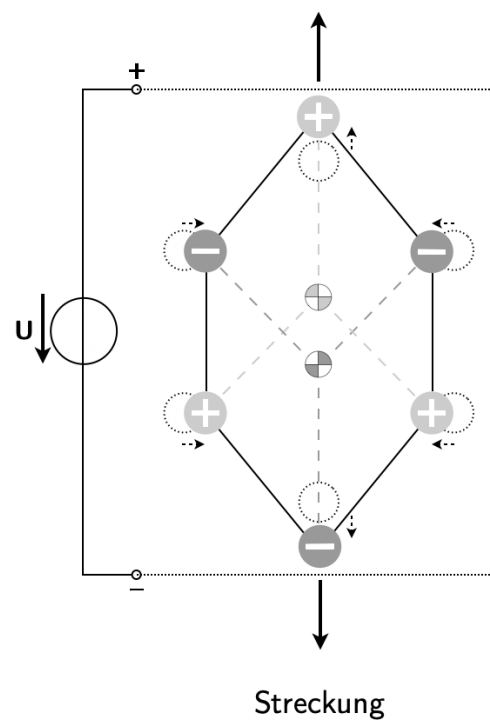
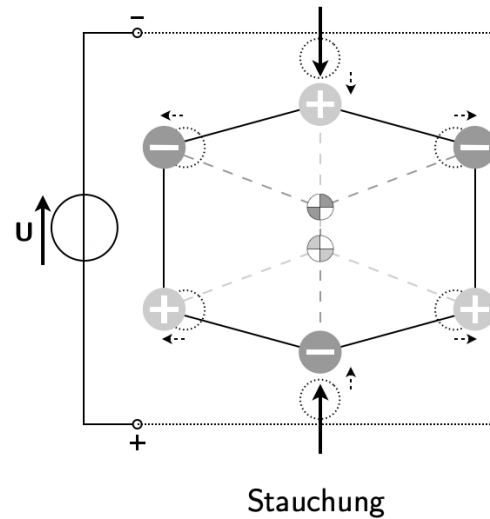


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des direkten und reziproken piezoelektrischen Effekts eines Kristallgitters. Die in a) dargestellten Kristallgitter werden durch die aufgebrauchten Kräfte F gestaucht bzw. gestreckt. Die daraus resultierende Verschiebung der Ladungsschwerpunkte erzeugt eine messbare Spannung U . Die in b) dargestellten Kristallgitter werden durch das Anlegen einer elektrischen Spannung deformiert; adaptiert nach [218].

Die Addition von TrFE-Monomereinheiten zu denen des VDFs bewirkt die Bildung eines P(VDF-TrFE)-Copolymers, dessen Polymerketten die *trans*-planare Konformation bevorzugen (s. Kap. 2.2.3). Somit liegen sie direkt in der polaren Kristallstruktur der β -Phase vor, der Phase mit der ausgeprägtesten piezoelektrischen Eigenschaft. Die TrFE-Monomereinheit besitzt im Vergleich zum VDF-Monomer lediglich ein Wasserstoffatom an der Kohlenstoffkette (s. Abb. 2.9). Dementsprechend ist das Dipolmoment dieser Monomereinheit reduziert. Das durch die erhöhte Anzahl an Fluoratomen reduzierte Dipolmoment und folglich die Abnahme der spontanen Polarisation innerhalb der Dipole führt mikroskopisch betrachtet zu einer verringerten Piezoelektrizität. Die spontane Polarisation und damit die piezoelektrische Eigenschaft wird demnach von dem relativen Anteil des TrFE-Monomers bestimmt und sinkt mit steigendem Anteil. Ein piezoelektrisches Optimum des Copolymers in der spontanen Polarisation der β -Phase kann mit einem TrFE-Monomeranteil von ≈ 30 mol% erwirkt werden. Neben der Stabilisierung der *trans*-planaren Konformation durch die TrFE-Monomereinheiten ist für die Polarisation des Copolymers bereits eine geringe Feldstärke zur Ausrichtung der Kristallite ausreichend. Die resultierende Polarisation ist thermisch stabiler. Diese vorteilhaften Eigenschaften sind der erhöhten Kristallinität des Polymers zu verdanken. Die hierdurch gesteigerte Möglichkeit zur Piezoelektrizität macht P(VDF-TrFE) zu einem attraktiven piezoelektrischen Material. [29, 49, 79, 209]

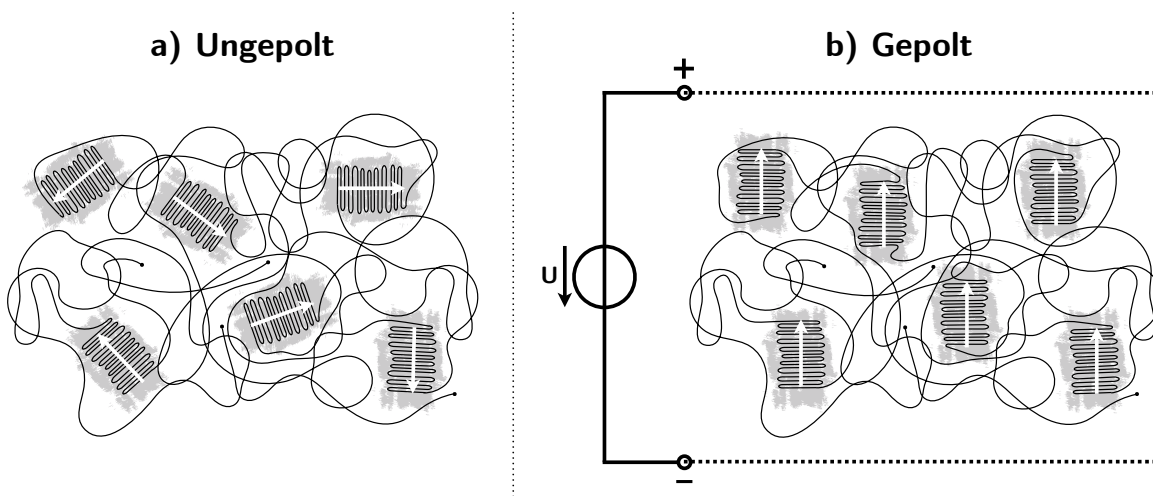


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Polarisation von Kristalliten des teilkristallinen Zustands. In diesem liegt die Polymerkette parallel geordnet vor (grau hinterlegt) und im amorphen Zustand knäuelartig. a) Ohne elektrisches Feld bzw. ungepolt liegen die Kristallite und die dazugehörigen Dipolmomente (weiße Pfeile) statistisch verteilt vor. b) Im elektrischen Feld bzw. gepolt richten sich die Kristallite aus und es gibt eine Vorzugsrichtung mit einem Nettodipolmoment; adaptiert nach [192].

2.3 Löslichkeitsverhalten von Polymeren

2.3.1 Einführung

Similia similibus solvuntur - lat.: Ähnliches löst sich in Ähnlichem

Die Löslichkeit des Copolymers P(VDF-TrFE) stellt für dessen Weiterverarbeitung als Filtrationsmembran eine Grundvoraussetzung dar. Eine Auswahl an geeigneten organischen Lösemitteln mit Angaben der physikalischen Stoffeigenschaften bei 20°C ist in der Tabelle 5.1 des Kapitels 5.1 aufgeführt. Im Allgemeinen ist die Löslichkeitsuntersuchung eines Polymers essenziell zur Charakterisierung des Löslichkeitsverhaltens und dient in Abhängigkeit des Polymers gleichermaßen zur Qualitätsbeurteilung des Lösemittels, zumal dessen Qualität die Konformationsbildung des Polymers beeinflusst. [33, 112, 208] Letztere besitzt somit Einfluss auf die Konformationsstabilität der β -Phase und damit auf die Ausprägung der piezoelektrischen Phasenfraktion in P(VDF-TrFE).

Prinzipiell wird das Löslichkeitsverhalten als ein zweistufiger Prozess mit der dazugehörigen Lösemitteldiffusion und der makromolekularen Kettenentfaltung betrachtet und beschreibt die Wechselwirkung zwischen den Makromolekülen des Polymers und den Molekülen des Lösemittels (s. Abb. 2.14).

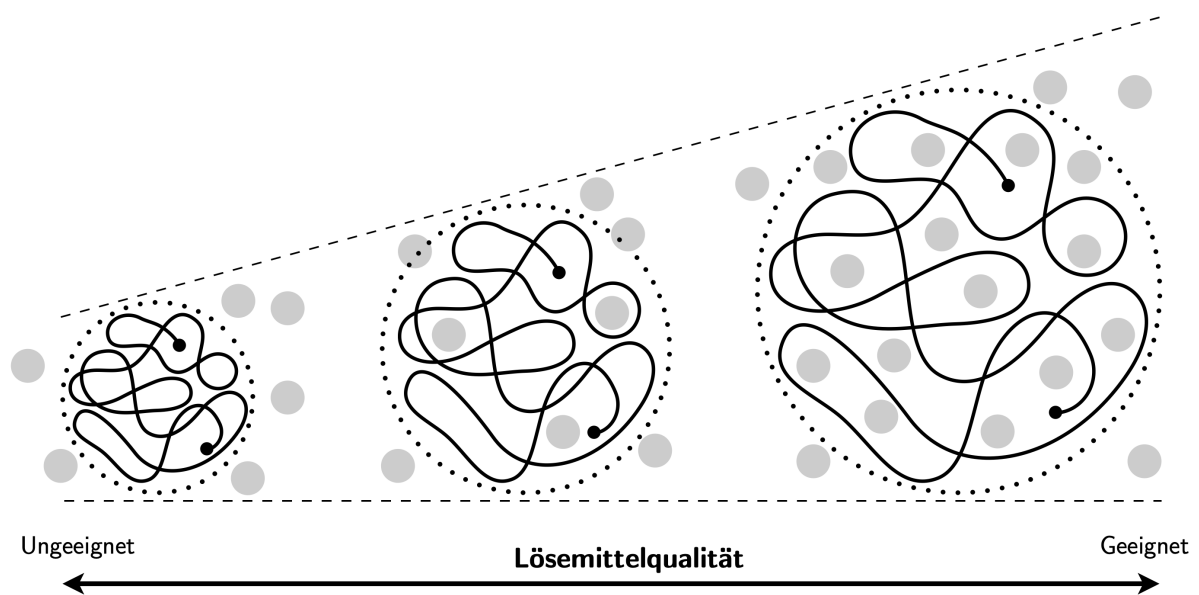


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Auswirkungen der Lösemittelqualität auf die Knäueldimensionen einer Polymerkette. Ein für das Polymer qualitativ ungeeignetes Lösemittel führt zu einer kontrahierten, knäulartigen Polymerkette aufgrund der vorherrschenden intermolekularen, kohäsiven Wechselwirkung. Dahingegen bewirkt ein qualitativ geeignetes Lösemittel mit übereinstimmenden intermolekularen Kohäsionskräften die Diffusion von Lösemittelmolekülen (grau) zwischen den Polymerkettensegmenten und bewirkt deren Aufweitung und eine Polymerkettenentfaltung; adaptiert nach [47, 189].

In einem für das Polymer ungeeigneten Lösemittel sind die kohäsiven Interaktionen zwischen den Polymerkettensegmenten energetisch günstiger als die Wechselwirkung zwischen den Polymermolekülen und denen des Lösemittels. Hierdurch liegen die Polymerketten als stark kontrahierte Polymerknäule in Lösung vor (s. Abb. 2.14), und es kann zur Ausfällung des Polymers im ungeeigneten Lösemittel kommen. Die intermolekularen Kohäsionskräfte zwischen den Polymerkettensegmenten sowie zwischen den Lösemittelmolekülen müssen zum Lösen des Polymers überwunden werden. Ein Polymer reagiert in einem geeigneten Lösemittel mit der Aufweitung des Polymerknäuls und einer Kettenentfaltung (s. Abb. 2.14). Die intermolekularen, adhäsiven Wechselwirkungen sind zwischen den Makromolekülen des Polymers und den Molekülen des Lösemittels maximiert und gegenüber den Interaktionen innerhalb der Polymerkettensegmente bevorzugt. Die Aufweitung des Polymerknäuls wird durch die Diffusion der Lösemittelmoleküle in die Knäule der Polymerketten verursacht, wodurch das Polymer vom Lösemittel gelöst werden kann und sich eine homogene Verteilung der gelösten Polymerketten im Lösemittel einstellt. [1, 32, 112, 208]

Die Wechselwirkungsprozesse zur Löslichkeit werden unter anderem durch die Temperatur, die Kristallinität, das Molekulargewicht sowie die chemischen Polymerstrukturen und im Falle von Copolymeren durch deren Zusammensetzung geprägt. Im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht ab und mit steigender Temperatur zu. Es ist bekannt, dass Vernetzungen im Polymer eine Reduzierung der Löslichkeit bewirken. Zudem können amorphe Polymere gegenüber den kristallinen günstiger in Lösung gehen. Demnach weisen die kristallinen Polymere eine verringerte Löslichkeit auf. Diese ist allerdings durch eine Temperaturerhöhung während des Auflösevorgangs nahe der Schmelztemperatur steigerbar. Die verringerte Löslichkeit von kristallinen Polymeren ist auf die erhöhten Wechselwirkungen zwischen den Polymerkettensegmenten und den geringen Abständen in den Kristallgittern zurückzuführen, wodurch die Diffusion von Lösemittelmolekülen erschwert ist. Ein teilkristallines Polymer benötigt zur Auflösung unterhalb der Schmelztemperatur eine verlängerte Auflösungszeit sowie ein geeignetes Lösemittel, dessen Moleküle mit den Polymermolekülen interagieren. [1, 33, 52, 174] Eine chemische und strukturelle Ähnlichkeit im molekularen Aufbau von Polymer und Lösemittel fördert dessen Löslichkeit [174]. So wird die Löslichkeit in einem polaren Lösemittel durch das Vorhandensein von polaren Makromolekülen mit einem permanenten elektrischen Dipolmoment im Polymer erhöht [33]. Die passende Wahl eines Lösemittels stellt damit für die Löslichkeit eines Polymers, dessen Weiterverarbeitung und der Konformationsbildung einen wichtigen Faktor dar. Im einfachsten Fall, dem Zweikomponentensystem, besteht eine Polymerlösung aus einem gelösten Polymer und dem Lösemittel. Eine Polymerlösung kann jedoch ebenfalls aus einem Lösemittelgemisch oder mehreren Polymeren in einem Lösemittel bestehen. [112] Zur quantitativen Beschreibung der Zusammensetzung von Polymerlösungen kann die Massenkonzentration angegeben werden, die sich aus dem

Quotienten der Masse der Polymerkomponenten und dem Gesamtvolumen der Lösung nach DIN 1310 [53] ergibt (s. Gl. 2.4).

$$\beta_{PL} = \frac{m_i}{V_L} \quad (2.4)$$

β_{PL} = Massenkonzentration der Polymerlösung in kg/m³

m_i = Masse des Polymers i in kg

V_L = Gesamtvolumen der Lösung in m³

2.3.2 Löslichkeitsparameter nach HILDEBRAND & SCOTT

Die Vorhersage der Löslichkeit eines Polymers oder Copolymers kann in einem Mehrkomponentensystem erschwert sein. Zur Beschreibung der Qualität eines Lösemittels und zur Vorhersage von Löslichkeitsbeziehungen wurde 1949 durch die Arbeit von HILDEBRAND & SCOTT [101] der Begriff Löslichkeitsparameter eingeführt [100]. Der HILDEBRAND-Löslichkeitsparameter ist definiert als die Quadratwurzel aus der Kohäsionsenergiedichte. Diese lässt sich als Verhältnis der Kohäsionsenergie und des molaren Volumens des reinen Lösemittels ausdrücken. Die Kohäsionsenergie stellt dabei die Energie dar, die zur Trennung der Moleküle benötigt wird, und beschreibt die Veränderung der Verdampfungsenthalpie des Lösemittels durch das Polymer. Der Löslichkeitsparameter stellt ein Maß für die intermolekularen Wechselwirkungen sowie dem Löslichkeitsverhalten verschiedener Lösemittel dar. [1, 101, 208]

$$\delta_H = \sqrt{\rho E_K} = \sqrt{\frac{E_K}{V_m}} = \sqrt{\frac{\Delta H_V - R \cdot T}{V_m}} \quad (2.5)$$

δ_H = HILDEBRAND-Löslichkeitsparameter in MPa^{1/2}

ρE_K = Kohäsionsenergiedichte in J/m³

E_K = Kohäsionsenergie in J/mol

V_m = Molares Volumen in m³/mol

ΔH_V = Verdampfungsenthalpie in J/mol

R = Universelle Gaskonstante in J/mol·K

T = Temperatur in K

Als Näherung zur Qualitätsbeurteilung der Lösemittel ist der von HILDEBRAND & SCOTT [101] eingeführte Löslichkeitsparameter geeignet. Allerdings besteht eine Einschränkung des Parameters darin, dass hauptsächlich dispersive Wechselwirkungen be-

rücksichtigt werden. Die in einem Polymer-Lösemittel-System zwischen unpolaren Molekülen wirkenden Dispersionskräfte (s. Abb. 2.15) sind schwache intermolekulare Anziehungskräfte bzw. Wechselwirkungen, die durch eine kurzzeitig ungleichmäßige Verteilung der Elektronendichte temporäre Dipolmomente induzieren. Der HILDEBRAND-Löslichkeitsparameter ist daher nur bedingt anwendbar zur Vorhersage von Löslichkeitsbeziehungen in einem Polymer-Lösemittel-System, die zusätzlich dipolare und wasserstoffbindende Wechselwirkungen (s. Abb. 2.15) aufweisen. So tritt zwischen den Molekülen mit einer polaren Atombindung und permanentem Dipolmoment eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung aufgrund der Anziehung entgegengesetzter Partialladungen auf. Zudem kann sich eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Molekülen mit einem stark elektronegativen Atom und einem positiv polarisierten Wasserstoffatom bilden. [1, 69, 107, 208]

2.3.3 Löslichkeitsparameter nach HANSEN

Die Kohäsionsenergie E_K wird nach HANSEN [93] additiv in Teilkomponenten unterteilt, die sich aus den unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungen (s. Abb. 2.15) ergeben.

$$E_K = E_{K_d} + E_{K_p} + E_{K_h} \quad (2.6)$$

E_K = Kohäsionsenergie in J/mol

E_{K_d} = Dispersiver Anteil der Kohäsionsenergie in J/mol

E_{K_p} = Polarer Anteil der Kohäsionsenergie in J/mol

E_{K_h} = Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen der Kohäsionsenergie in J/mol

Werden die Anteile der Kohäsionsenergien auf das molare Volumen bezogen, so resultiert aus der Kohäsionsenergiedichte der totale Löslichkeitsparameter δ_{total} . Dieser stellt eine Erweiterung des HILDEBRAND-Löslichkeitsparameters dar und wird nach HANSEN [93] unter der zusätzlichen Berücksichtigung der dipolaren Wechselwirkung und einer auf Wasserstoffbrückenbildung bezogenen Wechselwirkung definiert und von Forschungsgruppen primär seit 1967 genutzt.

$$\delta_{total}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2.7)$$

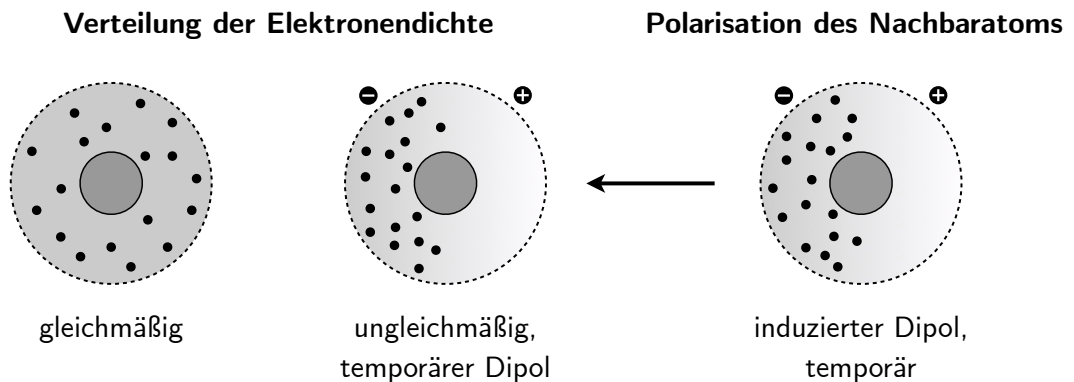
δ_{total} = Totaler Löslichkeitsparameter in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

δ_d = Dispersiver Löslichkeitsparameter in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

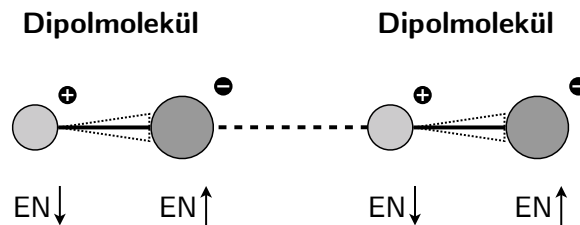
δ_p = Polarer Löslichkeitsparameter in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

δ_h = Wasserstoffbrückenbindungs-Löslichkeitsparameter in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

a) Dispersionskraft



b) Dipol-Dipol-Wechselwirkung



c) Wasserstoffbrückenbindung

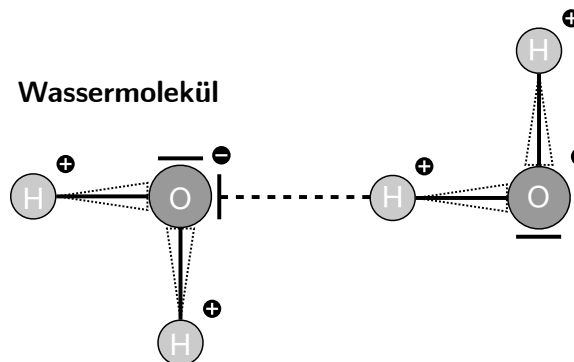


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen. Die Wirkungsweise einer a) Dispersionskraft beruht auf der kurzzeitigen ungleichmäßigen Verteilung der Elektronendichte und Bildung einer positiven sowie negativen Partiaalladung innerhalb eines Atoms und der damit einhergehenden Entstehung eines temporären Dipols, der in einem Nachbaratom einen nicht permanenten Dipol induziert und die Ausbildung eines Dipolmomentes zwischen den Atomen (Pfeil) verursacht. Ein permanenter Dipol zwischen zwei Atomen entsteht durch deren unterschiedliche Elektronegativität (EN; ↓ gering; ↑ hoch) und der damit verbundenen positiven und negativen Partiaalladung. Zwischen zwei Dipolmolekülen tritt eine b) Dipol-Dipol-Wechselwirkung (gestrichelte Linie) aufgrund der Anziehung entgegengesetzter Partiaalladungen auf. Zudem kann sich eine c) Wasserstoffbrückenbindung (gestrichelte Linie) zwischen zum Beispiel Wassermolekülen mit einem stark elektronegativen Sauerstoffatom (O) und einem positiv polarisierten Wasserstoffatom (H) bilden; adaptiert nach [69, 107].

Die im totalen Löslichkeitsparameter anteiligen HANSEN-Löslichkeitsparameter (HSP, engl. HANSEN *solubility parameter*) zur Vorhersage der Polymerlöslichkeit sind in der Wissenschaft zur Auswahl von geeigneten Lösemitteln oder -kombinationen weit verbreitet und im Allgemeinen für eine Temperatur von 25°C angegeben. Sie können empirisch für Polymere als auch gleichermaßen für Lösemittel bestimmt werden. Die HSP sind dabei temperaturabhängig. Sie müssen für Versuchstemperaturen, die von 25°C abweichen, über Gleichung 2.8 bis 2.10 berechnet werden. [93] Der hierfür benötigte Wärmeausdehnungskoeffizient kann über den Dichteunterschied des Lösemittels bei zwei verschiedenen Temperaturen mittels der Gleichung 2.11 bestimmt werden [5, 202].

$$\delta_{d_{\vartheta \neq 25^\circ\text{C}}} = \delta_d \cdot (1 - \Delta T \cdot 1,25\alpha) \quad (2.8)$$

$$\delta_{p_{\vartheta \neq 25^\circ\text{C}}} = \delta_p \cdot (1 - \Delta T \cdot 0,5\alpha) \quad (2.9)$$

$$\delta_{h_{\vartheta \neq 25^\circ\text{C}}} = \delta_h \cdot (1 - \Delta T \cdot (0,00122 + 0,5\alpha)) \quad (2.10)$$

$\delta_{d_{\vartheta \neq 25^\circ\text{C}}}$ = Dispersiver Löslichkeitsparameter für $\vartheta \neq 25^\circ\text{C}$ in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

$\delta_{p_{\vartheta \neq 25^\circ\text{C}}}$ = Polarer Löslichkeitsparameter für $\vartheta \neq 25^\circ\text{C}$ in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

$\delta_{h_{\vartheta \neq 25^\circ\text{C}}}$ = Wasserstoffbrückenbindungs-Löslichkeitsparameter für $\vartheta \neq 25^\circ\text{C}$ in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

δ_d = Dispersiver Löslichkeitsparameter in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

δ_p = Polarer Löslichkeitsparameter in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

δ_h = Wasserstoffbrückenbindungs-Löslichkeitsparameter in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

ΔT = Temperaturdifferenz in K

α = Wärmeausdehnungskoeffizient in 1/K

$$\alpha = \left(\frac{\rho_{LM_{\vartheta_1}}}{\rho_{LM_{\vartheta_2}}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{\Delta T} \quad (2.11)$$

α = Wärmeausdehnungskoeffizient in 1/K

$\rho_{LM_{\vartheta_1}}$ = Dichte des Lösemittels zur Anfangstemperatur ϑ_1 in kg/m^3

$\rho_{LM_{\vartheta_2}}$ = Dichte des Lösemittels zur Endtemperatur ϑ_2 in kg/m^3

ΔT = Temperaturdifferenz in K

Als erste Annäherung zur Löslichkeitsbestimmung eines Mehrkomponentensystems mit Lösemittelgemischen können die Löslichkeiten beider reinen Lösemittelkomponenten entsprechend dem Mischungsverhältnis anteilig betrachtet werden. Oft ist die Wirkung eines

Gemisches aus zwei Lösemitteln ein besseres Lösemittel als die beiden reinen Komponenten des Mehrkomponentensystems. [18, 21] Zudem kann ein Interaktionsradius R_0 dem Polymer zugewiesen werden, der einen kugelförmigen Löslichkeitsbereich im sogenannten HANSEN-Raum aufspannt. Demnach sind Lösemittel, die innerhalb dieses Interaktionsraumes liegen, zum Lösen des Polymers geeignet. Zur Qualitätsbeurteilung eines Lösemittels wird hierfür der Abstand des Lösemittels R_a vom Mittelpunkt des Polymer-Interaktionsraumes benötigt (s. Gl. 2.12). Je kleiner dieser Abstand bzw. die Disparität ist, desto besser ist die Löslichkeit zwischen dem Polymer und dem Lösemittel. [93, 208]

$$R_a^2 = 4(\delta_{d_i} - \delta_{d_j})^2 + (\delta_{p_i} - \delta_{p_j})^2 + (\delta_{h_i} - \delta_{h_j})^2 \quad (2.12)$$

- R_a = Abstand des Lösemittels im HANSEN-Raum in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$
- δ_d = Dispersiver Löslichkeitsparameter des Polymers i in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$
- δ_{d_j} = Dispersiver Löslichkeitsparameter des Lösemittels j in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$
- δ_{p_i} = Polarer Löslichkeitsparameter des Polymers i in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$
- δ_{p_j} = Polarer Löslichkeitsparameter des Lösemittels j in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$
- δ_{h_i} = Wasserstoffbrückenbindungs-Löslichkeitsparameter des Polymers i in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$
- δ_{h_j} = Wasserstoffbrückenbindungs-Löslichkeitsparameter des Lösemittels j in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

Von HANSEN [93] wird ebenfalls eine relative Energiedifferenz definiert, die die Affinität des Lösemittels im HANSEN-Raum zum Polymer widerspiegelt. Dabei stellen Werte < 1 eine hohe Affinität und demnach Lösemittel mit günstigen Lösemittelwechselwirkungen dar, wohingegen Werte ≈ 1 auf eine Grenzbedingung hindeuten und Lösemittel mit Werten > 1 durch eine zunehmend geringere Affinität auf ungünstige Lösungsbedingungen verweisen. [93]

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (2.13)$$

RED = Relative Energiedifferenz, dimensionslose Größe

R_a = Abstand des Lösemittels im HANSEN-Raum in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

R_0 = Interaktionsradius des Polymers im HANSEN-Raum in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

Für viele Lösemittel und Polymere sind die HSP und der totale Löslichkeitsparameter bereits experimentell bestimmt und in Löslichkeitstabellen aufgeführt [90]. Die direkteste experimentelle Methode zur Quantifizierung der HSP eines Polymers erfolgt über Löslichkeitsversuche mit dem Ziel unterschiedliche Affinitäten des Polymers mit den Lösemitteln zu detektieren, indem das Polymer mit einer Vielzahl von Lösemitteln in Kontakt

gebracht wird. Die Bewertung der Polymerlöslichkeit muss mit einer konstanten Massenkonzentration und Temperatur erfolgen. Damit verschiedene Affinitäten beispielhaft anhand der Transparenz, dem Quellungsgrad, der Gewichts- oder Volumenveränderung detektiert werden können, sollten die vordefinierten Lösemittel unterschiedliche HSP aufweisen. Grundsätzlich werden die Lösemittel anhand ihrer auftretenden Affinitäten in geeignete und ungeeignete Lösemittel aufgeteilt. Zum Lösen geeignete Lösemittel weisen prinzipiell ähnliche HSP wie das zu untersuchende Polymer auf. Aus den ermittelten Daten lässt sich eine Abschätzung der HSP des Polymers herleiten, indem graphisch die HSP der Lösemittel in einem 3D-Koordinatensystem dargestellt werden und ein Interaktionsraum definiert wird, in dem die Lösemittel liegen, mit denen das Polymer interagiert (s. Abb. 2.16). Dabei erstellt die Erweiterung der δ_d -Skala um den Faktor zwei einen kugelförmigen Löslichkeitsbereich im HANSEN-Raum. Das Zentrum des Interaktionsraums gibt dabei die HSP des untersuchten Polymers an. [92]

2.3.4 Löslichkeitsparameter nach SEGARCEANU & LECA

Die Entfaltung eines Polymers in einem Lösemittel führt zu der Interaktion der Polymerketten mit der Umgebung und somit zur Erhöhung der Lösungsviskosität. Als hydrodynamisches Volumen wird das Volumen bezeichnet, das Polymerelemente in einer Lösung einnehmen, wenn diese vollständig voneinander getrennt in der Lösung vorliegen. Bedingt wird das hydrodynamische Volumen beispielhaft durch die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und Polymerelement, Kettenverzweigungen sowie vorherrschender Kettenkonformation. Mit zunehmender Kettenentfaltung (s. Abb. 2.14) nimmt das hydrodynamische Volumen zu und in Folge dessen ebenfalls die intrinsische Viskosität der Polymerlösung. Dabei kann die intrinsische Viskosität als Summe der hydrodynamischen Volumina der Polymerelemente betrachtet werden. Als Maß für die Volumenausdehnung einzelner Polymerelemente in einer verdünnten Lösung gilt die intrinsische Viskosität als ein wichtiges Charakteristikum für Polymer-Lösemittel-Systeme und zeigt die Löslichkeit des Lösemittels für das jeweilige Polymer auf. Ein Polymer besitzt in einem geeigneten Lösemittel aufgrund der höheren intermolekularen Wechselwirkung eine größere intrinsische Viskosität als in einem Nichtlösemittel. [138, 174, 199]

Neben den Löslichkeitsversuchen können die Löslichkeitsparameter eines Polymers daher über seine intrinsische Viskosität in Lösemitteln mit unterschiedlichen HSP bestimmt werden. Die Bestimmung basiert auf der Annahme, dass die intrinsische Viskosität maximiert ist, wenn die Löslichkeitsparameter des Polymers denen des Lösemittels entsprechen. Eine Korrelation zwischen intrinsischer Viskosität und den bereits bekannten HSP verschiedener Lösemittel wurde 1985 von VAN DYK et al. [214] festgestellt. Von SEGARCEANU & LECA [188] wurde daraufhin 1997 eine verbesserte Methode zur Berechnung der HSP eines Polymers über die Bestimmung der intrinsischen Viskosität vorgestellt. Vorausgesetzt

wird hier allerdings, dass das Polymer im jeweiligen Lösemittel eine gewisse Löslichkeit besitzt. [92, 138, 199]

Die Methode nach SEGARCEANU & LECA [188] erlaubt die Darstellung der HSP der Lösemittel als Kugel mit größeren oder kleineren Radien anstelle eines einfachen Punktes im 3D-Koordinatensystem (s. Abb. 2.16). Hierfür wird eine Normierung der intrinsischen Viskositäten auf das Polymer-Lösemittel-System mit der höchsten intrinsischen Viskosität durchgeführt. Über die Berechnungsmethode nach SEGARCEANU & LECA [188] (s. Gl. 2.14 bis 2.16), wird der HSP des Polymers als Zentrumskoordinaten des Interaktionsraums verwendet. Der Radius des Interaktionsraums wird über die Berechnung der Abstände der geeigneten Lösemittel ermittelt (s. Gl. 2.12). Der Interaktionsradius R_0 des Polymers ergibt sich dabei aus dem höchsten Abstand innerhalb des Datensatzes. Im Interaktionsraum liegen im Anschluss die Lösemittel mit größeren intrinsischen Viskositäten dem Löslichkeitszentrum am nächsten. [92, 188, 199]

$$\delta_{d_i} = \frac{\sum(\delta_{d_j} \cdot [\eta])}{\sum[\eta]} \quad (2.14)$$

$$\delta_{p_i} = \frac{\sum(\delta_{p_j} \cdot [\eta])}{\sum[\eta]} \quad (2.15)$$

$$\delta_{h_i} = \frac{\sum(\delta_{h_j} \cdot [\eta])}{\sum[\eta]} \quad (2.16)$$

δ_{d_i} = Dispersiver Löslichkeitsparameter des Polymers i in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

δ_{d_j} = Dispersiver Löslichkeitsparameter des Lösemittels j in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

δ_{p_i} = Polarer Löslichkeitsparameter des Polymers i in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

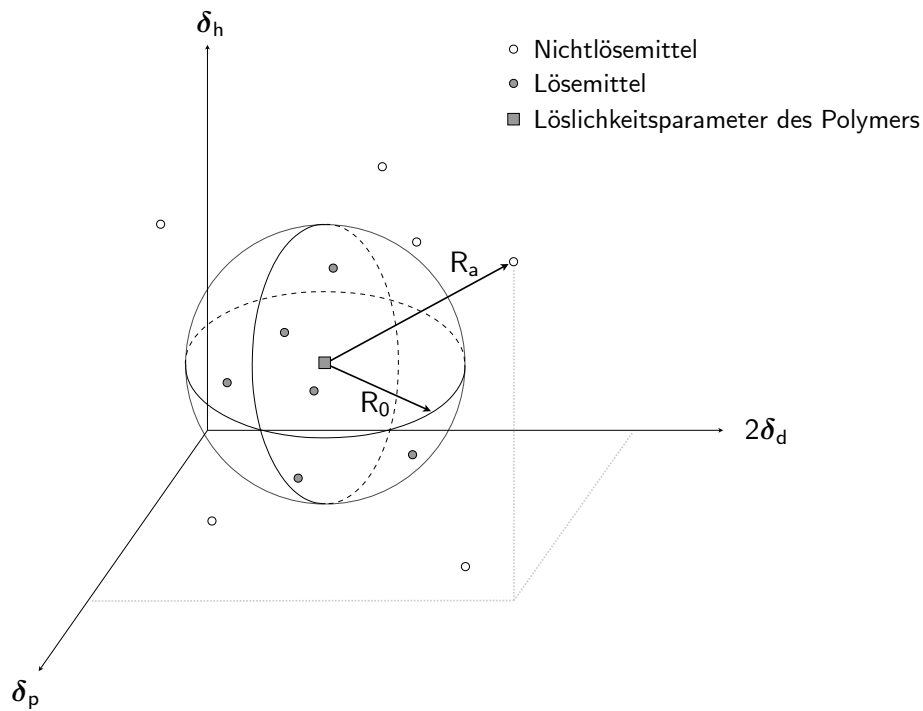
δ_{p_j} = Polarer Löslichkeitsparameter des Lösemittels j in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

δ_{h_i} = Wasserstoffbrückenbindungs-Löslichkeitsparameter des Polymers i in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

δ_{h_j} = Wasserstoffbrückenbindungs-Löslichkeitsparameter des Lösemittels j in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$

$[\eta]$ = Intrinsische Viskosität in m^3/kg

a) HANSEN



b) SEGARCEANU & LECA

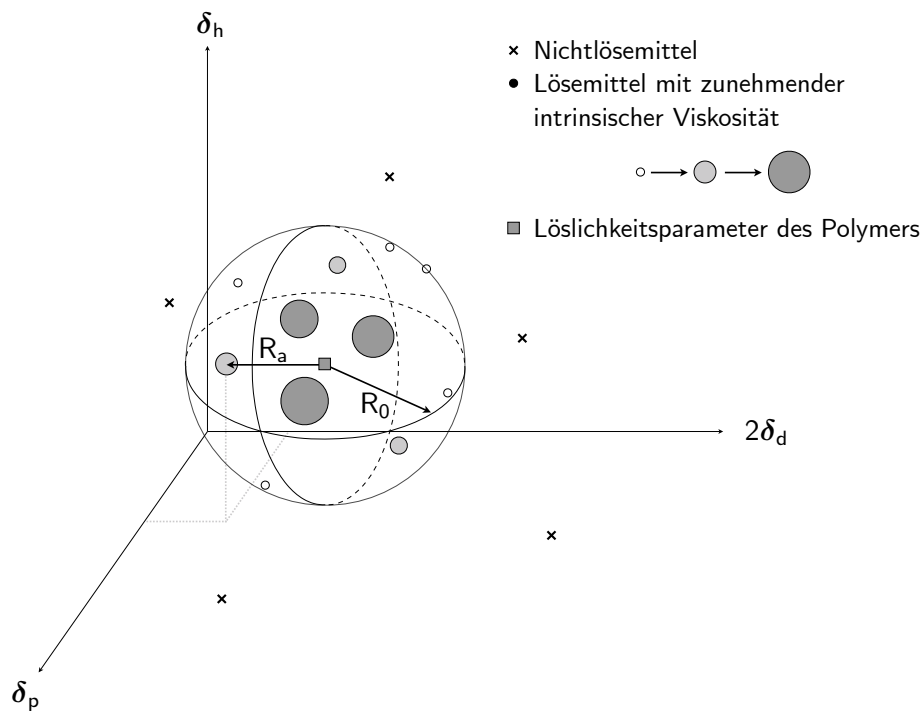


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung des HANSEN-Raums mit Löslichkeitsbereich definiert nach a) HANSEN [92] und nach b) SEGARCEANU & LECA [188]. Der Interaktionsradius R_0 spannt den kugelförmigen Interaktionsraum für das Polymer auf. R_a gibt den Abstand des Lösemittels bzw. Nichtlösemittels vom Löslichkeitszentrum des Polymers wieder. Nach SEGARCEANU & LECA [188] liegen Lösemittel mit größeren intrinsischen Viskositäten dem Löslichkeitszentrum am nächsten; adaptiert nach [188, 221].

3 Stand der Wissenschaft und Technik

3.1 Löslichkeit von PVDF und P(VDF-TrFE)

Als Lösemittel für PVDF und P(VDF-TrFE) kommen grundsätzlich viele klassische organische Lösemittel in Frage. Die Forschungsgruppe BOTTINO et al. [31] betrachtete mittels Löslichkeitsversuchen das Lösungsverhalten von PVDF in 46 verschiedenen Lösemitteln, wofür Polymerlösungen in gleicher Konzentration angesetzt wurden. Nach einer bestimmten Zeit erfolgte anhand der resultierenden Polymerlösungen die Einteilung der Lösemittel in vier verschiedenen Kategorien: löslich, gut quellend, schlecht quellend und unlöslich. Lediglich acht der Lösemittel wurden als löslich eingestuft. Mit Hilfe der aus der Literatur bekannten Löslichkeitsparameter konnten die Lösemittel in ein 3D-Koordinatensystem überführt werden. Durch iteratives Vorgehen ermittelten BOTTINO et al. [31] einen Interaktionsraum für PVDF, der alle geeigneten Lösemittel einschließt. Auf der Oberfläche des Interaktionsraums liegen die gut quellenden Lösemittel. Jegliche schlecht quellenden Lösemittel und Nichtlösemittel werden gänzlich ausgeschlossen. Über das Zentrum des Interaktionsraums ließ sich auf die einzelnen HSP des Polymers schließen (s. Tab. 3.1). [31] Sehr ähnliche Löslichkeitsparameter sind in der Tabelle von HANSEN [90] aufgeführt. Für 60:40 mol%iges P(VDF-TrFE) wurde von CHO [44] Löslichkeitsversuche mit 30 verschiedenen Lösemitteln durchgeführt, wovon 17 als löslich und der Rest als unlöslich klassifiziert wurden. Über die Definition der Löslichkeit im HANSEN-Raum konnten die HSP bestimmt und der totale Löslichkeitsparameter des Copolymers P(VDF-TrFE) 60:40 mol% errechnet werden, der sich nicht wesentlich zu dem von PVDF unterscheidet (s. Tab. 3.1). [44] Einen sehr ähnlichen Wert gaben ARSHAD et al. [15] für 70:30 mol% an. Vermehrt orientierten sich andere Forschungsgruppen im Rahmen ihrer Arbeiten aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von P(VDF-TrFE) zu PVDF an den Löslichkeitsparametern von PVDF [103, 190].

Der Ansatz, über die HSP der Lösemittel die Löslichkeit eines Polymers abzuschätzen, ist in seiner Genauigkeit begrenzt. VENKATRAM et al. [216] bewerteten anhand 25 experimenteller HSP-Datensätze die Vorhersagegenauigkeit und stellten fest, dass diese für Polymere bei 67 % für Lösemittel und bei 76 % für Nichtlösemittel liegt. Die Forschungs-

gruppe begründete die Vorhersagegenauigkeit damit, dass der HSP stark auf die Dispersionskomponente ausgerichtet ist, die die unpolaren Wechselwirkungen eines Moleküls erfassen. Zusätzlich wurde darauf hingewiesen, dass für die Vorhersage der Polymerlöslichkeit nicht die Temperatur, die Lösemittelkonzentration und Polymerstruktur mit einfließen. Die Polymerlöslichkeit ist vielmehr ein komplexer Prozess, der von einer Vielzahl von thermodynamischen, kinetischen, chemischen und morphologischen Aspekten abhängt. [216]

Tabelle 3.1: HANSEN-Löslichkeitsparameter von PVDF und P(VDF-TrFE) aus Löslichkeitsversuchen.

Polymer	δ_{d_i} in MPa ^{1/2}	δ_{p_i} in MPa ^{1/2}	δ_{h_i} in MPa ^{1/2}	δ_{total} in MPa ^{1/2}	Referenz
PVDF	17,0	12,1	10,2	23,2*	HANSEN [90]
	17,2	12,5	9,2	23,2	BOTTINO et al. [31]
P(VDF-TrFE)					
60:40 mol%	17,3	13,8	7,7	23,4	CHO [44]
70:30 mol%	k. A.	k. A.	k. A.	23,1	ARSHAD et al. [15]

k. A.: keine Angabe; *Berechnet nach Gl. 2.7

3.2 Widersprüchlichkeit der Lösemittelqualität auf die Kristallphasenbildung

Die piezoelektrische Eigenschaft der Polymere PVDF und P(VDF-TrFE) (s. Kap. 2.2.4) führte bereits zu zahlreichen Forschungsarbeiten und -projekten [85, 108, 109, 136, 210]. Aufgrund des polymorphen Verhaltens der Polymere (s. Kap. 2.2.3) und der damit verbundenen unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Materialien ist es äußerst relevant, die Einflussfaktoren auf die Entstehung der verschiedenen Kristallphasen zu kennen. Diese können während der Kristallisation aus einer Polymerlösung unter anderem durch die Polymerkonzentration, die Temperatur sowie einer möglichen Additivzugabe geprägt werden. Ebenfalls spielt das verwendete Lösemittel eine entscheidende Rolle, zumal dessen Qualität die Kristallphasenbildung beeinflussen kann. [210] Bezüglich des Einflusses der Lösemittelqualität und den Lösemittelleigenschaften auf die Kristallphasenbildung gibt es allerdings zwischen den Forschungsgruppen teilweise widersprüchliche Ergebnisse.

Ein Forschungsschwerpunkt von TAO et al. [210] lag zunächst in der Untersuchung der Auswirkungen von vier Lösemitteln mit differenten Löslichkeitsverhalten auf die Bildung der polaren β -Phase in PVDF-Membranen, die durch Phaseninversion hergestellt wurden. Zur näheren Analyse der spezifischen kristallinen Phasen und dem Kristallisationsverhalten in den verschiedenen PVDF-Membranen wurde die Fourier-Transform-Infrarot

(FTIR)-Spektroskopie sowie die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl. *differential scanning calorimetry*) durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass ein unterschiedlicher Gehalt an β -Phase vorlag und sich die Membranen trotz ähnlicher Schmelztemperatur in der Kristallinität unterschieden. Hieraus wurde geschlossen, dass die Kristallphasenbildung im Zusammenhang mit den Lösemitteln steht. Die Forschungsgruppe hat daraufhin die entsprechenden Lösemiteleinflüsse, die auf die kristalline Struktur der PVDF-Membranen wirken können, wie folgt diskutiert. [210]

Die dipolare Wechselwirkung zwischen den Polymerkettensegmenten und den Lösemittelmolekülen wird als ausschlaggebender Faktor angegeben. Prinzipiell wird davon ausgegangen, dass Lösemittel mit hoher Polarität die β -Phasenbildung begünstigen, indem diese zu einer verbesserten Kettenorientierung und Dipolausrichtung führen [108, 109, 210]. KNOTTS et al. [109] untersuchten den Einfluss der Lösemittelpolarität auf das Copolymer P(VDF-TrFE) und die Auswirkung auf die Leistung in Feldeffekttransistoren. Lösemittel mit unterschiedlichen Dipolmomenten wurden zur Untersuchung verwendet. Dabei wurde festgestellt, dass Lösemittel mit hohem Dipolmoment die Ladungsträgerbeweglichkeit in Feldeffekttransistoren erhöhten und die Eigenschaften dieser verbesserten. [109] Gleichmaßen wurde von der Forschungsgruppe KIM et al. [108] eine signifikante Leistungssteigerung von P(VDF-TrFE)-basierten triboelektrischen Nanogeneratoren festgestellt, die aus einem Lösemittel mit hohem Dipolmoment hergestellt wurden. Mittels der DSC und Röntgendiffraktometrie wurde diese Verbesserung auf eine höhere Kristallinität und einer besseren Dipolausrichtung des Copolymers zurückgeführt. Die Kristallinität der untersuchten P(VDF-TrFE)-Filme stieg proportional zu den gestiegenen Dipolmomenten. [108] Bezüglich der Kristallinität und des β -Phasengehalts wurde von TAO et al. [210] jedoch eine Diskrepanz im Vergleich zu den Ergebnissen von KNOTTS et al. [109] und KIM et al. [108] festgestellt. Die experimentell gemessenen Eigenschaften waren nicht im erwarteten Maße von der Polarität der Lösemittel abhängig. Daher berücksichtigte die Forschungsgruppe neben der dipolaren Wechselwirkung noch folgende weitere Lösemittelfaktoren, die einen Einfluss auf die resultierende Kristallstruktur besitzen können. [210]

Die Disparität zwischen den Löslichkeitsparametern von Polymer und Lösemittel, die den Abstand der Löslichkeitsparameter im dreidimensionalen HANSEN-Raum darstellt, zeugt vom jeweiligen Löslichkeitsverhalten (s. Abb. 2.16). Je geringer der Abstand, desto höher die Löslichkeit des Polymers im Lösemittel. [93, 208] TAO et al. [210] stellten eine Korrelation zwischen der Abnahme der Disparität und der Abnahme des β -Phasengehalts fest. Die von der Forschungsgruppe über Phaseninversion hergestellten PVDF-Membranen neigten dazu, die α -Phase zu bilden, solange ein geeignetes Lösemittel verwendet wurde. Eine Abnahme in der Löslichkeit des Lösemittels für das Polymer führte zur vermehrten Bildung der β -Phase. Als mögliche Begründung wurde die Kristallisationsgeschwindigkeit in Erwägung gezogen. In geeigneten Lösemitteln ist die Beweglichkeit der Polymerketten uneingeschränkt. Dies führt zu einer schnellen Kristallisation in die energetisch geeignete TGTG'-Konformation des Polymers PVDF, zu der die α -Phase gehört (s. Abb. 2.10).

Im Gegensatz hierzu ist die Beweglichkeit der Polymerketten aufgrund des hohen Verschränkungsgrades in ungeeigneteren Lösemitteln beschränkt, wodurch die Kristallisation verlangsamt stattfindet und mehr Zeit für das Wachstum der β -Phase bietet. [210] In der Forschungsarbeit von GREGORIO & BORGES [85] wurde neben der Abhängigkeit der Kristallphasenbildung durch die Kristallisationsgeschwindigkeit die Verdampfungsrate des Lösemittels aufgeführt. Beide Einflüsse treten während der Lösungskristallisation auf, wobei die Verdampfungsrate die Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmt. Mittels der FTIR-Spektroskopie untersuchten die Forscher den Einfluss von drei Lösemitteln mit unterschiedlicher Siedetemperatur auf die Bildung der α - und β -Phasen von gegossenen PVDF-Filmen. Die Untersuchungen zeigten, dass eine niedrige Verdampfungsrate des Lösemittels die Bildung der polaren β -Phase begünstigt. Über die Prozesstemperatur lässt sich die Verdampfungsrate des gewählten Lösemittels einstellen und somit die Kristallphasenbildung regulieren. [85]

In der Arbeit von MA et al. [136] wurde der Einfluss der Lösemiteleigenschaften auf das Kristallisationsverhalten von gegossenen PVDF-Filmen ebenfalls untersucht. Hierfür wurden Polymerlösungen aus geeigneten Quellmitteln oder einem geeigneten Lösemittel hergestellt. Die gegossenen PVDF-Filme wiesen, wie erwartet, ein unterschiedliches Kristallisationsverhalten auf. Gegensätzlich zu den Forschungsergebnissen von GREGORIO & BORGES [85] sowie TAO et al. [210] zeigten die Ergebnisse von MA et al. [136] allerdings, dass der aus dem geeigneten Lösemittel gegossene PVDF-Film eine ausgeprägte β -Phase und die höchste Kristallinität aufwies. Hingegen verfügten die Filme aus den ungeeigneteren Lösemitteln mit gutem Quellverhalten hauptsächlich über die energetisch günstige α -Phase und vereinzelt zusätzlich über die kristalline β -Phase. Diese Filme wiesen eine niedrigere Kristallinität zu dem gegossenen Film aus dem geeigneten Lösemittel auf. In diesem können sich die PVDF-Kettensegmente aufgrund von gestörten intermolekularen Wechselwirkungen ausdehnen und flexibel werden. Während der Kristallisation fügen sich die beweglichen Kettensegmente leichter in eine Gitterstruktur, was zu einer hohen Kristallinität führt. Die Forschungsgruppe deklarierte daher den Einfluss des Lösemittels auf die Kristallinität als signifikant. Zusätzlich verdeutlichte sie, dass in einem Lösemittelgemisch aus der Lösemittelkombination eines geeigneten und gut quellenden Lösemittels, die Kristallphasenbildung zur β -Phase mit einem zunehmenden Anteil an geeigneten Lösemitteln linear anstieg. [136] Lösemittelgemische können die Löslichkeiten einzelner Lösemittel begünstigen sowie die Kristallphasenbildung beeinflussen.

Aus den Arbeiten der verschiedenen Forschungsgruppen geht eindeutig hervor, dass Lösemittel und -gemische durch ihre unterschiedlichen Eigenschaften einen Einfluss auf die Kristallphasenbildung haben. Die zuvor beschriebenen Einflussfaktoren der Lösemittel bzw. -gemische und deren Auswirkungen auf die Kristallphasenbildung werden graphisch in der Abbildung 3.1 erfasst. Allerdings bestehen widersprüchliche Ergebnisse hinsichtlich der bevorzugten Ausbildung der α - bzw. β -Phase durch Nutzung geeigneter Lösemittel bzw. -gemische. Die polare β -Phase wird durch das TrFE-Monomer bereits im Copolymer

P(VDF-TrFE) stabilisiert, wodurch diese Phase energetisch bevorzugt zu der α -Phase auftritt [230]. Es besteht jedoch eine große Wahrscheinlichkeit, dass die Lösemittelqualität ebenfalls einen Einfluss auf die Konformationsstabilität der β -Phase und damit auf die Ausprägung der piezoelektrischen Phasenfraktion in P(VDF-TrFE) besitzt. Die Affinität eines Lösemittels oder -gemisches zum Polymer wird im Interaktionsraum durch die relative Energiedifferenz beschrieben [93]. Dieser Parameter wurde hinsichtlich der Beurteilung zur Ausprägung der β -Phasenfraktion in P(VDF-TrFE) noch nicht betrachtet und stellt somit einen neuartigen Ansatz dar, den Lösemiteleinfluss auf die Kristallphasenbildung zu bewerten.

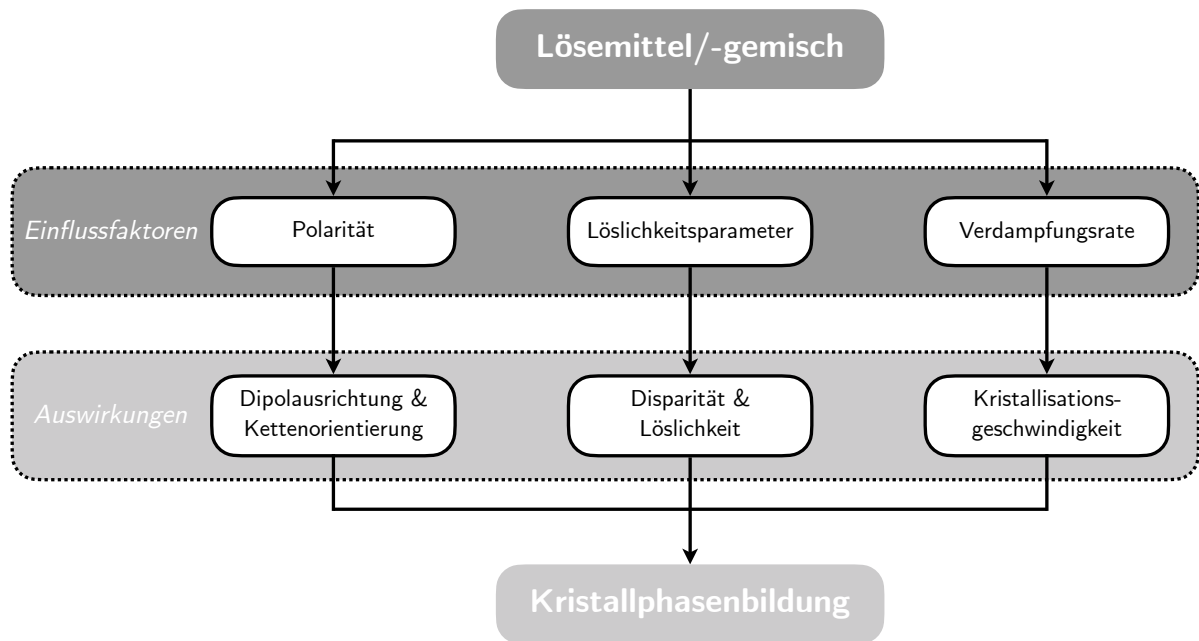


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der erforschten Einflussfaktoren von Lösemitteln bzw. -gemischen und deren Auswirkungen auf die Kristallphasenbildung von PVDF bzw. P(VDF-TrFE).

3.3 Piezoelektrizität in der Membrantechnik

Die Membranverfahren als rein physikalische Prozesse zur Trennung von Stoffgemischen sind ein zentrales Anwendungsgebiet der Verfahrenstechnik. Die Membrantechnik bietet dabei den Vorteil, ohne Zugabe von Chemikalien und thermischer Belastung der Stoffgemische ablaufen zu können. Dies wirkt sich positiv auf die Betriebskosten und den Energieverbrauch aus. [146] Aufgrund ihrer Vielseitigkeit können Membranen flächendeckend industriell eingesetzt werden. Je nach Einsatzgebiet sind Membranen dabei unterschiedlich aufgebaut (s. Kap. 2.1.2) und unterscheiden sich hinsichtlich der beabsichtigten Filterfunktion in ihren Grundmaterialien, ihren Strukturen und Funktionen.

Obwohl die Membrantechnik industriell bereits fest etabliert ist (s. Kap. 2.1.5), werden in der Forschung weiterhin innovative Optimierungsansätze zur Leistungssteigerung der Membranen verfolgt. Ein Ansatz umfasst die Nutzung des reziproken piezoelektrischen Effekts in der Membrantechnik. Zur Reduzierung des Membranfoulings und zur Verbesserung des Permeatvolumenstroms werden neben dem Einsatz von piezoelektrischen Ultraschallwandlern, die im oder außerhalb des Filtrationsbereichs integriert sind, die piezoelektrischen, keramischen Filtrationsmembranen untersucht [4, 116, 120, 140]. Zudem wird seit einem Jahrzehnt die Eignung von piezoelektrischen Polymermembranen aus PVDF erforscht (s. Tab. 3.2). Forschungen hinsichtlich der Eignung von P(VDF-TrFE)-Membranen zur Reduzierung des Membranfoulings liegen abgesehen von den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht vor. Unter Verwendung geeigneter Lösemitel bzw. -gemische ist dieses Copolymer vielversprechend ohne mechanische, thermische oder elektrische Nachbehandlung hohe Kristallinitäten aufzuweisen und in der bevorzugten piezoelektrischen β -Phase auszukristallisieren. Hierdurch wird dieses Copolymer besonders attraktiv für viele Membranherstellungsmethoden sowie für die Anwendung als foulingreduzierende Membran.

Tabelle 3.2: Literatur zur piezoelektrischen Antifouling-Wirkung von PVDF-Membranen.

Referenz	Jahr	Membranherstellung	Membranmodifizierung	Betriebsart
COSTER et al. [46]	2011	Unbekannt, kommerziell bezogen	Polarisation, Wärmebehandlung	Cross-Flow
DARESTANI et al. [50]	2013	Unbekannt, kommerziell bezogen	Polarisation, Wärmebehandlung	Cross-Flow
BAE et al. [17]	2017	Elektrospinnen	Wärmebehandlung	Dead-End, Cross-Flow
GEE et al. [80]	2018	Elektrospinnen	Keine	Dead-End
CHEN & POMALAZA-RÁEZ [42]	2019	Unbekannt, kommerziell bezogen	Gestanz, Polarisation	Dead-End
ZHANG et al. [234]	2019	TIPS	Polarisation	Cross-Flow
CAO et al. [36]	2020	TIPS	Polarisation	Cross-Flow
SU et al. [203]	2021	NIPS	Polarisation	Cross-Flow

TIPS: thermisch induzierte Phasentrennung (engl. *thermal induced phase separation*)

NIPS: Nichtlösemittel induzierte Phasentrennung (engl. *non-solvent induced phase separation*)

Membranherstellung und -modifizierung

Die Erforschung von piezoelektrischen PVDF-Membranen wurde von der Forschungsgruppe COSTER et al. [46] begonnen. Sie modifizierten kommerziell erhältliche unpolare PVDF-Membranen zur Mikrofiltration, indem eine Polarisierung bei erhöhter Temperatur an diesen durchgeführt wurde (s. Kap. 2.2.4). Die Membranen erlangten daraufhin ihre piezoelektrische Eigenschaft. Aufbauend auf der Arbeit von COSTER et al. [46] nutzen ebenfalls andere Forschungsgruppen kommerzielle PVDF-Membranen bzw. Filme, die mittels elektrischer Polarisierung piezoelektrisch aktiviert und teilweise zu Filtrationszwecken durch das Stanzen von Löchern zu Membranen modifiziert wurden [42, 50].

Eine Alternative zur Verwendung kommerzieller PVDF-Membranen bietet das Elektrospinnen (s. Kap. 2.1.4) zur Herstellung piezoelektrischer Filtrationsmembranen. Hierzu haben BAE et al. [17] eine umfassende Studie durchgeführt. Zur Herstellung einer PVDF-Membran mit hohem β -Phasengehalt wurden Herstellungsbedingungen wie Lösemittelanteil und Wärmebehandlung angepasst und optimiert [17]. Das Elektrospinnen wurde ebenfalls von GEE et al. [80] als geeignete Herstellungsmethode für Membranen befunden. Zur Optimierung der Herstellung von elektrogenesponnenen PVDF-Membranen mit hohem β -Phasengehalt variierten GEE et al. [80] zusätzlich das Lösemittelverhältnis und die einstellbaren Prozessparameter: Flussrate der Polymerlösung, angelegte elektrische Spannung sowie den Abstand der Elektroden. BAE et al. [17] testeten im Anschluss der Membranherstellung eine elektrogenespinnene Membran im Vergleich zu einer kommerziellen PVDF-Mikrofiltrationsmembran in einem Dead-End-Filtrationssystem (s. Kap. 2.1.5; Betriebsarten). Beide Membranen weisen eine Rückhalteleistung von nahezu 100 % für Kaolinpartikel auf. Die elektrogenespinnene PVDF-Membran verfügt jedoch über eine dreimal höhere Wasserdurchlässigkeit als die kommerzielle Mikrofiltrationsmembran. Die Forschungsgruppe verwies darauf, dass elektrogenespinnene Membranen im Vergleich zu herkömmlich hergestellten über ein hohes Oberflächen- zu Volumenverhältnis verfügen, woraus eine verbesserte Porenstruktur und Porosität resultiert.

Eine weitere Forschungsgruppe stellte PVDF-Membranen per thermisch induzierter Phasentrennung (TIPS, engl. *thermal induced phase separation*) aus umweltfreundlichen Lösemitteln her, die direkt in der polaren β -Phase kristallisierten [234]. Die im Anschluss durchgeführte Polarisierung verlieh den Membranen von ZHANG et al. [234] durch die Ausrichtung der Kristallite eine gesteigerte piezoelektrische Eigenschaft (s. Kap. 2.2.4). Diese Forschungsgruppe untersuchte zudem die Auswirkung der Polarisierung auf die Membranstruktur, die Morphologie und die Filtrationsleistungen, die durch eine Vergrößerung der mittleren Poren und der Porosität erhöht werden. Folglich nimmt für eine gepolte PVDF-Membran der Transmembranflux (TMF) – der Permeatvolumenstrom bezogen auf die effektive Filtrationsfläche der Membran – des Reinstwassers ohne Foulant zu. [234] Aufbauend auf den Ergebnissen von ZHANG et al. [234] wurden die Membranen von CAO et al. [36] ebenfalls mittels der TIPS-Methode und anschließender Polarisierung hergestellt. Dahingegen nutzten SU et al. [203] zur Herstellung von piezoelek-

trischen PVDF-Membranen die Nichtlösemittel induzierte Phasentrennung (NIPS, engl. *non-solvent induced phase separation*). Eine anschließende Polarisierung führt auch hier zur Verbesserung der Piezoelektrizität und wie bereits zuvor von ZHANG et al. [234] beobachtet zu einer morphologischen Änderung der Porenstruktur [203].

Antifouling-Wirkung

COSTER et al. [46] führten für Untersuchungen zur Foulingreduzierung mit ihren ungepolten und gepolten kommerziellen PVDF-Membranen Cross-Flow-Filtrationen (s. Kap. 2.1.5; Betriebsarten) durch. Die Ergebnisse der Filtration zeigen, dass ungepolte Membranen unter einem Wechselstromsignal ihr Foulingverhalten nicht merklich verändern jedoch piezoelektrisch induzierte Vibrationen das Fouling der gepolten Membran verzögern. Angenommen wurde, dass Instabilitäten der Querströmung ermöglichten, die zur Filtration verwendeten Polyethylenglycol-Partikel effektiver zu entfernen. Die relative Antifouling-Wirkung der piezoelektrisch induzierten Vibrationen verstärkt sich mit zunehmender Querströmungsgeschwindigkeit. Die resultierenden Ergebnisse für den TMF zeigen eine signifikante Verbesserung von bis zu 38 % für eine niedrige Querströmungsgeschwindigkeit und mit bis zu 300 % für eine erhöhte Querströmungsgeschwindigkeit für das gepolte Membransystem mit angelegter elektrischer Spannung im Vergleich zum System ohne Spannung. Selbst nach längeren Filtrationszeiten lässt sich die Antifouling-Wirkung des vibrierenden Filtrationssystems feststellen.

Die Filtrationen zur Untersuchung der Antifouling-Wirkung von elektrogenen Membranen erfolgte von BAE et al. [17] ebenfalls mit der Betriebsart der Cross-Flow-Filtration. Die elektrogenen Membranen zeigen ebenso eine signifikante Verbesserung im Hinblick auf die reduzierte Abnahme des TMFs. Eine 15 %ige Reduzierung kann erzielt werden bei einer Frequenz von 500 Hz und einer Wechselspannung von $10 V_{pp}$, der Spannungsdifferenz zwischen positiver und negativer Spitzenspannung (engl. *peak to peak*). [17] Zur Untersuchung der Filtrationseigenschaften einer elektrogenen Filtrationsmembran mit hohem β -Phasengehalt wurden von GEE et al. [80] dahingegen Dead-End-Filtrationen mit einer Natriumalginat-Lösung, die Calciumchlorid als Vernetzungsmittel enthielt, durchgeführt. Eine kommerzielle PVDF-Membran, die keine piezoelektrischen Eigenschaften hatte und nicht piezoelektrisch aktiviert werden konnte, diente ihnen neben den piezoelektrischen, elektrogenen PVDF-Membranen als Kontrolle. Die kommerzielle Membran zeigt sowohl unter Spannung als auch ohne angelegte Wechselspannung keinen signifikanten Unterschied in ihrem Foulingverhalten. Der TMF sinkt auf weniger als 40 % des anfänglichen Ausgangswertes und der Transmembrandruck (TMP, engl. *transmembrane pressure*) steigt innerhalb der ersten Betriebsstunde auf 80 kPa, was ein starkes Membranfouling aufzeigt. Die Forschungsgruppe vermerkte, dass eine angelegte Wechselspannung somit keinen offensichtlichen Einfluss auf die Filtrationsleistung einer Membran ohne piezoelektrische Eigenschaften hat. Deren elektrogenen PVDF-Membranen zeigen

im Gegensatz zu der kommerziellen Membran ohne angelegte Wechselspannung eine deutliche Verbesserung im Foulingverhalten. Bei gleichzeitig niedrigem TMP bleibt der TMF innerhalb einer fünfstündigen Betriebszeit stabil. Erst im Anschluss daran nimmt dieser signifikant ab und ein Anstieg des TMPs wird beobachtet. Das verlangsamte Membranfouling wurde von GEE et al. [80] auf die offenporige Nanofaserstruktur zurückgeführt. Das Aktivieren der piezoelektrischen Eigenschaft der elektrogenesponnenen PVDF-Membranen ermöglicht eine konstant bleibende Filtration ohne signifikante Abnahme des TMFs und dem Anstieg des Druckes über acht Stunden. Die Forschungsgruppe untersuchte daraufhin die Filtrationsleistung anderer elektrogenespinnener PVDF-Membranen, die sich in ihren Membranmorphologie und -eigenschaften wie dem β -Phasengehalt, dem Nanofaserdurchmesser, der Dichte der Fasern und der Membransteifigkeit unterscheiden. GEE et al. [80] konnten somit aufzeigen, dass obwohl die piezoelektrische Anregung sich positiv auf das Foulingverhalten auswirkt, deren Wirksamkeit von den Membraneigenschaften abhängig ist. [80]

Für TIPS hergestellte PVDF-Membranen führten ZHANG et al. [234] Cross-Flow-Filtrationen mit einer Calciumcarbonat-Suspension und einer Rinderserumalbumin-Lösung zur Beurteilung der Antifouling-Wirkung durch. Die Filtrationsleistungen zeigen, dass die Anwendung eines Wechselstromsignals aus Wechselspannung und Frequenz den TMF nach einer einstündigen Betriebszeit verbessert, und zwar für die Calciumcarbonat-Suspension um 90,6% und für die Rinderserumalbumin-Lösung um 53,8 %. Das Fouling der PVDF-Membranen kann durch die Vibrationen infolge der Wechselstromsignale unabhängig vom Foulant gemildert werden. Auch stellten DARESTANI et al. [50] fest, dass unabhängig von der Art der Eigenschaften des Foulingmaterials die piezoelektrische Vibration der Membran die Anlagerung verzögert. Für die größeren Calciumcarbonat-Partikel, deren mittlere Partikelgröße von ≈ 500 nm größer ist als die mittlere Porengröße der PVDF-Membranen, verläuft dieser Prozess allerdings effizienter als für die kleineren Rinderserumalbumin-Partikel, da hierdurch eine innenliegende adhäsive Porenverblockung (s. Kap. 2.1.5; **Konzentrationspolarisation und Fouling**) vermieden werden kann. [234] Die Forschungsgruppe CAO et al. [36] hat dahingegen die Anwendung von piezoelektrischen PVDF-Membranen, die mittels TIPS hergestellt wurden, in einer kontinuierlichen, langfristigen Cross-Flow-Filtration zur Foulingreduzierung in der Abwasseraufbereitung mit einem anaeroben Membranbioreaktor-System im Labormaßstab erforscht. Die Abnahme des TMFs verlangsamt sich generell mit der Erhöhung der Wechselspannung und stabilisiert sich nach einer Betriebszeit von 240 Minuten. Im Falle des synthetisch hergestellten Abwassers kann durch Anlegen von $20 V_{pp}$ gegenüber der Membran ohne angelegte Spannung der TMF um bis zu 72,6 % gesteigert werden. Die Forschungsgruppe führte zur weiteren Beurteilung der Auswirkungen der angelegten Wechselspannung auf die Foulingreduzierung eine Rasterelektronenmikroskopie der piezoelektrischen PVDF-Membranen nach vorsichtigem Entfernen der gebildeten Deckschicht durch. Die Aufnahmen zeigen, dass es zu unterschiedlich starken internen Ablagerungen von Feststoffpartikeln kommt. Die Membranoberflächen, an

denen eine hohe Wechselfspannung anlag, sind nach der Filtration vergleichsweise sauber, was eine zunehmende Antifouling-Wirkung verdeutlicht. Für die Untersuchung der Langzeitstabilität wurden PVDF-Membranen in einem anaeroben Membranbioreaktor-System im Labormaßstab über 30 Tage betrieben. Eine stabile Entfernungsrate des chemischen Sauerstoffbedarfs von nahezu 90 % konnte während dieses Zeitraums ohne jeglichen Leistungsabfall detektiert werden. Die piezoelektrischen Membranen lassen sich somit zur Aufbereitung der Wasserqualität nutzen. [36]

Die Filtrationsleistung der ungepolten und gepolten NIPS-Membranen aus PVDF wurden von SU et al. [203] ebenfalls in einem geschlossenen Cross-Flow-Filtrationssystem untersucht. Als Foulant wurde Kieselsol mit einer Partikelgröße im Nanometerbereich gewählt. Unter anderem wurde die Auswirkung eines angelegten elektrischen Wechselstromsignals von 10 V_{pp} und 500 Hz auf den kritischen TMF während einer Filtration analysiert. Der kritische TMF ist definiert als der Flux, unterhalb dessen keine Fluxabnahme mit der Zeit auftritt, während oberhalb davon Fouling detektiert wird. Hierfür wurde schrittweise der TMF erhöht und die Anstiegsrate des TMPs bestimmt. Für die hergestellten, gepolten Membranen steigt der kritische TMF unter dem angelegten Wechselstromsignal auf bis zu 46 % während der Filtration im Vergleich zu den Kontrollkonfigurationen: den gepolten Membranen ohne Vibrationsanregung und den ungepolten Membranen mit und ohne Vibrationsanregung. Mit Hilfe des Wechselstromsignals kann eine 66 %ige Reduzierung des Anstiegs vom TMP erzielt werden und die Filtrationszeit von \approx 55 Minuten auf \approx 175 Minuten gesteigert werden. SU et al. [203] konnten damit erfolgreich das Fortschreiten des Foulings mit piezoelektrischen PVDF-Membranen vermindern. [203] Aus den von DARESTANI et al. [50] durchgeführten Untersuchungen zum TMP verdeutlichte sich, dass das Membranfouling durch höhere Betriebsdrücke intensiviert wird. Im Falle einer piezoelektrischen Membran kann sich dies auf die Vibrationsleistung der Membran auswirken und demzufolge die Filtrationsleistung einschränken. Die Nutzung niedriger Drücke in Verbindung mit der Geschwindigkeitserhöhung der Querströmung bewirkt die Verlängerung der Betriebszeit sowohl für vibrierende als auch für nichtvibrierende Membranen. [50]

Frequenzabhängigkeit

Durch das Anlegen von Wechselstromsignalen bestehend aus verschiedenen Wechselfspannungen und Frequenzen an den mit Gold gesputterten kommerziellen PVDF-Membranen können Vibrationen erzeugt werden, die von COSTER et al. [46] mit einem Laser-DOPPLER-Vibrometer detektiert wurden. Die Ergebnisse der Vibrationsmessungen wurden anschließend auf die Filtrationsleistung der Membran bezogen. Somit kam die Forschungsgruppe zu dem Ergebnis, dass die Antifouling-Wirkung nicht signifikant von der angelegten Frequenz der Wechselstromsignale abhängig ist. [46] Aufbauend auf diesem Ergebnis wurden weiterführende Untersuchungen zu der Frequenzabhängigkeit von DARESTANI et al. [50] veröffentlicht. Sie stellten fest, dass der normalisierte TMF sich zunächst durch die Erhö-

hung der Frequenz des angelegten Wechselstromsignals unter der Verwendung von 10 V erhöht, ein Maximum erreicht und mit zunehmender Frequenz allmählich abnimmt. Die Auswirkung der Vibrationsfrequenz ist zu Beginn eines Filtrationsprozesses stärker ausgeprägt. Als Begründung wurde aufgeführt, dass piezoelektrische Vibrationen die anfängliche Bildung der Konzentrationspolarisationsschicht stören, die Vibrationen jedoch weniger effektiv sind, sobald sich eine Deckschicht ausgebildet hat. Die Ergebnisse der Forschungsgruppe zur Frequenzabhängigkeit stehen im Widerspruch zu der zuvor erlangten Erkenntnis aus der Veröffentlichung von COSTER et al. [46], in der die Vibrationen der piezoelektrischen Membranen als signifikant unabhängig von der angelegten Frequenz deklariert wurden. DARESTANI et al. [50] setzten daraufhin die Elektrische-Impedanz-Spektroskopie (EIS) ein, damit die elektrischen Eigenschaften des Filtrationssystems auf die Antifouling-Wirkung zu übertragen sind. Idealerweise sollte der Frequenzbereich detektiert werden, in dem die Impedanz bzw. der Wechselstromwiderstand der Membran dominiert, damit die piezoelektrische Vibration infolge des Wechselstromsignals aus Wechselspannung und einer angelegten Frequenz maximiert und nicht über die Filtrationslösung oder einer an den Elektroden gebildeten ionischen Doppelschicht abgetragen wird. Für die Messungen wurden drei Frequenzbereiche untersucht. Im niedrigen Frequenzbereich steigt die Kapazität im Filtrationssystem mit der Zeit. Die Kapazität bleibt bei Frequenzen im Kilohertz-Bereich während des Filtrationsvorgangs nahezu konstant. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei niedrigen Frequenzen die Gesamtimpedanz von der Impedanz der ionischen Doppelschicht an den Elektroden dominiert wird. Bei hohen Frequenzen hingegen wird die Gesamtimpedanz von der der Filtrationslösung dominiert. Bei mittleren Frequenzen jedoch erschien ein verwendbares Wechselstromsignal über die Membran. Daraus wurde von DARESTANI et al. [50] geschlossen, dass die elektrischen Eigenschaften in einem solchen Filtrationssystem nicht nur von der Membran, sondern ebenfalls von der Filtrationslösung und deren Bestandteilen abhängig sind. Zusätzlich stellte die Forschungsgruppe fest, dass das Anlegen hoher Wechselspannungen im optimalen Frequenzbereich die Leistung der piezoelektrischen Membran verbessert, indem diese zu höheren Permeatflüssen führt. [50]

Untersuchungen bezüglich des Vibrationsverhaltens kommerzieller PVDF-Filme, die mittels elektrischer Polarisation piezoelektrisch aktiviert und zu Filtrationszwecken durch das Stanzen von Löchern zur Membran modifiziert wurden, veröffentlichten CHEN & POMALAZA-RÁEZ [42]. Das Ziel der Forscher war die systematische Untersuchung des Einflusses der angelegten Vibrationsfrequenzen auf die resultierende Vibrationsgeschwindigkeit und -amplitude der Membran sowie die Effizienz der Antifouling-Wirkung durch kontrollierte Vibrationen zu erforschen. Hierfür wurden Vibrationsspektren mit einem Laser-DOPPLER-Vibrometer aufgezeichnet, das eine hohe Auflösung und Präzision zur Erfassung von Vibrationsgeschwindigkeiten in Mikrometer pro Sekunde und -amplituden in Pikometern bot. Inkrementelle Wechselspannungen von 12,5, 25, 50 bis 100 V_{pp} wurden über einen großen Frequenzbereich von 0 bis 4500 Hz zur Vibrationsanregung angelegt.

Im Resultat unterscheidet sich die Resonanzfrequenz der PVDF-Membran in Bezug auf das Maximum der Vibrationsgeschwindigkeit und -amplitude. Die größte Vibrationsgeschwindigkeit tritt bei 1601 Hz auf, wobei im Gegensatz dazu sich bei 664 Hz die größte Vibrationsamplitude ergibt. CHEN & POMALAZA-RÁEZ [42] untersuchten daraufhin die Auswirkung der maximalen Vibrationsfrequenzen auf die Antifouling-Wirkung. Hierfür wurden die piezoelektrischen PVDF-Membranen in einem Dead-End-Filtrationssystem unter der Verwendung einer Kaolinsuspension bei konstantem Betriebsdruck von 34,5 kPa und einer Wechselspannung von 24 V_{pp} getestet. Insgesamt konnten bei den getesteten Vibrationsfrequenzen ein größerer TMF im Vergleich zu den Filtrationen ohne Vibrationsanregung beobachtet werden. So nahm am Ende der dreißigminütigen Filtration der TMF um $\approx 87\%$ für die Resonanzfrequenz mit maximaler Vibrationsgeschwindigkeit und um $\approx 30\%$ für die Resonanzfrequenz mit maximaler Vibrationsamplitude zu. Die Forscher kamen zur Schlussfolgerung, dass die Vibrationsgeschwindigkeit effektiver zur Antifouling-Wirkung beiträgt als die Vibrationsamplitude und führten auf, dass diese Erkenntnis ausschlaggebend für die Wahl der angelegten Frequenz für ein piezoelektrisches Filtrationssystem sein sollte. Zusätzlich wurde eine Filtration mit intermittierender Vibrationsanregung als Vergleich zur kontinuierlichen Vibrationsanregung zur möglichen Energieeinsparung durchgeführt. Dieser Versuch führte jedoch mit der Erhöhung des TMFs von lediglich 3 % zu keiner offensichtlichen Verbesserung. [42]

ZHANG et al. [234] erfassten die Vibrationsamplituden einer ungepolten sowie einer gepolten Membran (s. Abb. 2.13) mit Hilfe eines Hydrofons. Deren Ergebnisse zeigen, dass die Polarisation die piezoelektrische Eigenschaft der PVDF-Membranen durch die Erzeugung einer verstärkten Vibrationsamplitude positiv beeinflusst, wenn eine Wechselspannung und eine Frequenz an die Membranen angelegt werden. Mit Variation der angelegten, sinusförmigen Wechselspannung von 0 V_{pp} auf 20 V_{pp} nimmt die Vibrationsamplitude nichtlinear zu. Diese nichtlineare Steigung führten ZHANG et al. [234] auf die poröse Membranstruktur zurück. Aufbauend auf den Ergebnissen von ZHANG et al. [234] wurden von CAO et al. [36] die TIPS hergestellten PVDF-Membranen polarisiert sowie mit einem Hydrofon auf piezoelektrische Vibrationen unter Variation der Wechselspannung und Frequenz untersucht. CAO et al. [36] erzielten hierzu analoge Ergebnisse. Zusätzlich untersuchte die Forschungsgruppe die Auswirkung der angelegten Vibrationsfrequenz. Die Filtration bei der Resonanzfrequenz mit der maximalen Vibrationsamplitude bewirkt nicht die größte Foulingreduktion, was sich darauf zurückführen lässt, dass diese sich unter dem Einfluss der Querströmung der Cross-Flow-Filtration verschoben haben könnte. Insgesamt können durch das Anlegen von Vibrationsfrequenzen höhere Permeatflüsse festgestellt werden. [36]

4 Ziele und Arbeitshypothesen

Zur Einschätzung der Auswahl geeigneter Lösemittel oder –kombinationen für die Löslichkeit eines Polymers sowie dessen Weiterverarbeitung sind der totale Löslichkeitsparameter des Polymers und dessen anteilige HANSEN-Löslichkeitsparameter (HSP, engl. *HANSEN solubility parameter*) gängige Kenngrößen. Dabei kann die Wirkung eines Lösemittelgemisches eine höhere Löslichkeit hervorrufen als die beiden reinen Komponenten des Mehrkomponentensystems [21]. Das Löslichkeitsverhalten ist nicht nur relevant für die Weiterverarbeitung des Copolymers Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen) (P(VDF-TrFE)) zu elektrogesponnenen Filtrationsmembranen, sondern stellt insbesondere eine Möglichkeit dar, über den Einsatz von Lösemitteln auch den Kristallinitätsgrad und die piezoelektrische Phasenausbildung zu beeinflussen [210]. Die Motivation für die Löslichkeitsuntersuchungen von P(VDF-TrFE) ergibt sich für diese Arbeit insbesondere aus der Optimierung der piezoelektrischen Vibrationsanregung elektrogesponnener P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen, indem die Membranen aus einem geeigneten Polymer-Lösemittel-System elektrogesponnen werden, das die piezoelektrische Phasenausbildung begünstigt. Neben der Untersuchung von Polymerlösungen verschiedener Lösemittelkombinationen und Volumenverhältnissen hinsichtlich der zum Elektrosponnen relevanten Lösungseigenschaften werden hierfür zunächst die Kristallinitäts- und piezoelektrische Phasenausbildung von Polymerfilmen evaluiert und in Abhängigkeit des Lösemittelgemisches und dessen Löslichkeitsinteraktion zum Copolymer P(VDF-TrFE) charakterisiert.

Die Löslichkeitsparameter sind bereits für zahlreiche Lösemittel und Polymere experimentell bestimmt und in Löslichkeitstabellen gelistet [90]. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist die Untersuchung der HSP für das Copolymer P(VDF-TrFE) jedoch marginal, da sich Forschungsgruppen vermehrt aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von P(VDF-TrFE) zu Polyvinylidenfluorid (PVDF) an dessen Löslichkeitsparameter orientieren [15, 44, 103, 190]. Dieses Defizit gilt es für die Zielstellung dieser Arbeit weiter aufzuarbeiten. Empirisch lassen sich die Löslichkeitsparameter für Polymere als auch gleichermaßen für Lösemittel bestimmen. Der Ansatz, über die HSP der Lösemittel die Löslichkeit eines Polymers abzuschätzen, ist allerdings in seiner Genauigkeit begrenzt [216]. Die unmittelbarste Methode zur Quantifizierung der HSP eines Polymers erfolgt über experimentelle Löslichkeitsversuche. Alternativ kann die Methodik nach SEGARCEANU & LECA [188] verwendet werden. Vorteilhaft daran ist, dass zusätzlich zum Löslichkeitsverhalten die intrinsischen Viskositäten ausgewählter Polymer-Lösemittel-Systeme unter der

Annahme, dass diese maximiert sind, wenn die Löslichkeitsparameter des Polymers denen der verwendeten Lösemittel entsprechen, mit in die Beurteilung einfließen. Diese Arbeit hat unter anderem zum Ziel, erstmalig über die Methodik von SEGARCEANU & LECA [188] für das verwendete Copolymer P(VDF-TrFE) 70:30 mol% die HSP und den totalen Löslichkeitsparameter zu quantifizieren und über die Verwendung von Lösemittelgemischen zu präzisieren. Mittels dieser Parameter dürften sich Polymer-Lösemittel-Systeme mit unterschiedlichen relativen Energiedifferenzen – die die Affinitäten der Lösemittel und -gemische im Interaktionsraum zum Polymer reflektieren – feststellen lassen, die Rückschlüsse auf die Kristallinitäts- und piezoelektrische Phasenausbildung von P(VDF-TrFE)-Polymerfilmen zulassen. Hierfür wurde die nachfolgende Arbeitshypothese aufgestellt:

Hypothese I *P(VDF-TrFE)-Polymerfilme aus Polymer-Lösemittel-Systemen mit niedrigen relativen Energiedifferenzen weisen im Vergleich zum pulverförmigen Rohmaterial eine erhöhte Kristallinität und β -Phasenfraktion auf.*

Der Erkenntnisgewinn aus der Untersuchung von Polymerlösungen verschiedener Lösemittelkombinationen und Volumenverhältnissen sowie aus der Kristallinitäts- und Phasenuntersuchung dient zur Auslegung des Lösemittelgemisches zum Elektrosponnen piezoelektrischer P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen. Mit den Membranen aus P(VDF-TrFE) und deren piezoelektrische Reaktion auf eine elektrische Spannung wird zum ersten Mal das übergeordnete Ziel verfolgt, eine Antifouling-Wirkung dieser Membranen hervorzurufen und damit zur Reduzierung des Membranfoulings beizutragen. Seit einem guten Jahrzehnt zeigen Forschungsgruppen bereits die Machbarkeit des Einsatzes von piezoelektrisch unterstützter Filtration zur Reduzierung des Membranfoulings durch PVDF-Membranen auf. Allerdings besteht die Herausforderung darin, piezoelektrische Membranen mit großer Effizienz und geringem Energieverbrauch herzustellen. [46, 203, 234] Im Rahmen dieser Arbeit sollen erstmalig Vibrometermessungen zur Bestimmung der Resonanzfrequenz von elektrogewebenen Filtrationsmembranen aus P(VDF-TrFE) herangezogen sowie deren foulingmindernde Filtrationsleistung auf Transmembranflux (TMF) und Transmembrandruck (TMP, engl. *transmembrane pressure*) quantifiziert werden. Hierfür gilt es ein Filtrationssystem konstruktiv umzusetzen, das die Voraussetzung der piezoelektrischen Anregungsmöglichkeit erfüllt. Die folgende forschungsleitende Arbeitshypothese wird als neuartiger Ansatz im Rahmen der Antifouling-Wirkung piezoelektrischer Filtrationsmembranen verfolgt:

Hypothese II *Transmembranflux und -druck elektrogewebener P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen lassen sich durch die Optimierung der Vibrationsgeschwindigkeit infolge der piezoelektrischen Anregung der Resonanzfrequenz signifikant im Vergleich zu Filtrationen ohne piezoelektrische Anregung verbessern.*

5 Material und Methoden

5.1 Polymerlösungen aus P(VDF-TrFE)

Das Copolymer P(VDF-TrFE) (695 kDa, 70:30 mol%, FC™ 30 Pulver, Piezotech Arkema Group) sowie eine Auswahl an organischen Lösemitteln (s. Tab. 5.1) werden zur wissenschaftlichen Untersuchung der Löslichkeitsparameter von P(VDF-TrFE), der Charakterisierung der Polymerlösungseigenschaften und zur Weiterverarbeitung des Polymers zu elektrogewebenen Fasermembranen verwendet. Zur Untersuchung der Löslichkeitsparameter werden Massenkonzentrationen von 3 kg/m³ und 4 kg/m³ gewählt. Eine Massenkonzentration von 220 kg/m³ wird hingegen zur Herstellung von P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen aus Lösemittelgemischen mit den Volumenverhältnissen von 6:4, 7:3 und 8:2 (s. Abb. 5.1) und zur näheren Untersuchung der Polymerlösungseigenschaften sowie zum Elektrosponnen genutzt. Die Auflösung des Polymers und die Homogenisierung der Polymerlösungen erfolgt für mindestens 24 h auf einem Laborrüttler (300 U/min, Unimax 1010, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG).

Tabelle 5.1: Auflistung der zur Herstellung von P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen verwendeten organischen Lösemittel mit Angaben der physikalischen Stoffeigenschaften – Siedepunkt ϑ_{SDP} , Dampfdruck p_D , Oberflächenspannung σ , Konduktivität κ , Dichte ρ , Scherviskosität η und Dipolmoment μ – bei 20°C unter Atmosphärendruck von 1013,25 hPa [38, 39, 51, 70–74, 99, 149–152, 175, 178].

Lösemittel	ϑ_{SDP} in °C	p_D in hPa	σ in mN/m	κ in $\mu\text{S}/\text{cm}$	ρ in g/cm^3	η in $\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\mu \cdot 10^{-30}$ in $\text{C}\cdot\text{m}^\dagger$
Aceton	56	233	23,70	0,010	0,79	0,32	9,0
DMAc	166	1,76	36,70	0,050*	0,94	1,02	12,4
DMF	153	3,77	37,10	0,060*	0,95	0,85	12,7
DMSO	189	0,60	43,53	0,030	1,10	2,14	13,5
MeOAc	57	217	24,60	3,400	0,93	0,38	5,6
THF	66	173	26,40	0,015*	0,89	0,48	5,8

*Angabe bei 25°C; †Angabe bei 20 - 30°C

DMAc: *N,N*-Dimethylacetamid; DMF: *N,N*-Dimethylformamid; DMSO: Dimethylsulfoxid

MeOAc: Methylacetat; THF: Tetrahydrofuran

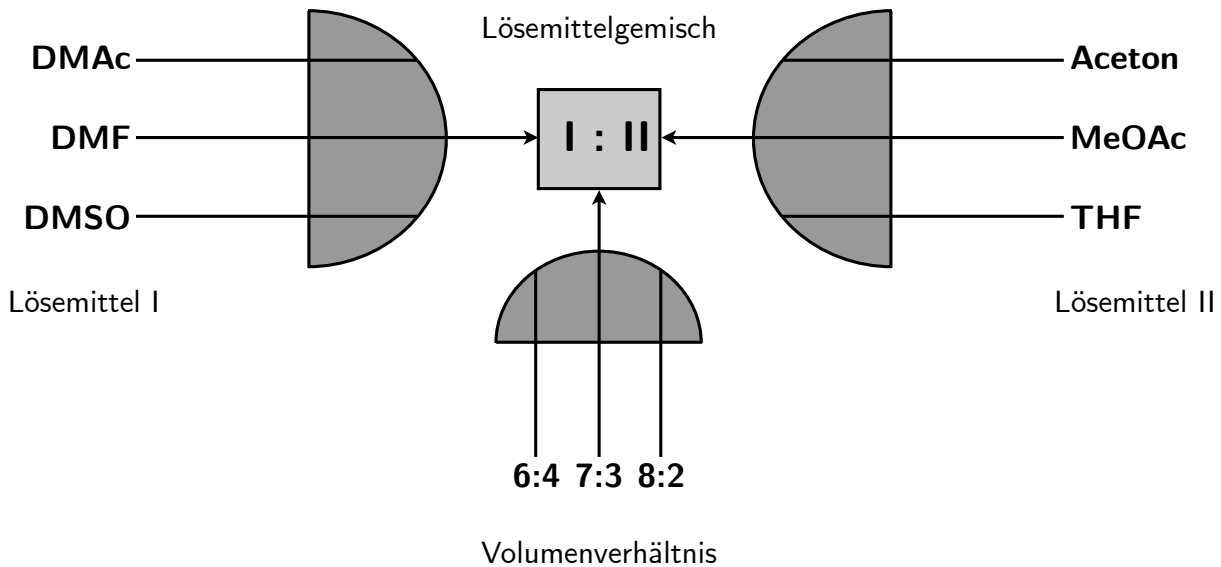


Abbildung 5.1: Lösemittelkombinatorik von Lösemittel I und II aus verschiedenen Volumenverhältnissen zur Herstellung eines Lösemittelgemisches dargestellt mit dem ODER-Gatter-Prinzip. Legende: *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc); *N,N*-Dimethylformamid (DMF); Dimethylsulfoxid (DMSO); Methylacetat (MeOAc); Tetrahydrofuran (THF).

5.1.1 Bestimmung der Löslichkeitsparameter nach SEGARCEANU & LECA

Die genutzte Methode zur Bestimmung der HSP des Copolymers P(VDF-TrFE) 70:30 mol% geht auf die Forschungsarbeit von SEGARCEANU & LECA [188] zurück (s. Kap. 2.3.4). Die intrinsische Viskosität einer verdünnten Polymerlösung ist maximiert in einem Lösemittel, dessen Löslichkeitsparameter mit denen des Polymers übereinstimmt. Daher ist die Bestimmung der intrinsischen Viskosität von Polymerlösungen unterschiedlicher Lösemittel ein indirektes Maß für die Löslichkeitsparameter des Polymers. [1]

Die Viskosität einer Polymerlösung in Bezug auf das reine Lösemittel wird durch die relative Viskosität beschrieben und aus dem Verhältnis der Scherviskositäten berechnet [58]:

$$\eta_r = \frac{\eta_{PL}}{\eta_{LM}} \quad (5.1)$$

η_r = Relative Viskosität, dimensionslose Größe

η_{PL} = Scherviskosität der Polymerlösung in Pa·s

η_{LM} = Scherviskosität des Lösemittels in Pa·s

Das Verhältnis der Zunahme der relativen Viskosität – dem Viskositätsverhältnis – zur Massenkonzentration des Polymers in der Lösung wird in der DIN EN ISO 1628-1 [58] als die reduzierte Viskosität definiert:

$$\mathbf{I} = \frac{\eta_{PL} - \eta_{LM}}{\eta_{LM} \cdot \beta_{PL}} \quad (5.2)$$

\mathbf{I} = Reduzierte Viskosität in m^3/kg

η_{PL} = Scherviskosität der Polymerlösung in $\text{Pa}\cdot\text{s}$

η_{LM} = Scherviskosität des Lösemittels in $\text{Pa}\cdot\text{s}$

β_{PL} = Massenkonzentration der Polymerlösung in kg/m^3

Der Grenzwert der reduzierten Viskosität beim Erreichen einer Polymerkonzentration mit unendlicher Verdünnung wird als intrinsische Viskosität bezeichnet [58]:

$$[\eta] = \lim_{\beta_{PL} \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{PL} - \eta_{LM}}{\eta_{LM} \cdot \beta_{PL}} \right) \quad (5.3)$$

$[\eta]$ = Intrinsische Viskosität in m^3/kg

η_{PL} = Scherviskosität der Polymerlösung in $\text{Pa}\cdot\text{s}$

η_{LM} = Scherviskosität des Lösemittels in $\text{Pa}\cdot\text{s}$

β_{PL} = Massenkonzentration der Polymerlösung in kg/m^3

Nach der DIN EN ISO 1628-1 [58] kann die relative Viskosität (s. Gl. 5.1) dem Verhältnis der Durchflusszeiten der Polymerlösung t_{PL} und des reinen Lösemittels t_{LM} gleichgesetzt werden. Dafür muss jedoch die Bedingung erfüllt sein, dass der Dichteunterschied zwischen dem Lösemittel und der Polymerlösung weniger als 0,5 % beträgt. Falls diese Bedingung zutrifft, können die Gleichungen 5.1 bis 5.3 angepasst werden, so dass mit Hilfe der Durchflusszeiten die intrinsische Viskosität festgestellt werden kann. [58]

Durchflusszeiten von Lösemittel und Polymerlösungen mit geringen Probenvolumina können mit dem Mikro-Ubbelohde-Kapillarviskosimeter (s. Abb. 5.2) erfasst werden. Für eine Messung wird die Probenflüssigkeit über das Einfüllrohr (#3) in das Vorratsgefäß (#4) gefüllt. Die Füllmarke (#M) darf dabei nicht überschritten werden. Während das Belüftungsrohr (#1) geschlossen ist, kann die Probenflüssigkeit mittels Unterdrucks in das Kapillarrohr (#2) gesaugt werden, bis die Flüssigkeitssäule über der oberen Ringmessmarke (#M₁) liegt. Sobald das Belüftungsrohr (#1) geöffnet und der Unterdruck entfernt wird, bildet sich durch die Schwerkraft ein hängendes Flüssigkeitsniveau aus und die Probenflüssigkeit beginnt zu sinken. Die Zeiterfassung startet mit dem Überschreiten der oberen Ringmessmarke (#M₁) durch den unteren Scheitelpunkt des Meniskus der Flüssigkeitssäule. Die Zeiterfassung endet, sobald der untere Scheitelpunkt des Meniskus bis zur unteren Ringmessmarke (#M₂) gesunken ist. [58, 223]

Für die Untersuchung der HSP von P(VDF-TrFE) nach SEGARCEANU & LECA [188] wird das Mikro-Ubbelohde-Kapillarviskosimeter (538 10, Xylem Analytics Germany GmbH) des Typs MI mit einer Viskosimeterkonstanten von $0,01 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ verwendet. Der Messbereich dieses Viskosimeters liegt für die kinematische Viskosität einer Lösung, dem Quotienten aus der Scherviskosität des Mediums und seiner Dichte zwischen $0,35 \text{ mm}^2/\text{s}$ und $6 \text{ mm}^2/\text{s}$. [54] Das Viskosimeter befindet sich während der Versuche in einem Wasserbad mit einer Temperatur von $20 \pm 1,5^\circ\text{C}$, weshalb eine Temperaturanpassung der HSP-Angaben aus der Literatur für die reinen Lösemittel über die Gleichungen 2.8 bis 2.10 erfolgen wird. Nach dem Füllen des Viskosimeters mit dem maximalen Probenvolumen von 4 ml wird eine Wartezeit von mindestens fünf Minuten gewählt, damit sich die Probe an die Versuchstemperatur angleichen kann. Durchflusszeiten werden manuell erfasst.

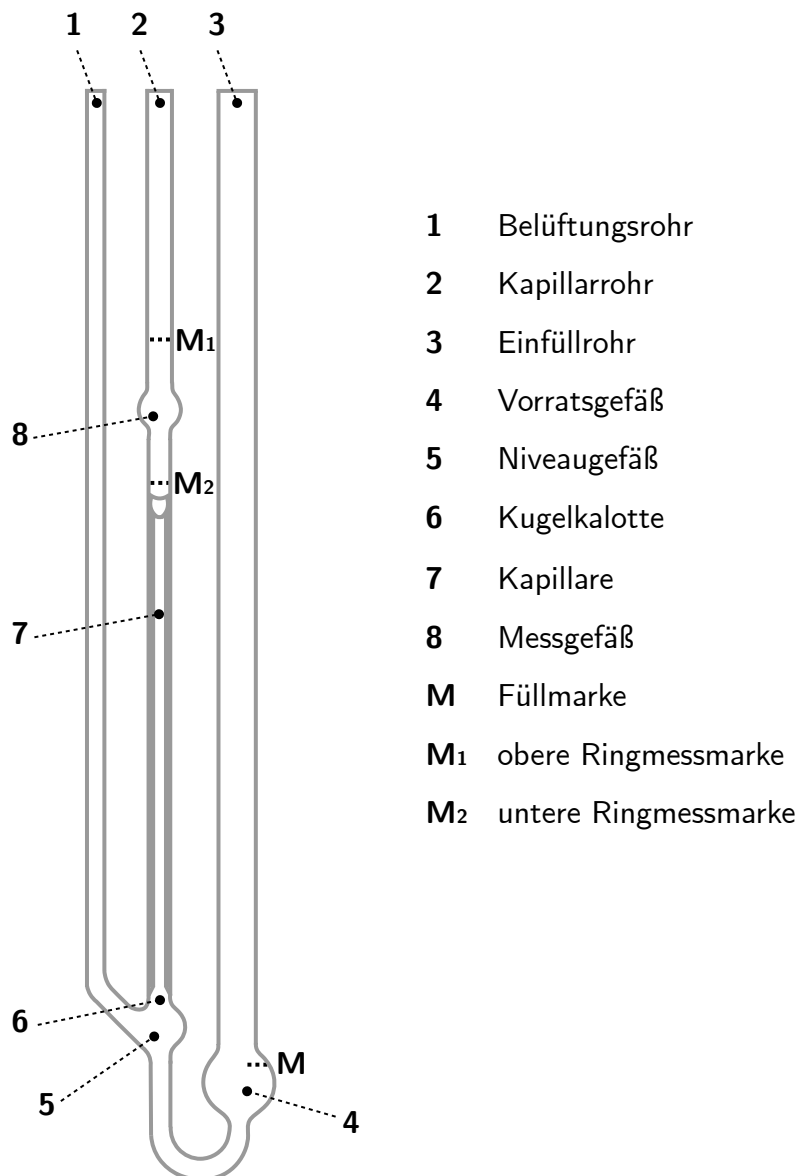


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung eines Mikro-Ubbelohde-Kapillarviskosimeters; adaptiert nach DIN 51562-2 [54].

Druckverluste im Ein- und Auslaufbereich der Kapillarenden können sich auf die Messgenauigkeit auswirken und sind erst ab 70 Sekunden zu vernachlässigen [54, 222, 224]. Durchflusszeiten < 70 Sekunden müssen mit der HAGENBACH-Korrektur nach DIN 51562-2 [54] verbessert werden:

$$\Delta t_{\mathbf{H}} = \frac{\mathbf{H}}{\mathbf{K} \cdot t^2} \quad (5.4)$$

- $\Delta t_{\mathbf{H}}$ = HAGENBACH-Korrektionszeit in s
 \mathbf{H} = Konstante der HAGENBACH-Korrektur in $\text{mm}^2 \cdot \text{s}$
 \mathbf{K} = Viskosimeterkonstante in mm^2/s^2
 t = Durchflusszeit in s

Der Quotient aus der Konstante der HAGENBACH-Korrektur und der Viskosimeterkonstante wird mit 415 s^3 für den Typ MI eines Mikro-Ubbelohde-Kapillarviskosimeters in der DIN 51562-2 [54] angegeben. Die errechnete HAGENBACH-Korrektionszeit (s. Gl. 5.4) muss von der gemessenen Durchflusszeit abgezogen werden. Somit ergibt sich die korrigierte Durchflusszeit nach HAGENBACH [54]:

$$t_{k_{\mathbf{H}}} = t - \Delta t_{\mathbf{H}} \quad (5.5)$$

- $t_{k_{\mathbf{H}}}$ = Durchflusszeit korrigiert nach HAGENBACH in s
 t = Durchflusszeit in s
 $\Delta t_{\mathbf{H}}$ = HAGENBACH-Korrektionszeit in s

Die intrinsische Viskosität kann ebenfalls nach der DIN EN ISO 1628-1 [58] über die Gleichung 5.6 bestimmt werden. Hierfür sind die korrigierten Durchflusszeiten des reinen Lösemittels und die der Polymerlösung für die reduzierte Viskositätsberechnung (s. Gl. 5.2) zu verwenden, sowie eine empirische Konstante k' , die über den Vergleich von zwei reduzierten Viskositäten bei unterschiedlichen Konzentrationen zu ermitteln ist (s. Gl. 5.7) und im Allgemeinen einen Wert zwischen 0,2 und 0,3 aufweist.

$$[\eta] = \frac{\mathbf{I}}{1 + k' \cdot \beta_{PL} \cdot \mathbf{I}} \quad (5.6)$$

- $[\eta]$ = Intrinsische Viskosität in m^3/kg
 \mathbf{I} = Reduzierte Viskosität in m^3/kg
 k' = Empirische Konstante, dimensionslose Größe
 β_{PL} = Massenkonzentration der Polymerlösung in kg/m^3

$$k' = \frac{\mathbf{I}_2 - \mathbf{I}_1}{\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 (\boldsymbol{\beta}_{PL_2} - \boldsymbol{\beta}_{PL_1})} \quad (5.7)$$

k' = Empirische Konstante, dimensionslose Größe

\mathbf{I} = Reduzierte Viskosität in m^3/kg

$\boldsymbol{\beta}_{PL}$ = Massenkonzentration der Polymerlösung in kg/m^3

Nach der DIN EN ISO 1628-1 [58] wird die reduzierte Viskosität (s. Gl. 5.2) für geringe Massenkonzentrationen von $\boldsymbol{\beta}_{PL} < 5 \text{ kg}/\text{m}^3$ bestimmt. Dabei dient das reine Lösemittel als Bezugsflüssigkeit. Die Massenkonzentration der Polymerlösung muss so gewählt werden, dass das Verhältnis der Durchflusszeit t_{PL}/t_{LM} zwischen 1,2 und 2,0 liegt und weiterhin der Dichteunterschied zwischen dem Lösemittel und der Polymerlösung weniger als 0,5 % beträgt. Der untere Grenzwert von 1,2 dient zur Einhaltung einer ausreichenden Präzision für die Differenz der gemessenen Durchflusszeiten und der obere Grenzwert von 2,0 dazu, Schereinflüsse und Nichtlinearitäten bei höheren molaren Massen auszuschließen. [58]

Mit Hilfe der intrinsischen Viskositäten (s. Gl. 5.6) von Polymerlösungen unterschiedlicher Lösemittel (s. Tab. 5.1) sowie Lösemittelgemische (s. Abb. 5.1) können die HSP des Copolymers P(VDF-TrFE) nach SEGARCEANU & LECA [188] festgestellt und dreidimensional im HANSEN-Raum dargestellt werden (s. Kap. 2.3.4). Für die Verwendung der Gleichungen 2.14 bis 2.16 zur Bestimmung des dispersiven-, polaren- und Wasserstoffbrückenanteils des Löslichkeitsparameters werden zusätzlich die HSP der Lösemittel für 20°C benötigt. Diese sind aus der Literatur bereits für 25°C bekannt [90, 91]. Sie können allerdings über die Gleichungen 2.8 bis 2.10 und dem zuvor bestimmten Wärmeausdehnungskoeffizienten (s. Gl. 2.11) aus Vorarbeiten – Dichtemessungen bei 20 und 40°C – an 20°C angepasst werden (s. Tab. 5.2) [93]. Die Löslichkeitsparameter für Lösemittelgemische können anteilig aus dem Volumenverhältnis der verwendeten Lösemittelkombination und deren einzelnen Löslichkeitsparametern bestimmt werden [18, 138].

Tabelle 5.2: Auswahl aus der Literatur an HANSEN-Löslichkeitsparametern von organischen Lösemitteln für 25°C [90, 91], die über die Gleichungen 2.8 bis 2.10 und den Wärmeausdehnungskoeffizienten α der Lösemittel auf 20°C angepasst sind.

Lösemittel	$\alpha \cdot 10^{-4}$ in 1/K	$\delta_{d_j;25^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}}$ in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$	$\delta_{p_j;25^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}}$ in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$	$\delta_{h_j;25^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}}$ in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$	$\delta_{total;25^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}}$ in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$
Aceton	14,90	15,5 → 15,6	10,4 → 10,4	7,0 → 7,1	19,9 → 20,1*
DMAc	9,94	16,8 → 16,9	11,5 → 11,5	10,2 → 10,3	†22,8* → 22,9*
DMF	10,20	17,4 → 17,5	13,7 → 13,7	11,3 → 11,4	24,9 → 25,0*
DMSO	8,58	18,4 → 18,5	16,4 → 16,4	10,2 → 10,3	26,7 → 26,8*
MeOAc	14,50	15,5 → 15,6	7,2 → 7,2	7,6 → 7,7	18,7 → 18,9*
THF	12,60	16,8 → 16,9	5,7 → 5,7	8,0 → 8,1	19,5 → 19,6*

†Keine Literaturangabe; *Berechnet nach Gl. 2.7

5.1.2 Messverfahren zur Bestimmung von Polymerlösungseigenschaften

Densiometrisch-analytische Bestimmung der Dichte

Das Verhältnis von Masse zu Volumen bezeichnet die temperaturabhängige Dichte, die mit einem nach DIN EN ISO 15212-1 [56] hergestellten Densimeter (DMA 38 Density Meter, Anton Paar GmbH) [11] gemessen werden kann. Dessen Messmethode basiert auf einem oszillierenden U-Rohr-Biegeschwinger. Zur Messung wird ein mit Prüfflüssigkeit gefülltes U-Rohr in Schwingungen versetzt. Die bei konstantem Füllvolumen resultierende Schwingfrequenz des an beiden Enden eingespannten U-Rohrs hängt von der Masse der Prüfflüssigkeit ab. Die während der Messung aufgenommene Schwingperiode wird mit den hinterlegten Gerätekonstanten vom Biegeschwinger-Densimeter automatisch in die Dichte umgerechnet. [56, 57] Die Viskosität der jeweiligen Prüfflüssigkeit hat keinen Einfluss auf die resultierenden Messergebnisse [11]. Luftblasen in der Prüfflüssigkeit bewirken Dichteschwankungen und sind im U-Rohr des Biegeschwingers zu vermeiden [57]. Vereinfacht kann die Dichte einer Polymerlösung über die Summe der Teilvolumina und -massen der verwendeten Lösemittel und des P(VDF-TrFE)s berechnet werden (s. Gl. 5.8). Die Ergebnisse der Dichtemessungen von P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen bei Temperaturen von 20°C lassen sich in dieser Arbeit für die Bestimmung der HSP und bei 25°C für die Bestimmung der Scherviskosität und der Oberflächenspannung verwenden.

$$\rho_{PL} = \frac{\sum m_{i,j}}{\sum V_{i,j}} \quad (5.8)$$

ρ_{PL} = Dichte der Polymerlösung in kg/m³

$m_{i,j}$ = Masse des Polymers i bzw. des Lösemittels j in kg

$V_{i,j}$ = Volumen des Polymers i bzw. des Lösemittels j m³

Rheometrisch-analytische Bestimmung der Scherviskosität

Auch als dynamische Viskosität bezeichnet, gilt die Scherviskosität nach DIN EN ISO 3219-1 [61] als Maß für den inneren Fließwiderstand eines Stoffes gegenüber Scherung und gibt das Verhältnis aus Schubspannung und Scherrate an. NEWTON'sche oder idealviskose Fluide zeichnen sich durch eine Scherviskosität aus, die unabhängig von Schubspannung, Scherrate und Zeit ist. Polymerlösungen sind nicht-NEWTON'sche Fluide und weisen ein pseudoplastisches bzw. strukturviskoses Fließverhalten auf. Dieses zeichnet sich durch die scherverdünnende Abnahme der in niedrigen Scherratenbereichen annähernd konstanten Scherviskosität (Nullviskosität) mit zunehmender Scherrate aus. [61, 177] Zur Bestimmung der Scherviskosität von P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen eignet sich ein Rotationsrheometer (Rheometrics Fluids Spectrometer RFS II, Rheometrics, Inc.) [177].

Hiermit werden unter konstanter Messtemperatur von 25°C und der Verwendung einer planparallelen Platte-Platte-Messgeometrie mit 50 mm Durchmesser die Polymerlösungen im Messspalt von 1 mm geschert, indem eine der Platten rotiert. Die Rotationsgeschwindigkeit nimmt linear zum Plattenrand zu, wodurch die Scherrate bei diesem Verfahren im Messspalt nicht konstant ist und sich das Maximum am Plattenrand befindet. [62, 187] Die ausgegebenen Messergebnisse des Rotationsrheometers sind für nicht-NEWTON'sche Fluide als scheinbare Scherviskositäten zu betrachten [59]. Unter der Berücksichtigung der WEISSENBERG-RABINOWITSCH-Korrektur können jedoch für diese Fluide über die lokale Ableitung $\partial M / \partial \dot{\gamma}$ die Schubspannungen zur Berechnung der Scherviskositäten korrigiert werden [62, 187]:

$$\tau_{kWR} = \frac{\tau}{4} \cdot \left(3 + \frac{\partial M}{\partial \dot{\gamma}} \right) \quad (5.9)$$

τ_{kWR} = Korrigierte Schubspannung nach WEISSENBERG-RABINOWITSCH in Pa

$\dot{\gamma}$ = Scherrate in 1/s

τ = Schubspannung in Pa

M = Drehmoment in N·m

Das scherratenabhängige Fließverhalten von strukturviskosen Polymerlösungen kann in einer Viskositätskurve logarithmisch dargestellt werden, indem die Viskositätsfunktion nach dem CARREAU-Modell (s. Gl. 5.10) verwendet wird [180, 186]. Für die Modellierung wird der Scherratenbereich von 0 bis 30 1/s und die jeweiligen gemessenen Werte der Scherviskosität herangezogen.

$$\eta = \frac{\eta_0}{(1 + \lambda \cdot \dot{\gamma})^m} \quad (5.10)$$

η = Scherviskosität in Pa·s

$\dot{\gamma}$ = Scherrate in 1/s

η_0 = Nullviskosität in Pa·s

λ = Reziproke Übergangsschergeschwindigkeit in s

m = Steigung der Viskositätskurve im strukturviskosen Bereich, dimensionslose Größe

Goniometrische Bestimmung der Oberflächenspannung

Die dem Goniometer (EasyDrop, KRÜSS GmbH) [117] zugrunde liegende optische Messmethode des hängenden Tropfens (engl. *Pendant Drop*) eignet sich zur Bestimmung der Oberflächenspannung eines Flüssigkeitstropfens. Vorteilhaft bei dieser Methode ist die Verwendung eines geringen Probenvolumens der zu untersuchenden P(VDF-TrFE)-Polymerlösung zur Tropfenbildung. Die nach DIN EN ISO 19403-3 [60] standardisierte

Methode basiert auf der Analyse des Krümmungsverlaufes der infolge der Gewichtskraft deformierten Tropfenkontur. Die geeignetste Deformation entsteht in der Regel kurz vor Abriss des Tropfens von der Spitze der Dosierkanüle. Vibrationen und Erschütterungen können zu vorzeitigem Tropfenabriss führen und sind zu vermeiden. Physikalische Angaben zur Dichte von Prüfflüssigkeit und Umgebungsphase sowie zur Prüftemperatur sind relevante Informationen, die in der geräteeigenen Mess- und Auswertesoftware (Drop Shape Analysis, KRÜSS GmbH) zur Tropfenkonturanalyse zu hinterlegen sind. Das Verhältnis zwischen der Gewichtskraft des Flüssigkeitstropfens und dessen Oberflächenspannung, die bei bekannter Dichtedifferenz zwischen Prüfflüssigkeit und gasförmiger Umgebungsphase errechnet werden kann, gibt das Maß der Abweichung von einer idealen kugelförmigen Tropfenkontur wieder. Der Außendurchmesser der Dosierkanüle dient hierbei als Referenzgröße zur Festlegung des Abbildungsmaßstabes des im Bild befindlichen Tropfens. Zur Steigerung des Bildkontrastes und optimalen Ausleuchtung des Tropfenhintergrundes sorgt eine diffuse Lichtquelle am Gerät. Eine abgedunkelte Messumgebung vermeidet Reflexionen am Tropfen und dessen Kontrastminderung durch einstrahlendes Licht. Die Bestimmung des Krümmungsverlaufes der Tropfenkontur erfolgt per Graustufenanalyse und unter der Verwendung eines YOUNG-LAPLACE-Fits. Hiervon ausgehend wird die Oberflächenspannung automatisch errechnet. [60, 118, 197, 198]

Konduktive Bestimmung der Leitfähigkeit

Leitfähigkeitsmessungen von Flüssigkeiten gestatten eine Aussage über die Grundgesamtheit der in ihr gelösten Ionen. Die resultierende elektrische Leitfähigkeit, auch Konduktivität genannt, gilt nach DIN EN 27888 [55] als Maß für den elektrischen Strom, den die in der Flüssigkeit gelösten Ionen leiten. Zur Messung der Konduktivität eignet sich ein Konduktometer (WTW Multi 350i, Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG) [228] mit einer Vier-Elektroden-Leitfähigkeitsmesszelle (WTW TetraCon 325, Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG) und integriertem Temperatursensor [229]. Die verwendete Leitfähigkeitsmesszelle mit ihren Graphitelektroden ist für stärkere chemische Belastungen geeignet und unempfindlich gegenüber Verschmutzungen [226, 229]. Das Verhältnis aus Elektrodenabstand und -fläche gibt die herstellerspezifische Zellkonstante der Leitfähigkeitsmesszelle an, die zur Konduktivitätsbestimmung im Konduktometer zu hinterlegen und regelmäßig mit Lösungen bekannter Leitfähigkeiten zu kalibrieren ist. Zudem wird an den Elektrodenpaaren eine hochfrequente Wechselspannung zur Vermeidung von elektrolytischen Polarisierungseffekten angelegt, die dafür sorgt, dass die Ionen frequenzabhängig von den Elektroden abgestoßen werden. Elektrochemische Doppelschichten, bei denen sich entgegengesetzt geladene Ionen an den Elektroden anlagern und die Messung verfälschen würden, können somit vermieden werden. Ebenfalls sollten zur einwandfreien Messung keine Luftblasen in der Polymerlösung bei dem Eintauchen der Leitfähigkeitsmesszelle zwischen den Elektroden entstehen. [226, 227] Die Konduk-

tivität ist ein materialspezifischer Wert, der abhängig von der Ionenkonzentration und -art sowie der Viskosität und Temperatur der Prüfflüssigkeit ist [55]. Die Vergleichbarkeit der Messwerte von den P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen ist durch eine Temperaturkompensation auf die Referenztemperatur von 25°C gegeben. Die Versuchstemperatur wird vom Konduktometer anhand des integrierten Temperatursensors erfasst und die Konduktivität automatisch über eine nichtlineare Temperaturkompensationsfunktion für die Referenztemperatur ausgegeben. [55, 226, 227]

5.1.3 Weiterverarbeitung durch Elektrosinnen und Evaporation

Die Struktur von Membranen kann entweder asymmetrisch oder symmetrisch, dicht oder porös beschaffen sein, oder aus einem Verbund bestehen (s. Kap. 2.1.2). Dabei hängt die Beschaffenheit vom verwendeten Material ab und zeigt starke Abhängigkeiten vom Herstellungsverfahren (s. Kap. 2.1.3).

Elektrosinnen

Zur Weiterverarbeitung des in Lösemittelgemischen gelösten P(VDF-TrFE)s eignet sich das Elektrosinnen (s. Kap. 2.1.4) für die Erzeugung von faserbasierten Filtrationsmembranen mit einer porenähnlichen polygonen Struktur an Zwischenräumen. [83, 129] Aufbauend auf Vorversuchen werden zur Herstellung von faserbasierten Filtrationsmembranen P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen aus den Lösemitteln DMF und Aceton im Verhältnis 6:4 genutzt. Zum Elektrosinnen bei Raumtemperatur wird zwischen den Elektroden ein Abstand von 200 mm eingestellt und eine Spannung von 20 kV gewählt. Eine Kanüle mit 0,8 mm Außendurchmesser und ein Trommelkollektor (s. Abb. 2.5) mit einem Radius von 40 mm und einer Breite von 100 mm kommen zur Anwendung. Die Rotationsgeschwindigkeit des Kollektors beträgt 1730 U/min, was einer Umfangsgeschwindigkeit von ≈ 7 m/s entspricht. Die Flussrate von 7 ml/h kann mit einer Spritzenpumpe (Fusion Touch 200, Chemyx, Inc.) umgesetzt werden. Die Prozessdauer liegt bei 40 Minuten.

Lösemittel- evaporation

Zur Quantifizierung materialspezifischer Eigenschaften werden zusätzlich zu den elektrosinnten Filtrationsmembranen dichte Polymerfilme hergestellt. Hierfür werden 5 ml der verwendeten P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen, die aus den verschiedenartigen Lösemittelgemischen angesetzt werden, genutzt (s. Kap. 5.1). Das Probenvolumen wird in eine Glas-Petrischale mit einem Durchmesser von 7 cm gegeben. Damit sich homogene Polymerfilme bilden, müssen die Glas-Petrischalen auf einem Laborrüttler (300 U/min, Unimax 1010, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG) für eine halbe Stunde bewegt

werden. Im Anschluss erfolgt eine Trocknung der Polymerfilme bei Raumtemperatur für mindestens 24 Stunden unter einem Abzug, während der die Lösemittel verdampfen.

5.2 Charakterisierung der Materialeigenschaften

5.2.1 Differenzkalorimetrie (DSC) zur Kristallinitätsbestimmung

Zur Charakterisierung physikalischer Eigenschaften eines polymeren Materials dient die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl. *differential scanning calorimetry*). Das thermische Analyseverfahren ermöglicht die Bestimmung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens. So können mittels DSC die charakteristischen Temperaturen eines kristallinen Polymers quantifiziert werden, wozu die Glasübergangstemperatur, die Kristallit-schmelz- und Kristallisationstemperaturen gehören. [78]

Die Eigenschaften einer Probe werden ermittelt, indem die Probe und eine Referenzprobe unter definierter Atmosphäre nach einem vordefinierten Temperaturprogramm abgekühlt bzw. erhitzt werden. Während einer Messung werden kontinuierlich die Temperaturen der Probe und der Referenzprobe erfasst. Hierdurch lässt sich quantitativ die Wärmestromdifferenz zwischen den Proben feststellen. Eine Änderung des Wärmestroms bei einer bestimmten Temperatur hat eine Änderung der Wärmekapazität zur Folge, die auf die physikalische Umwandlung der Probe zurückzuführen ist. Mittels der DSC sind folglich temperaturbedingte physikalische Umwandlungen einer Probe in einem bestimmten Temperaturbereich auszumachen. [78]

Zur Durchführung einer DSC-Messung von pulverförmigem Rohmaterial P(VDF-TrFE), von Polymerfilmen oder den elektrogewebenen Filtrationsmembranen liegt die Probenmasse bei ≈ 10 mg. Die abgewogene Probenmenge wird in einen Aluminiumtiegel verschlossen, in dessen Deckel ein Loch gestanzt ist. Dies dient dazu, dass sich während einer Messung bei hohen Temperaturen kein Druck im Tiegel durch flüchtige Bestandteile der Probe aufbaut. Die zu untersuchende Probe und die Referenzprobe, ein leerer Aluminiumtiegel, werden symmetrisch in die Messkammer der DSC (204 F1 Phoenix[®], Netzsch GmbH & Co. KG) gelegt und die Kammer mit Stickstoff geflutet. Durch das inerte Gas werden Reaktionen der Probe mit der Atmosphäre vermieden [78]. Mit Hilfe der Software DSC204 (Netzsch GmbH & Co. KG) wird das Temperaturprogramm für die P(VDF-TrFE)-Proben mit einer Kühl- und Heizrate von 10 K/min eingestellt und ein Temperaturbereich von -60 auf 180°C zyklisch durchlaufen. Die Temperaturgrenzen während einer Messung sind so zu wählen, dass die untere Grenze noch unterhalb des ersten kalorischen Effekts startet und die obere Grenze dort endet, wo ein thermischer Abbau der Probe vermeidbar ist [78]. Die Temperatur auf dem jeweiligen Plateau wird für fünf Minuten gehalten. Nach den Messungen erfolgt die Auswertung der Versuche mittels der

Software Proteus Analysis (Netzsch GmbH & Co. KG) und die Bestimmung der Schmelztemperatur sowie -enthalpie.

Mit Hilfe der Schmelzenthalpie lässt sich anschließend der Grad der Kristallinität berechnen (s. Gl. 5.11), der sich aus dem Verhältnis der bestimmten Schmelzenthalpie und dem Wert der Schmelzenthalpie einer hundertprozentig kristallinen Probe ergibt [30]. Die Enthalpie für ein hundertprozentig kristallines P(VDF-TrFE) kann theoretisch aus den Schmelzenthalpien der vollkristallinen Copolymerbestandteilen und deren Molekülmassen für P(VDF-TrFE) 70:30 mol% zu 91,05 J/g berechnet werden. Dieser Wert wird für die Bestimmung der Kristallinität nach Gleichung 5.11 verwendet.

$$X = \frac{\Delta H_S}{\Delta H_S^0} \cdot 100 \% \quad (5.11)$$

X = Kristallinität in %

ΔH_S = Schmelzenthalpie in J/g

ΔH_S^0 = Schmelzenthalpie für das hundertprozentig kristalline Material in J/g

5.2.2 Infrarotspektroskopie zur Bestimmung der β -Phasenfraktion

Polymercharakteristische Analysen zur Molekülart und -struktur können mit der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) erfolgen. Diese Infrarotspektroskopie erlaubt die Aufnahme eines Absorptionsspektrums der Versuchsprobe im mittleren Infrarotbereich durch die Messung von Wellenlängen und Intensitäten absorbiertes Infrarotstrahlung. Die Infrarotstrahlung im mittleren Wellenlängenbereich ruft Wechselwirkungen in Form von charakteristischen Molekülschwingungen in der Versuchsprobe hervor, die zu der Aufnahme von polymerspezifischen Absorptionsspektren führen. In einem Absorptionsspektrum wird die Intensität der Absorption in Abhängigkeit der Wellenzahl, die der reziproken Wellenlänge entspricht, aufgetragen. [77, 194]

Das Prinzip hinter einem FTIR-Spektrometer zur Erzeugung eines Absorptionsspektrums basiert auf der Nutzung eines MICHELSON-Interferometers. Durch dieses wird die Infrarotstrahlung an einem Strahlteiler in zwei Einzelstrahlen aufgespalten. Diese Einzelstrahlen werden an Spiegeln reflektiert, wobei hiervon einer beweglich ist und über den Strahlenteiler wieder zusammengeführt zur Versuchsprobe geleitet wird. Die Bewegung des Spiegels bewirkt eine Änderung der Strahlleistung. Destruktive und konstruktive Interferenzen lassen Intensitätsunterschiede entstehen, die einmal detektiert als Funktion der Weglängendifferenz des beweglichen Spiegels in einem zeitabhängigen Interferogramm aufgezeigt und mittels Fouriertransformation in ein frequenzabhängiges Absorptionsspektrum zur Wellenzahl umgewandelt werden. [77, 195]

Spezielle FTIR-Spektrometer können nach der abgeschwächten Totalreflexion (ATR, engl. *attenuated total reflection*) arbeiten. Im Gegensatz zur Transmissionsspektroskopie wird hier nicht die transmittierte Infrarotstrahlung am Detektor, sondern die Intensität der Infrarotstrahlung aufgenommen, die an der Probenoberfläche reflektiert und durch Absorption abgeschwächt wird. Die ATR-Spektroskopie nutzt einen Messkristall mit hohem Brechungsindex zur Erzeugung von internen Reflexionen des einfallenden Infrarotstrahls an der Phasengrenze zwischen Kristall- und Probenoberfläche. Hierbei beträgt die Eindringtiefe der Infrarotstrahlung in die Probe wenige Mikrometer. Zudem eignet sich diese Messmethode unter anderem für die Untersuchung von Pulvern und Fasern. [77, 170, 194]

Die ATR-FTIR-Spektroskopie wird vor allem zur Analyse der kristallinen Struktur der Membranoberflächen durchgeführt. Absorptionsspektren werden ebenfalls für das pulverförmige P(VDF-TrFE)-Rohmaterial und den dichten Polymerfilmen im Wellenzahlbereich von 1600 bis 650 cm^{-1} mit einem ATR-FTIR-Spektrometer Spectrum 100 (PerkinElmer, Inc.) aufgenommen. Dieses Spektrometer ist mit einem Triglycinsulfat-Detektor und einem Diamant-Zinkselenid-Kristall ausgestattet. Ein mit der Software (Spectrum, PerkinElmer, Inc.) berechnetes Absorptionsspektrum einer Probe besteht summiert aus acht Interferogrammen, von denen automatisch die Hintergrundmessung ohne Probe subtrahiert wird. Absorptionen mit der Luft verfälschen somit nicht das aufgenommene Spektrum. Zur Vergleichbarkeit der Messergebnisse werden die Spektren mit ihren Absorptionsmaxima innerhalb des Wellenzahlbereiches von 1600 bis 650 cm^{-1} normiert.

Aufgenommene Absorptionsspektren können zur Beurteilung der Kettenkonfiguration und der charakteristischen Kristallphasen von P(VDF-TrFE) herangezogen werden [16, 98] sowie zur Bestimmung der kristallinen β -Phasenfraktion dienen [95, 148, 172]. Zur Identifizierung und Quantifizierung der verschiedenen Phasen können mehrere für die Phasen repräsentative Maxima verwendet werden. Unter der Verwendung der Absorptionen der α - und β -Phase bei 766 und 843 cm^{-1} wird die prozentuale β -Phasenfraktion mit folgender Gleichung nach GREGORIO & CESTARI [86] berechnet:

$$F_{(\beta)} = \frac{\mathbf{A}_{\beta}}{1,26\mathbf{A}_{\alpha} + \mathbf{A}_{\beta}} \cdot 100 \% \quad (5.12)$$

$F_{(\beta)}$ = β -Phasenfraktion in %

\mathbf{A}_{β} = Gemessene Absorption bei 843 cm^{-1} , dimensionslose Größe

\mathbf{A}_{α} = Gemessene Absorption bei 766 cm^{-1} , dimensionslose Größe

5.3 Charakterisierung piezoelektrischer Filtrationsmembranen

Die morphologischen und transportspezifischen Eigenschaften der Membranen spielen für die Filtrationsleistung eine wesentliche Rolle, weshalb die Charakterisierung dieser spezifischen Eigenschaften der elektrogenesponnenen Membranen äußerst relevant ist. Faserbasierte poröse Membranen unterscheiden sich stark von dichten Membranen, deshalb sind passende Charakterisierungsmethoden mit geeigneten Probenpräparationsbedingungen für die Bestimmung der Membraneigenschaften zu wählen.

5.3.1 Messverfahren zur Bestimmung morphologischer Eigenschaften

Rasterelektronenmikroskopie zur Bestimmung der Membranstärke

In der Mikrofiltration trägt die gesamte Membranstärke einer symmetrischen, porösen Membran zum Transportwiderstand bei [157]. Zur topographischen Analyse der Querschnittsflächen von elektrogenesponnenen Filtrationsmembranen (s. Abb. 5.3) eignet sich das Rasterelektronenmikroskop (REM) (S-3400N mit EDAX, Hitachi GmbH). Die Erzeugung einer REM-Aufnahme beruht auf der Wechselwirkung eines feingebündelten Primärelektronenstrahls mit der elektrisch leitfähigen Probenfläche unter Vakuum. Der Elektronenstrahl wird für die Erzeugung der Aufnahme rasterförmig über die Probenfläche geleitet. Das Auftreffen der Elektronen auf dieser Fläche verursacht das Herausschlagen von Sekundärelektronen, die zusammen mit den zurückgestreuten Primärelektronen von einem Detektor des REMs erfasst werden und die Erzeugung eines Bildpunktes erlauben. [196]

Zur Vorbereitung der Membranstärkenbestimmung werden Probenstücke unter Flüssigstickstoff bei der Temperatur von -196°C geschnitten. Diese Temperatur liegt unterhalb der Glasübergangstemperatur von -40 bis -20°C für P(VDF-TrFE) [171], sodass das Polymer durch seine auf Molekularebene eingeschränkte Verformbarkeit steif und spröde vorliegt [76]. Ein Gefrierschnitt unter Beibehaltung des ursprünglichen Querschnitts ohne Verformungsartefakte wird ermöglicht. Die somit erzeugten Querschnittsproben werden für die rasterelektromikroskopischen Untersuchungen mit 25 mA für mindestens 45 Sekunden in einem Sputter Coater (Emitech SC7620, Quorum Technologies Ltd) mit einer Gold-Palladiumlegierung zur Realisierung einer elektrischen Leitfähigkeit beschichtet. Hierdurch werden elektrostatische Aufladungen während der bei Raumtemperatur durchgeführten Untersuchung im REM sowie Messstörungen vermieden [196].

Die rasterelektromikroskopischen Aufnahmen von den Querschnittsflächen der elektrogenesponnenen Filtrationsmembranen (s. Abb. 5.3) können mit der Bildverarbeitungssoftware

AxioVision (Carl Zeiss Microscopy GmbH) manuell vermessen werden. Übersichtsaufnahmen zwischen 85- bis 300-facher Vergrößerung sind für die Vermessung der Schnittkante zur Auswertung der Membranstärke notwendig. Zur Vermessung wird in der Software die Skalierung auf die Vergrößerung der REM-Aufnahme eingestellt, so dass die Abmaße über die Bildpunkte ausgegeben werden können.

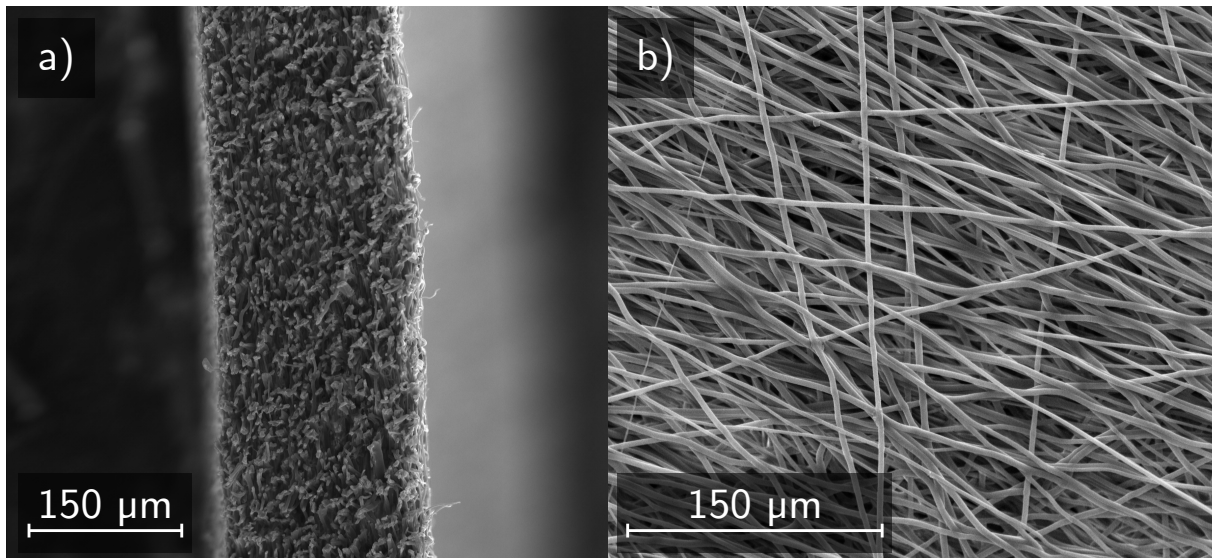


Abbildung 5.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der a) Querschnittsfläche und der b) Oberfläche einer elektrogenesponnenen Filtrationsmembran mit Membranstärke und Faserdurchmesser im Mikrometerbereich.

Gravimetrisch-analytische Bestimmung der Porosität

Bei elektrogenesponnenen Konstrukten liegen keine Poren im klassischen Sinne vor, sondern vielmehr vollständig miteinander verbundene Interaktionsräume, die keiner klaren Begrenzung unterliegen (s. Abb. 5.3) [232]. Die Porosität ϵ der elektrogenesponnenen Filtrationsmembranen wird in dieser Arbeit mit Hilfe der gravimetrischen Methode bestimmt (s. Gl. 5.13) [114, 200]. Hierfür muss die Dichte des Membranmaterials vorliegen und mit der Dichte der elektrogenesponnenen Filtrationsmembran verglichen werden. Die Dichte des Membranmaterials ergibt sich durch das verwendete Polymer P(VDF-TrFE) und ist im Datenblatt mit 1,88 bis 1,90 g/cm³ angegeben [171]. Die Dichte selbst stellt das Verhältnis von Masse zu Volumen dar (s. Gl. 5.8). Damit eine ausreichende Genauigkeit erreicht wird, müssen die Proben sorgfältig präpariert und die Probenabmessungen zur Volumenbestimmung sowie deren Masse mittels einer Präzisionswaage bis auf wenige Mikrogramm bestimmt werden. Das Volumen ergibt sich aus den geometrischen Daten: der zu bestimmenden Membranstärke und einer kreisförmig ausgestanzten Form von 23 mm Durchmesser.

$$\varepsilon_M = \frac{V_{Pore}}{V_{ges}} = \left(1 - \frac{\rho_M}{\rho_i}\right) \cdot 100 \% = \left(1 - \frac{m_M}{\rho_i \cdot V_M}\right) \cdot 100 \% \quad (5.13)$$

- ε_M = Porosität der Membran in %
 V_{Pore} = Hohlraumvolumen des Prüfkörpers in m³
 V_{ges} = Gesamtvolumen des Prüfkörpers in m³
 ρ_M = Dichte der Membran in kg/m³
 ρ_i = Dichte des Polymers i in kg/m³
 m_M = Masse der Membran in kg
 V_M = Volumen der Membran in m³

5.3.2 Schwingungsmessung mittels Laser-DOPPLER-Vibrometers

Ein Laser-DOPPLER-Vibrometer kann zur berührungslosen Messung der Vibrationsgeschwindigkeit von Oberflächenschwingungen eingesetzt werden. Die Methode nutzt den DOPPLER-Effekt eines von einer schwingenden Oberfläche reflektierten Laserstrahls zur Echtzeitdetektion der Vibrationsgeschwindigkeit. Eine präzise Bestimmung von Resonanzfrequenzen bis zu einigen Megahertz sind mit hoher Frequenzauflösung möglich. [9, 25] Die Methode eignet sich daher zur Bestimmung der Vibrationseigenschaften einer piezoelektrisch angeregten, elektrogenen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran.

Der Aufbau eines Laser-DOPPLER-Vibrometers ähnelt dem Aufbau des MICHELSON-Interferometers. Während einer Messung wird ein Laserstrahl in einen Referenzstrahl und einen Messstrahl aufgeteilt. Letzterer wird auf die zu untersuchende Probenoberfläche geleitet, daran reflektiert und wieder mit dem Referenzstrahl zusammengeführt. Eine Vibration der Probenoberfläche führt zu dessen Frequenzverschiebung. Somit kann ein materialspezifisches Interferenzmuster detektiert werden. Dies erlaubt den direkten Rückschluss auf die Vibrationsgeschwindigkeit. [9]

Zur Detektion der Vibrationsgeschwindigkeit einer P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran wird diese zunächst zwischen zwei Edelstahlgittern (V4A-Stainless Steel Mesh 300, Tech-Parts) mit O-Ringen als Abstandsvorrichtung in das Filtrationssystem (s. Abb. 5.5) eingespannt. Zur piezoelektrischen Anregung über das Filtrationssystem dient ein Funktionsgenerator (HM8150, HAMEG Instruments GmbH). Dieser findet im *Sweep*-Modus statt, so dass eine sinusförmige Wechselspannung mit Anregungsamplitude von 20 V_{pp} innerhalb von 640 Millisekunden den vorgegebenen Frequenzbereich von 0 bis 5000 Hz durchlaufen wird. Die Vibrationsgeschwindigkeit der Resonanzfrequenz der Membran wird mit einem Vibrometer (PSV-400 Scanning Vibrometer, Helium-Neon-Laser der Laserklasse 2 (< 1 mW), Wellenlänge 633 nm, Polytec GmbH) aufgenommen. Zur Messung wird ein Hochpassfilter von 100 Hz voreingestellt. Für den untersuchten Frequenzbereich erfolgt pro Messung mit der Dauer von 640 Millisekunden eine Ausgabe von 3200 Datenpunkten.

5.3.3 Messverfahren zur Bestimmung der Filtrationsleistung

Manometrische Bestimmung des Benetzungsdrucks

Der Benetzungsdruck (LEP, engl. *liquid entry pressure*) einer hydrophoben Filtrationsmembran bezeichnet den minimalen Druck, der zur Permeation einer unbenetzten Membran benötigt wird. Unterhalb des Benetzungsdrucks verhindern Grenzflächenkräfte das Permeieren des wässrigen Feedmediums in die Membranstruktur [179]. Beeinflusst wird der Benetzungsdruck, ein Indikator für die Benetzbarkeit, durch die Hydrophobizität der Membran, deren maximale Porengröße sowie der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und kann mit Hilfe der YOUNG-LAPLACE-Gleichung für eine ideal zylindrische Porengeometrie nach Gleichung 5.14 beschrieben werden. [8, 106, 157]

$$\Delta p_{LEP} = -\frac{2\sigma}{r_{max}} \cdot \cos\theta \quad (5.14)$$

Δp_{LEP} = Benetzungsdruck in Pa

σ = Oberflächenspannung in N/m

r_{max} = Maximaler Porenradius in m

θ = Kontaktwinkel in °

Zur Bestimmung des Benetzungsdrucks werden in dieser Arbeit unbenetzte, elektrogesponnene Filtrationsmembranen aus P(VDF-TrFE) genutzt und einzeln in einem Dead-End-Filtrationssystem getestet. Zuvor werden die Membranen auf ihre Hydrophobizität untersucht, indem der Kontaktwinkel eines bidestillierten Wassertropfens zur Membranoberfläche bestimmt wird. Der gemessene Kontaktwinkel von $126,7 \pm 2,6^\circ$ bestätigt zusätzlich zu Kontaktwinkelergebnissen aus der Literatur die hydrophobe Eigenschaft der elektrogesponnenen Filtrationsmembranen aus P(VDF-TrFE) [80, 129]. Somit kann die Filtrationskammer, die die Feedseite der Membran bildet, mit bidestilliertem Wasser gefüllt werden. Durch die Verwendung einer Zahnradpumpe (REGLO-Z-1830, Ismatec GmbH) kann sukzessiv der Druck auf die Flüssigkeit erhöht und mittels eines Präzisionsmanometers (0 bis 100 kPa, Genauigkeit 2 kPa, Festo SE & Co. KG) [68] abgelesen werden. Der angelegte Mindestdruck, bei dem ein Permeieren der Flüssigkeit durch die Membran permeatseitig zu beobachten ist, wird als Benetzungsdruck definiert.

Widerstandsmessung zur Bestimmung der spezifischen Trenngrenze

Im Rahmen der Charakterisierung mikroporöser Membranen steht ebenfalls die spezifische Trenngrenze für ein definiertes Stoffsystem im Vordergrund. Die Trenngrenze einer Membran wird dabei durch das Rückhaltevermögen **R** und die Selektivität **S** geprägt, die

wiederum von der Porengröße und der Porengrößenverteilung beeinflusst werden. Informationen zu der Trenngrenze bieten Orientierungshilfen zur Auslegung des Filtrationsprozesses.

In welchem Maße eine Partikelgröße von der Membran zurückgehalten wird, wird über das Rückhaltevermögen angegeben. Dieser gilt als charakteristischer Kennwert und entspricht näherungsweise der nominalen Porengröße, welche die am häufigsten vorkommende Porengröße in einer Porengrößenverteilung ist. Zur Charakterisierung von Mikrofiltrationsmembranen wird für die Bestimmung des Rückhaltevermögens üblicherweise die Partikelgröße ausgewählt, die zu $\approx 95\%$ durch die Membran zurückgehalten wird. [146, 154, 155]

$$\mathbf{R} = \frac{H_n(x_F) - H_n(x_P)}{H_n(x_F)} \cdot 100\% \quad (5.15)$$

\mathbf{R} = Rückhaltevermögen der Membran in %

$H_n(x_F)$ = Absolute Häufigkeit einer Partikelgröße der Komponente x im Feed, dimensionslose Größe

$H_n(x_P)$ = Absolute Häufigkeit einer Partikelgröße der Komponente x im Permeat, dimensionslose Größe

Die Selektivität ist ein weiterer charakteristischer Kennwert für die Trenngrenze einer Membran, die die Eigenschaft einer Membran zwischen verschiedenen Komponenten des Stoffgemisches zu differenzieren beschreibt und angibt, wie permeabel eine Membran für die Komponenten eines Gemisches ist. Dieser Kennwert ist über die Zusammensetzung des Feeds und Permeats definiert. Für eine binäre Zusammensetzung des Gemisches aus zwei Komponenten x und y können zur Berechnung der Selektivität die einzelnen Mol-, Massenkonzentrationen oder deren Volumenanteile genutzt werden. Die Selektivität kann Werte zwischen 1 und ∞ annehmen. Ist die Selektivität ≈ 1 , befinden sich im Anschluss der Filtration beide Komponenten gleichermaßen im Permeat. Es wird keine Trennung erreicht. Für Selektivitätswerte $\gg 1$ wird eine Komponente von der Membran gefiltert. In diesem Fall ist die Membran zur selektiven Filterung eines Gemisches geeignet. [144, 155]

$$\mathbf{S} = \frac{x_P}{y_P} \cdot \frac{y_F}{x_F} \quad (5.16)$$

\mathbf{S} = Selektivität der Membran, dimensionslose Größe

x_P = Konzentration der Komponente x im Permeat

y_P = Konzentration der Komponente y im Permeat

x_F = Konzentration der Komponente x im Feed

y_F = Konzentration der Komponente y im Feed

Zur Trenngrenzenbestimmung werden Dead-End-Filtrationsversuche mit einer wässrigen Partikelsuspension durchgeführt. Hierfür werden Glaspartikel (*hollow glass microspheres*, $\approx 4 - 21 \mu\text{m}$, Spherical 110P8, LaVision GmbH) mit einer Massenkonzentration von 1 g/l in bidestilliertem Wasser homogenisiert. Diese wässrige Suspension wird von einer Zahnradpumpe (REGLO-Z-1830, Ismatec GmbH) mit konstant eingestellter Förderstufe zum Filtrationssystem gefördert und dort über eine elektrogenesponnene P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran gefiltert, bis ein Permeat von $\approx 50 \text{ g}$ Gewicht erreicht wird. In einem geschlossenen Schlauchsystem baut sich hierbei ein Druck von $\approx 30 \text{ kPa}$ auf. Für die Bestimmung der ursprünglichen Konzentration und Partikelgrößenverteilung der Suspension werden zusätzlich Durchläufe ohne Membran angesetzt. Dies dient zur Charakterisierung des Feedmediums, welches das Filtrationssystem durchläuft und wird zum Vergleich mit dem resultierenden Permeat genutzt.

Zur Untersuchung partikelhaltiger Medien eignet sich der Coulter Counter (Multisizer 3, Beckman Coulter™) [22], dessen Funktionsprinzip auf der Messung der elektrischen Leitfähigkeitsänderung zwischen zwei Elektroden basiert. Voraussetzung hierfür ist eine unterschiedliche Leitfähigkeit der Flüssigkeit und der Partikel. Während einer Messung erzeugt eine Pumpe einen Unterdruck, wodurch die partikelhaltige Lösung durch eine Kapillaröffnung gesaugt wird. An den gegenüberliegenden Seiten der Kapillaröffnung sind Elektroden angebracht, über die ein konstanter Gleichstrom fließt. Passiert ein Partikel die Kapillaröffnung, verändert sich der elektrische Widerstand zwischen den Elektroden und der durch die Widerstandsänderung hervorgerufene Spannungs- oder Stromimpuls wird gemessen. Dieser ist proportional zur Größe des Partikels. Auf diese Weise kann die Partikelgrößenverteilung und dessen Konzentration in einer partikelhaltigen Lösung bestimmt werden. [22]

Für die Messungen mit dem Coulter Counter wird eine kalibrierte $70 \mu\text{m}$ -Kapillare verwendet, die einen Partikelgrößenbereich von $1,4$ bis $42 \mu\text{m}$ abdeckt. Das Gerät ist im *volumetric control mode* zu verwenden, diese Messeinstellung bewirkt, dass die Messung nach der Untersuchung des definierten Probenvolumens von $500 \mu\text{l}$ stoppt. Eine Probe zur Messung wird aus 20 ml phosphatgepufferter Salzlösung (PBS, engl. *phosphate-buffered saline*) und $250 \mu\text{l}$ der zu untersuchenden Flüssigkeit angesetzt. Das PBS macht die zu untersuchende Flüssigkeit elektrisch leitfähig. Für die Hintergrundmessung wird anstatt der $250 \mu\text{l}$ der zu untersuchenden Flüssigkeit bidestilliertes Wasser verwendet. Diese Hintergrundmessung stellt die Partikel, die in jeder Messung gemessen werden, dar, obwohl keine Partikel in der Flüssigkeit enthalten sind. Die Ergebnisse werden im Coulter Counter gespeichert und von den Hauptmessungen automatisch subtrahiert. Aufbauend auf den gemessenen Partikelgrößenverteilungen der partikelhaltigen Feed-Lösungen und der Permeate kann im Anschluss das Rückhaltevermögen (s. Gl. 5.15) der P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen bestimmt werden. Eine Selektivitätsbestimmung (s. Gl. 5.16) wird in dieser Arbeit aufgrund der vorliegenden Partikelgrößenverteilung und des damit fehlenden Vorhandenseins eines Zwei-Komponenten-Gemisches nicht vorgenommen.

Mechanisch-volumetrische Bestimmung des Transmembranfluxes

Das über die Filterfläche einer Membran fließende Permeatvolumen in Abhängigkeit der Zeit definiert den Transmembranflux (TMF) [82]:

$$J_V = \frac{\dot{V}_P}{A_{eff}} \quad (5.17)$$

J_V = Volumenbezogener Transmembranflux in l/(m²·h)

\dot{V}_P = Volumenstrom des Permeats in l/h

A_{eff} = Effektive Filtrationsfläche der Membran in m²

Die Abhängigkeit des TMFs von der effektiv durchströmten Membranfläche kann gezielt durch deren Vergrößerung zur Steigerung der Leistungsfähigkeit genutzt werden. Die Wirtschaftlichkeit eines Filtrationsprozesses ist demnach besonders über den Permeatvolumenstrom definierbar. [144] Für Filtrationsversuche beträgt die effektive Filtrationsfläche der elektrogenesponnenen Filtrationsmembranen $3,14 \cdot 10^{-4}$ m². Zur Regulierung des Permeatvolumenstroms wird eine stufenverstellbare, pulsationsarme Zahnradpumpe (REGLO-Z-1830, Ismatec GmbH) verwendet. Der resultierende Volumenstrom des Permeats wird mit einem Durchflusssensor (FCH-m-PP-LC, B.I.O-TECH e.K.) [27] aufgenommen und zur Bestimmung des TMFs über die Software LabVIEW (National Instruments) verarbeitet.

Manometrische Bestimmung des Transmembrandrucks

Die transmembrane Druckdifferenz zwischen der Feed- und Permeatseite einer Membran gilt als Triebkraft der druckbetriebenen Membranfiltration und wird als Transmembrandruck (TMP, engl. *transmembrane pressure*) bezeichnet. Dieser ist je nach der eingesetzten Betriebsart unterschiedlich definiert. Für die dynamische Cross-Flow-Filtration (s. Kap. 2.1.5; **Betriebsarten**) mit einem senkrecht zur Membran angelegten Querfluss wird unter der Berücksichtigung des hervorgerufenen Druckverlusts der Retentatdruck zur Berechnung des TMP berücksichtigt [82]:

$$\Delta p_{CF} = \frac{p_F + p_R}{2} - p_P \quad (5.18)$$

Δp_{CF} = Transmembrandruck im Cross-Flow-Betrieb in Pa

p_F = Feedseitiger Druck in Pa

p_R = Retentatseitiger Druck in Pa

p_P = Permeatseitiger Druck in Pa

Im statischen Betrieb vereinfacht sich die Gleichung und der TMP für die Dead-End-Filtration (s. Kap. 2.1.5; Betriebsarten) definiert sich wie folgt [82]:

$$\Delta p_{DE} = p_F - p_P \quad (5.19)$$

Δp_{DE} = Transmembrandruck im Dead-End-Betrieb in Pa

p_F = Feedseitiger Druck in Pa

p_P = Permeatseitiger Druck in Pa

In einem offen betriebenen Filtrationssystem entspricht der permeatseitige Druck dem Atmosphärendruck [82]. Für die Dead-End-Filtration ist in diesem Fall der TMP identisch zum feedseitigen Druck [153]. Der feedseitige Druck und damit der TMP wird in dieser Arbeit in einem offenen Dead-End-Filtrationssystem mit Hilfe eines Präzisionsmanometers (0 bis 100 kPa, Genauigkeit 2 kPa, Festo SE & Co. KG) [68] gemessen. Konstante Drücke im Filtrationssystem werden mit einer stufenverstellbaren, pulsationsarmen Zahnradpumpe (REGLO-Z-1830, Ismatec GmbH) eingestellt, die in einem geschlossenen Filtrationssystem für das Präzisionsmanometer detektierbare Drücke von 0 bis 100 kPa aufbauen kann.

5.4 Filtrationssystem zur piezoelektrischen Membrananregung

Vor der Durchführung von Filtrationsversuchen mit piezoelektrischer Membrananregung bezüglich einer Antifouling-Wirkung steht zunächst die konstruktive Gestaltung des Filtrationssystems im Vordergrund. Hierfür werden die generellen Aspekte bei der Konstruktionsauslegung der einzelnen Komponenten des Filtrationssystems betrachtet und die Relevanz von konstruktiven Merkmalen für einen beständigen Filtrationsprozess ohne systembedingte TMF- oder TMP-Verluste durch Leckagen hervorgehoben. Nach der Auslegung und Konstruktion des Filtrationssystems wird zudem dessen kapazitives Ersatzschaltbild für die Einbindung in einem elektrischen Stromkreis beschrieben. Abschließend wird der gesamte Versuchsaufbau zur Durchführung der Filtrationen mit piezoelektrischer Membrananregung hinsichtlich der Antifouling-Wirkung von P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen aufgeführt.

5.4.1 Auslegung und Konstruktion des Filtrationssystems

Um die Anlagerung von Partikeln an einer Membranoberfläche bereits während der Durchführung von Filtrationsprozessen so weit wie möglich zu reduzieren und notwendige Reinigungsmethoden hinauszuzögern, wird die Kombination aus Cross-Flow-Filtrationen und dem Einsatz aktiver piezoelektrischer Filtrationsmembranen langfristig für industrielle Anwendungen bevorzugt [36]. Der Fokus der Untersuchung der Antifouling-Wirkung von P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen liegt in dieser Arbeit auf der Evaluation der elektrogesponnenen Membranen zur Foulingreduzierung, sodass für diese Untersuchung eine Dead-End-Filtration vorzuziehen ist. In einem Dead-End-Filtrationssystem treten keine Scherkräfte in Folge einer Querströmung auf, die an der Membran die Deckschichtbildung limitieren, sondern die Konzentration der zurückgehaltenen Partikel steigt feedseitig mit der Zeit, sodass die Qualität des Permeates mit steigender Deckschichtbildung und resultierendem Strömungswiderstand sinkt und der TMF abnimmt. Hierdurch kann zunächst die Antifouling-Wirkung von P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen zu Versuchen ohne piezoelektrischer Anregung im Labormaßstab überprüft werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt stellt die Geometrie der Filtrationskammer vor und hinter der im Filtrationssystem eingespannten Membran dar. Diese sollte eine möglichst homogene Anströmung der Filtrationsfläche ermöglichen. Gegebenenfalls konstruktiv erforderliche Querschnittsänderungen zwischen Pump- und Filtrationssystem sollten daher kontinuierlich sein, um Verwirbelungen im Randbereich kategorisch zu vermeiden. Die Geometrie der Filtrationskammer kann hierfür konisch umgesetzt werden. Dies bietet zudem durch das Fehlen von Ecken und Kanten eine bessere Reinigungsmöglichkeit des Filtrationssystems. Für die Festlegung des Durchmessers der kreisförmigen Querschnittsfläche im Filtrationssystem ist die Berücksichtigung der resultierenden Breite der faserbasierten Filtrationsmembran nach dem Elektrosponnen relevant. Die Membranen werden auf einen Trommelkollektor mit der Breite von 100 mm gesponnen (s. Kap. 5.1.3; Elektrosponnen). Voruntersuchungen zeigten, dass die besponnene Flächenbreite maximal 90 mm betragen kann. Die Forschungsgruppe SUNDERMANN et al. [204] führte für elektrogesponnene Faservliese densitometrische Transilluminationsuntersuchungen durch und bestimmte damit die nutzbare Breite, in der eine gleichmäßige Dichteverteilung und korrespondierend hierzu eine homogene Schichtstärke vorlag. Diese lag in einem Bereich von 64 % der Gesamtbreite [204]. Da die Membranen der Forschungsgruppe mit derselben Elektrosponnanlage hergestellt wurden wie die piezoelektrischen Membranen aus dieser Arbeit, wird angenommen, dass die Ergebnisse übertragbar sind. Daher werden 36 % des Randbereichs der in dieser Arbeit elektrogesponnenen Filtrationsmembranen verworfen und der Durchmesser der kreisförmigen Querschnittsfläche im Filtrationssystem auf 23 mm festgesetzt. Zur Minimierung des Verschnitts sind die Membranen auszustanzen.

Die zentrale Komponente der Konstruktion stellt die elektrische Kontaktierung dar, über die die piezoelektrische Anregung mittels einer sinusförmigen Wechselspannung reguliert

werden soll. Das Sputtern der elektrogenen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen auf der Ober- und Unterseite mit einer Gold-Palladiumlegierung bietet die Möglichkeit, dies zu realisieren. Eine große Herausforderung stellt allerdings die Kurzschlussbildung zwischen den Oberflächen dar. Dies zeichnete sich bereits in Vorversuchen für die elektrogenen Membranen aufgrund der vollständig miteinander verbundenen Interaktionsräume ab, weshalb diese Art der Kontaktierung ausgeschlossen wird. Alternativ sind leitfähige Gitter als Direkt- oder Abstandselektroden einsetzbar. Bei einer Direktkontaktierung könnten sich durch das feste Einspannen der Membran zwischen den Gittern eine mechanische Belastung einstellen und negativ auf die Fasern auswirken, diese quetschen oder gar zerstören und hierdurch eine Einschränkung im Schwingverhalten bewirken. Demnach ist eine Abstandskontaktierung realisiert durch die Verwendung von O-Ringen vorzuziehen. Diese Gitter sollten für die Filtrationsversuche über eine Maschenweite verfügen, die größer als die im Feed enthaltene Partikelgröße ist, damit sie nicht filtrationslimitierend wirken.

Aus dem Grunde, dass das Filtrationssystem für die Versuche unter anderem in einem elektrischen Stromkreis einzubinden ist, muss dieses aus leitfähigen sowie isolierenden Bestandteilen bestehen. Fertigungsbedingt sollte für die spanende Bearbeitung der Bestandteile in der institutseigenen Werkstatt sowie zur Kostenminimierung Edelstahl und Polymethylmethacrylat (PMMA) als Konstruktionsmaterial verwendet werden. Edelstahl besitzt eine elektrische Leitfähigkeit von $\approx 1,4 \cdot 10^6 \text{ 1}/\Omega\text{m}$ [211] und können eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Zudem sind zu diesem leitfähigen Material des Filtrationssystems passende Edelstahlgitter in großen Maschenweiten kostengünstig erwerbbar und bilden damit zusammen die für die Versuche benötigten Elektroden. Da während der Filtrationsversuche zur Antifouling-Wirkung an diesen eine elektrische Wechselspannung angelegt wird, könnte eine Elektrolyse am Elektrodenmaterial hervorgerufen werden. Aufgrund einer geringen Filtrationsdauer bei Raumtemperatur wird bei der Wahl eines nichtrostenden Edelstahls jedoch nicht davon ausgegangen, dass korrosive Prozesse den Versuch beeinträchtigen [165]. PMMA besitzt im Vergleich zu leitfähigen Materialien einen hohen elektrischen Widerstand von $> 2 \cdot 10^{13} \text{ }\Omega\text{m}$ und eignet sich somit als Isolationsmaterial für das Filtrationssystem [233]. Zudem zeichnet sich dieses Polymer beispielsweise im Vergleich zum Isolationsmaterial Polyvinylchlorid (PVC) durch seine optische Transparenz aus. Dies bietet den Vorteil während der Durchführung von Filtrationen in die Filtrationskammer einzusehen.

Mit der Konstruktion des Filtrationssystems zur piezoelektrischen Anregung einer P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran wird ebenfalls das Ziel einer modularen Gestaltung verfolgt, so dass einzelne Bestandteile des Filtrationssystems nach Bedarf ausgetauscht bzw. modifiziert werden können und ein späterer Umbau auf die Cross-Flow-Filtration realisierbar wird. Die Bestandteile müssen durch Schraubverbindungen und O-Ringe so miteinander verbunden und abgedichtet sein, dass keine systembedingte TMF- oder TMP-Verluste durch Leckagen nach Anbindung des Filtrationssystems ans Pumpensystem auftreten.

Für die kontinuierliche Förderung einer partikelhaltigen Feedsuspension ist ein geeignetes Pumpensystem zu wählen, um so zusätzlich einen konstanten Druck im Filtrationssystem aufzubauen. Spritzenpumpen erlauben eine konstante und stabile Förderung, allerdings kann nur eine begrenzte Flüssigkeitsmenge aufgrund eines kleineren Reservoirvolumens gefördert werden. Über eine längere Filtrationsdauer würde dies einen kontinuierlichen Prozess ausschließen und keine konstante Druckbeaufschlagung im Filtrationssystem ermöglichen. Ebenfalls können Rollerpumpen in Betracht gezogen werden, die eine im Schlauch befindliche Flüssigkeit durch außenstehende, nacheinander rotierende Rollen vorschleibt. Deren Funktionsweise bewirkt jedoch eine pulsatile Flüssigkeitsförderung, die zu einem diskontinuierlichen Volumenstrom und Druckbeaufschlagung führt. Bevorzugt wird deshalb eine pulsationsarme, stufenverstellbare Zahnradpumpe, die sich in Voruntersuchungen für die kontinuierliche Förderung einer partikelhaltigen Feedsuspension eignete und zusätzlich in einem geschlossenen System konstante Drücke für die Mikrofiltration aufbauen konnte. Für die Konstruktion des Filtrationssystems werden die zur Auswahl stehenden Optionen und die hieraus gewählten Anforderungen für die einzelnen Funktionen in einem morphologischen Kasten wiedergegeben (s. Tab. 5.3).

Tabelle 5.3: Morphologischer Kasten zur Konstruktionsauslegung des Filtrationssystems mit den zur Auswahl stehenden Optionen und den hieraus gewählten Anforderungen, die in hellgrau hinterlegt sind.

Funktion	Optionen		
Betriebsart	Dead-End	Cross-Flow	
Filtrationskammer	zylindrisch	konisch	
Elektrische Kontaktierung	Sputtern	Gitterelektroden:	→ <i>direkt</i> → <i>Abstand</i>
Elektrodenmaterial	Edelstahl		
Isolationsmaterial	PMMA	PVC	
Pumpensystem	Spritzenpumpe	Rollerpumpe	Zahnradpumpe

PMMA: Polymethylmethacrylat; PVC: Polyvinylchlorid

Zur Realisierung der piezoelektrischen Aktivierung elektrogenespinnener P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen wird ein Dead-End-Filtrationssystem nach den zuvor festgelegten Anforderungen (s. Tab. 5.3) konstruiert. Die einzelnen Bestandteile des Filtrationssystems (s. Abb. 5.4) werden zunächst mit dem rechnergestützten 3D-Konstruktionsprogramm SolidWorks (Dassault Systèmes) erstellt und anschließend in der Feinmechanikwerkstatt des Instituts gefertigt. Das Filtrationssystem setzt sich grundlegend aus zwei Edelstahlkontakten (V4A 1.4404; X2CrNiMo17-12-2) und zwei Isolationseinheiten aus PMMA zusammen. Die 300 µm dicken Edelmetallgitter (V4A-Stainless Steel Mesh 300, Tech-Parts) werden passend zur Größe des Filtrationssystems mit einem Durchmesser von 23 mm aus-

gestanzt. Die Maschenweite des Edelstahlgitters beträgt $50\ \mu\text{m}$. Im Dead-End-Filtrationssystem liegt die Membran mit gleichem Durchmesser zwischen den zwei O-Ringen (Innendurchmesser: $20\ \text{mm}$, Schnurdicke: $1,5\ \text{mm}$), die wiederum zwischen den Edelstahlgittern eingespannt sind. Die Einspannung erfolgt über das Verschrauben des Edelstahl-Kontakts mit der PMMA-Isolationseinheit (s. Abb. 5.5).

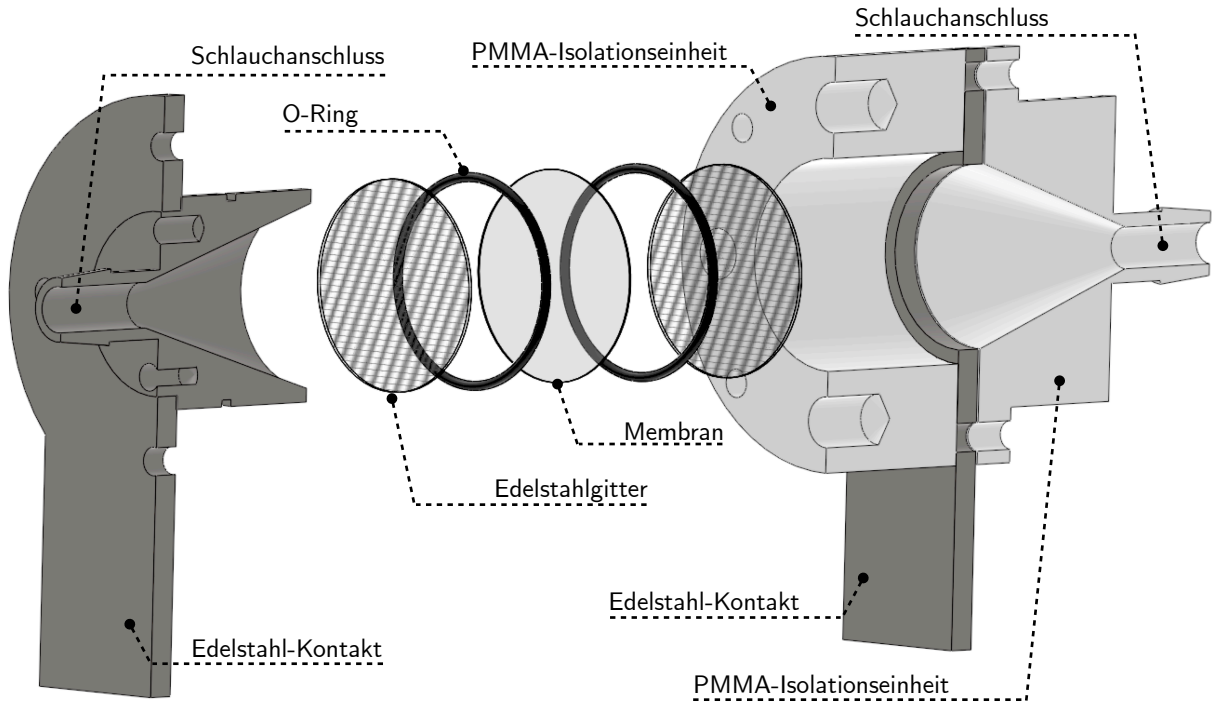


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des Aufbaus des konstruierten Dead-End-Filtrationssystems zur piezoelektrischen Aktivierung von $P(\text{VDF-TrFE})$ -Filtrationsmembranen.

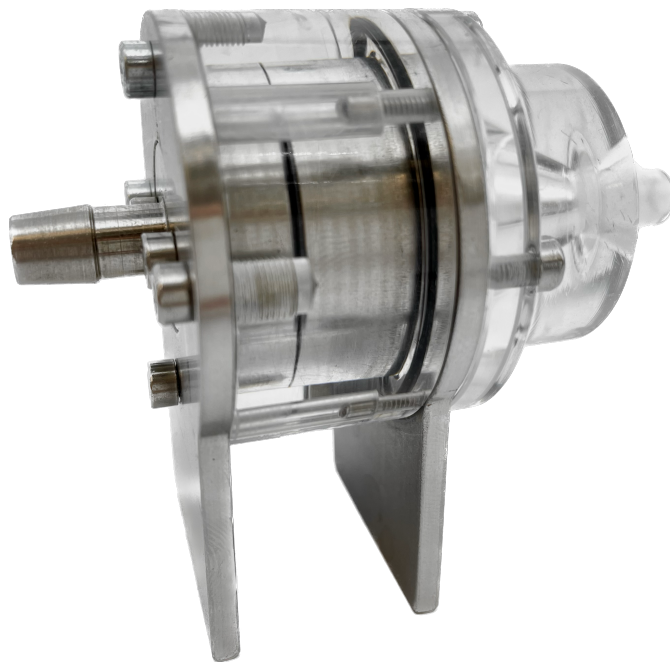


Abbildung 5.5: Fotografie des zusammengebauten Dead-End-Filtrationssystems.

5.4.2 Kapazitives Ersatzschaltbild des Filtrationssystems

Durch die Edelstahl-Kontakte lässt sich das Dead-End-Filtrationssystem in einen elektrischen Stromkreis einbinden. Die Isolationseinheiten aus PMMA dienen dabei als Stromisolator zwischen den Edelstahl-Kontakten, wodurch das Anlegen einer Spannung am Membranmodul – bestehend aus den zwei Edelstahlgittern, den zwei O-Ringen und der zu untersuchenden Filtrationsmembran – ermöglicht wird. Insgesamt bildet das Membranmodul (s. Abb. 5.6) eine Abstandskontaktierung, die im Gegensatz zu einer direkten dazu dienen soll, dass die Filtrationsmembran bei piezoelektrischer Anregung frei schwingen kann und nicht durch eine direkte Einspannung in ihrer Vibration gehindert wird.

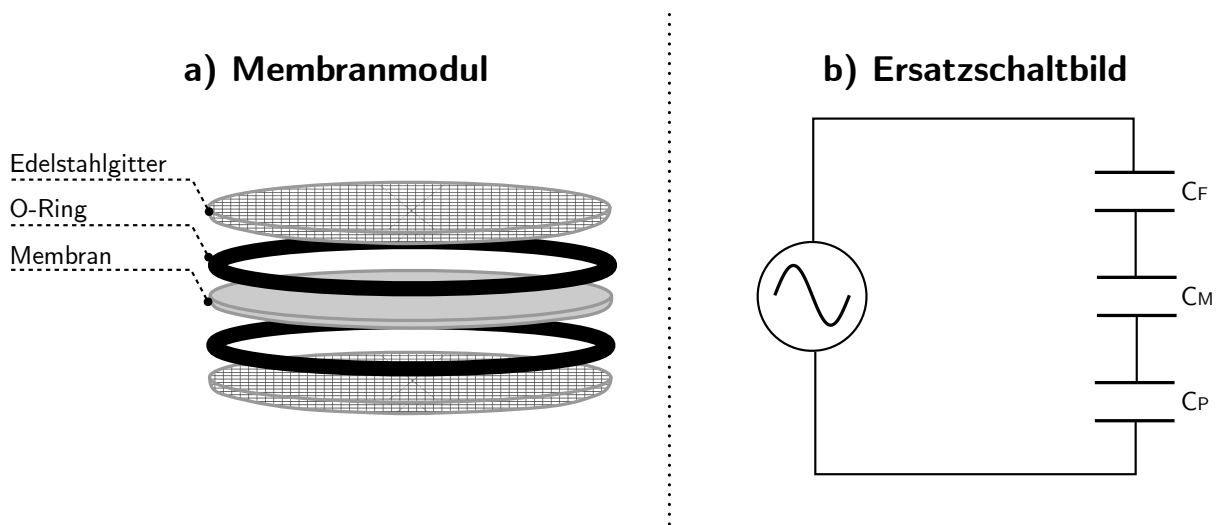


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des a) Membranmoduls bestehend aus zwei Edelstahlgittern, zwei O-Ringen und der Filtrationsmembran und dem dazugehörigen b) kapazitiven Ersatzschaltbild mit den Kapazitäten aus Feed (C_F), Membran (C_M) und Permeat (C_P).

Als Annäherung kann das Membranmodul als eine Reihenschaltung von Plattenkondensatoren beschrieben werden. Ein Kondensator ist ein elektrisches Bauelement bei dem zwei aufladbare elektrische Leiter durch einen Isolator, dem Dielektrikum, voneinander getrennt sind. Sowohl die Edelstahlgitter als auch die elektrogenesponnene Filtrationsmembran werden idealisiert als homogenes Material angenommen. Diese Vereinfachung erlaubt es, das System als Plattenkondensator mit drei unterschiedlichen Dielektrika aus Feedmedium, Membran und Permeat zu beschreiben. In einem Ersatzschaltbild lässt sich dieser Zusammenhang mit drei in Reihe geschalteten Plattenkondensatoren abbilden (s. Abb. 5.6). [96, 130] Ein elektrisches Feld bildet sich zwischen zwei planparallelen Plattenelektroden aus und ist über den Abstand der beiden Platten und der Spannung zwischen ihnen definiert (s. Gl. 5.20).

$$\vec{E} = \frac{U}{d} \quad (5.20)$$

\vec{E} = Elektrisches Feld in V/m

U = Elektrische Spannung in V

d = Abstand der Plattenelektroden bzw. Stärke des Dielektrikums in m

In einer Reihenschaltung von Plattenkondensatoren teilt sich die angelegte Spannung des Systems auf die einzelnen Kondensatoren auf. Dabei wird jeder Kondensator von dem gleichen Strom durchflossen und besitzt somit ebenfalls die gleiche Ladung. Die Kapazität ist eine Proportionalitätskonstante und beschreibt den proportionalen Zusammenhang zwischen Ladung und Spannung (s. Gl. 5.21). Sie ist ein werkstoffabhängiger Kennwert und lässt sich mit Hilfe der Permittivität beschreiben (s. Gl. 5.22), die dabei die Wechselwirkung des Dielektrikums auf ein externes elektrisches Feld aufzeigt. [96, 130] Der Zusammenhang zwischen elektrischer Spannung und Kapazität liefert eine verstellbare Größe im Membranmodul, mit deren Hilfe sich die Spannung an der Membran maximieren lässt.

$$C = \frac{Q}{U} \quad (5.21)$$

C = Kapazität in F

Q = Elektrische Ladung in C

U = Elektrische Spannung in V

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_R \cdot \frac{A}{d} \quad (5.22)$$

C = Kapazität in F

ϵ_0 = Permittivität des Vakuums in F/m

ϵ_R = Relative Permittivität des Dielektrikums in F/m

A = Fläche in m²

d = Abstand der Plattenelektroden bzw. Stärke des Dielektrikums in m

Sowohl die Permittivität des Vakuums und der Dielektrika als auch die effektive Filtrationsfläche mit $3,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ sind im Membranmodul festgelegt. Die Spannung an den einzelnen Kondensatoren lässt sich über die Abstände der Plattenelektroden bzw. über

die Stärke der Dielektrika variieren. Diese wird im Membranmodul hauptsächlich durch die verwendeten O-Ringe und die Membranstärke vorgegeben. Durch Umstellung von Gleichung 5.21 und unter der Berücksichtigung der Spannungsteiler-Regel in einer Reihenschaltung lassen sich die einzelnen Spannungen der Kondensatoren nach Gleichung 5.23 berechnen. Wird jede Einzelspannung durch die elektrische Ladung, die in einer Reihenschaltung für jeden Kondensator identisch ist, dividiert, so ergibt sich für die Reihenschaltung der Kondensatoren die Gesamtkapazität nach Gleichung 5.24. [96, 130]

$$U_{F,M,P} = \frac{Q_{ges}}{C_{F,M,P}} = U_{ges} \cdot \frac{C_{ges}}{C_{F,M,P}} \quad (5.23)$$

$U_{F,M,P}$ = Einzelspannung des Feeds, der Membran bzw. des Permeats in V

Q_{ges} = Elektrische Ladung des Gesamtsystems in C

$C_{F,M,P}$ = Kapazität des Feeds, der Membran bzw. des Permeats in F

U_{ges} = Elektrische Spannung des Gesamtsystems in V

C_{ges} = Kapazität des Gesamtsystems in F

$$\frac{1}{C_{ges}} = \frac{1}{C_F} + \frac{1}{C_M} + \frac{1}{C_P} \quad (5.24)$$

C_{ges} = Kapazität des Gesamtsystems in F

C_F = Kapazität des Feeds in F

C_M = Kapazität der Membran in F

C_P = Kapazität des Permeats in F

Das für das Filtrationsmodul erstellte kapazitive Ersatzschaltbild (s. Abb. 5.6) sowie die dazugehörigen Gleichungen (s. Gl. 5.20 bis 5.24) können demnach zur näheren Untersuchung der elektrischen Verhältnisse im Dead-End-Filtrationssystem herangezogen werden. So lassen sich unter der Annahme, dass das Feedmedium und das Permeat eine identische relative Permittivität ϵ_R von Wasser mit dem Wert von 80 F/m aufweisen [141], mit dem Literaturwert der Permittivität ϵ_R einer P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran von 11 F/m [171] die einzelnen Kapazitäten im Filtrationsmodul mit Hilfe von Gleichung 5.22 errechnen. Die einzelnen Spannungen an den Kondensatoren können für eine Wechselspannung von 20 V_{pp} und mittels der errechneten Kapazitäten über Gleichung 5.23 bestimmt werden. Gleichung 5.20 liefert das dazugehörige elektrische Feld. Die berechneten Werte der Kapazitäten sowie die der auftretenden Spannungen und die Größe des entstehenden

elektrischen Feldes für das in den Filtrationsversuchen verwendete Filtrationsmodul sind in Tabelle 5.4 für eine verallgemeinerte genutzte Membranstärke von $\approx 200 \mu\text{m}$ aufgeführt.

Tabelle 5.4: Errechnete Kapazitäten C , Spannungen U und elektrische Felder \vec{E} der Kondensatoren aus dem genutzten Filtrationsmodul für eine verallgemeinerte Membranstärke von $\approx 200 \mu\text{m}$.

Kondensator	$C \cdot 10^{-10}$ in F	U in V	\vec{E} in V/m
Feed	1,48	6,73	4490
Membran	1,53	6,53	32653
Permeat	1,48	6,73	4490

5.4.3 Versuchsaufbau und Filtrationsdurchführung

Das Dead-End-Filtrationssystem (s. Abb. 5.5) wird zur Untersuchung der Antifouling-Wirkung von P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen in einem Versuchsaufbau zur Filtration genutzt. Dieser Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 5.7 aufgezeigt.

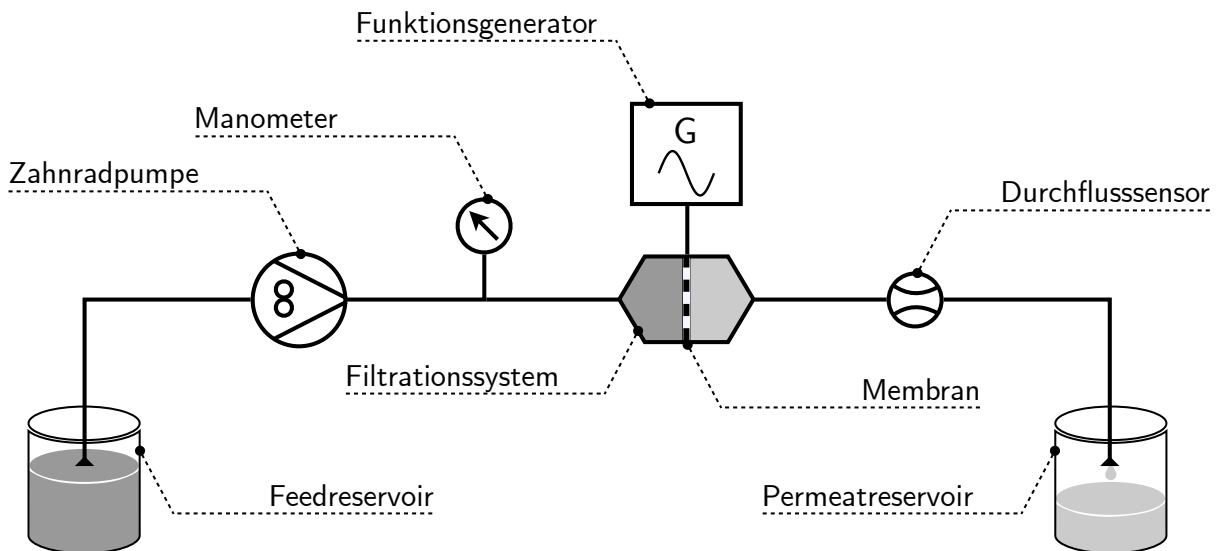


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Anregung piezoelektrischer Filtrationsmembranen. Aus dem Feedreservoir wird ein Filtrationsmedium über eine Zahnradpumpe durch das Filtrationssystem geleitet. Vor dem Filtrationssystem ist im Versuchsaufbau zur Druckaufnahme ein Manometer verbaut. Zur Bestimmung des TMFs wird nach dem Filtrationssystem ein Durchflusssensor geschaltet. Die elektrische Anregung der piezoelektrischen Membran erfolgt durch einen Funktionsgenerator mit einer Wechselspannung. Das Permeat wird im Versuchsaufbau in einem Permeatreservoir gesammelt.

Einzelne Komponenten des Versuchsaufbaus sind über ein Schlauchsystem (S-50-HL, Innendurchmesser 6,4 mm, Tygon[®]) miteinander verbunden. Als Feedmedium dient eine wässrige Glaspartikelsuspension (*hollow glass microspheres*, $\varnothing \approx 4 - 21 \mu\text{m}$, Sphericul 110P8, LaVision GmbH), wobei die Massenkonzentration der Partikel in bidestilliertem Wasser 0,5 g/l entspricht. Für einen Filtrationsversuch wird eine elektrogenesponnene P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran ins Filtrationssystem gespannt. Zusätzlich zu den Membranen finden für jeden Filtrationsversuch neue, mit Ethanol gereinigte Edelstahlgitter Verwendung. An die Edelstahl-Kontakte des Dead-End-Filtrationssystems (s. Abb. 5.4) wird ein Funktionsgenerator (HM8130, HAMEG Instruments GmbH) zum Anlegen einer Wechselspannung angebracht. Versuchsdurchläufe mit angelegter Spannung erfolgen anhand von Literaturdaten (s. Kap. 3.3) und der Bestimmung der Vibrationseigenschaft von P(VDF-TrFE)-Membranen (s. Kap. 5.3.2) mit einer Frequenz von 2812,5 Hz und einer 20 V_{pp} Wechselspannung. Als Referenz werden Versuche ohne angelegte Wechselspannung durchgeführt. TMP und TMF werden alle 30 Sekunden mit Hilfe eines Präzisionsmanometers (0 bis 100 kPa, Genauigkeit 2 kPa, Festo SE & Co. KG) [68] und eines Durchflusssensors (FCH-m-PP-LC, B.I.O-TECH e.K.) [27] bestimmt. Die Filtrationsdauer beträgt 15 Minuten. Vor jedem Start eines Filtrationsversuchs wird das gesamte Schlauchsystem mit Hilfe der Zahnradpumpe (REGLO-Z-1830, Ismatec GmbH) und einer festgestellten Förderstufe mit bidestilliertem Wasser befüllt und anschließend an das Feedreservoir angeschlossen. In einem geschlossenen Schlauchsystem baut sich hierbei ein Druck von ≈ 54 kPa auf.

5.5 Statistische Auswertung

Zur statistischen Auswertung der Messergebnisse werden neben der arithmetischen Mittelwertbildung und der Berechnung der Standardabweichung nachfolgende Berechnungen angewandt [217].

Standardfehler des arithmetischen Mittelwertes

$$m = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (5.25)$$

m = Standardfehler des arithmetischen Mittelwertes

t = STUDENT's t-Faktor

s = Standardabweichung

n = Anzahl der Stichprobenwerte

Der Wert des STUDENT's t-Faktors ist abhängig von der Anzahl des Stichprobenwertes n und der gewünschten statistischen Sicherheit bzw. dem Vertrauensniveau in %.

Das gewählte Vertrauensniveau wird für die Messergebnisse auf 95,45 % gesetzt. Für den Freiheitsgrad des STUDENT's t-Faktors gilt die Anzahl des Stichprobenwertes $n-1$. Die verschiedenen Werte des STUDENT's t-Faktors können der Tabelle G.2 des *Guide to the expression of uncertainty in measurement* [105] entnommen werden.

GAUSS'sche Fehlerfortpflanzung

Ist ein zu berechnendes Ergebnis eine Funktion aus verschiedenen Messungen, die jeweils fehlerbehaftet sind, lässt sich der Gesamtfehler des Ergebnisses folgendermaßen berechnen:

$$\Delta u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x} \cdot \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \cdot \Delta y\right)^2 + \dots} \quad (5.26)$$

Δu = Gesamtfehler

Δx = Messunsicherheit der Größe x

Δy = Messunsicherheit der Größe y

Signifikanztest

Zur Überprüfung der Messergebnisse auf Normalverteilung wird der SHAPIRO-WILK-Signifikanztest angewendet, der die Hypothese untersucht, ob die zugrundeliegende Grundgesamtheit einer Stichprobe ($3 \leq n \leq 5000$) normalverteilt ist. Liegt eine Normalverteilung vor, wird zur Signifikanzprüfung ein parametrischer Test verwendet. In dieser Arbeit ist dies der ANOVAONEWAY-Signifikanztest, mit dem Rückschlüsse über die signifikante Gleich- oder Ungleichheit der Mittelwerte verschiedener Stichprobengruppen möglich ist. Wird zuvor die Normalverteilung zurückgewiesen, werden Signifikanzuntersuchungen mit dem nichtparametrischen KRUSKAL-WALLIS-ANOVA-Signifikanztest durchgeführt, der äquivalent zum parametrischen Signifikanztest angewendet werden kann.

6 Ergebnisse

6.1 P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen mit diversen Lösemitteln

6.1.1 Quantifizierte Löslichkeitsparameter nach SEGARCEANU & LECA

Für die Messung von Polymerlösungen mit dem Mikro-Ubbelohde-Kapillarviskosimeter müssen diese zur Bestimmung der Löslichkeitsparameter nach der DIN EN ISO 1628-1 [58] eine Massenkonzentration $< 5 \text{ kg/m}^3$ aufweisen und das Durchflusszeitverhältnis t_{PL}/t_{LM} zwischen 1,2 und 2,0 liegen (s. Kap. 5.1.1). Die Durchflusszeitverhältnisse t_{PL}/t_{LM} der definierten Massenkonzentrationen von 3 kg/m^3 und 4 kg/m^3 liegen innerhalb des geforderten Bereichs (s. Abb. 6.1). Der Gesamtfehler der jeweiligen Durchflusszeitverhältnisse berechnete sich aus der GAUSS'schen Fehlerfortpflanzung, wobei ein Vertrauensniveau von 95,45 % für die Berechnung der Standardfehler angesetzt wurde. Das Durchflusszeitverhältnis der Polymerlösungen mit einer Massenkonzentration von 3 kg/m^3 fällt für jede Messung geringer aus als diejenigen mit einer Massenkonzentration von 4 kg/m^3 (s. Abb. 6.1).

Die einzelnen Durchflusszeiten der reinen Lösemittel sowie -gemische ohne Polymerzusatz (0 kg/m^3) und ihrer P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen mit den Massenkonzentrationen von 3 kg/m^3 und 4 kg/m^3 sind in der Abbildung 6.2 erfasst. Die Lösemittelgemische und deren Polymerlösungen wurden im Volumenverhältnis 6:4 angesetzt. Für geringe Durchflusszeiten, die unterhalb von 70 Sekunden liegen, wurde die HAGENBACH-Korrektur durchgeführt (s. Abb. 6.2). Ein Anstieg der Massenkonzentration führt zu statistisch höchst signifikant längeren Durchflusszeiten im Mikro-Ubbelohde-Kapillarviskosimeter im Vergleich zum reinen Lösemittel bzw. -gemisch (s. Abb. 6.2). Zusätzlich befinden sich die resultierenden Durchflusszeiten von Lösemittelgemischen im Volumenverhältnis 6:4 zwischen den Durchflusszeiten der einzelnen Lösemittel der jeweiligen Mischungskombination. Es spiegelt sich außerdem wider, dass die Durchflusszeiten der Lösemittelgemische zu den reinen Lösemitteln sowohl in der Reihenfolge des für die Lösemittelkombination verwendeten ersten Lösemittel von DMF über DMAc zu DMSO als auch in Reihenfolge des zweiten Lösemittels in Reihenfolge von Aceton, MeOAc und THF ansteigen.

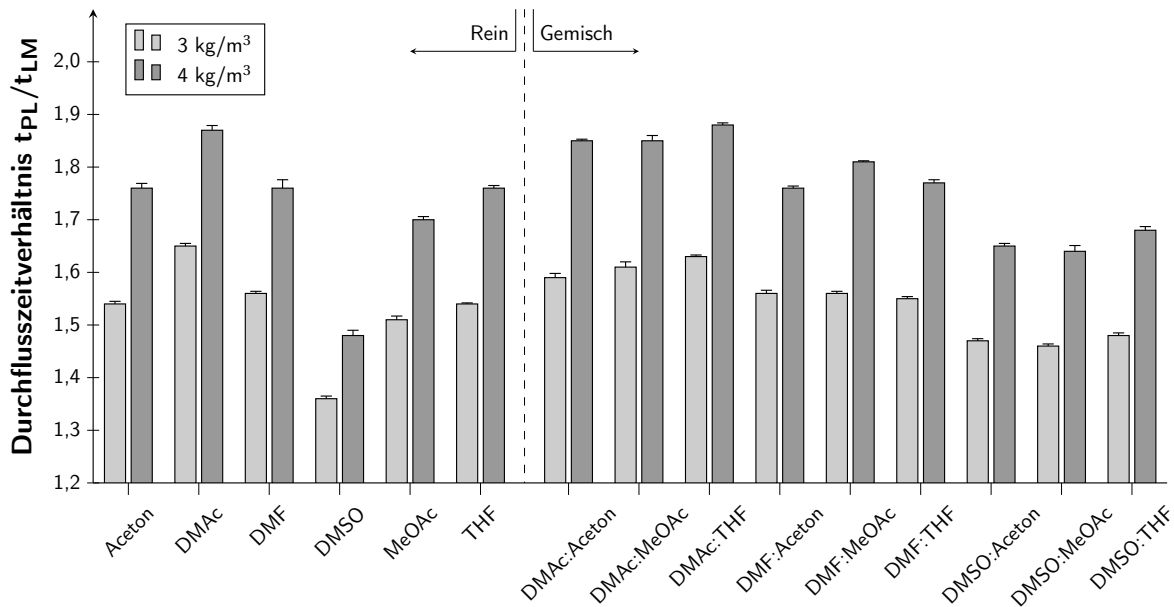


Abbildung 6.1: Durchflusszeitverhältnis t_{PL}/t_{LM} der $P(VDF-TrFE)$ -Polymerlösungen aus den Massenkonzentrationen 3 kg/m^3 und 4 kg/m^3 für verschiedene Lösemittel und -gemische (Volumenverhältnis 6:4). Der Standardfehler des arithmetischen Mittelwertes (Vertrauensniveau 95,45 %) ist für die Durchflusszeiten t_{PL} und t_{LM} zur Berechnung des Gesamtfehlers aus der GAUSS'schen Fehlerfortpflanzung verwendet worden. Durchflusszeiten von $n = 30$ bis 60 Messungen wurden bei $20 \pm 1,5^\circ\text{C}$ aufgenommen und für Durchflusszeiten < 70 Sekunden die HAGENBACH-Korrektur angewandt (s. Gl. 5.4 und 5.5).

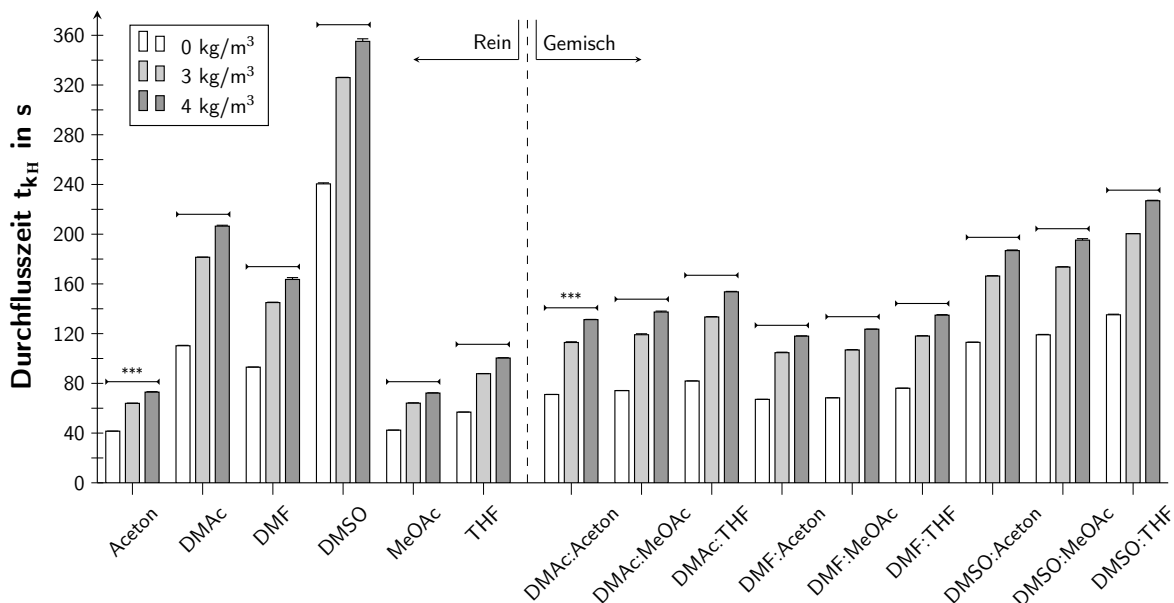


Abbildung 6.2: Durchflusszeiten der verwendeten Lösemittel/-gemische (0 kg/m^3 ; Volumenverhältnis 6:4) und der angesetzten $P(VDF-TrFE)$ -Polymerlösungen aus den Massenkonzentrationen 3 kg/m^3 und 4 kg/m^3 nach der HAGENBACH-Korrektur. Durchflusszeiten von $n = 30$ bis 60 Messungen wurden bei $20 \pm 1,5^\circ\text{C}$ aufgenommen. Der Standardfehler des arithmetischen Mittelwertes (Vertrauensniveau 95,45 %) ist für die Durchflusszeiten dargestellt. Höchst signifikante Unterschiede sind bezüglich des Anstiegs der Massenkonzentration für die Lösemittel und -gemische aufgezeigt (Signifikanztest KRUSKAL-WALLIS-ANOVA, Signifikanzwert $p < 0,001$ (***)).

Nach der DIN EN ISO 1628-1 [58] muss die Dichtedifferenz zwischen dem Lösemittel und der Polymerlösung weniger als 0,5 % betragen, damit das Verhältnis der Durchflusszeit mit der relativen Viskosität (s. Gl. 5.1) gleichgesetzt werden kann. Die hierfür durchgeführten Dichtemessungen von reinen Lösemitteln und der zugehörigen Polymerlösung mit einer Massenkonzentration von 4 kg/m^3 verdeutlichten für ein Polymer-MeOAc-System die größte Dichtedifferenz. Diese betrug 0,22 % und lag somit unter den geforderten 0,5 %. Für Lösemittelgemische wurde nach Gleichung 5.8 die theoretische Abweichung berechnet, die mit einer maximalen Abweichung von 0,24 % ebenfalls unterhalb der 0,5 % lag. Mit den gemessenen Durchflusszeiten (s. Abb. 6.2) und der Erfüllung der Bedingung nach DIN EN ISO 1628-1 [58] konnte die intrinsische Viskosität der Polymer-Lösemittel-Systeme berechnet werden (s. Gl. 5.6). Die Ergebnisse sind hierzu mit dem jeweiligen Gesamtfehler in Abbildung 6.3 aufgeführt. Den größten Unterschied zeigt die intrinsische Viskosität des Polymer-DMSO-Systems im Vergleich zu den anderen Polymer-Lösemittel-Systemen auf und ist mit $102 \text{ cm}^3/\text{g}$ der geringste Wert. Dieses Ergebnis überträgt sich auf die Lösemittelgemische im Volumenverhältnis 6:4, bei denen DMSO basierte Polymer-Lösemittel-Systeme die geringsten Werte besitzen.

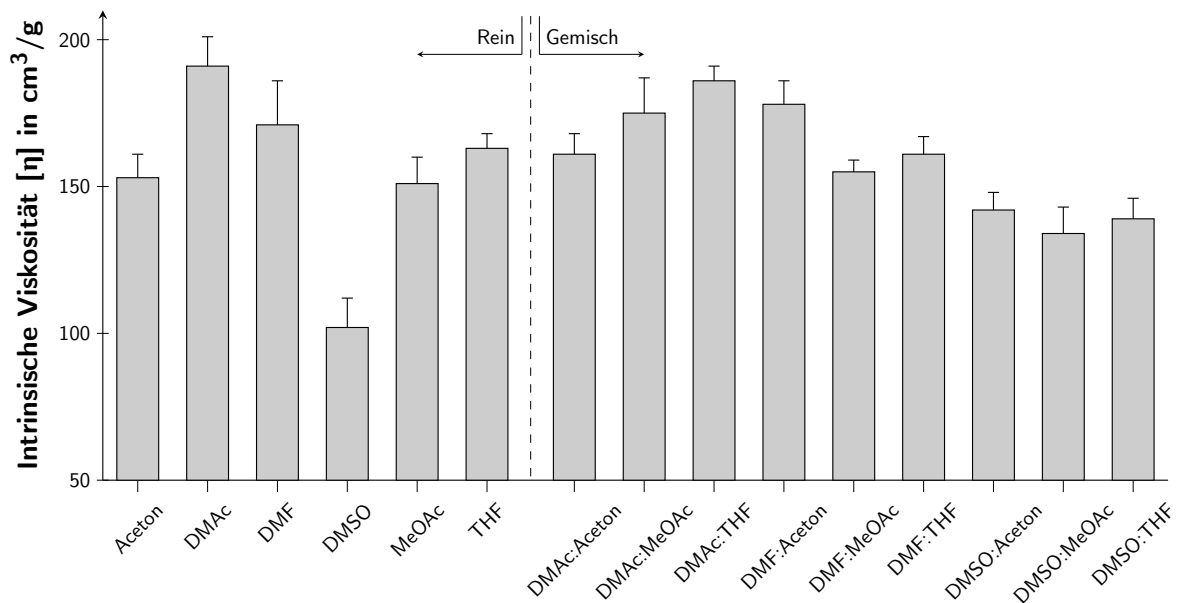


Abbildung 6.3: Intrinsische Viskositäten der Polymer-Lösemittel-Systeme aus P(VDF-TrFE) und ausgewählten Lösemitteln/-gemischen, berechnet aus $n = 30$ bis 60 Messungen. Die Standardfehler der arithmetischen Mittelwerte (Vertrauensniveau 95,45 %) der Durchlaufzeiten wurden zur Berechnung des dargestellten Gesamtfehlers aus der GAUSS'schen Fehlerfortpflanzung verwendet.

Die Bestimmung der HSP von P(VDF-TrFE) nach der Methodik von SEGARCEANU & LECA [188] (s. Gl. 2.14 bis 2.16) erfolgte mit Hilfe der intrinsischen Viskositäten sowie der HSP der verwendeten Lösemittel für 20°C (s. Tab. 5.2) und deren anteiligen HSP für Lösemittelgemische. Die bestimmten HSP-Anteile für P(VDF-TrFE) 70:30 mol% sowie

der totale Löslichkeitsparameter, der durch Anwendung der Gleichung 2.7 aus den HSP-Anteilen errechnet wurde, sind in der Tabelle 6.1 aufgelistet.

Tabelle 6.1: Nach der Methodik von SEGARCEANU & LECA [188] bestimmte HANSEN-Löslichkeitsparameter von P(VDF-TrFE) 70:30 mol% für 20°C.

Polymer	$\delta_{d_i;20^\circ\text{C}}$ in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$	$\delta_{p_i;20^\circ\text{C}}$ in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$	$\delta_{h_i;20^\circ\text{C}}$ in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$	$\delta_{total;20^\circ\text{C}}$ in $\text{MPa}^{\frac{1}{2}}$
P(VDF-TrFE) 70:30 mol%	16,9	11,0	9,3	22,2

Die Darstellung des Polymer-Lösemittel-Systems im HANSEN-Raum von P(VDF-TrFE) 70:30 mol% erfolgte nach der Methodik von SEGARCEANU & LECA [188] (s. Kap. 2.3.4) und ist in Abbildung 6.4 mit den jeweiligen reinen Lösemitteln veranschaulicht.

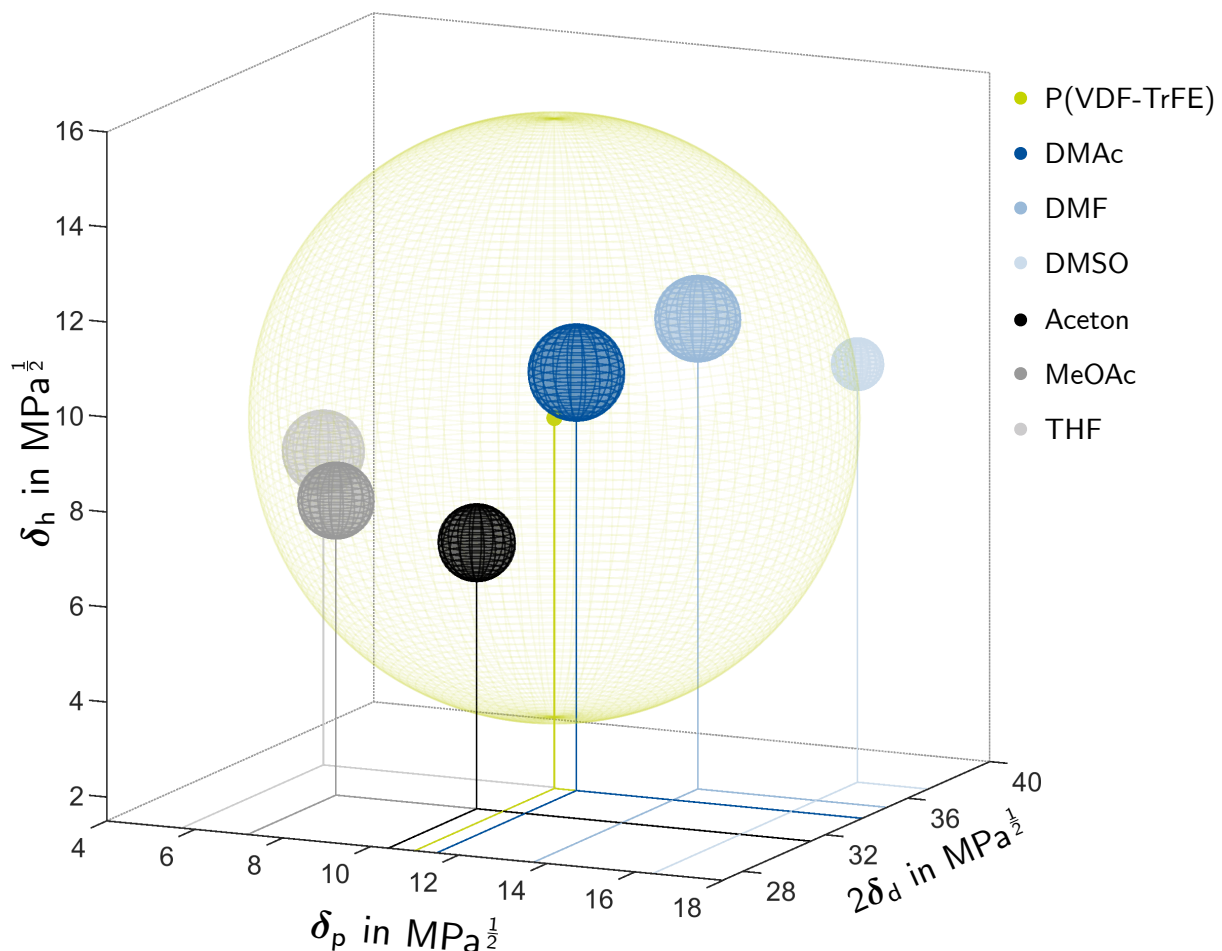


Abbildung 6.4: HANSEN-Raum für P(VDF-TrFE) 70:30 mol% nach der Methodik von SEGARCEANU & LECA [188] für ausgewählte Lösemittel bei 20°C. Der Mittelpunkt des Löslichkeitsbereichs stellt die HSP von P(VDF-TrFE) 70:30 mol% dar.

Durch die separate Darstellungsweise der Lösemittelgemische (s. Abb. 6.5) konnten dominante Überschneidungen und eine Überfüllung an Polymer-Lösemittel-Systemen vermieden werden. Dabei stellt jedes verwendete Lösemittel/-gemisch eine Kugel dar, deren Mittelpunkt durch die HSP des Lösemittels (s. Tab. 5.2) bzw. des anteiligen HSP-Wertes für Lösemittelgemische gekennzeichnet ist. Für die Größen der einzelnen Lösemittelkugeln wurde eine Normierung der intrinsischen Viskositäten auf das Polymer-DMAc-System mit der höchsten intrinsischen Viskosität von $191 \pm 10 \text{ cm}^3/\text{g}$ durchgeführt. Der Interaktionsradius R_0 des Löslichkeitsbereiches von P(VDF-TrFE) ergibt sich aus der Gleichung 2.12 zu $6,3 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$ und kennzeichnet den größten Abstand R_a zum Lösemittel DMSO. Im Vergleich zu reinen Lösemitteln (s. Abb. 6.4) ermöglichen Lösemittelgemische den Abstand der Lösemittelkugel im HANSEN-Raum zum Löslichkeitszentrum des P(VDF-TrFE)s zu verringern (s. Abb. 6.5).

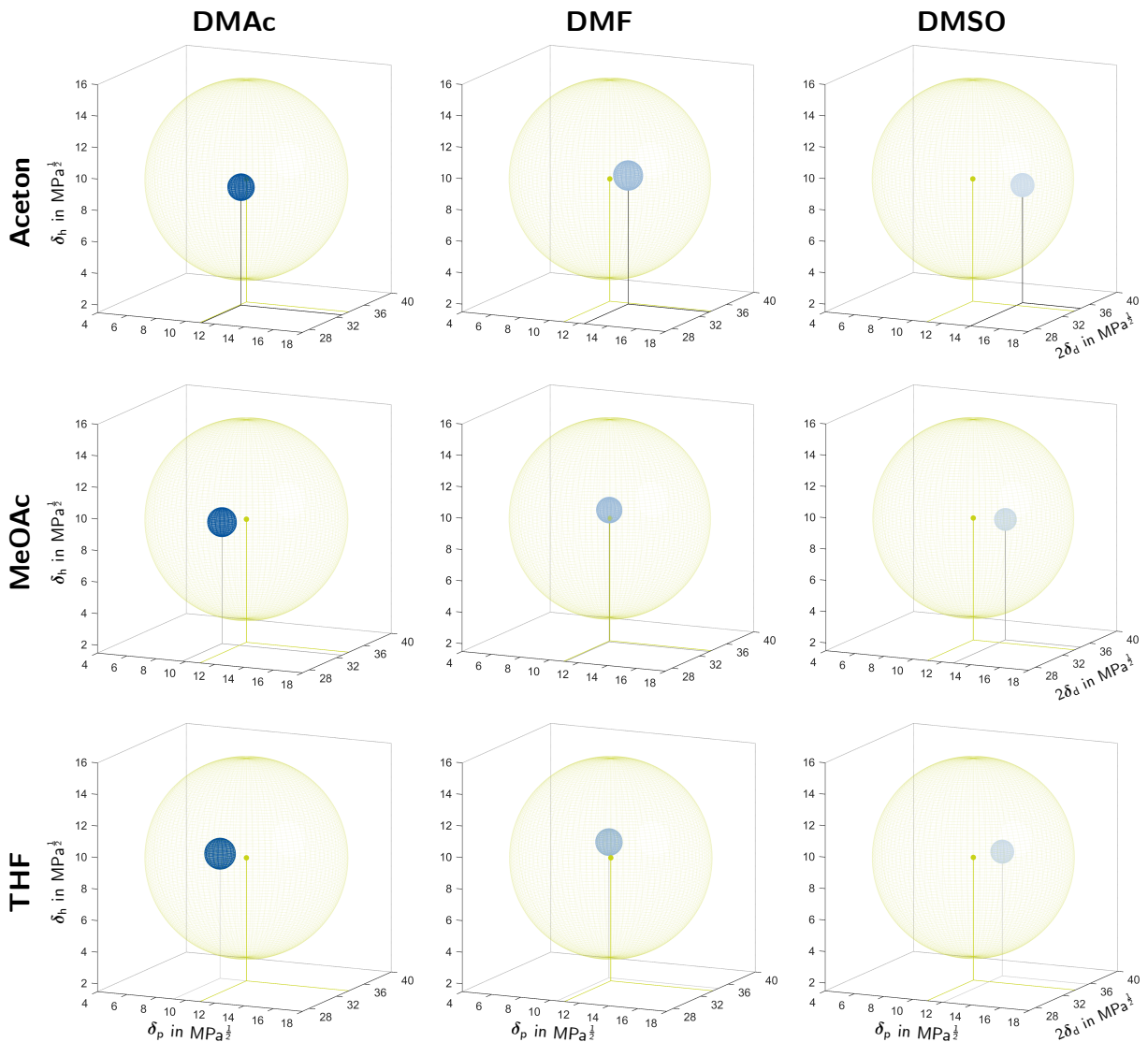


Abbildung 6.5: Separate Darstellung des HANSEN-Raums für P(VDF-TrFE) 70:30 mol% nach der Methodik von SEGARCEANU & LECA [188] für ausgewählte Lösemittelgemische im Volumenverhältnis 6:4 bei 20°C. Der Mittelpunkt der Löslichkeitsbereiche stellt die HSP von P(VDF-TrFE) 70:30 mol% dar.

Abhängigkeitsverhalten der intrinsischen Viskosität

Unter Verwendung von Gleichung 2.13 können mit dem Interaktionsradius R_0 vom Copolymer und den Abständen der Lösemittel bzw. -gemische im HANSEN-Raum (s. Abb. 6.4 und 6.5) die einzelnen relativen Energiedifferenzen berechnet werden. Die Ergebnisse hierzu sind zur intrinsischen Viskosität der Polymer-Lösemittel-Systeme (s. Abb. 6.3) in Relation gesetzt und in Abbildung 6.6 veranschaulicht. Die lineare Regression zeigt mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,298 zur Zunahme der intrinsischen Viskosität eine Abnahme der relativen Energiedifferenzen auf.

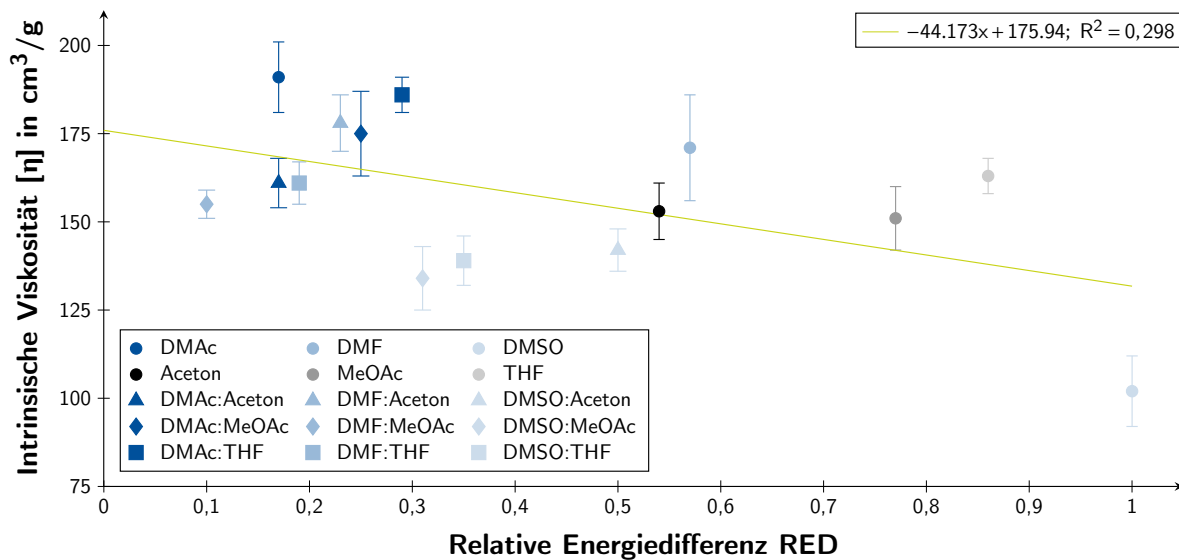


Abbildung 6.6: Darstellung der relativen Energiedifferenzen von Lösemitteln und -gemischen (Volumenverhältnis 6:4) in Relation zur intrinsischen Viskosität $[\eta]$ der Polymer-Lösemittel-Systeme und deren Gesamtfehlern für 20°C. Zusätzlich ist eine lineare Regressionsanalyse veranschaulicht.

Die Abhängigkeit zwischen intrinsischer Viskosität und den totalen Löslichkeitsparametern der Lösemittel und -gemische im Volumenverhältnis 6:4 wird in Abbildung 6.7 dargestellt. Die polynomiale Regressionsanalyse zweiten Grades zeigt einen parabolischen Kurvenverlauf mit dem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,4777 auf, bei der sich die totalen Löslichkeitsparameter der Lösemittel und -gemische dem des Copolymer P(VDF-TrFE) 70:30 mol% mit zunehmender intrinsischer Viskosität angleichen. Prinzipiell liegen die intrinsischen Viskositäten sowie die totalen Löslichkeitsparameter der Polymer-Lösemittel-Systeme aus Lösemittelgemischen zwischen denen aus reinen Lösemitteln (s. Abb. 6.3 und 6.7).

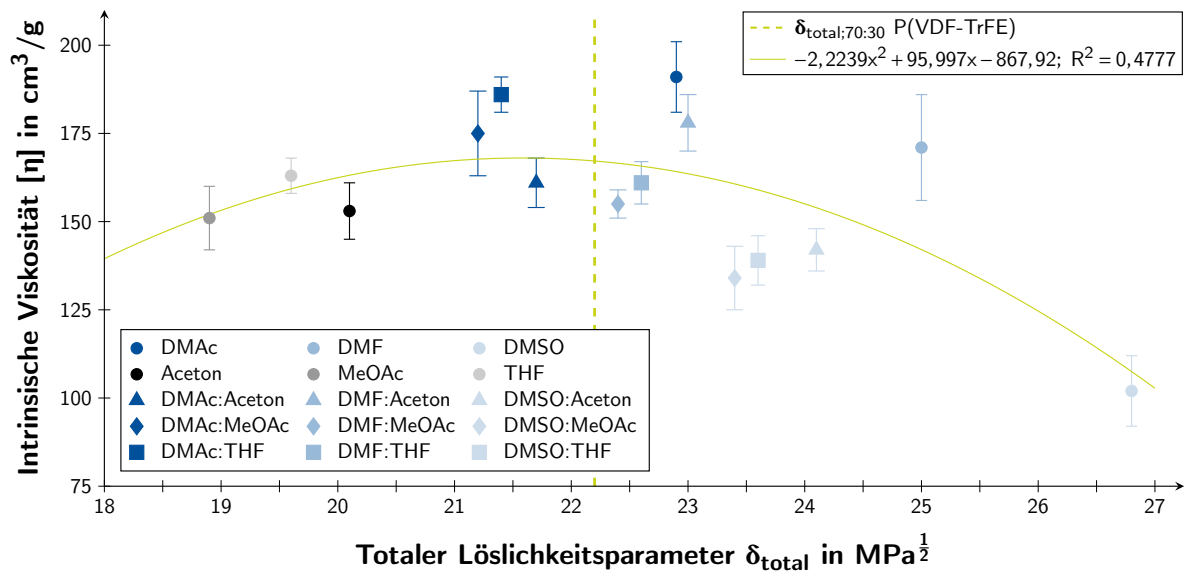


Abbildung 6.7: Darstellung der totalen Löslichkeitsparametern δ_{total} von Lösemitteln und -gemischen (Volumenverhältnis 6:4) in Relation zur intrinsischen Viskosität $[\eta]$ der Polymer-Lösemittel-Systeme und deren Gesamtfehlern für 20°C. Die gestrichelte Linie zeigt den totalen Löslichkeitsparameter vom Copolymer P(VDF-TrFE) 70:30 mol% an. Zusätzlich ist eine polynomiale Regressionsanalyse zweiten Grades veranschaulicht.

6.1.2 Resultierende Polymerlösungseigenschaften

Dichte

Die Abbildung 6.8 zeigt die Ergebnisse der Dichtemessung aller hergestellten Polymerlösungen des Copolymer P(VDF-TrFE) auf. Es ist ersichtlich, dass Polymerlösungen aus den Lösemittelgemischen mit DMSO die größten Dichtewerte aufweisen und sich höchst signifikant von Lösemittelgemischen basierend auf DMAc und DMF unterscheiden. Im Falle der Gemische DMAc:MeOAc und DMAc:THF, letzteres für die Volumenverhältnisse 7:3 und 8:2, sind keine signifikanten Unterschiede vorhanden. Innerhalb jeder Lösemittelkombination aus Lösemittel I und den unterschiedlichen Volumenverhältnissen sind die Dichtewerte von Polymerlösungen mit Aceton am niedrigsten und die der Polymerlösungen mit MeOAc am höchsten (s. Abb. 6.8). Dichtewerte der Polymerlösungen nehmen mit steigendem Volumenverhältnis von Lösemittel I zu II zu.

Scherviskosität

Die aus den Rheometermessungen bestimmten CARREAU-Modelle zur Darstellung der Viskositätskurven von den strukturviskosen P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen mit scher-ratenabhängigem Fließverhalten sind in Abbildung 6.9 aufgeführt. Zusätzlich sind die

bestimmten Nullviskositäten in Tabelle 6.2 gelistet. Die angegebenen statistischen Abweichungen ergeben sich neben dem Standardfehler des arithmetischen Mittelwertes mit einem Vertrauensniveau von 95,45 % zusätzlich aus einem angenommenen systematischen Fehler von 5 % aufgrund der offenen Messkammer des Rheometers und der damit einhergehenden Möglichkeit der Lösemittelverdunstung während einer Messung.

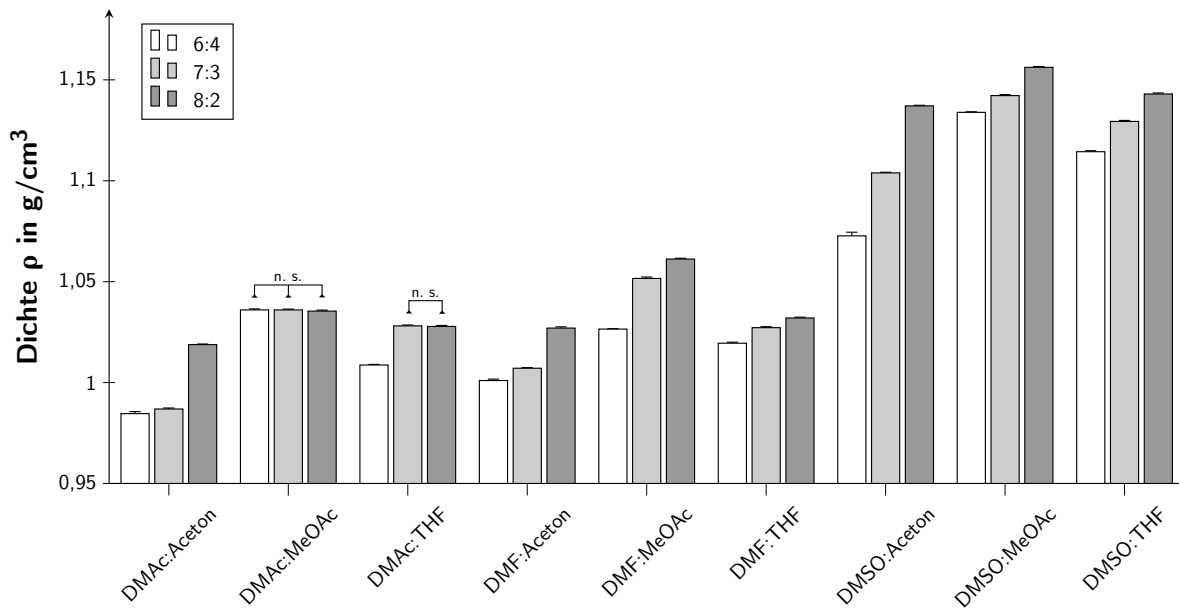


Abbildung 6.8: Einfluss der Lösemittelzusammensetzung und der Volumenverhältnisse auf die Dichte ρ der $P(\text{VDF-TrFE})$ -Polymerlösungen, mit der Massenkonzentration von 220 kg/m^3 . Die Fehlerbalken zeigen die Standardfehler der arithmetischen Mittelwerte der Messungen mit $n = 5$ Wiederholungen bei einem Vertrauensniveau von 95,45 % auf. Nicht signifikante (n. s.) Unterschiede sind zusätzlich aufgezeigt (Signifikanztest ANOVAONEWAY, Signifikanzwert $p < 0,001$). Messwerte wurden bei einer Temperatur von 25°C aufgenommen.

Für Polymerlösungen mit variiertem Lösemittel I, jedoch konstantem Lösemittel II und konstantem Volumenverhältnis, ist aus den CARREAU-Modellen ersichtlich (s. Abb. 6.9), dass die Nullviskosität für DMSO-Lösemittelgemische am höchsten ist, gefolgt von DMAc- und DMF-haltigen Lösemittelgemischen. Die einzige Ausnahme wurde bei der Verwendung des Lösemittels Aceton im Verhältnis 6:4 beobachtet. Hier führt die Variation des Lösemittels I dazu, dass die Polymerlösung mit DMAc die niedrigste Nullviskosität aufweist (s. Abb. 6.9). Mit $5,47 \pm 0,52 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ stellt die Nullviskosität dieses Lösemittelgemisches ebenfalls den niedrigsten Gesamtwert aller Polymerlösungen dar (s. Tab. 6.2). Die höchste Nullviskosität wurde für das Lösemittelgemisch DMSO:THF 8:2 mit $37,60 \pm 5,78 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ festgestellt. Im Allgemeinen sind die Ergebnisse der DMSO-haltigen Lösemittelgemische für die gleichen Volumenverhältnisse signifikant unterschiedlich zu denen mit DMAc und

DMF (Signifikanztest KRUSKAL-WALLIS-ANOVA, Signifikanzwert $p < 0,001$). Die Nullviskositäten eines Lösemittelgemisches unterscheiden sich jedoch unabhängig vom Volumenverhältnis durch den systematischen und statistischen Fehler in der Regel nicht (s. Abb. 6.9 und Tab. 6.2). Ausnahmen stellen die Polymerlösungen DMAc:Aceton und DMSO:Aceton dar, deren Nullviskositäten mit steigendem Volumenverhältnis zunehmen. Des Weiteren lässt sich aus den CARREAU-Modellen erkennen, dass das strukturviskose Fließverhalten für Lösemittelgemische mit DMAc und DMF nicht so stark ausgeprägt ist, wie es für DMSO-Gemische der Fall ist.

Tabelle 6.2: Nullviskosität η_0 der P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen aus den verschiedenen Lösemittelgemischen und Volumenverhältnissen. Statistische Abweichungen ergeben sich aus einem systematischen Fehler von 5 % und dem Standardfehler des arithmetischen Mittelwertes (Vertrauensniveau von 95,45 %). Für die Bestimmung der Nullviskosität wurde der Scherratenbereich $< 1/s$ betrachtet. Rheometermessungen mit $n = 4$ bis 5 aufgenommenen Messwerten pro Scherrate fanden bei einer konstanten Messtemperatur von 25°C statt.

		Nullviskosität η_0 in Pa·s; $\vartheta = 25^\circ\text{C}$					
Lösemittelgemisch		6:4		7:3		8:2	
DMAc :	Aceton	5,47	\pm 0,52	13,07	\pm 1,22	16,50	\pm 1,27
	MeOAc	12,46	\pm 1,18	11,86	\pm 0,85	11,67	\pm 1,06
	THF	8,86	\pm 0,88	13,62	\pm 2,03	13,04	\pm 0,90
DMF :	Aceton	10,84	\pm 1,24	11,16	\pm 0,84	9,73	\pm 0,87
	MeOAc	8,45	\pm 0,99	9,36	\pm 1,46	8,68	\pm 0,71
	THF	8,50	\pm 1,12	7,92	\pm 0,74	8,64	\pm 0,69
DMSO :	Aceton	15,73	\pm 2,04	20,99	\pm 2,89	31,32	\pm 4,79
	MeOAc	32,28	\pm 7,19	28,46	\pm 2,88	34,57	\pm 3,94
	THF	31,60	\pm 3,23	27,63	\pm 2,65	37,60	\pm 5,78

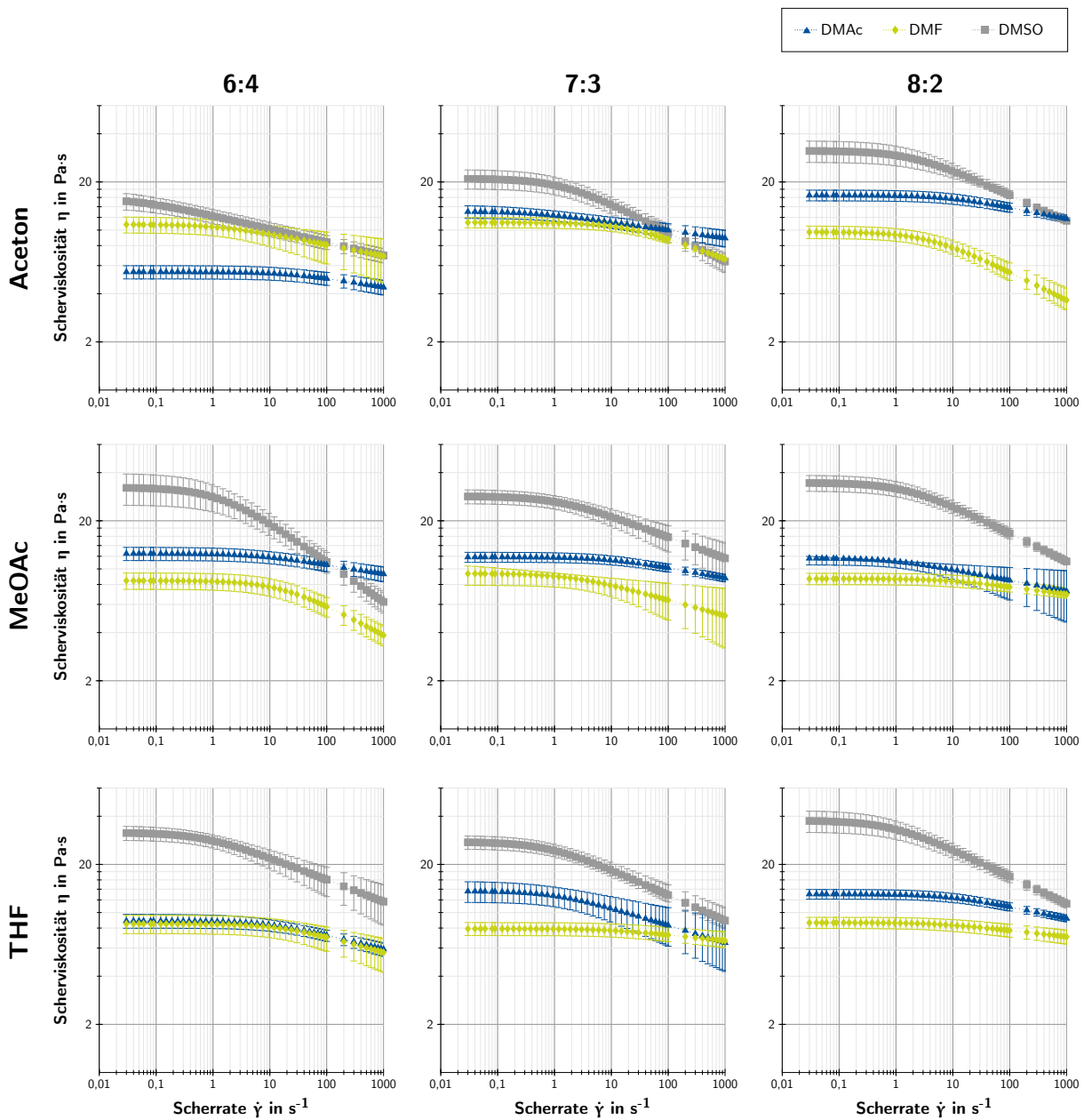


Abbildung 6.9: Einfluss der Lösemittelzusammensetzung und der Volumenverhältnisse auf die Scherviskosität η der P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen mit der Massenkonzentration von 220 kg/m^3 . Das scherratenabhängige Fließverhalten der strukturviskosen Polymerlösungen wird als Viskositätskurve logarithmisch nach dem CARREAU-Modell dargestellt, berechnet aus $n = 4$ bis 5 Messwerten. Statistische Abweichungen der CARREAU-Modelle sind als Fehlerbalken visualisiert, die sich aus einem systematischen Fehler von 5% und dem Standardfehler des arithmetischen Mittelwertes (Vertrauensniveau von $95,45\%$) ergeben. Rheometermessungen fanden bei einer konstanten Messtemperatur von 25°C statt.

Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannungen der unterschiedlichen P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Ergebnisse der Oberflächenspannung lässt sich keine allgemeine Regelmäßigkeit hinsichtlich der Lösemittelzusammensetzung und der Volumenverhältnisse feststellen. Das Lösemittelgemisch DMAc:MeOAc 6:4 besitzt die geringste Oberflächenspannung von 30,76 mN/m und DMF:Aceton 8:2 mit 35,83 mN/m den höchsten Wert. Viele der Polymerlösungen zeigen vergleichbare, nicht signifikante Ergebnisunterschiede mit geringfügigen Abweichungen im arithmetischen Mittelwert auf. Es sind allerdings auch höchst signifikante Unterschiede der Oberflächenspannung zu detektieren (s. Abb. 6.10). Insgesamt ist die Differenz zwischen Minimal- und Maximalwert mit ≈ 5 mN/m sehr gering.

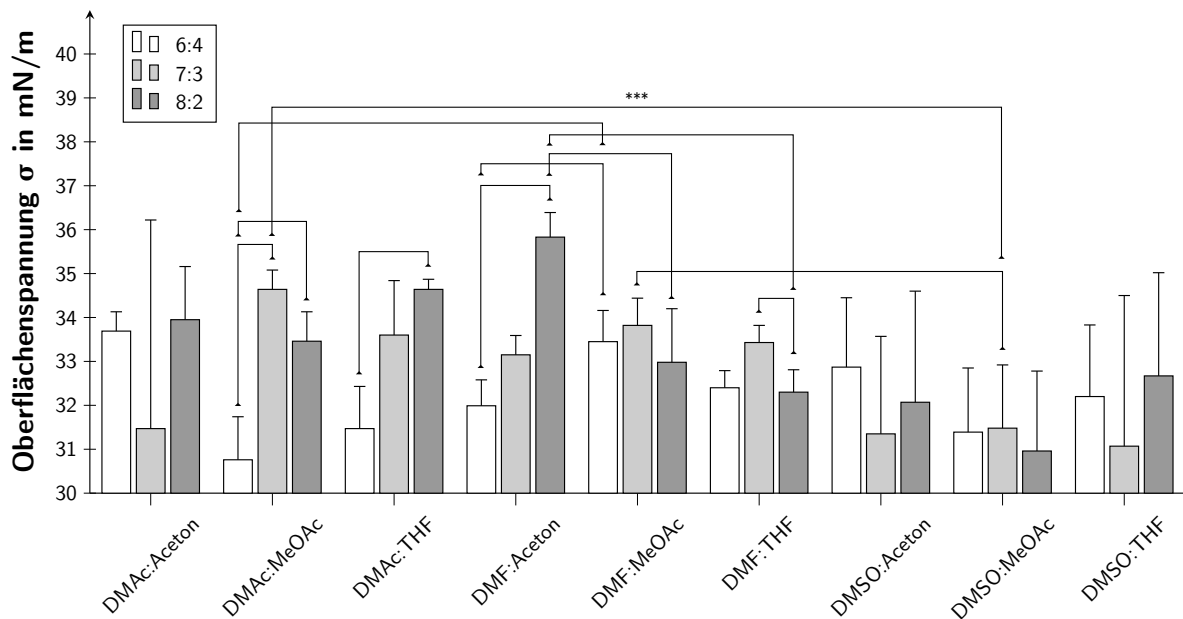


Abbildung 6.10: Einfluss der Lösemittelzusammensetzung und der Volumenverhältnisse auf die Oberflächenspannung σ der P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen, mit der Massenkonzentration von 220 kg/m^3 . Die Fehlerbalken zeigen die Standardfehler der arithmetischen Mittelwerte der Messungen mit $n = 5$ Wiederholungen bei einem Vertrauensniveau von 95,45 % an, höchst signifikante Unterschiede sind aufgezeigt (Signifikanztest ANOVAONEWAY, Signifikanzwert $p < 0,001$ (***)). Messwerte wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

Konduktivität

Die Ergebnisse der Konduktivitätsmessung verschiedener P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen aus Lösemittelgemischen sowie den Volumenverhältnissen der Lösemitteln von 6:4, 7:3 und 8:2 sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Die Polymerlösungen verfügen über eine Massenkonzentration von 220 kg/m^3 , die für das Elektrosplennen festgesetzt wurde. Während der Konduktivitätsmessung fand eine Temperaturkompensation auf die Referenztemperatur von 25°C statt. Für alle Volumenverhältnisse zeigten die Polymerlösungen aus DMF

und Aceton die höchsten Leitfähigkeitswerte von $0,4 \mu\text{S}/\text{cm}$. Die Aussagekraft der Konduktivitätsmessungen ist durch die Tatsache, dass Luftblasen durch das Eintauchen der Leitfähigkeitsmesszelle in die viskosen Polymerlösungen eingetragen wurden und somit die Anzahl der Messungen auf $n = 1$ gesetzt werden musste, nur bedingt belastbar.

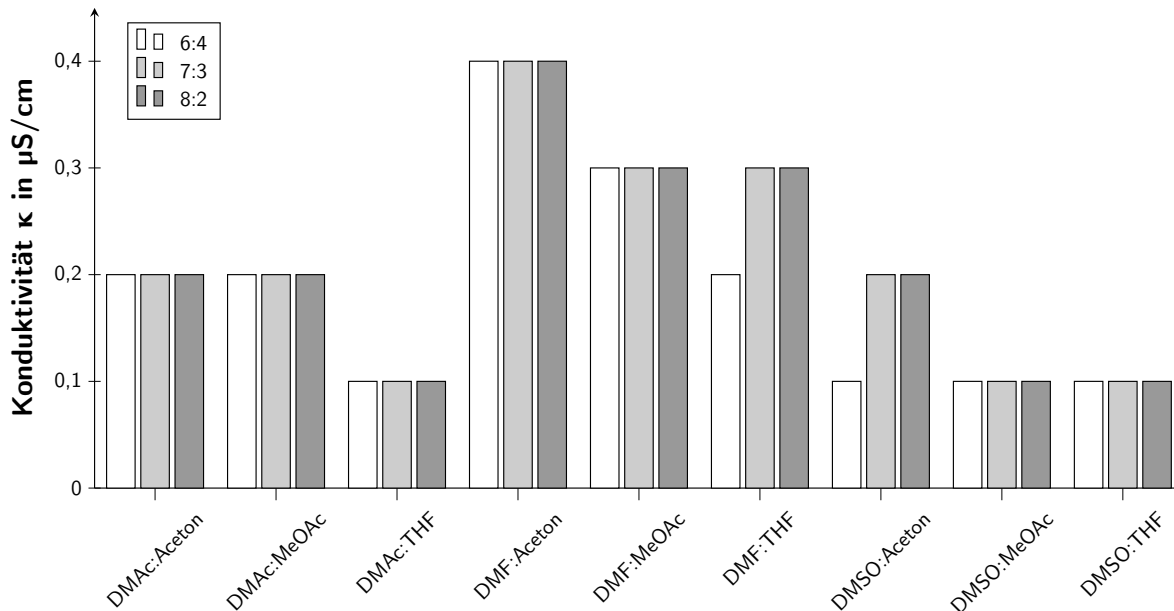


Abbildung 6.11: Einfluss der Lösemittelzusammensetzung und der Volumenverhältnisse auf die Konduktivität κ der P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen, mit der Massenkonzentration von $220 \text{ kg}/\text{m}^3$. Ergebnisse sind durch eine automatische Temperaturkompensation auf die Referenztemperatur von 25°C bezogen. Die Anzahl der Messungen beträgt $n = 1$.

6.2 Materialspezifische Eigenschaften von P(VDF-TrFE)-Proben

6.2.1 Charakteristische Temperaturen und Kristallinitätswerte

Die Ergebnisse der DSC-Messungen (s. Kap. 5.2.1) zu den charakteristischen Temperaturen wie zum Beispiel der Glasübergangs-, Kristallisations- und Kristallitschmelztemperatur des Rohmaterials P(VDF-TrFE), der Filtrationsmembran sowie der Polymerfilme aus den verschiedenen Lösemittelgemischen und Volumenverhältnissen sind in den Tabellen 6.3 und 6.4 aufgeführt.

Die untersuchten Proben durchliefen während der DSC-Messungen zwei endotherme Aufheizvorgänge und einen exothermen Abkühlvorgang (s. Abb. 6.12). Die Glasübergangstemperaturen der Polymerfilme (s. Kap. 5.1.3; Lösemittel-*evaporation*) und des Rohmaterials wurden jeweils aus den Aufheizvorgängen bestimmt. Gekennzeichnet ist diese Temperatur durch einen Sprung in der spezifischen Wärmekapazität. Für die aufgenommenen

DSC-Kurvenverläufe ist dieser Sprung nicht stark ausgeprägt, weshalb die Ergebnisse der Glasübergangstemperaturen (s. Tab. 6.3 und 6.4) mit Vorsicht zu betrachten sind. Stark schwankende DSC-Kurvenverläufe zwischen -20°C und -40°C erschwerten zusätzlich das Feststellen der Glasübergangstemperaturen, wodurch diese teilweise nicht eindeutig für die Polymerfilme auswertbar waren. Zudem liegen für das Rohmaterial und den Polymerfilmen ausschließlich eine DSC-Messung vor. Das Rohmaterial P(VDF-TrFE) mit 70:30 mol% weist eine Glasübergangstemperatur von $-34,5^{\circ}\text{C}$ für den ersten und $-29,7^{\circ}\text{C}$ für den zweiten Aufheizvorgang auf. Sie liegen damit nah beieinander. Dies ließ sich ebenfalls für die Polymerfilme feststellen. Zwischen dem ersten und zweiten Aufheizvorgang sind zwischen den verschiedenen Lösemittelgemischen und Volumenverhältnissen der Polymerfilme keine allgemeine Regelmäßigkeit festzustellen. Ebenfalls ist keine Tendenz von den Polymerfilmen zum Rohmaterial zu erkennen.

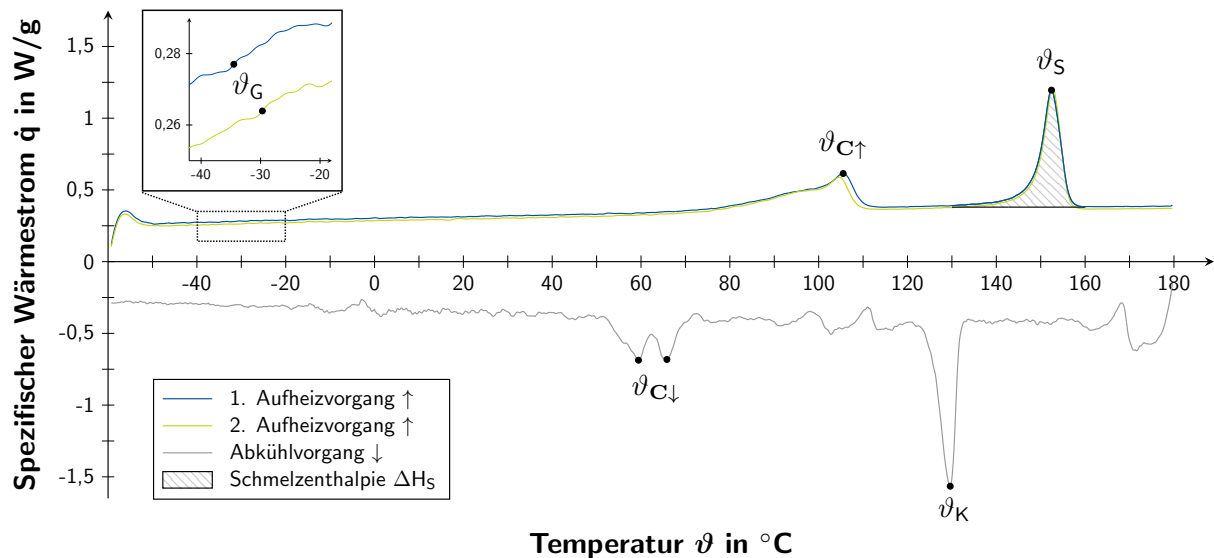


Abbildung 6.12: Spezifischer Wärmestrom des P(VDF-TrFE)-Rohmaterials über den Temperaturbereich von -60 bis 180°C einer DSC-Messung. Hervorgehoben sind die Glasübergangs- ϑ_G , die CURIE- ϑ_C , die Kristallisations- ϑ_K sowie Kristallitschmelztemperatur ϑ_S und die Schmelzenthalpie ΔH_S .

Tabelle 6.3: Glasübergangs- ϑ_G , Kristallisations- ϑ_K und Kristallitschmelztemperatur ϑ_S des P(VDF-TrFE)-Rohmaterials und der Filtrationsmembran. DSC-Messungen wurden mit $n = 1$ für das Rohmaterial und mit $n = 5$ für die Membran durchgeführt. Der Standardfehler des arithmetischen Mittelwertes für elektrogesponnene Filtrationsmembranen ist mit einem Vertrauensniveau von 95,45 % angegeben. Für die Glasübergangs- und Kristallitschmelztemperatur sind die Werte jeweils für den ersten und zweiten Aufheizvorgang aufgeführt. Die Werte des zweiten Aufheizvorgangs sind durch Pfeile und eine serifenlose Schrift kenntlich gemacht.

P(VDF-TrFE)	ϑ_G in $^{\circ}\text{C}$	ϑ_K in $^{\circ}\text{C}$	ϑ_S in $^{\circ}\text{C}$
Rohmaterial	$-34,5 \rightarrow -29,7$	129,6	$152,4 \rightarrow 152,7$
Membran	$-29,7 \pm 2,2 \rightarrow -37,0 \pm 1,4$	$128,7 \pm 0,4$	$154,9 \pm 0,8 \rightarrow 156,8 \pm 0,6$

Tabelle 6.4: Glasübergangs- ϑ_G , Kristallisations- ϑ_K und Kristallitschmelztemperatur ϑ_S von $P(\text{VDF-TrFE})$ -Polymerfilmen aus den verschiedenen Lösemittelgemischen und Volumenverhältnissen. DSC-Messungen wurden mit $n = 1$ durchgeführt. Für die Glasübergangs- und Kristallitschmelztemperatur sind die Werte jeweils für den ersten und zweiten Aufheizvorgang aufgeführt. Die Werte des zweiten Aufheizvorgangs sind durch Pfeile und eine serifenlose Schrift kenntlich gemacht.

1. & 2. Aufheizvorgang		Glasübergangstemperatur ϑ_G in °C					
Lösemittelgemisch		6:4		7:3		8:2	
DMAc :	Aceton	-28,5	→ -30,5	-29,2	→ -31,8	-29,1	→ -31,9
	MeOAc	n. a.	→ n. a.	n. a.	→ n. a.	n. a.	→ n. a.
	THF	n. a.	→ -27,4	-22,2	→ -28,1	-25,8	→ -33,0
DMF :	Aceton	n. a.	→ n. a.	n. a.	→ -32,5	-31,5	→ -36,3
	MeOAc	-33,8	→ -34,5	-36,4	→ -32,2	n. a.	→ -28,6
	THF	-23,7	→ -29,6	-33,5	→ -28,2	-28,0	→ -26,9
DMSO :	Aceton	n. a.	→ n. a.	n. a.	→ n. a.	n. a.	→ n. a.
	MeOAc	-35,8	→ -37,6	n. a.	→ -31,2	n. a.	→ -35,5
	THF	n. a.	→ n. a.	n. a.	→ -27,5	n. a.	→ n. a.
Abkühlvorgang		Kristallisationstemperatur ϑ_K in °C					
DMAc :	Aceton	129,4		130,1		128,2	
	MeOAc	128,7		128,8		129,3	
	THF	127,8		129,0		128,9	
DMF :	Aceton	129,7		129,2		129,4	
	MeOAc	129,1		129,4		128,5	
	THF	128,9		129,5		128,6	
DMSO :	Aceton	n. a.		n. a.		122,9	
	MeOAc	128,4		124,7		121,2	
	THF	125,4		126,0		125,7	
1. & 2. Aufheizvorgang		Kristallitschmelztemperatur ϑ_S in °C					
DMAc :	Aceton	145,9	→ 153,8	147,7	→ 153,1	146,1	→ 154,7
	MeOAc	143,1	→ 152,9	146,0	→ 154,2	148,1	→ 154,0
	THF	137,2	→ 152,0	146,5	→ 154,9	148,3	→ 155,5
DMF :	Aceton	151,4	→ 154,3	149,5	→ 154,4	148,5	→ 154,6
	MeOAc	145,9	→ 154,3	151,1	→ 154,7	141,8	→ 152,7
	THF	149,5	→ 155,8	150,2	→ 154,1	150,9	→ 154,9
DMSO :	Aceton	n. a.	→ n. a.	n. a.	→ n. a.	n. a.	→ 152,8
	MeOAc	131,5	→ 154,0	n. a.	→ 148,8	n. a.	→ 151,2
	THF	n. a.	→ 151,6	n. a.	→ 152,3	n. a.	→ 150,8

n. a.: nicht auswertbar

Die Glasübergangs-, Kristallisations- sowie Kristallitschmelztemperatur der elektrogesponnenen Filtrationsmembranen können aus der Tabelle 6.3 entnommen und mit den DSC-Ergebnissen zum Rohmaterial (s. Tab. 6.3) und zu dem Polymerfilm aus dem Lösemittelgemisch DMF:Aceton im Volumenverhältnis 6:4 verglichen werden (s. Tab. 6.4). So weisen die Glasübergangstemperaturen des ersten und zweiten Aufheizvorgangs der elektrogesponnenen Filtrationsmembran mit $-29,7$ und $-37,0^{\circ}\text{C}$ eine Temperaturabweichung von $2,2$ und $1,6^{\circ}\text{C}$ auf. Diese Abweichungen veranschaulichen die normalen Schwankungen von DSC-Messungen. Eine Regelmäßigkeit zu den Ergebnissen des Rohmaterials und der Polymerfilme wird nicht festgestellt.

Die aus dem Abkühlvorgang entnommene Kristallisationstemperatur entspricht für das Rohmaterial $129,6^{\circ}\text{C}$ (s. Tab. 6.3 und Abb. 6.12). Mit Ausnahme der DMSO-haltigen Polymerfilme, die geringere Kristallisationstemperaturen von bis zu $121,2^{\circ}\text{C}$ für DMSO:MeOAc 8:2 aufweisen können, liegen die Kristallisationstemperaturen der Polymerfilme nahe der Temperatur vom Rohmaterial. Es lassen sich bezüglich der Lösemittelgemische und der Volumenverhältnisse keine weiteren Regelmäßigkeiten erkennen. Die Kristallisationstemperatur mit einem Wert von $128,7 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$ für die elektrogesponnenen Filtrationsmembranen (s. Tab. 6.3) ist nur geringfügig um $\approx 1^{\circ}\text{C}$ zum Rohmaterial und dem Polymerfilm aus DMF:Aceton 6:4 verringert und ist somit relativ konstant.

Der Peak bei der höchsten Temperatur innerhalb des Aufheizvorgangs entspricht der Kristallitschmelztemperatur (s. Abb. 6.12). Die Kristallitschmelztemperaturen für Polymerfilme aus dem ersten Aufheizvorgang liegen ausnahmslos unterhalb der Kristallitschmelztemperatur des Rohmaterials von $152,4^{\circ}\text{C}$ (s. Tab. 6.3 und 6.4). Diese liegen jedoch nach dem zweiten Aufheizvorgang vermehrt oberhalb der Kristallitschmelztemperatur vom Rohmaterial. Somit sind die Kristallitschmelztemperaturen der Polymerfilme vom ersten Aufheizvorgang geringer als die aus dem zweiten Aufheizvorgang. Andere Regelmäßigkeiten sind bezüglich der Lösemittelgemische und deren Volumenverhältnisse nicht auffällig. Im Gegensatz zu den Polymerfilmen, die im ersten Aufheizvorgang eine niedrigere Kristallitschmelztemperatur im Vergleich zum Rohmaterial aufweisen, ist durch das Elektrosponnen von Filtrationsmembranen eine Erhöhung festzustellen. Die Kristallisationstemperatur beträgt für elektrogesponnene Filtrationsmembranen im ersten Aufheizvorgang $\approx 154,9^{\circ}\text{C}$ und im zweiten Aufheizvorgang $\approx 156,8^{\circ}\text{C}$ (s. Tab. 6.3). Die Erhöhung der Kristallitschmelztemperatur vom ersten zum zweiten Aufheizvorgang während einer DSC-Messung korreliert mit den Ergebnissen der Polymerfilme.

Aus dem Verlauf einer DSC-Messung ist ersichtlich, dass P(VDF-TrFE) eine weitere materialspezifische Temperatur aufweist, die CURIE'temperatur (s. Abb. 6.12). Das Rohmaterial im Aufheizvorgang ist durch eine CURIE'temperatur und im Abkühlvorgang durch zwei Temperaturangaben definiert. Dabei liegt die CURIE'temperatur im Aufheizvorgang um etwa 40°C höher als im Abkühlvorgang. In der Tabelle 6.5 sind die CURIE'temperaturen des P(VDF-TrFE)-Rohmaterials und der Polymerfilme sowie der elektrogesponnenen Filtrationsmembranen aufgeführt. Zwischen dem Rohmaterial und den Polymerfilmen ist für

den ersten Aufheizvorgang keine allgemeine Regelmäßigkeit bezüglich dieser Temperatur zu erkennen. Die Temperaturen unterscheiden sich hier um $\approx 5^\circ\text{C}$. Die CURIE'temperatur des ersten Aufheizvorgangs beträgt $100,7 \pm 7,2^\circ\text{C}$ für elektrogenesponnene Filtrationsmembranen. Durch den Standardfehler des Mittelwertes ist keine Auffälligkeit gegenüber dem Rohmaterial oder dem Polymerfilm aus DMF:Aceton 6:4 festzustellen. Für den zweiten Aufheizvorgang ist die CURIE'temperatur für die Polymerfilme zum Rohmaterial minimal erhöht. Im zweiten Aufheizvorgang ist die CURIE'temperatur für die Filtrationsmembranen mit $105,7 \pm 0,5^\circ\text{C}$ nahezu identisch zu der des Polymerfilms und der des Rohmaterials. Die Ergebnisse des Abkühlvorgangs zeigen auf, dass die zwei CURIE'temperaturen der Polymerfilme zumeist unterhalb der Ergebnisse des Rohmaterials liegen. Ebenso liegen die zwei CURIE'temperaturen der Filtrationsmembranen unterhalb der Ergebnisse des Rohmaterials.

Die schraffierte Fläche unterhalb des Kristallitschmelzbereichs in der Abbildung 6.12 stellt die Schmelzenthalpie dar. Während eines Aufheizvorganges fand keine Rekristallisation statt, daher wurde einzig die Schmelzenthalpie zur Berechnung der Kristallinität nach Gleichung 5.11 genutzt. Die Abbildung 6.13 veranschaulicht die Ergebnisse der Kristallinität der Polymerfilme und der elektrogenesponnenen Filtrationsmembranen zum Rohmaterial. Aus dieser ist ersichtlich, dass bei allen Untersuchungen die berechnete Kristallinität aus dem zweiten Aufheizvorgang höher ist als im ersten. Zum Vergleich lag der Wert der Kristallinität des Rohmaterials im ersten Aufheizvorgang bei 26,11 % und im zweiten bei 30,96 % (s. Abb. 6.13). Ausgenommen von dieser Auffälligkeit sind Polymerfilme aus einem Lösemittelgemisch mit DMSO, da diese teilweise nicht auswertbar waren. Für den Polymerfilm DMSO:MeOAc 6:4 wird jedoch ebenfalls diese Auffälligkeit bestätigt. Der niedrigste Kristallinitätswert von 13,99 % wurde für das Lösemittelgemisch DMAc:MeOAc 6:4 im ersten Aufheizvorgang berechnet. Die höchste Kristallinität von 33,98 % errechnete sich für das Lösemittelgemisch DMF:Aceton 6:4 im ersten Aufheizvorgang. Im zweiten Aufheizvorgang wurden 40,68 % für das für das Lösemittelgemisch DMAc:THF 7:3 als Höchstwert ermittelt. Weiterhin ist ersichtlich, dass mit Ausnahme des Lösemittelgemisch DMF:THF 8:2 die verwendeten DMF-haltigen Polymerfilme im Vergleich zum Rohmaterial zu erhöhter Kristallinität geführt haben. Durch das Elektrosponnen konnte eine Kristallinität von $30,49 \pm 1,60\%$ für die Filtrationsmembranen erzielt werden. Diese liegt knapp unterhalb der berechneten Kristallinität des Polymerfilms aus dem Lösemittelgemisch DMF:Aceton mit einem Volumenverhältnis von 6:4. Jedoch weist die Kristallinität der elektrogenesponnenen Filtrationsmembranen einen deutlich höheren Wert im Vergleich zum Rohmaterial auf. Im zweiten Aufheizvorgang erhöhte sich die Kristallinität ebenfalls und beträgt für die Filtrationsmembranen $33,06 \pm 0,61\%$.

Tabelle 6.5: CURIE'temperaturen ϑ_C des P(VDF-TrFE)-Rohmaterials, der Polymerfilme aus den verschiedenen Lösemittelgemischen und Volumenverhältnissen sowie der elektrogenesponnenen Filtrationsmembranen. DSC-Messungen wurden mit $n = 1$ für das Rohmaterial sowie den Polymerfilmen und mit $n = 5$ für die Membran durchgeführt. Der Standardfehler des arithmetischen Mittelwertes für elektrogenesponnene Filtrationsmembranen ist mit einem Vertrauensniveau von 95,45 % angegeben. Die CURIE'temperaturen sind jeweils für den ersten und zweiten Aufheizvorgang aufgeführt sowie für den Abkühlvorgang durch zwei Temperaturangaben definiert. Die Werte des zweiten Aufheizvorgangs sind durch Pfeile und eine serifenlose Schrift kenntlich gemacht.

1. & 2. Aufheizvorgang		CURIE'temperatur $\vartheta_{C\uparrow}$ in °C					
Lösemittelgemisch		6:4		7:3		8:2	
DMAc :	Aceton	109,1	→ 105,4	100,2	→ 105,4	110,5	→ 105,7
	MeOAc	109,8	→ 105,7	110,3	→ 106,1	108,4	→ 105,6
	THF	100,0	→ 105,3	110,4	→ 105,5	108,8	→ 105,7
DMF :	Aceton	108,0	→ 105,6	101,0	→ 105,3	101,5	→ 105,7
	MeOAc	100,9	→ 105,9	108,6	→ 105,9	98,3	→ 104,6
	THF	103,1	→ 106,4	108,7	→ 105,7	108,8	→ 105,4
DMSO :	Aceton	n. a.	→ n. a.	n. a.	→ n. a.	n. a.	→ 106,1
	MeOAc	110,1	→ 105,4	n. a.	→ 105,9	n. a.	→ 106,9
	THF	n. a.	→ 106,5	n. a.	→ 106,2	n. a.	→ 106,0
<i>Rohmaterial P(VDF-TrFE) 70:30 mol%: 105,5 → 104,5</i>							
<i>P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran: 100,7 ± 7,2 → 105,7 ± 0,5</i>							
Abkühlvorgang		CURIE'temperatur $\vartheta_{C\downarrow}$ in °C					
DMAc :	Aceton	58,9 64,7		58,2 65,0		55,3 63,1	
	MeOAc	59,2 64,9		58,1 64,0		58,0 65,1	
	THF	58,9 66,3		57,8 64,9		57,6 63,3	
DMF :	Aceton	56,6 64,1		58,1 64,6		55,9 63,3	
	MeOAc	59,1 63,6		55,5 63,2		59,1 65,3	
	THF	52,8 62,6		58,6 64,4		58,1 63,7	
DMSO :	Aceton	n. a. n. a.		n. a. n. a.		59,1 66,3	
	MeOAc	58,3 64,2		59,2 65,5		59,4 66,7	
	THF	58,6 64,8		58,4 65,3		59,1 66,0	
<i>Rohmaterial P(VDF-TrFE) 70:30 mol%: 59,5 65,8</i>							
<i>P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran: 54,2 ± 0,3 62,2 ± 0,4</i>							

n. a.: nicht auswertbar

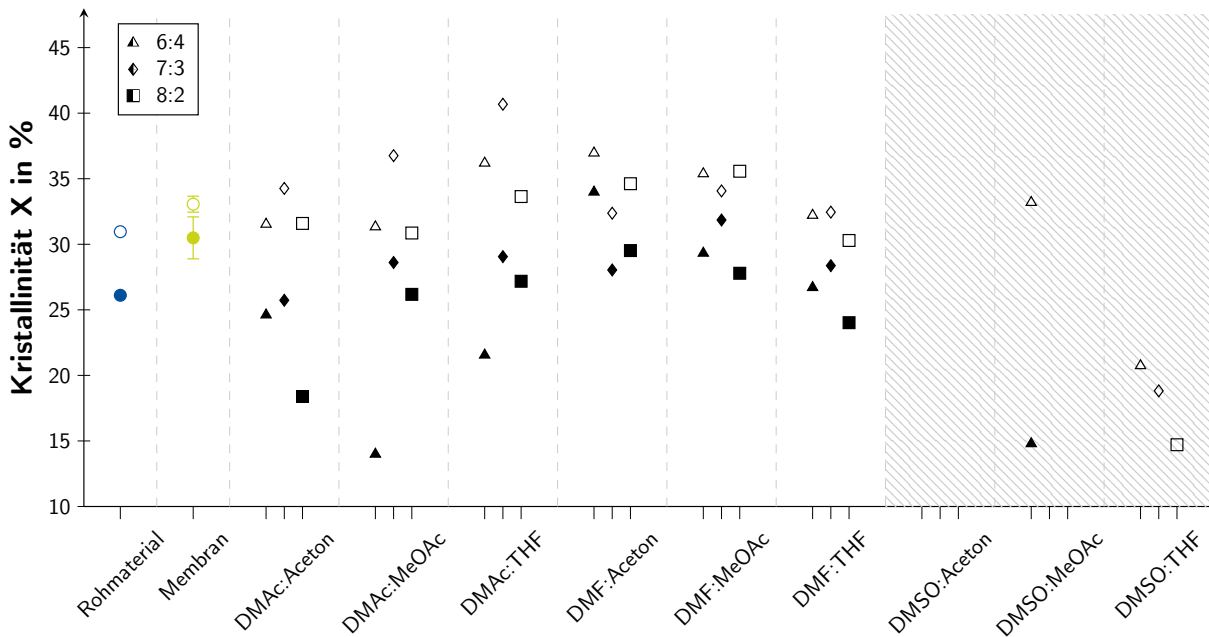


Abbildung 6.13: Kristallinität X der $P(\text{VDF-TrFE})$ -Polymerfilme sowie der elektrogenesponnenen Filtrationsmembran im Vergleich zum Rohmaterial aus dem ersten (gefüllte Symbole) und zweiten (ungefüllte Symbole) Aufheizvorgang. Die Kristallinität wurde aus der Schmelzenthalpie der Aufheizvorgänge von $n = 1$ bis 5 DSC-Messungen berechnet. Der Standardfehler des arithmetischen Mittelwertes für elektrogenesponnene Filtrationsmembranen ($n = 5$) ist mit einem Vertrauensniveau von 95,45 % angegeben. Der schraffierte Bereich deutet auf unvollständige Datensätze hin.

6.2.2 Absorptionsspektren und kristalline β -Phasenfraktion

ATR-FTIR-Absorptionsspektren wurden zur Quantifizierung der Variationen an $P(\text{VDF-TrFE})$ -Kristallphasen aufgenommen und zur Auswertung die Absorptionswerte der Spektren jeweils auf den Maximalwert im betrachteten Wellenzahlbereich von 1600 bis 650 cm^{-1} normiert dargestellt. Normierte Absorptionsspektren der $P(\text{VDF-TrFE})$ -Polymerfilme wurden mit dem des pulverförmigen Rohmaterials und dem der elektrogenesponnenen Filtrationsmembran verglichen (s. Abb. 6.14). Damit kann der Einfluss der verschiedenen Lösungsmittelgemische und Volumenverhältnisse auf den piezoelektrischen Phasenanteil von $P(\text{VDF-TrFE})$ untersucht werden.

Die Absorptionsspektren der Polymerfilme (s. Abb. 6.14) sind repräsentativ für die ATR-FTIR-Ergebnisse von Polymerfilmen aus anderen Lösemittelgemischen und Volumenverhältnissen. Die Ergebnisse der Absorptionsspektren des Rohmaterials, der hergestellten Polymerfilme und der Filtrationsmembran enthalten Peaks bei 843 , 1284 und 1400 cm^{-1} , die für die piezoelektrische β -Phase charakteristisch sind und der *trans*-planaren TTTT-Konformation zugeordnet werden [7, 119, 213]. Aus den ATR-FTIR-Ergebnissen kann keine signifikante Verschiebung dieser Peaks bezüglich der Wellenzahl festgestellt werden. Zudem weisen die Absorptionsspektren bei der Wellenzahl von 766 cm^{-1} keinen

ausgeprägten Peak der α -Phase auf. Weitere charakteristische Peaks sind bei den Wellenzahlen 808, 881, 910, 1076, 1118, 1171, 1245, 1345 und 1430 cm^{-1} zu erkennen [13]. Für die Polymerfilme, die DMSO beinhalten, zeigen die Absorptionsspektren zusätzlich charakteristische Peaks von dem Lösemittel DMSO bei $\approx 700\text{ cm}^{-1}$ und zwischen 900 bis 1100 cm^{-1} auf [166]. Ausgenommen hiervon ist das Absorptionsspektrum des Polymerfilms aus dem Lösemittelgemisch DMSO:MeOAc 6:4.

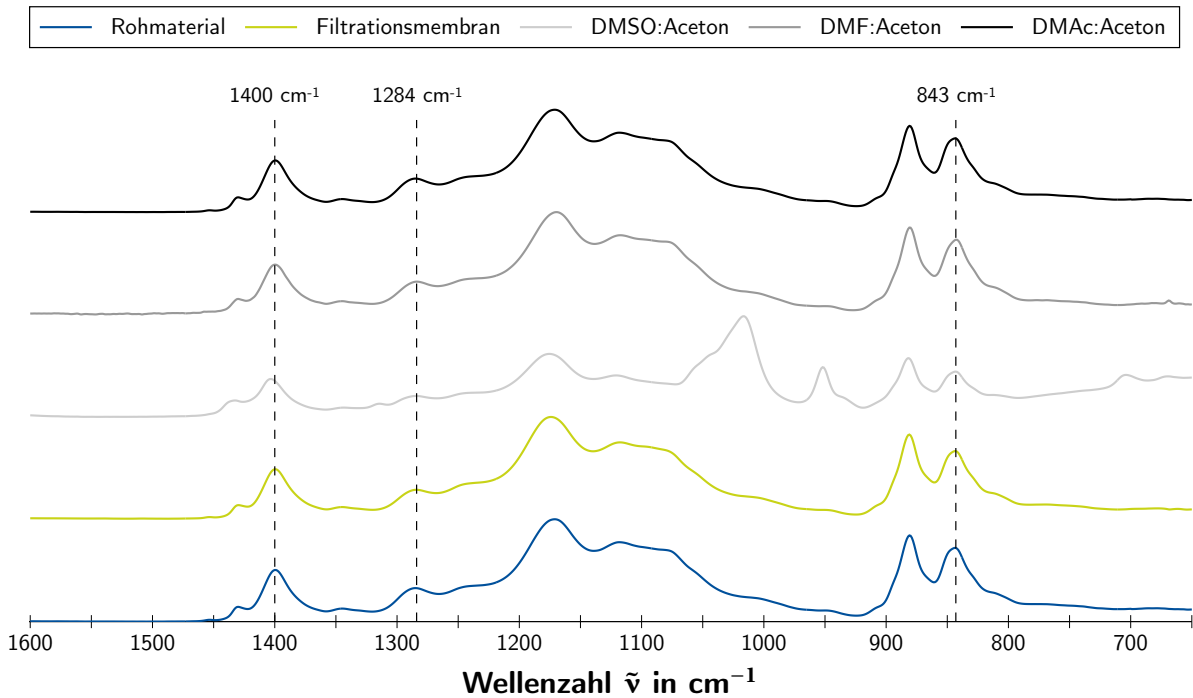


Abbildung 6.14: Normierte Absorptionsspektren vom P(VDF-TrFE)-Rohmaterial, der Filtrationsmembran und den Polymerfilmen bestehend aus den Lösemittelgemischen DMAc:Aceton, DMF:Aceton und DMSO:Aceton im Volumenverhältnis 6:4. Die Absorptionsspektren der Polymerfilme sind repräsentativ für die anderen verwendeten Lösemittelgemische und Volumenverhältnisse. Die gestrichelten Linien zeigen die charakteristischen Peakpositionen der piezoelektrischen β -Phase von P(VDF-TrFE) an. Die normierten Absorptionsspektren der Polymerfilme wurden aus $n = 5$ ATR-FTIR-Messungen gebildet, die des Rohmaterials aus $n = 6$ und die der Membran aus $n = 174$.

Anhand der ATR-FTIR-Ergebnisse wurde die β -Phasenfraktion nach Gleichung 5.12 berechnet und die Ergebnisse in Abbildung 6.15 veranschaulicht. Für das P(VDF-TrFE)-Rohmaterial beträgt die β -Phasenfraktion $77,21 \pm 1,53\%$. Die β -Phasenfraktion steigt signifikant über 80% für die Polymerfilme, die unter Verwendung von DMAc- und DMF-haltigen Lösemitteln hergestellt wurden. Für die Polymerfilme, die DMSO als Lösemittel enthalten, wurde nur für den Polymerfilm aus dem Lösemittelgemisch DMSO:MeOAc 6:4 ein signifikanter Anstieg erzielt, für die anderen wurde eine signifikante Reduktion der β -Phasenfraktion auf ≈ 60 bis 70% festgestellt. Es lässt sich beobachten, dass alle Po-

lymerfilme bei einem Volumenverhältnis von 7:3 eine, gegenüber den anderen Volumenverhältnissen, tendenziell geringere β -Phasenfraktion aufweisen. Ausgenommen hiervon sind DMF-haltige Polymerfilme. Die β -Phasenfraktion der elektrogenesponnenen Filtrationsmembran ist mit $78,69 \pm 0,47 \%$ nicht signifikant unterschiedlich zum Rohmaterial.

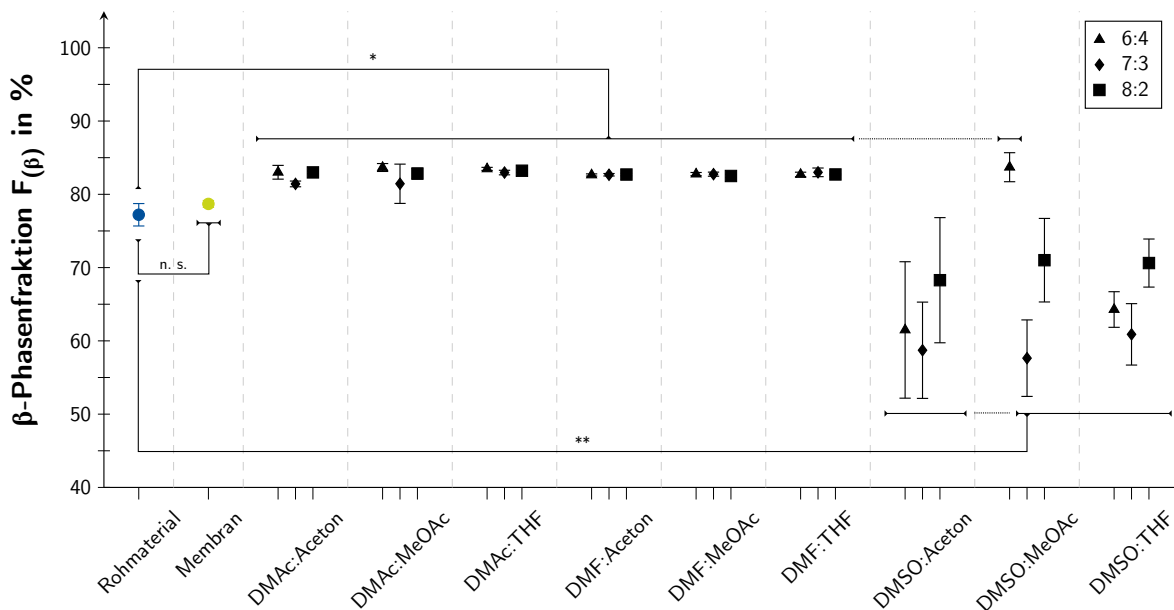


Abbildung 6.15: β -Phasenfraktion $F_{(\beta)}$ der $P(\text{VDF-TrFE})$ -Polymerfilme sowie der elektrogenesponnenen Filtrationsmembran im Vergleich zum Rohmaterial. Die Ergebnisse wurden aus den ATR-FTIR-Ergebnissen von $n = 4$ bis 174 Messwerten berechnet. Statistische Abweichungen sind als Fehlerbalken nach der GAUSS'schen Fehlerfortpflanzung aus den Standardfehlern der arithmetischen Mittelwerte (Vertrauensniveau von 95,45 %) bestimmt worden. Zudem sind signifikante Unterschiede aufgezeigt (Signifikanztest ANOVAONEWAY, Signifikanzwert $p < 0,05$ (*) und $< 0,01$ (**); n. s. entspricht nicht signifikant).

6.3 Eigenschaften piezoelektrischer P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen

6.3.1 Membranstärke und Porosität

Zur Bestimmung der Membranstärke, ein zum Transportwiderstand beitragendes Charakteristikum, wurden REM-Aufnahmen verwendet (s. Abb. 5.3). In der Abbildung 6.16 ist als Boxplot-Diagramm das Ergebnis zur Membranstärke von elektrogenesponnenen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen (s. Kap. 5.1.3; Elektrosponnen) dargestellt, die aus einer 220 kg/m^3 P(VDF-TrFE)-Polymerlösung vom Lösemittelgemisch DMF:Aceton im Volumenverhältnis 6:4 hergestellt wurden. Die Minimal- und Maximalwerte entsprechen für die gemessenen Membranstärken 55 und 401 μm . Die Box entspricht dem Bereich, in dem

die mittleren 50 % der gemessenen Daten zur Membranstärke liegen. Begrenzt wird diese durch das untere und das obere Quartil mit 178 und 268 μm . Der Median entspricht einer Membranstärke von 204 μm . Der arithmetische Mittelwert der Membranstärken der elektrogesponnenen Filtrationsmembranen beträgt $221 \pm 5 \mu\text{m}$. Die Abweichung entspricht dabei dem berechneten Standardfehler des arithmetischen Mittelwertes mit einem Vertrauensniveau von 95,45 %.

Die elektrogesponnenen Filtrationsmembranen aus P(VDF-TrFE) besitzen in diesem Membranstärkenbereich von 178 bis 268 μm bei den mittleren 50 % der gemessenen Daten eine Porosität von 70 bis 73 %. Minimal liegen sie bei 64 % und maximal bei 78 % (s. Abb. 6.16). Der Median der Porosität ist bei 72 % und der Mittelwert hat einen prozentualen Wert von $71 \pm 0,2 \%$. Die Abweichung des arithmetischen Mittelwertes entspricht dabei dem berechneten Standardfehler mit einem Vertrauensniveau von 95,45 %.

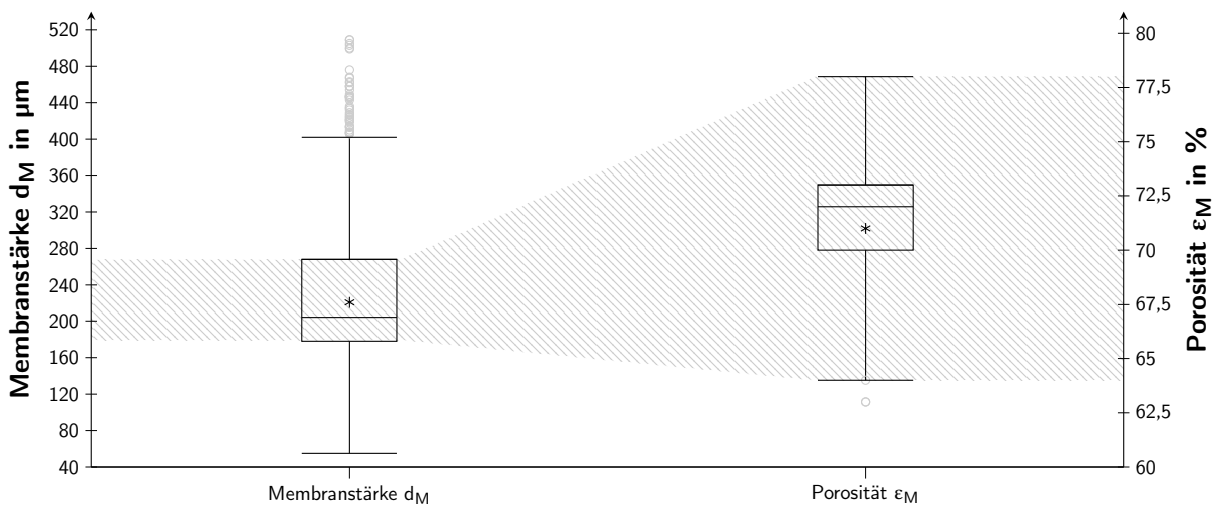


Abbildung 6.16: Membranstärkenbereich der elektrogesponnenen Filtrationsmembranen dargestellt als Boxplot-Diagramm aus $n = 1372$ Messpunkten sowie der als Boxplot-Diagramm dargestellte Porositätsbereich der elektrogesponnenen Filtrationsmembranen für einen Membranstärkenbereich von 178 bis 268 μm , der aus $n = 587$ aufgenommenen Membranstärken berechnet wurde.

6.3.2 Resonanzfrequenz und Vibrationsgeschwindigkeit

Zur Echtzeitdetektion der Vibrationsgeschwindigkeit wurde eine P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran mit einem Vibrometer untersucht, dabei ein Frequenzbereich von 0 bis 5000 Hz durchfahren und die Vibrationsgeschwindigkeit über einen an der Membranoberfläche reflektierten Laserstrahl vermessen (s. Abb. 6.17). Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass nach Abzug des Hintergrundsignals, der Messung ohne Membrananregung, die P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran mehrere ausgeprägte Resonanzfrequenzen besitzt. Diese liegen bei einer Frequenz von 448,4 Hz, 2232,8 Hz, 2437,5 Hz und 2812,5 Hz (s. Abb. 6.17). Dabei besitzt die Resonanzfrequenz bei 2812,5 Hz mit $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ die größte Vibrationsgeschwindigkeit.

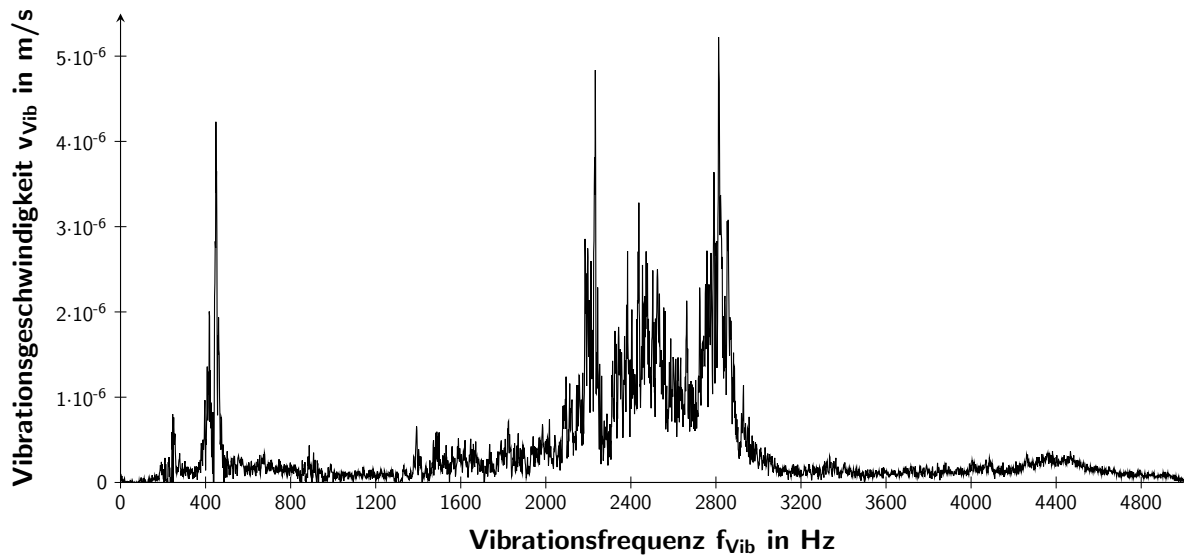


Abbildung 6.17: Vibrationsgeschwindigkeit v_{Vib} der $P(VDF-TrFE)$ -Filtrationsmembran aus den Vibrometermessungen mit $n = 10$ Wiederholungen. Die Ergebnisse wurden abzüglich des Hintergrundsignals erstellt.

6.3.3 Membranspezifische Filtrationsleistung

Benetzungsdruck

Die Feststellung des Benetzungsdrucks erfolgte unter der Verwendung von drei unterschiedlichen Membranstärken (s. Abb. 6.18).



Abbildung 6.18: Benetzungsdruck Δp_{LEP} der elektrogewebenen Filtrationsmembranen für drei verschiedene Membranstärken d_M aus $n = 5$ Messungen. Die Fehlerbalken zeigen die Standardfehler der arithmetischen Mittelwerte bei einem Vertrauensniveau von 95,45 % an.

Die vermessenen Membranstärken befinden sich in einem Bereich von 178 bis 268 μm , in diesem liegen die mittleren 50 % der zuvor bestimmten Stärken der P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen (s. Kap. 6.3.1). Die Benetzungsdrücke der Filtrationsmembranen liegen insgesamt in einem Bereich von ≈ 14 bis 16 kPa (s. Abb. 6.18). Die Werte schwanken mit einem Standardfehler von ± 1 kPa um einen mittleren Benetzungsdruck von 15 kPa.

Spezifische Trenngrenze

Der Nachweis der Partikel im Feed, im Systemfeed nach dem Durchlaufen der Zahnradpumpe und des Schlauchsystems sowie der Partikel im Permeat erfolgte über die Messung mit dem Coulter Counter. Die Filtrationen fanden über P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen mit einer Membranstärke von $224,86 \pm 3,95 \mu\text{m}$ statt. Die Verläufe der Partikelgrößenverteilung sind in Abbildung 6.19 dargestellt. Zusätzlich ist aus der Partikelgrößenverteilung die kumulierte relative Häufigkeit der Glaspartikel über deren Größe in Abbildung 6.19 eingetragen.

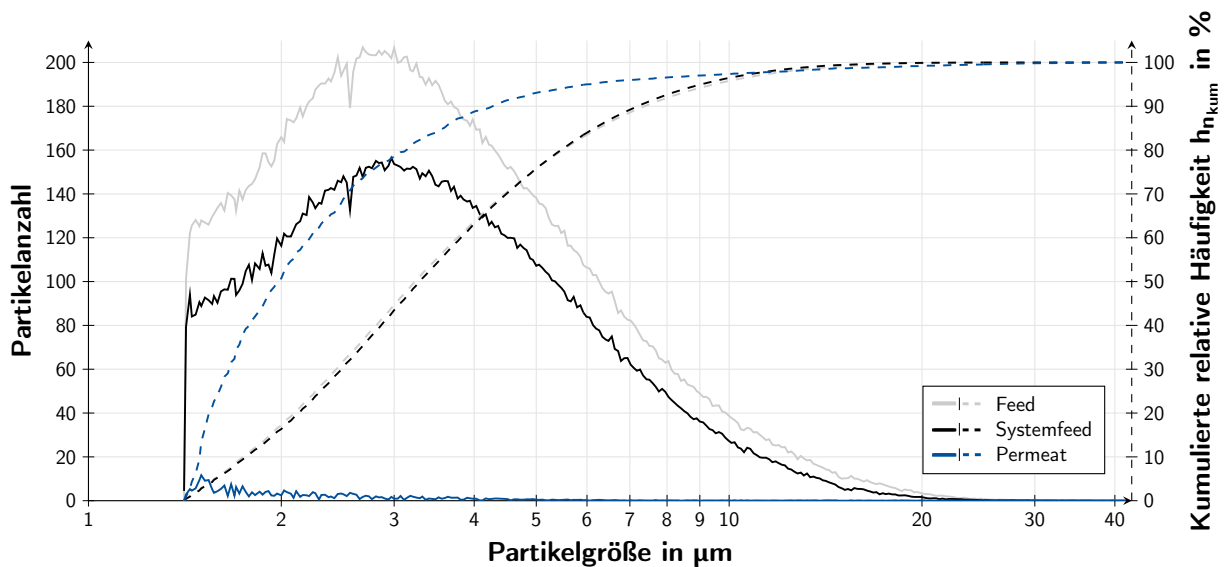


Abbildung 6.19: Darstellung der Partikelgrößenverteilung und die kumulierte relative Häufigkeit $h_{n_{\text{kum}}}$ der Glaspartikel über deren Partikelgröße im Feed, im Systemfeed sowie im Permeat nach der Filtration durch eine elektrogenespinnene P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran. Die Werte wurden mittels Coulter Counter gemessen und aus $n = 45$ bis 90 Messungen gemittelt.

Die Partikelanzahl ist im Mittel in der Feed-Suspension am größten, gefolgt vom Systemfeed, der zwar in der Partikelanzahl reduziert ist, jedoch eine nahezu identische Partikelgrößenverteilung zum Feed aufweist. Dies wird insbesondere durch deren Verläufe zur kumulierten relativen Häufigkeit verdeutlicht (s. Abb. 6.19). Aus diesen geht hervor, dass in der Feed-Suspension 10 % der Partikel kleiner als 1,7 μm und 90 % kleiner als 7,3 μm sind. Im Systemfeed sind 10 % der Partikel kleiner als 1,8 μm und 90 % kleiner als 7,2 μm .

Aus der Partikelgrößenverteilungen im Feed und im Systemfeed lässt sich der Mittelwert der Partikelgrößen bestimmen. Dieser besitzt im Feed sowie im Systemfeed einen Wert von $4,1 \mu\text{m}$. Die Partikelgrößenverteilung des Permeats beginnt im Feinen mit einem Peak bei $1,5 \mu\text{m}$ und fällt exponentiell zum Größeren hin ab. Die Kurve der kumulierten relativen Häufigkeit verschiebt sich demnach zu kleineren Partikelgrößen. Die gemittelte Partikelgröße im Permeat beträgt $2,8 \mu\text{m}$.

Das Rückhaltevermögen wird aus der Analyse der Partikelgrößenverteilung des Systemfeeds und des Permeats (s. Abb. 6.19) nach Gleichung 5.15 für jede einzelne Partikelgröße bestimmt. Das Ergebnis hierzu ist graphisch in der Abbildung 6.20 dargestellt. Bei einem Rückhaltevermögen von $\approx 95 \%$ beträgt die Partikelgröße $\approx 1,6 \mu\text{m}$.

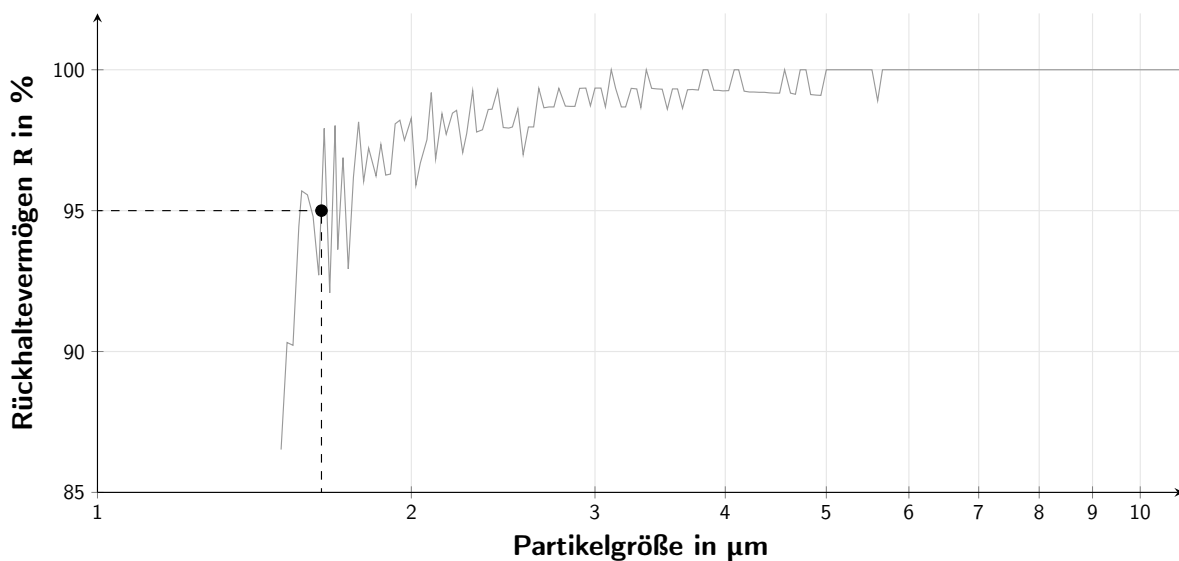


Abbildung 6.20: Darstellung des gemittelten Rückhaltevermögens R der elektrogesponnenen $P(\text{VDF-TrFE})$ -Filtrationsmembran. Die Werte wurden aus $n = 45$ bis 90 Messungen bestimmt.

Transmembranflux und -druck

Mit elektrogesponnenen Filtrationsmembranen konnten Dead-End-Filtrationen mit und ohne angelegte Wechselspannung durchgeführt werden. Als Feedmedium diente eine wässrige Glaspartikelsuspension. Während der einzelnen Filtrationen wurden der TMF und TMP aufgenommen. Die zeitliche Veränderung dieser Filtrationsparameter sind gemittelt in Abbildung 6.21 dargestellt. Die TMF-Verläufe zeigen zu Anfang der Filtration einen charakteristischen Anstieg bis ein Maximum von $\approx 1,7 \cdot 10^4 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ nach ≈ 30 Sekunden erreicht wird. Nach Erreichen des Maximums verringert sich der Durchfluss stetig. Der zeitliche Verlauf des TMFs mit angelegter Spannung verhält sich somit analog zum TMF ohne angelegte Spannung. Zwischen ihnen liegt kein signifikanter Unterschied vor.

Die gemittelten TMP-Verläufe aus Abbildung 6.21 sind am Anfang der Filtration durch den zuvor bestimmten Benetzungsdruck der P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen bei 15000 Pa charakterisiert (s. Kap. 6.3.3; Benetzungsdruck). Anschließend steigt der Druck weiter an und nähert sich gegen Ende der Filtrationszeit einem konstanten Maximalwert. Die errechneten Mittelwerte unterliegen mit Zunahme der Filtrationszeit ansteigenden Druckschwankungen, die über den Standardfehler des arithmetischen Mittelwertes dargestellt sind. Durch die Signifikanztests (s. Abb. 6.21) verdeutlicht sich, dass der Unterschied zwischen dem TMP-Verlauf ohne angelegte Wechselspannung und dem mit angelegter Wechselspannung nicht signifikant ist.

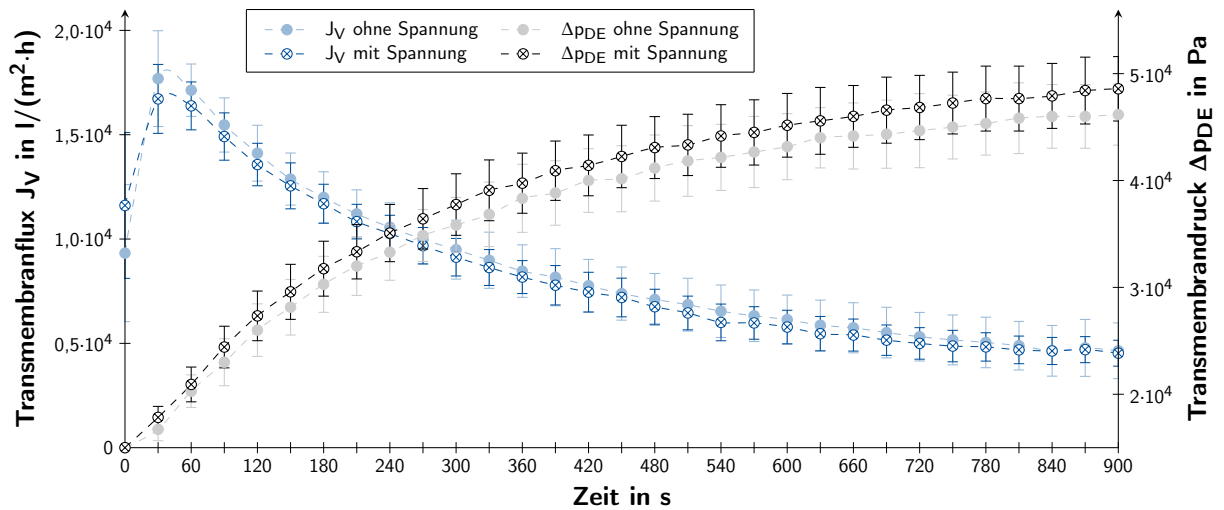


Abbildung 6.21: Zeitliche Veränderung des gemittelten TMFs und TMPs während der Filtration mit elektrogenespinnener P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran. Filtrationen erfolgten ohne und mit angelegter Wechselspannung von $20 V_{pp}$ mit einer Frequenz von 2812,5 Hz. Die Fehlerbalken zeigen die Standardfehler der arithmetischen Mittelwerte mit einem Vertrauensniveau von 95,45 % aus $n = 5$ bis 12 Filtrationen an, die bei Raumtemperatur stattfanden. Zwischen den Kurvenverläufen mit und ohne Wechselspannung besteht ein nicht signifikanter Unterschied (Signifikanztest ANOVAONEWAY und KRUSKAL-WALLIS-ANOVA, Signifikanzwert $p < 0,001$ (***)).

7 Diskussion

7.1 P(VDF-TrFE)-Löslichkeitsverhalten in Polymer-Lösemittel-Systemen

7.1.1 Beurteilung der quantifizierten Löslichkeitsparameter

Zur Quantifizierung der Löslichkeitsparameter von P(VDF-TrFE) 70:30 mol% sind Untersuchungen von Polymer-Lösemittel-Systemen mit dem Mikro-Ubbelohde-Kapillarviskosimeter durchgeführt worden (s. Kap. 5.1.1). Ausgewählte reine Lösemittel sowie -gemische im Volumenverhältnis 6:4 kamen dabei zum Einsatz (s. Tab. 5.1 und Abb. 5.1). Unterschiede in den Durchflusszeiten zwischen den reinen Lösemitteln (s. Abb. 6.2) sind auf kinematische Viskositätsdifferenzen zurückzuführen, zumal zwischen der kinematischen Viskosität und der Durchflusszeit ein linearer Zusammenhang besteht [224]. Die kinematische Viskosität, dem Quotienten aus Scherviskosität des Mediums und seiner Dichte, nimmt von Aceton über MeOAc, THF, DMF, DMAc und DMSO zu. In dieser Reihenfolge steigen ebenfalls die Durchflusszeiten der reinen Lösemittel und -gemische (s. Abb. 6.2).

Die intrinsische Viskosität spiegelt für verdünnte Polymerlösungen die Wechselwirkung zwischen den Lösungsmitteln- und den Polymermolekülen wider und gilt als Maß für das Löslichkeitsverhalten des Lösemittels bzw. -gemisches zum P(VDF-TrFE). Je größer daher dieser Wert für ein Polymer-Lösemittel-System ist (s. Abb. 6.3), desto größer ist die Interaktion des Lösemittels mit dem Polymer. [138, 199] Aufgrund dessen lässt sich darauf schließen, dass das Lösemittel DMAc, gefolgt von DMAc haltigen und DMF haltigen Lösemittelgemischen eine sehr hohe Löslichkeit für das Copolymer P(VDF-TrFE) aufweist, während das Lösemittel DMSO die schlechteste im Vergleich zu den getesteten Lösemitteln und -gemischen aufzeigt. Die Relation der intrinsischen Viskosität der Polymer-Lösemittel-Systeme zu den einzelnen relativen Energiedifferenzen zeigt die geringfügige Tendenz mit R^2 von 0,298 auf, dass mit zunehmender intrinsischer Viskosität die relativen Energiedifferenzen sinken (s. Abb. 6.6). Demnach zeigen geeignete Polymer-Lösemittel-Systeme eine eher geringe relative Energiedifferenz auf als Systeme mit gut quellenden Lösemitteln. Zur Unterstützung der Aussagekraft ist allerdings ein höheres Bestimmtheitsmaß notwendig, was über die Untersuchung weiterer Polymer-Lösemittel-Systeme in Zukunft zu prüfen ist. Zusätzlich ist in Abbildung 6.7 die Tendenz mit R^2 von 0,4777

zu erkennen, dass sich mit steigender intrinsischer Viskosität die totalen Löslichkeitsparametern der Lösemittel und -gemische dem des Copolymers angleichen. Auch hier gilt es, die Aussagekraft mit weiteren Polymer-Lösemittel-Systemen zu festigen, denn die Darstellung der intrinsischen Viskosität zum totalen Löslichkeitsparameter (s. Abb. 6.7) wird in der Literatur zu dessen Bewertung verwendet, indem davon ausgegangen wird, dass das Maximum der parabolischen Kurve dem totalen Löslichkeitsparameter nahekommt [31, 138]. BOTTINO et al. [31] untersuchten neben der Löslichkeit von PVDF zusätzlich die intrinsische Viskosität von acht löslichen Polymer-Lösemittel-Systemen mittels einem Ubbelohde-Kapillarkapillarskosimeters. Im Zusammenhang mit den totalen Löslichkeitsparametern der acht Proben konnte von BOTTINO et al. [31] im Löslichkeitsbereich von 21,7 bis 26,7 MPa^{1/2} kein parabolischer Verlauf festgestellt werden. Bezogen auf die Abbildung 6.7 entspricht dieser Löslichkeitsbereich lediglich der rechten Flanke. Unter den Proben von BOTTINO et al. [31] befanden sich unter anderem Polymer-Lösemittel-Systeme aus DMAc, DMF und DMSO. Für diese zeigte sich, dass PVDF die gleichen Präferenzen bezüglich der intrinsischen Viskosität besitzt wie auch P(VDF-TrFE).

Variationen der Volumenverhältnisse in Polymer-Lösemittel-Systemen bewirken das relative Verschieben ihrer totalen Löslichkeitsparameter zu dem des Polymers (s. Abb. 7.1). Sind die HSP und der totale Löslichkeitsparameter eines Polymers bekannt, können über Lösemittelgemische Variationen gefunden werden, die denen des Polymers ähneln (s. Abb. 7.1). Somit wird die Löslichkeit bzw. die Wechselwirkung zwischen Lösemittelmolekülen und denen des Polymers gefördert, was wiederum zu einer Erhöhung der intrinsischen Viskosität führt. Unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Löslichkeitsparameter für Polymere können allerdings zu abweichenden Resultaten führen. So liegt der über Löslichkeitsversuche von CHO [44] ermittelte totale Löslichkeitsparameter für das Copolymer P(VDF-TrFE) 60:40 mol% näher an dem des Polymers PVDF als der nach der Methodik von SEGARCEANU & LECA [188] experimentell quantifizierte totale Löslichkeitsparameter für P(VDF-TrFE) 70:30 mol% (s. Abb. 7.1). Für beide Methoden gilt allerdings, dass je geringer der Abstand R_a des Lösemittels bzw. -gemisches zum Löslichkeitszentrum des Polymers ist (s. Abb. 6.4 und 6.5), desto geeigneter ist das Lösemittel bzw. -gemisch zum Lösen des Polymers [94, 188]. Ein Vergleich des Abstands R_a zum totalen Löslichkeitsparameter des P(VDF-TrFE)s 70:30 mol% bzw. zu dem von CHO [44] zeigt auf, dass die Abstände für den über die intrinsische Viskosität ermittelten totalen Löslichkeitsparameter für viele Polymer-Lösemittel-Systeme sehr viel geringer sind und das Bestimmtheitsmaß R^2 der durchgeführten Regressionsanalyse größer ausfällt (s. Abb. 7.2). Würde der totale Löslichkeitsparameter P(VDF-TrFE) 70:30 mol% eher dem von CHO [44] entsprechen, so wäre neben der Abstandsveränderung ebenfalls eine Umverteilung der intrinsischen Viskosität die Folge. Diese würde dann aufgrund des ähnlichen totalen Löslichkeitsparameters für DMSO-Lösemittelgemische im Volumenverhältnis 6:4 (s. Abb. 7.1) höher als die von DMAc und DMF basierten Polymer-Lösemittel-Systeme ausfallen. Jedoch zeigte sich dies nicht in den Ergebnissen (s. Abb. 6.3). Somit

wird verdeutlicht, dass das Ziel dieser Arbeit, mit der Methodik von SEGARCEANU & LECA [188] unter Verwendung von Lösemittelgemischen und deren intrinsischen Viskositäten den Löslichkeitsparameter von P(VDF-TrFE) 70:30 mol% zu quantifizieren und zu präzisieren, erreicht wurde.

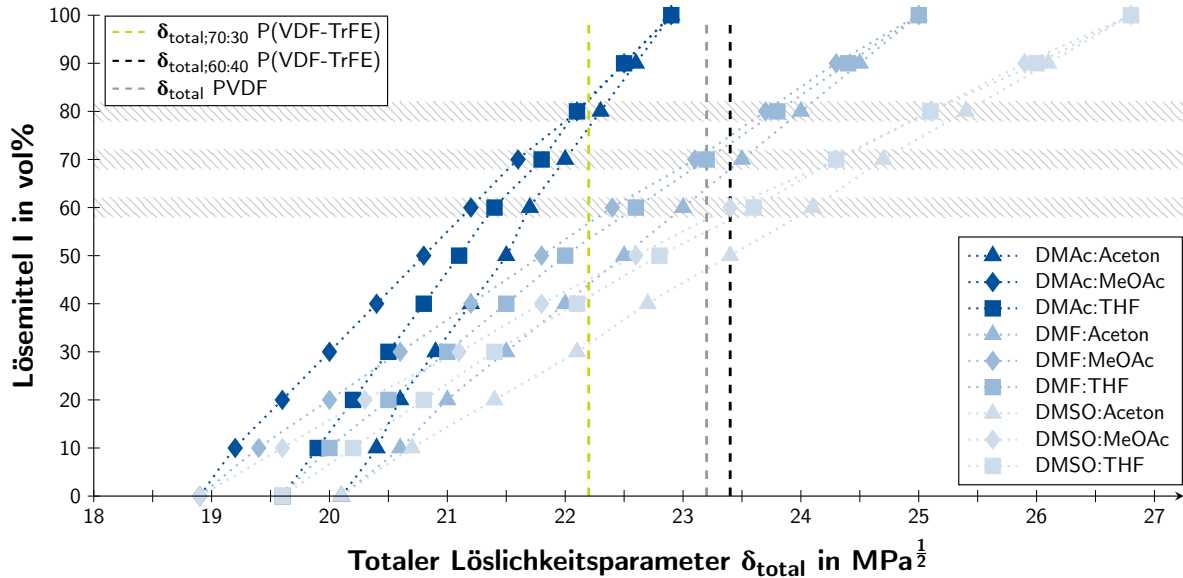


Abbildung 7.1: Darstellung der totalen Löslichkeitsparameter δ_{total} von Lösemitteln und -gemischen für 20°C variierend nach dem prozentualen Volumenanteil des ersten Lösemittels. Die schraffierten Flächen zeigen die in dieser Arbeit genutzten Volumenverhältnisse 6:4, 7:3 und 8:2 an. Zusätzlich ist der totale Löslichkeitsparameter von P(VDF-TrFE) 70:30 mol% sowie die Werte für P(VDF-TrFE) 60:40 mol% [44] und PVDF [31] aufgeführt.

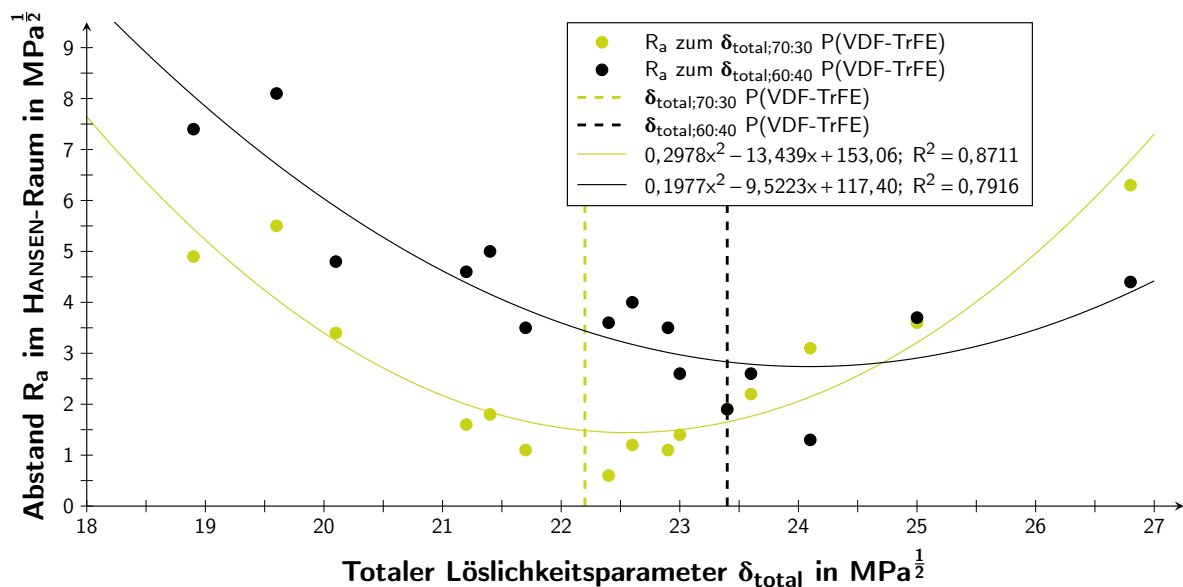


Abbildung 7.2: Darstellung der verschiedenen Abstände der genutzten Polymer-Lösemittel-Systeme im HANSEN-Raum im Bezug zum ermittelten totalen Löslichkeitsparameter δ_{total} für P(VDF-TrFE) 70:30 mol% nach der Methodik von SEGARCEANU & LECA [188] bzw. zu dem von CHO [44] für P(VDF-TrFE) 60:40 mol%. Zusätzlich ist jeweils eine polynomiale Regressionsanalyse zweiten Grades veranschaulicht.

7.1.2 Lösemiteleinfluss auf die Polymerlösungseigenschaften

Wie zuvor in Kapitel 7.1.1 erläutert, erhöht sich die kinematische Viskosität für verdünnte Polymerlösungen bei der Verwendung von DMF, DMAc und DMSO als erstes Lösemittel (s. Abb. 5.1). Dies ist ebenfalls für P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen mit einer Massenkonzentration von 220 kg/m^3 der Fall, wenn aus den Ergebnissen der Nullviskosität (s. Tab. 6.2) und den Dichten (s. Abb. 6.8) der einzelnen Lösemittelgemische im Volumenverhältnis 6:4, 7:2 und 8:2 die kinematische Viskosität errechnet wird. Die aus den Rheometermessungen bestimmten Nullviskositäten für P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen aus Lösemittelgemischen korrelieren mit der Scherviskosität des ersten reinen Lösemittels des Gemisches (s. Tab. 5.1). Das Lösemittel DMSO verfügt bei einer Temperatur von 20°C über die höchste Scherviskosität gefolgt von DMAc und DMF [38, 39, 151]. Dies spiegelt sich in den Nullviskositäten wider. Die CARREAU-Modelle der Viskositätskurven von DMAc- und DMF-Polymerlösungen (s. Abb. 6.9) sind für höhere Scherraten nicht stark pseudoplastisch ausgeprägt, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass während der Rheometermessungen eine Lösemittelvaporisation auftritt. Aufgrund der höheren Flüchtigkeit von DMAc und DMF, erkennbar an deren höheren Dampfdrücken, verdampfen diese Lösemittel früher als DMSO (s. Tab. 5.1). Dies wiederum kann zu einer anfänglichen Polymerisation während der Rheometermessung geführt haben, woraufhin die Scherviskosität beeinflusst wurde. [119]

Die ermittelten Nullviskositäten der Polymerlösungen aus Lösemittelgemischen decken sich zusätzlich mit den Ergebnissen ihrer Dichtemessungen. Aufgrund der konstanten Massenkonzentration des Polymers von 220 kg/m^3 in jeder Polymerlösung lassen sich signifikante Dichteunterschiede hauptsächlich auf die unterschiedlichen Lösemittelkombinationen zurückführen. Neben den größten Nullviskositäten besitzen die DMSO-Polymerlösungen entsprechend der Dichte des reinen Lösemittels die größten gemessenen Dichten (s. Tab. 5.1 und Abb. 6.8). Die Dichte der Polymerlösungen mit DMAc und mit DMF fallen geringer aus. Die Dichten dieser reinen Lösemittel liegen relativ nahe beieinander, sodass sich für deren Polymerlösungen entsprechend vergleichbare Ergebnisse ergeben (s. Abb. 6.8). Die Dichte des jeweils zweiten Lösemittels steigt von Aceton über THF bis MeOAc (s. Tab. 5.1), wodurch die aufgezeigten Ergebnisse resultieren (s. Kap. 6.1.2; Dichte). Innerhalb jeder Lösemittelkombination sind die Dichten von Polymerlösungen mit Aceton am niedrigsten und die mit MeOAc am höchsten. Zudem liegen die Dichten der zweiten Lösemittel unter denen der ersten. Daher nehmen die Dichten der Polymerlösungen mit steigendem Volumenverhältnis des ersten Lösemittels zu. Außerdem gilt, je größer die Ähnlichkeit der reinen Lösemittel in der Lösemittelkombination ist, desto geringer ist der Einfluss des Volumenverhältnisses, und Polymerlösungen nehmen nicht signifikante Unterschiede an.

Neben den Ergebnissen der Löslichkeitsuntersuchung verschiedener Polymer-Lösemittel-Systeme mittels der intrinsischen Viskosität (s. Kap. 6.1.1) ergibt sich aus den Ergebnissen

der Rheometer- und Dichtemessungen (s. Kap. 6.1.2), dass DMSO-Polymerlösungen für das Elektrosponnen weniger geeignet sind als Polymerlösungen, die DMF oder DMAc enthalten. Beim Elektrosponnen hat die Viskosität einen Einfluss auf die viskoelastischen Eigenschaften des Polymerstrahls und damit auf dessen Dehnung und Homogenität [122, 181]. Die hohen Viskositätswerte der DMSO-Polymerlösungen können im Elektrosponnprozess zu anlagenspezifischen Problematiken führen, die die Förderung der Polymerlösung aus der Kanüle erschweren, sodass inhomogene Fasermatten entstehen. Die Leitfähigkeit einer Polymerlösung bewirkt dahingegen die Beschleunigung des Polymerstrahls in einem elektrischen Feld. Je größer sie ist, desto stärker die Beschleunigung. Obwohl das reine Lösemittel MeOAc die höchste elektrische Leitfähigkeit besitzt (s. Tab. 5.1), wiesen MeOAc-Polymerlösungen entgegen den Erwartungen nicht die höchsten Werte auf (s. Abb. 6.11). Es kann demnach eine Ladungsumverteilung innerhalb der Polymerlösungen stattgefunden haben, die die elektrische Leitfähigkeit reduzierte. Zusätzlich sind Messungenauigkeiten ebenfalls aufgrund der Problematik von entstandenen Lufteinschlüssen in der Polymerlösung vom Eintauchen der Leitfähigkeitsmesszelle nicht auszuschließen. Insgesamt zeigten die Polymerlösungen mit DMF die höchsten Werte, weshalb diese Polymerlösungen positiv für das Elektrosponnen sind. Die gesteigerte Konduktivität einer Polymerlösung ermöglicht es durch erhöhte Transportkapazität elektrische Ladungen zu fördern, wodurch sich der Polymerstrahl während des Elektrosponnens mehr dehnt und homogenere Fasern entstehen. Demgegenüber steht die Oberflächenspannung als ein Indikator für den Widerstand der Polymerlösung gegen die Beschleunigung durch das elektrische Feld während des Prozesses. [122] Die Zugabe eines zweiten Lösemittels mit einer niedrigeren Oberflächenspannung im Vergleich zum ersten Lösemittel resultiert in einer Verringerung der Oberflächenspannung des Gemisches. Diese liegen daher zwischen den beiden Lösemittelkomponenten und verfügen insgesamt über einen ähnlichen Wertebereich (s. Abb. 6.10).

7.2 Lösemittleinfluss auf materialspezifische Probeneigenschaften

7.2.1 Auswirkungen auf charakteristische Temperaturen und Kristallinität

Aufbauend auf den bisherigen Forschungen zum Lösemittleinfluss auf die Kristallphasenbildung von PVDF und P(VDF-TrFE) (s. Kap. 3.2) wurden verschiedene geeignete Lösemittelgemische und Volumenverhältnisse zur Quantifizierung materialspezifischer Eigenschaften von P(VDF-TrFE) 70:30 mol% genutzt. Mittels DSC konnten die charakteristischen Temperaturen des Copolymers, der Polymerfilme und der elektrosponnenen

P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen quantifiziert werden, wozu die Glasübergangstemperatur, die Kristallitschmelz- und Kristallisationstemperaturen gehören. Weiterhin wurde der Lösemiteleinfluss auf die Kristallinität und die Ausbildung der piezoelektrischen β -Phase untersucht. Durch die Handhabung verschiedener Ausgangsproben in Pulverform, porös oder Vollmaterial kann es zu unterschiedlichen Berührungsflächen zum Tiegelboden gekommen sein. Besonders die Handhabung sowie die Aufnahme der charakteristischen Temperaturen der auf DMSO basierenden Filme stellte sich aufgrund einer teilweise unvollständigen Verdampfung des Lösungsmittels als kritisch heraus [119]. Das Lösemittel DMSO ist hygroskopisch und wasserlöslich [38, 125]. Die direkte Aufnahme von Wasser aus der Atmosphäre könnte demnach die relative Luftfeuchtigkeit in der Gasphase nahe der Flüssigphase reduziert haben, was zur Bildung einer dünnen polymerisierten Schicht führt sowie einer unvollständigen Verdampfung des Lösemittels. Gleichzeitig kann die Wasseraufnahme und die Wasserlöslichkeit von DMSO im Inneren für eine gelartige Struktur sorgen. Diese Annahme kann durch die opake Färbung der auf DMSO basierenden Filme bestätigt werden, während der Rest der Filme transparent blieb. [119] Ebenso spiegelt sich die Handhabung dieser Filme in den DSC-Messungen wider. So konnten insgesamt weniger Datensätze für die DMSO basierten Filme aus dem ersten Aufheizvorgang ausgewertet werden (s. Kap. 6.2.1). Im Allgemeinen kann zwischen verschiedenen Proben des gleichen Werkstoffes der erste Aufheizvorgang Unterschiede zur thermischen Vorgeschichte und dem Einfluss des Herstellungsverfahrens aufzeigen. Die Proben enthalten zu der Zeit noch alle thermischen sowie mechanischen Einflüsse, die diese bis zur DSC-Messung erfahren haben. Informationen zum Werkstoff sind dahingegen aus dem Abkühlvorgang und dem zweiten Aufheizvorgang zu erhalten. [75, 78]

Für die Glasübergangstemperatur wurde keine allgemeine Regelmäßigkeit bezüglich des Lösemiteleinflusses oder dem Volumenverhältnis hinsichtlich der Polymerfilme zum Rohmaterial oder der elektrogesponnenen Filtrationsmembran festgestellt (s. Kap. 6.2.1). Die Detektion, die im vom Hersteller aufgeführten Bereich zwischen -20°C und -40°C [171] durchgeführt wurde, ist aufgrund der vergleichsweise geringen Änderung des spezifischen Wärmestroms beim Glasübergang erschwert, weshalb auch einige Auswertungen nicht erfolgen konnten.

Wertvolle Hinweise sind ebenfalls aus dem Abkühlvorgang durch die Kristallisationstemperatur zu beziehen. Diese Temperatur wird durch die Molmasse des untersuchten Polymers, seinem Verzweigungsgrad und die Nukleierung geprägt. Die Eigennukleierung des Polymers ist abhängig von der Molekülkettenlänge und dem Verzweigungsgrad. Eine gezielte oder zufällige Fremdnukleierung hingegen kann beispielsweise durch Nukleierungsmittel, Pigmente oder Verunreinigungen der Probe hervorgerufen werden. Diese würde eine frühe Kristallisationsfähigkeit des Polymers verursachen und sich im Abkühlvorgang durch das Erstarren der Probe bei einer höheren Temperatur auszeichnen. Dies konnte für die untersuchten P(VDF-TrFE)-Polymerfilme und der elektrogesponnenen Filtrationsmembran im Vergleich zum Rohmaterial nicht festgestellt werden. Sind niedrigere Tem-

peraturen auszumachen, wie es für die DMSO basierten Filme (s. Kap. 6.2.1) vorkam, kann dies auf eine größere Molekülkettenlänge, dem Vorhandensein von Kettenverzweigungen beziehungsweise auf eine reduzierte Nukleierungsmöglichkeit hindeuten. Zusätzlich weichen die DMSO basierten Filme durch ihren zumeist nicht stark ausgeprägten Kristallisationsbereich von den anderen Polymerfilmen und dem Rohmaterial sowie der elektrogewebenen Probe ab, die einen engeren Kristallisationsbereich und eine steilere Peakanstiegsflanke besitzen. Letztere Eigenschaften deuten auf eine einheitlichere Kristallitgrößenverteilung sowie eine höhere Kristallwachstumsgeschwindigkeit hin. [75, 78]

Die aufgenommenen Kristallitschmelztemperaturen des ersten und zweiten Aufheizvorgangs liegen für das Rohmaterial (s. Tab. 6.3) in dem vom Hersteller angegebenen Bereich von 149 bis 153°C [171]. Für die Polymerfilme und die Kristallitschmelztemperatur der elektrogewebenen Filtrationsmembran wurde eine Verschiebung detektiert, die teilweise außerhalb des zuvor genannten Temperaturbereichs vom Rohmaterial liegt: für Polymerfilme unterhalb und für die elektrogewebene Filtrationsmembran oberhalb (s. Kap. 6.2.1). Während der Polymerfilmherstellung vermindern absorbierte Lösemittelgemische die Kristallitschmelztemperatur der Polymerkristallite [10]. Dies macht sich nach der Verdampfung der Lösemittel in der Reduzierung der Kristallitschmelztemperatur der Polymerfilme kenntlich [119]. Hingegen wird während des Elektrosplennens durch das Dehnen des Polymerstrahls die makromolekulare Kettenausrichtung verändert. Die Kristallinität der elektrogewebenen Probe wird hierdurch positiv beeinflusst und die Kristallitschmelztemperatur angehoben, wodurch die Probe wärmebeständiger wird [2, 34]. Prinzipiell ist ebenfalls anzumerken, dass der kristalline Anteil eines Polymers selten eine präzise Kristallitschmelztemperatur aufweist. Vielmehr ist eine gewisse Temperaturvarianz vorhanden, in der das Polymer tatsächlich schmilzt, wobei sich zunächst weniger stark ausgeprägte Kristallite verflüssigen, bevor stärker ausgeprägte dies tun. [48] Hieraus resultiert, dass im zweiten Aufheizvorgang die Kristallitschmelztemperaturen der untersuchten Proben variieren, obwohl es sich um ein und dasselbe Copolymer, dem P(VDF-TrFE), handelt. In anderen Untersuchungen wurden ebenfalls Verschiebungen bei ähnlichen Kristallitschmelztemperaturen für P(VDF-TrFE)-Polymerfilme und elektrogewebene Proben festgestellt [7, 108]. Für PVDF-Proben werden in der Literatur vermehrt zwei Temperaturpeaks im Kristallitschmelzbereich angegeben, die dem Schmelzen der α - und β -Phase entsprechen [7, 136]. Zudem zeigte die Forschungsgruppe MA et al. [136] auf, dass die Verwendung unterschiedlicher Volumenverhältnisse eines Lösungsgemisches zur Herstellung eines PVDF-Films den Temperaturpeak der α -Phase in DSC-Verläufen abschwächt und zu einem einzigen scharfen Temperaturpeak führen kann. Solche Beobachtungen konnten nicht für die P(VDF-TrFE)-Proben festgestellt werden. Diese zeichneten sich dadurch aus, dass deren Temperaturpeaks und Schmelzbereich im zweiten Aufheizvorgang deutlich ausgeprägter waren, was als Anzeichen für größere Homogenität und engere Molekulargewichtsverteilung interpretiert werden kann [75]. Das Elektrosplennen sowie die Filmherstellung aus Lösemittelgemischen mit DMF führten ebenfalls im ersten Aufheizvorgang

zu ausgeprägten Kristallitschmelzpeaks und -bereichen. DMAc-basierte Filme verfügen vermehrt über einen abgeflachten Kristallitschmelzpeak und einen breiteren Schmelzbereich.

Die CURIE-Temperatur beschreibt den Übergang vom ferroelektrischen in den paraelektrischen Zustand während der Erwärmung des Copolymers. Diese Änderung ist reversibel, sodass durch einen Abkühlvorgang unterhalb der CURIE-Temperatur das P(VDF-TrFE) seine ferroelektrische Eigenschaft, die durch eine *trans*-planare Kettenkonformation und der Ausbildung eines Dipolmomentes gekennzeichnet ist, wieder annimmt. [12] Die CURIE-Temperaturen des Rohmaterials und die der elektrogenesponnenen Filtrationsmembran aus dem ersten und zweiten Aufheizvorgang (s. Tab. 6.5) liegen in dem für das Copolymer angegebenen Temperaturbereich von 96 bis 106°C [171]. Die Abweichung einiger Polymerfilme im ersten Aufheizvorgang von diesem Temperaturbereich in Richtung höherer CURIE-Temperaturen deutet darauf hin, dass die Filmherstellung im Vergleich zum Elektrosponnen eine höhere Packungsdichte an der *trans*-planaren Kettenkonformation hervorrufen kann und damit die ferroelektrische Eigenschaft stabilisiert. Oberhalb der CURIE-Temperatur liegen *gauche*-Konformationen vor. Die ferroelektrische Eigenschaft stellt sich erneut unterhalb der zwei CURIE-Temperaturen aus dem Abkühlvorgang ein. Dabei stellt die etwas höhere Temperatur die verbleibenden *gauche*-Konformationen dar. Der dazugehörige Temperaturpeak ist jedoch nicht so stark in den Polymerfilmen und der elektrogenesponnenen Filtrationsmembran ausgeprägt. [12, 23] Ähnliche CURIE-Temperaturen und Kurvenausprägungen konnten in anderen Forschungsarbeiten ebenfalls festgestellt werden [12, 23, 67, 135].

Für das pulverförmige Rohmaterial P(VDF-TrFE) wird vom Hersteller eine Schmelzenthalpie von 26 bis 30 J/g angegeben [171]. Hierdurch ist theoretisch nach Gleichung 5.11 eine Kristallinität zwischen 28,56 und 32,95 % für das Rohmaterial möglich. Im ersten Aufheizvorgang weicht die Schmelzenthalpie allerdings geringfügig von diesen Herstellerangaben ab, was sich in einer Kristallinität von 26,11 % widerspiegelt. Der aus dem zweiten Aufheizvorgang berechnete Kristallinitätswert des Rohmaterials fällt dahingegen in diesen Bereich (s. Kap. 6.2.1). Die elektrogenesponnenen Filtrationsmembranen weisen mit der Kristallinität von $30,49 \pm 1,60$ % zwar im direkten Bezug zum Rohmaterial im ersten Aufheizvorgang einen deutlichen Unterschied auf, unter Mitbetrachtung des möglichen Kristallinitätsbereiches des Rohmaterials zwischen 28,56 und 32,95 % ist dieser Unterschied allerdings nicht vorhanden. Die absoluten Kristallinitätswerte der Polymerfilme sind generell höher als die des Rohmaterials. Vor allem sind diese im zweiten Aufheizvorgang erhöht. Der hergestellte Polymerfilm aus DMF:Aceton 6:4 besitzt im ersten Aufheizvorgang sogar einen Wert außerhalb des theoretischen Kristallinitätsbereiches (s. Abb. 6.13). Lösemittelgemische können demnach die Kristallisation fördern [119]. MA et al. [136] führten in ihrer Forschung auf, dass die Kristallinität von PVDF von dem Löslichkeitsverhalten der Lösemittel zum Polymer abhängig ist (s. Kap. 3.2). So verfügen PVDF-Filme aus geeigneten Lösemitteln über eine höhere Kristallinität als Filme aus geeigneten Quellmit-

tern [136]. Eine gleiche Tendenz wird für die Ergebnisse aus Abbildung 6.13 beobachtet. Hier weisen Filme aus DMSO:THF innerhalb des zweiten Aufheizvorgangs eine deutlich geringere Kristallinität auf als die basierend auf Lösemittelgemischen mit DMAc oder DMF. Das Lösemittel DMSO besitzt eine relative Energiedifferenz von 1 (s. Abb. 6.6) und verfügt daher im Vergleich zu DMAc und DMF eher über ein gutes Quellverhalten. Ein Polymer-Lösemittel-System aus zwei geeigneten Lösemitteln kann die relative Energiedifferenz stark im Vergleich zu einem System aus einem reinen Lösemittel bzw. aus einem Lösemittelgemisch mit einem gut quellenden Lösemittel reduzieren (s. Abb. 6.6). Die gesteigerte Löslichkeit fördert die Ausdehnung und Beweglichkeit der Kettensegmente und damit die Kristallisation. Vereinzelt weisen die Kristallinitätswerte von DMAc-basierten Filmen im ersten Aufheizvorgang allerdings geringe Kristallinitäten im Vergleich zum Rohmaterial auf, obwohl die Lösemittelgemische mit DMAc als Polymer-Lösemittel-System mit P(VDF-TrFE) geringe relative Energiedifferenzen aufzeigen (s. Abb. 6.6). Wie zuvor erwähnt, verfügen DMAc-basierte Filme vermehrt über einen abgeflachten Kristallitschmelzpeak und einen breiteren Schmelzbereich im ersten Aufheizvorgang, was als Anzeichen für eine größere Inhomogenität und eine breitere Molekulargewichtsverteilung interpretiert wird [75]. Diese Inhomogenität ist durch die Verdampfungskristallisation während der Filmherstellung entstanden und nach dem ersten Aufschmelzen und der anschließenden Kühlungskristallisation im Abkühlvorgang beseitigt worden. Die resultierende Kristallinität ist daher vor allem nach dem zweiten DSC-Aufheizvorgang für Filme basierend auf Lösemittelgemischen mit DMAc oder DMF erhöht.

Eine Abhängigkeit zwischen der Kristallinität von P(VDF-TrFE)-Filmen und dem Dipolmoment des Lösemittels ist von KIM et al. [108] untersucht worden. Die Ergebnisse zeigten, dass ein höheres Dipolmoment des Lösemittels zu einer höheren Kristallinität führt (s. Kap. 3.2). Wie aus der Tabelle 5.1 zu entnehmen ist, verfügen die verwendeten ersten Lösemittel DMAc, DMF und DMSO über höhere Dipolmomente als die verwendeten zweiten Lösemittel Aceton, MeOAc und THF. Nach den Ergebnissen von KIM et al. [108] müsste die Kristallinität der hergestellten P(VDF-TrFE)-Filme aus Lösemittelgemischen mit zunehmendem Volumenverhältnis des ersten Lösemittels (s. Abb. 5.1) zunehmen. Allerdings weisen die berechneten Kristallinitätswerte keine derartige Korrelation mit den Dipolmomenten auf, denn die Kristallinität der 8:2-Volumenverhältnisse ist oft niedriger als die des Volumenverhältnisses von 6:4 (s. Abb. 6.13), obwohl das erste Lösemittel mit einem höheren Dipolmoment einen größeren Anteil an der Lösung besitzt [119]. Diese Feststellung unterstützt die Ergebnisse von TAO et al. [210], die ebenfalls keine Korrelation zwischen der Polarität des Lösemittels und der Kristallinität aufzeigten.

7.2.2 Auswirkungen auf Absorptionsspektren und β -Phasenfraktion

Wechselwirkungen in Form von charakteristischen Molekülschwingungen konnten mittels ATR-FTIR-Spektroskopie hervorgerufen werden, die zu der Aufnahme von polymerspezifischen Absorptionsspektren führten. Diese wurden zur Quantifizierung der Kristallphasen von P(VDF-TrFE) verwendet (s. Kap. 5.2.2). Vor allem die Aufnahmen von Absorptionsspektren der verschiedenen Polymerfilme diente dazu, den Einfluss der Lösemittelkombinationen auf den piezoelektrischen Phasenanteil von P(VDF-TrFE) zu untersuchen und mit dem Rohmaterial zu vergleichen. Die Ergebnisse bestätigen (s. Kap. 6.2.2), dass das Copolymer P(VDF-TrFE) keine Transformationsprozesse wie mechanische Streckung oder elektrische Polarisation – Effekte, die bei dem Elektrosplennen auftreten – für die Umwandlung der α - in die β -Phase benötigt [7, 87, 119]. Neben den drei charakteristischen Peaks 843, 1284 und 1400 cm^{-1} der piezoelektrischen β -Phase sind in den dargestellten Absorptionsspektren der Abbildung 6.14 zusätzliche charakteristische Peaks zu erkennen. Die Wellenzahlen 881 und 1171 cm^{-1} stehen mit antisymmetrischen Streckschwingungen von zwei Fluoratomen zu einem Kohlenstoffatom und Schaukelschwingungen von zwei Wasserstoffatomen zu einem Kohlenstoffatom im Zusammenhang. Die Peaks bei den Wellenzahlen 1076, 1284, 1400 und 1430 cm^{-1} zeichnen sich durch eine Streckschwingung der Kohlenstoffkette aus. Zudem sind bei der Wellenzahl 1076 cm^{-1} , der die TGTG'-Konformation zugeschrieben wird, und der Wellenzahl 1400 cm^{-1} Wippschwingungen und bei 1284 sowie 1430 cm^{-1} Scherschwingungen von zwei Wasserstoffatomen zu einem Kohlenstoffatom vorhanden. Der piezoelektrische β -Phasenpeak bei der Wellenzahl 1284 cm^{-1} verfügt zusätzlich über antisymmetrische Streckschwingungen von zwei Fluoratomen zu einem Kohlenstoffatom. Die *trans*-planaren Kettensequenzen entsprechen mindestens einer Länge von vier Einheiten. Dem β -Phasenpeak der Wellenzahl 843 cm^{-1} wird dahingegen symmetrische Streckschwingungen dieser Atombindung zugeordnet sowie *trans*-planare Kettensequenzen mit einer Mindestlänge von drei Einheiten. Die schwachen Peaks der Wellenzahlen 1118 und 1345 cm^{-1} gelten als Marker für TrFE-Einheiten. Den Wellenzahlen 910 und 1245 cm^{-1} werden Konformationsdefekten zugeschrieben, wozu vermutlich ebenfalls die Wellenzahl 808 cm^{-1} zählt. [13, 43, 169, 193] Darüber hinaus konnte durch die Darstellung der Absorptionsspektren in Abbildung 6.14 festgestellt werden, dass DMSO basierte Polymerfilme charakteristische Peaks dieses Lösemittels besitzen. Dies weist auf das Vorhandensein von Rückständen des Lösungsmittels im Film hin. Der Dampfdruck von DMSO beträgt bei 20°C laut chemischem Datenblatt 0,6 hPa [38] und ist damit im Vergleich zu den anderen verwendeten Lösemitteln wesentlich niedriger (s. Tab. 5.1). Ein niedriger Dampfdruck bewirkt eine langsame Evaporation des Lösemittels und erklärt somit das Vorhandensein von Lösemittelrückständen [119].

Aus den Ergebnissen der ATR-FTIR-Spektroskopie wurde zusätzlich die β -Phasenfraktion berechnet und in Abbildung 6.15 dargestellt. Somit wurde deutlich, dass für die Polymer-

filme aus Lösemittelgemischen bestehend aus DMAc oder DMF mit niedrigen relativen Energiedifferenzen die β -Phasenfraktion im Vergleich zum Rohmaterial gesteigert werden konnte (s. Kap. 6.2.2). Dies kann darin begründet sein, dass die Polymerketten im pulverförmigen Rohmaterial verkürzt vorliegen und durch das Lösen in einem geeigneten Lösemittel die Möglichkeit erhalten, sich auszudehnen und die bevorzugte *trans*-planare Kettenkonformation zu bilden [119, 142]. Die reduzierte β -Phasenfraktion in Polymerfilmen mit DMSO kann auf die unvollständige Verdampfung des Lösemittels und der verringerten Löslichkeit zurückgeführt werden. Die Ergebnisse der β -Phasenfraktion korrelieren zudem, wie schon zuvor die Kristallinität, nicht mit der Polarität des Lösemittels. Wie bei der Forschungsgruppe TAO et al. [210] wurde daher keine Abnahme der Phasenfraktion bei gleichzeitiger Abnahme der Dipolmomente der Lösemittel festgestellt. Die Forschungsgruppe TAO et al. [210] zeigte zudem auf, dass PVDF-Membranen dazu neigten, die β -Phase unter Abnahme der Polymerlöslichkeit zu bilden. Gegensätzliche Ergebnisse erzielten MA et al. [136] (s. Kap. 3.2). Die aufgeführten ATR-FTIR-Ergebnisse aus Kapitel 6.2.2 verdeutlichen, dass die Verwendung des Copolymers P(VDF-TrFE) ausschlaggebend für die β -Phasenbildung ist. Die Verwendung eines gut quellenden Lösemittels wie DMSO kann jedoch die Ausbildung dieser Phase erschweren (s. Abb. 6.14). Für PVDF-Filme, die aus der Lösemittelkombination eines geeigneten Lösemittels und einem gut quellendem hergestellt wurden, verdeutlichte MA et al. [136] einen linearen Anstieg der β -Phasenbildung mit zunehmendem Anteil des geeigneten Lösemittels. Die Variation des Volumenverhältnisses der Lösemittelgemische für die P(VDF-TrFE)-Polymerfilme basierend auf DMSO verursachte keine derartigen Ergebnisse (s. Abb. 6.15). Im Volumenverhältnis 6:4 ist die relative Energiedifferenz des Lösemittelgemisches DMSO:MeOAc allerdings niedriger als die von DMSO:Aceton und DMSO:THF (s. Abb. 6.6), weshalb die Herstellung von Polymerfilmen mit diesem Lösemittelgemisch zu einer höheren β -Phasenbildung geführt haben kann.

Insgesamt zeigten sich aus den Kristallinitäts- und β -Phasenuntersuchungen mit Polymerfilmen sowie in Verbindung zu den Ergebnissen der Löslichkeitsuntersuchung verschiedener Polymer-Lösemittel-Systeme, dass das gut quellende Lösemittel DMSO mit hoher relativer Energiedifferenz die piezoelektrische Förderung des Polymers nicht begünstigt im Vergleich zu denen aus DMAc oder DMF, die geringe relative Energiedifferenzen aufweisen und die Kristallinität sowie die β -Phasenfraktion im Vergleich zum Rohmaterial erhöhen. Die erste Hypothese dieser Arbeit konnte damit für die genutzten Lösemittelkombinationen und Volumenverhältnisse bestätigt werden. Polymerlösungen aus DMSO sind damit für das Elektrosponnen und aufgrund der geringen Löslichkeit, der hohen Scherviskosität und der hohen Dichte (s. Kap. 7.1.1) weniger geeignet als die mit DMAc oder DMF.

7.3 Differenzierte Beurteilung der piezoelektrischen Filtrationsmembranen

7.3.1 Eignung der morphologischen Membraneigenschaft zur Mikrofiltration

Von GEE et al. [80] wird darauf hingewiesen, dass eine Membranomorphologie durch das Elektrosponnen gebildet wird, die vorteilhaft gegenüber der herkömmlichen porösen Struktur kommerzieller Membranen ist und eine erhöhte Porosität aufweist, die aufgrund der Schichtung der Faserstruktur dennoch die Selektivität gegenüber Partikeln ermöglicht. Ihre elektrogenesponnenen PVDF-Filtrationsmembranen weisen eine Membranstärke zwischen 10 bis 20 μm auf [80]. Die von BAE et al. [17] hergestellten elektrogenesponnenen Membranen aus PVDF sind $200 \pm 10 \mu\text{m}$ stark. Diese Forschungsgruppe führte zudem Wärmebehandlungen durch, die Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Membranen sowie deren Membranomorphologie erzielten. Wie die in dieser Arbeit verwendeten P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen (s. Abb. 5.3) wiesen die von BAE et al. [17] elektrogenesponnenen Membranen eine flexible und lockere Faserstruktur auf, die sich nach der von dieser Forschungsgruppe durchgeführten Wärmebehandlung verdichtete und deren Porosität sich von 87 auf 82 % verringerte [17].

Die Membranstärke der elektrogenesponnenen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen beträgt im Mittel $221 \pm 5 \mu\text{m}$ und die Porosität $71 \pm 0,2 \%$. Aufgrund nicht einstellbarer extrinsischer Einflussfaktoren wie der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit während des Elektrosponnprozesses war es allerdings schwierig, reproduzierbare Filtrationsmembranen gleicher Stärke herzustellen. Dies spiegelt sich in dem Boxplot-Diagramm zur Membranstärke durch die Ausreißer wider (s. Abb. 6.16). Daher wurde im Allgemeinen darauf geachtet, für weiterführende Untersuchungen zur Charakterisierung der Filtrationsmembranen und für die Filtrationsversuche ausschließlich die zu verwenden, die innerhalb des Bereichs von 178 bis 268 μm liegen. Bei dieser Auswahl kommen die mittleren 50 % der gemessenen Daten zur Membranstärke vor und die Membranen weisen eine Porosität von 70 bis 73 % auf (s. Abb. 6.16). Porositätsunterschiede zwischen den elektrogenesponnenen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen und den wärmeunbehandelten PVDF-Membranen von BAE et al. [17] können neben den unterschiedlichen Polymerlösungen zum Elektrosponnen und den unterschiedlichen Prozessparametern auf die verschiedenen genutzten Methoden zur Bestimmung der Porosität zurückgeführt werden. Dabei wird die von BAE et al. [17] genutzte Quecksilberporosimetrie aufgrund der hohen verwendeten Drücke und der hierdurch entstehenden Gefahr der Quetschung oder Zerstörung der Proben vermehrt als ungeeignet betrachtet [232, 235].

Durch den beim Elektrosponnen resultierenden Strukturaufbau aus geschichteten Fasern sowie den genutzten Prozessparametern besteht die Möglichkeit variable morphologische

Eigenschaften hinsichtlich der Porositätswerte, Membranstärken und des Faserdurchmessers zu erhalten. Somit eignen sich elektrogewebene Membranen zur Mikrofiltration. Aufgrund des geschichteten Strukturaufbaus der Fasern ergeben sich vollständig miteinander verbundene Interaktionsräume, die keiner klaren Begrenzung unterliegen. Es liegen daher keine durchgängigen Poren gradlinigen Verlaufs vor und nur Partikel, deren Durchmesser kleiner sind als die Breite der polygonen Zwischenräume, können diese über gewundene Wege uneingeschränkt durchdringen. Die scheinbare Porengröße der elektrogewebenen Membranen kann durch variable Porositätswerte und verschiedene Faserdurchmesser zwischen $\approx 0,1$ bis $\approx 10 \mu\text{m}$ für die Mikrofiltration liegen und damit zusätzlich zur Membranstärke die Filtrationsleistung beeinflussen. [219] Hierdurch wird die Relevanz reproduzierbarer Filtrationsmembranen gleicher Stärke und Porosität für die Charakterisierung elektrogewebener P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen deutlich. Für die P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen zeigte sich bei einer Stärke von $224,86 \pm 3,95 \mu\text{m}$ ein Rückhaltevermögen von 95 % für die Partikelgröße $\approx 1,6 \mu\text{m}$ (s. Abb. 6.20). Äquivalent liegt die scheinbare Porengröße in dieser Größenordnung, wodurch sich die Membranen zur Mikrofiltration eignen.

7.3.2 Interpretation der Vibrationseigenschaft

Die größte Vibrationsgeschwindigkeit für die elektrogewebene P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran ist mit einem Wert von $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ bei einer Resonanzfrequenz von 2812,5 Hz unter der angelegten Wechselspannung von $20 V_{\text{pp}}$ festgestellt worden (s. Kap. 6.3.2). CHEN & POMALAZA-RÁEZ [42] haben den genutzten kommerziellen PVDF-Film, der mittels elektrischer Polarisierung piezoelektrisch aktiviert und zu Filtrationszwecken durch das Stanzen von Löchern zur Membran modifiziert wurde, ebenfalls mit einem Vibrometer untersucht und für die Wechselspannung von $25 V_{\text{pp}}$ eine Vibrationsgeschwindigkeit von $\approx 65 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ für die Resonanzfrequenz 1601 Hz gemessen. Dieser Unterschied kann sich unter anderem durch morphologische Abweichungen sowie der verschiedenartigen Durchführung der Vibrometermessungen begründen lassen. So konnten CHEN & POMALAZA-RÁEZ [42] mit ihrem Vibrometer für eine Messung neun verschiedene Lokalisierungspunkte vermessen und daraus den Durchschnitt bilden, wohingegen der Messpunkt zur Aufnahme der Vibrationsgeschwindigkeit für die elektrogewebene P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran mittig lag (s. Kap. 5.3.2). Zusätzlich konnten die Membranen der Forschungsgruppe vor dem Nadelstanzen direkt mit Gold besputtert werden, so dass diese Schichten direkt als Elektroden dienen konnten. Wohingegen ein Sputtern der elektrogewebenen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran in Vorversuchen aufgrund der vollständig miteinander verbundenen Interaktionsräume zu einer Kurzschlussbildung führte. Zur piezoelektrischen Anregung dieser Filtrationsmembranen wurden daher zwei Edelstahlgitter als Abstandselektroden gewählt (s. Kap. 5.4.1). Durch deren für die Filtration notwendige Gitterstruktur weisen diese allerdings keine homogene Fläche zur Ausbildung

eines elektrischen Feldes auf und begründen zusätzlich zur Abstandskontaktierung das Ergebnis zur Vibrationsgeschwindigkeit.

Zum weiteren Vergleich können die Vibrationsgeschwindigkeiten durch die jeweilig anliegende Wechselspannung geteilt werden [42]. Wird die Vibrationsgeschwindigkeit von CHEN & POMALAZA-RÁEZ [42] durch deren anliegende Wechselspannung von $25 V_{pp}$ geteilt, liegt der Wert bei $\approx 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}/(\text{s} \cdot \text{V})$. Die in dieser Arbeit gemessene Vibrationsgeschwindigkeit kann allerdings nicht durch die angelegte Wechselspannung von $20 V_{pp}$ geteilt werden. Die an einer P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran vorliegende Spannung beträgt aufgrund der Abstandskontaktierung der Edelmetallgitter nach dem kapazitiven Ersatzschaltbild (s. Kap. 5.4.2) und unter der Annahme einer relativen Permittivität ϵ_R von Luft nicht die ins System eingespeiste Spannung von 20 V . Es lässt sich vielmehr nach Gleichung 5.22 ein geringerer Wert von mindestens $0,12 \text{ V}$ berechnen. Daher wird die gemessene Vibrationsgeschwindigkeit von $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ für die Vergleichbarkeit zu CHEN & POMALAZA-RÁEZ [42] durch die an der Membran vorliegende Mindestspannung von $0,12 \text{ V}$ geteilt, wodurch der Wert $\approx 43,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}/(\text{s} \cdot \text{V})$ beträgt. Die Vibrationsgeschwindigkeit ist geteilt durch die Wechselspannung, demnach für die elektrogenesponnene P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran größer als die bei der von CHEN & POMALAZA-RÁEZ [42] genutzten PVDF-Membran. Dies lässt sich auf einen Unterschied bezüglich der verschiedenartigen Herstellung der Membranen und der damit verbundenen Porositätsunterscheidung zurückführen. So stellt die verwendete PVDF-Membran von CHEN & POMALAZA-RÁEZ [42] mit den nadelgestanzten Poren von $\approx 0,14 \text{ mm}$ theoretisch eher ein homogenes Material dar als die elektrogenesponnene P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran.

Für das aufgestellte kapazitive Ersatzschaltbild werden sowohl die Edelmetallgitter als auch die elektrogenesponnene P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran idealisiert als homogenes Material angenommen. Die elektrogenesponnenen Filtrationsmembranen verfügen jedoch über hohe Porositäten (s. Kap. 6.3.1). Der Einfluss der Porosität eines Dielektrikums auf die Kapazität des Kondensators hat Auswirkungen auf die an der Membran anliegenden Spannung und damit ebenfalls auf die Vibrationseigenschaft. TRETIAKOV et al. [212] untersuchten die dielektrischen Eigenschaften von dünnen Filmen und elektrogenesponnenen Fasermatten von PVDF und dem Copolymer P(VDF-TrFE). Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass das Copolymer den Kapazitätswert der Probe erheblich reduziert und die Kapazität von faserigen Proben aufgrund des Vorhandenseins von Luft gefüllten Interaktionsräumen viel niedriger als die von Filmen ist [212]. Eine niedrige Kapazität vom Copolymer im Vergleich zum PVDF und die luftgefüllten Interaktionsräume bei der Vibrationsmessung sind positiv im Bezug der simultanen Erhöhung der elektrischen Spannung bei umgekehrt proportionalem Verhalten zur Kapazität (s. Gl. 5.23), was sich in dem Ergebnis zur Vibrationsmessung widerspiegelt.

7.3.3 Filtrationsleistung in Bezug zur Antifouling-Wirkung

Der Einfluss der spannungsinduzierten Schwingung einer piezoelektrischen Filtrationsmembran und der daraus resultierenden Verminderung des Membranfoulings ließ sich bereits durch verschiedene Forschungsgruppen anhand von Filtrationsversuchen zeigen (s. Kap. 3.3). Zur Überprüfung der Eignung elektrogesponnener P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen zur Foulingreduzierung wurden die TMF- und die TMP-Verläufe von Filtrationsversuchen mit diesen Membranen, die zum Teil einer Spannung ausgesetzt wurden, aufgenommen (s. Kap. 6.3.3; **Transmembranflux und -druck**).

In Anlehnung an das DARCY-Gesetz steht der TMF proportional im Zusammenhang zur Triebkraft, der transmembranen Druckdifferenz in Mikrofiltrationsprozessen, und umgekehrt proportional zum Filtrationswiderstand sowie der Scherviskosität des Feedmediums [41, 82, 159]. Zu den Filtrationswiderständen zählen sowohl die Membran als auch die auf der Feed- und Permeatseite wirkenden Widerstände, die den Transport einer Komponente behindern. In Filtrationsprozessen treten demnach Filtrationswiderstände auf, die sich aus den betriebs- und materialbedingten Widerständen zusammensetzen. Eine Zunahme des Filtrationswiderstands, der Summierung aller auftretenden Widerstände, erfolgt während eines Filtrationsprozesses ausschließlich durch betriebsbedingte Veränderungen wie der Konzentrationspolarisation, der Porenblockierung durch Partikeladsorption und der Bildung einer Deckschicht (s. Kap. 2.1.5; **Konzentrationspolarisation und Fouling**). Der materialspezifische Membranwiderstand bleibt konstant. [35, 41, 82] Dieser ist von der Membranstärke und der materialspezifischen Permeabilität abhängig, die wiederum von der Porosität, der Porenstruktur, -form sowie der -größenverteilung bestimmt wird [144, 182].

Aufgrund des starken Anstiegs des TMF innerhalb der ersten ≈ 30 Sekunden (s. Abb. 6.21) erfolgt analog zum umgekehrt proportionalen Zusammenhang ein Sinken des Filtrationswiderstands. Eine Begründung dafür könnten ortsabhängige Benetzungsdrücke der Filtrationsmembran sein, die zu unterschiedlichen Zeiten jeweils den vorliegenden Membranwiderstand überwinden und damit insgesamt zur Reduktion des totalen Filtrationswiderstands führen. Aus den Ergebnissen zum Benetzungsdruck der P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen (s. Kap. 6.3.3; **Benetzungsdruck**) kann gefolgert werden, dass dieser zum Startpunkt der Filtrationsversuche in dem Membranstärkenbereich von 178 bis 268 μm konstant und unabhängig von der Membranstärke ist. Der Druck am Präzisionsmanometer [68] kann 2 kPa genau abgelesen werden. Der Schwankungsbereich der Ergebnisse zum Benetzungsdruck ist demnach kleiner als die Messgenauigkeit des Präzisionsmanometers. Dieses Ergebnis weist auf eine gewisse Unabhängigkeit zwischen Membranwiderstand und Membranstärke hin und korreliert mit der Veröffentlichung von LEPESCHKIN [126]. Vielmehr scheint es, wie zuvor bereits aufgeführt, auf die Porengröße der Membran anzukommen [126].

In elektrogewebenen Filtrationsmembranen liegen unterschiedliche vollständig miteinander verbundene Interaktionsräume vor, die keiner klaren Begrenzung unterliegen und somit von unterschiedlicher Größe sind [232]. Daraus resultiert, dass es lokale Filtrationsbereiche gibt, die einen größeren Widerstand besitzen. Werden diese lokalen Widerstände der Membran durch den ansteigenden TMP überwunden, steigt zunächst der TMF ebenfalls mit an (s. Abb. 6.21) und die Filtrationsmembran wird vermehrt permeiert. Ob bei Erreichen des Maximums des TMFs die P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran vollständig permeiert ist, oder das Membranfouling im Verhältnis zur weiteren Permeation lokaler Interaktionsräume überwiegt, ist hiermit nicht geklärt. Verändert sich aufgrund von Foulingphänomenen (s. Kap. 2.1.5; **Konzentrationspolarisation und Fouling**) jedoch der Filtrationswiderstand, so schränkt dieser den weiteren Filtrationsprozess ein. Hierdurch fällt der TMF über die Zeit drastisch ab, wohingegen der TMP zunimmt (s. Abb. 6.21).

Die drastische Abnahme der TMF-Verläufe und zugleich die Zunahme der TMP-Verläufe lässt sich auf das Rückhaltevermögen der P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran für die Partikelsuspension zurückführen. Ergebnisse zur Trenngrenzeigenschaft (s. Kap. 6.3.3; **Spezifische Trenngrenze**) beruhen neben den Membraneigenschaften zusätzlich auf der gebildeten Deckschicht, die sich in einem Dead-End-Betrieb unvermeidlich bildet (s. Kap. 2.1.5; **Betriebsarten**). Aus der Abbildung 6.19 und 6.20 geht hervor, dass durch die Filtration ein großer Teil der Partikel zurückgehalten wird. Das Rückhaltevermögen für $\approx 95\%$ wurde für die Partikelgröße $\approx 1,6\ \mu\text{m}$ bestimmt. Größere Partikel werden somit an der Membranoberfläche akkumuliert und bilden die Deckschicht.

Der Effekt der TMF-Abnahme aufgrund der Deckschichtbildung während des Filtrationsversuches ist in vielen Fällen unerwünscht. Zur Untersuchung der Antifouling-Wirkung von elektrogewebenen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen lagen hierdurch jedoch optimale Bedingungen vor. Unter der Annahme, dass der reziproke piezoelektrische Effekt Auswirkungen auf den Foulingprozess und die Reduktion der TMF-Abnahme besitzt, werden die Filtrationsleistungen (s. Kap. 6.3.3; **Transmembranflux und -druck**) mit und ohne angelegte elektrische Spannung miteinander verglichen. Der Vergleich zeigt, dass die jeweiligen TMF- und die TMP-Verläufe mit Spannung innerhalb des Fehlerbereichs des arithmetischen Mittelwertes der Verläufe ohne piezoelektrische Anregung liegen und nicht signifikant unterschiedlich sind. Hierdurch lässt sich keine zielführende Aussage über die Antifouling-Wirkung von elektrogewebenen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen machen. Anderweitige Untersuchungen zu P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen und deren Antifouling-Wirkung fehlen zum derzeitigen Zeitpunkt auch in der Literatur.

Für elektrogewebene PVDF-Filtrationsmembranen sind allerdings diesbezüglich zwei Veröffentlichungen vorhanden (s. Kap. 3.3). Dabei nutzten GEE et al. [80] ebenfalls für die Filtrationsversuche eine Dead-End-Betriebsart. Für eine tiefgehende Vergleichbarkeit der gewonnenen Ergebnisse sind allerdings die Unterschiede zu der Forschungsgruppe zu groß. Neben der Tatsache, dass GEE et al. [80] ein anderes Foulingmaterial verwendeten, weisen deren PVDF-Filtrationsmembranen mit 10 bis 20 μm eine deutlich geringere Mem-

branstärke zu den aus dieser Arbeit genutzten P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen auf. Der TMF bei den nicht aktivierten PVDF-Filtrationsmembranen von GEE et al. [80] blieb in der Nähe des anfänglichen Wertes von $\approx 20 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, wenngleich der TMP auf 10 bis 20 kPa anstieg. Dies deutet darauf hin, dass zunächst die Filtrationsleistung hauptsächlich von dem Membranwiderstand bestimmt wurde und das Fouling erst zum späteren Zeitpunkt die Filtrationsleistung negativ beeinflusste. Obwohl GEE et al. [80] aufzeigen konnte, dass die piezoelektrische Anregung von PVDF-Filtrationsmembranen sich positiv auf die Reduzierung des Foulings auswirkt, wurde ebenfalls beobachtet, dass deren Wirksamkeit von den Membraneigenschaften abhängig ist. Ein Unterschied in der Antifouling-Wirkung zwischen piezoelektrisch aktivierten Membranen könnte durch verschiedene Membranmorphologie wie dem Faserdurchmesser, der Dichte der Fasern und den Membraneigenschaften wie der β -Phasenfraktion und der Membransteifigkeit entstehen. [80] Durch die geringe Membranstärke weisen die PVDF-Filtrationsmembranen von GEE et al. [80] womöglich eine deutlich geringere Membransteifigkeit im Vergleich zu den selbst hergestellten P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen auf. Somit wird verständlich, weshalb die in den Filtrationsversuchen dieser Arbeit verwendeten elektrogesponnenen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen deutlich höhere TMF- und TMP-Werten (s. Abb. 6.21) standhalten können.

Einflussfaktoren auf die Antifouling-Wirkung

Die auf eine Filtrationsmembran einwirkende elektrische Spannung hat einen Einfluss auf deren resultierende Piezoelektrizität und damit letztendlich auf die Antifouling-Wirkung der Filtrationsmembran [42, 46, 50]. Die elektrischen Verhältnisse im Dead-End-Filtrationssystem wurden mittels des kapazitiven Ersatzschaltbildes idealisiert (s. Kap. 5.4.2). Die nähere Betrachtung der tatsächlich an der P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran anliegenden Spannung kann allerdings Aufschluss zu der in dieser Arbeit nicht signifikanten Antifouling-Wirkung liefern und eine mögliche unzureichende Auswirkung der piezoelektrischen Anregung während der Filtrationsversuche aufzeigen.

Zur Validierung der aus dem kapazitiven Ersatzschaltbild berechneten Spannung von 6,53 V und einem entstehenden elektrischen Feld von 32653 V/m für eine P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran im Dead-End-Filtrationssystem (s. Tab. 5.4) wird eine Vergleichsrechnung zu bereits veröffentlichten Ergebnissen einer anderen Forschungsgruppe durchgeführt. MAO et al. [140] verwendeten keramische, piezoelektrische Membranen aus Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) und nutzten ebenfalls ein Filtrationssystem, in dem eine PZT-Membran von zwei O-Ringen gehalten und mit geringem Abstand zu Gitterelektroden unter Wechselspannung gesetzt wurde. Die Forschungsgruppe zeigte hierdurch eine signifikante Verbesserung des Foulingverhaltens auf. [140]

Mit Hilfe der veröffentlichten Angaben von MAO et al. [140] zum allgemeinen Aufbau des Filtrationssystems, der genutzten Membranstärke und Filtrationsfläche konnte die ange-

legte Spannung und die entstehende Feldstärke berechnet werden. Diese ergaben sich unter der Annahme einer relativen Permittivität der PZT-Membran von 300 F/m [220] und den in dieser Arbeit aufgeführten Berechnungsgrundlagen des kapazitiven Ersatzschaltbildes zu 4,21 V und 2105 V/m (s. Tab. 7.1). Ohne Einbeziehen des Wirkwiderstands \mathbb{R} können aufbauend auf der Impedanz der PZT-Membran zur Gesamtimpedanz nach den Gleichungen 7.1 bis 7.3 dieselbe resultierende Spannung von 4,21 V errechnet werden, da in einer Reihenschaltung von Kondensatoren der Strom in allen Kondensatoren gleich ist [96].

$$U_{F,M,P} = Z_{F,M,P} \cdot I_{ges} = Z_{F,M,P} \cdot \frac{U_{ges}}{Z_{ges}} \quad (7.1)$$

$U_{F,M,P}$ = Einzelspannung des Feeds, der Membran bzw. des Permeats in V

$Z_{F,M,P}$ = Impedanz des Feeds, der Membran bzw. des Permeats in Ω

I_{ges} = Elektrischer Strom des Gesamtsystems in A

U_{ges} = Elektrische Spannung des Gesamtsystems in V

Z_{ges} = Impedanz des Gesamtsystems in Ω

$$Z = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\mathbb{R}^2} + (2 \cdot \pi \cdot f \cdot C)^2}} \quad (7.2)$$

Z = Impedanz in Ω

\mathbb{R} = Wirkwiderstand in Ω

f = Frequenz in Hz

C = Kapazität in F

$$Z_{ges} = Z_F + Z_M + Z_P \quad (7.3)$$

Z_{ges} = Impedanz des Gesamtsystems in Ω

Z_F = Impedanz des Feeds in Ω

Z_M = Impedanz der Membran in Ω

Z_P = Impedanz des Permeats in Ω

Mit Hilfe der Elektrischen-Impedanz-Spektroskopie (EIS) haben MAO et al. [140] sowohl die tatsächliche Impedanz ihres gesamten Filtrationssystems als auch die des Feedmediums, die ebenfalls der des Permeates entspricht, gemessen. Hieraus konnten MAO et al. [140] die Impedanz der PZT-Membran über Gleichung 7.3 bestimmen. [141] Zum angestrebten Vergleich des aufgestellten kapazitiven Ersatzschaltbildes kann mit den Ergebnissen der EIS-Messungen von MAO et al. [140] über Gleichung 7.1 die an der PZT-Membran eigentliche anliegende Spannung von 12,41 V berechnet werden. Ebenso lässt sich über Gleichung 5.20 das elektrische Feld von 6204 V/m errechnen. Diese berechneten Ergebnisse aus den EIS-Messungen von MAO et al. [140] sowie die aus dem aufgestellten kapazitiven Ersatzschaltbild sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Tabelle 7.1: Gemessene Impedanz Z_M und die daraus errechnete Spannung U_M sowie das elektrische Feld \vec{E}_M an der PZT-Membran von MAO et al. [140] im Vergleich zu denen aus dem Berechnungsmodell zum kapazitiven Ersatzschaltbild.

Vergleich	Z_M in Ω	U_M in V	\vec{E}_M in V/m
Kapazitives Ersatzschaltbild	892	4,21	2105
EIS-Messungen	2395	12,41	6204

Der berechnete Unterschied der an der PZT-Membran anliegenden Spannung entsteht über die Einbeziehung seines elektrischen Wirkwiderstands in der Impedanz durch die EIS-Messungen von MAO et al. [140]. Dieser wird in der Betrachtung des kapazitiven Ersatzschaltbildes außer Acht gelassen, da er selbst unter anderem von dem geometrischen Aufbau des Filtrationssystems, der Materialeigenschaften, der angelegten Frequenz und Spannung abhängt [84]. Deshalb lässt sich der Wirkwiderstand vorzugsweise über die gemessene Impedanz miteinbeziehen. Gemessen wird die Impedanz mittels EIS über das Verhältnis von Spannung zu Strom. Diese sind in einem idealen kapazitiven Stromkreis um 90° phasenverschoben. In realen kapazitiven Stromkreisen ist diese Phasenverschiebung allerdings reduziert. Mit Hilfe der Differenz des idealen Phasenwinkels zum realen und des daraus resultierenden Verlustfaktors lässt sich über die Aufteilung der Impedanz in Wirkwiderstand und Blindwiderstand der Wirkwiderstandsanteil mittels der EIS-Messung zur Auslegung des Filtrationssystems hinzuziehen. [97, 225] MAO et al. [140] beschreiben das Filtrationssystem als drei in Reihe geschaltete Parallelschaltungen von Wirkwiderstand und Kapazität (s. Abb. 7.3).

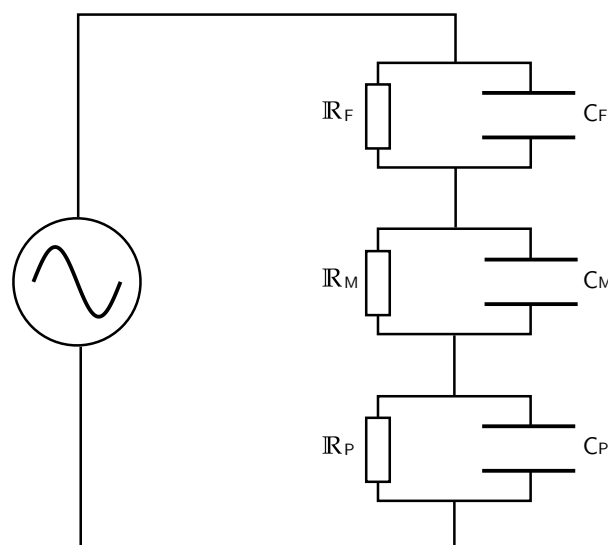


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung des erweiterten elektrischen Ersatzschaltbildes mit drei in Reihe geschalteten Parallelschaltungen von Wirkwiderstand R und Kapazität C im Vergleich zu Abbildung 5.6; adaptiert nach [140].

Unter Berücksichtigung des Wirkwiderstands erhöht sich die Impedanz und daraus resultierend die anliegende Spannung. Dies erklärt den Unterschied zwischen den über die von MAO et al. [140] durchgeführten EIS-Messungen berechneten Werten zu denen aus dem Berechnungsmodell zum kapazitiven Ersatzschaltbild. Aus der Tabelle 7.1 ist ersichtlich, dass über das Berechnungsmodell die Spannung, die an der Membran anliegt, unterschätzt wird.

Im Vergleich zu der in den Filtrationsversuchen verwendeten elektrogesponnenen Filtrationsmembran aus P(VDF-TrFE) bedeutet dies, dass sobald der Wirkwiderstand von P(VDF-TrFE) höher als der von bidestilliertem Wasser ist, sich die Spannungsaufteilung innerhalb der Reihenschaltung zu Gunsten der P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran verschiebt. Somit würde ein höherer Spannungsanteil der ursprünglichen Wechselfspannung, als eigentlich berechnet wurde, an der Membran anliegen und die piezoelektrische Anregung fördern. Die spezifischen Widerstände von destilliertem Wasser reichen von $1 \cdot 10^4$ bis $4 \cdot 10^4 \Omega\text{m}$ [147]. Der von PVDF liegt mit $2 \cdot 10^{12} \Omega\text{m}$ deutlich höher [64]. Bidestilliertes Wasser und P(VDF-TrFE) sollten jeweilig zu destilliertem Wasser und PVDF ähnliche spezifische Widerstände besitzen. Aufgrund der hohen Differenz der spezifischen Widerstände könnte daher angenommen werden, dass die an der P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran anliegende Spannung im Berechnungsmodell des kapazitiven Ersatzschaltbildes unterschätzt wird und somit die errechnete Spannung von 6,53 V (s. Tab. 5.4) ein Minimum der anliegenden Spannung angibt.

Wie bereits zuvor in Kapitel 7.3.2 diskutiert, werden für das genutzte kapazitive Ersatzschaltbild sowohl die Edelstahlgitter als auch die elektrogesponnene P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran als vermeintlich homogenes Material angenommen. Die Kapazität einer porösen elektrogesponnenen Probe kann sich allerdings drastisch mit der Veränderung der Porosität und/oder des Umgebungsmediums ändern, was gleichzeitig Auswirkungen auf die an der Membran anliegenden Spannung hat [212]. Si et al. [191] beschreiben eine Korrelation zwischen der Permittivität und der Porosität eines Dielektrikums, das auf ein Modell von RAYLEIGH [131] beruht. Sollte das Dielektrikum eine gleichmäßige Verteilung homogener Poren von gleichem Durchmesser und Form aufweisen, so kann theoretisch unter der Annahme, die Porosität und die relative Permittivität des Materialdielektrikums ϵ_{R_1} sowie die des Umgebungsdielektrikums ϵ_{R_2} seien bekannt, sich die relative Permittivität des porösen Dielektrikums ϵ_{R_ϵ} nach Gleichung 7.4 berechnen [191].

$$\epsilon_{R_\epsilon} = \epsilon_{R_1} \cdot \left(1 + \frac{3 \cdot \epsilon_M (\epsilon_{R_2} - \epsilon_{R_1})}{100} \frac{1}{2 \cdot \epsilon_{R_1} + \epsilon_{R_2} - \frac{\epsilon_M (\epsilon_{R_2} - \epsilon_{R_1})}{100}} \right) \quad (7.4)$$

ϵ_{R_ϵ} = Relative Permittivität des porösen Dielektrikums in F/m

ϵ_{R_1} = Relative Permittivität des Materialdielektrikums in F/m

ϵ_{R_2} = Relative Permittivität des Umgebungsdielektrikums in F/m

ϵ_M = Porosität der Membran in %

Die relative Permittivität des porösen Dielektrikums aus Gleichung 7.4 steigt mit Zunahme des relativen Permittivitätsanteils des Umgebungsdielektrikums, wenn die relative Permittivität des Umgebungsdielektrikums einen größeren Wert besitzt als die des Materials. Dies wiederum führt zu der Steigerung der Kapazität und im gleichen Zuge zum Herabsinken der an dem Dielektrikum anliegenden Spannung. Wie groß diese Änderung ist, hängt von der Porosität des Dielektrikums ab. Diese Korrelation ist in Abbildung 7.4 für die poröse P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran veranschaulicht. Die Änderung der anliegenden Spannung an der P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran bezieht sich auf die errechnete Spannung von 6,53 V für ein homogenes Material ohne Porosität aus dem kapazitiven Ersatzschaltbild der Tabelle 5.4. Die relative Permittivität des Rohmaterials P(VDF-TrFE) von 11 F/m [171] nimmt exponentiell zu und nähert sich dem relativen Permittivitätswert von 80 F/m für Wasser [141] an. Hierdurch nimmt zulasten der anliegenden Spannung der Filtrationsmembran die elektrische Spannung an den Kondensatoren Feed und Permeat zu. Unter der Betrachtung des bestimmten Porositätsbereichs von 70 bis 73 % für die elektrogenesponnenen Filtrationsmembranen (s. Kap. 6.3.1) kann somit die errechnete Spannung ohne Einbeziehung des Wirkwiderstands an der P(VDF-TrFE)-Membran theoretisch auf ein errechnetes Minimum von $\approx 2,21$ V sinken. Unter der weiterführenden Annahme, dass sich die mit Hilfe der Gleichung 7.4 berechnete Kapazität der porösen Filtrationsmembran insgesamt aus zwei in Reihe geschalteten Kondensatoren mit einerseits dem Umgebungs- und andererseits dem Materialdielektrikum zusammensetzt, kann die Spannung am Material P(VDF-TrFE) zu lediglich $\approx 1,18$ V berechnet werden. Theoretisch könnte daher dieser geringer Spannungsanteil von der ursprünglichen ins System eingespeisten Spannung zur piezoelektrischen Anregung des Membranmaterials übrig geblieben sein.

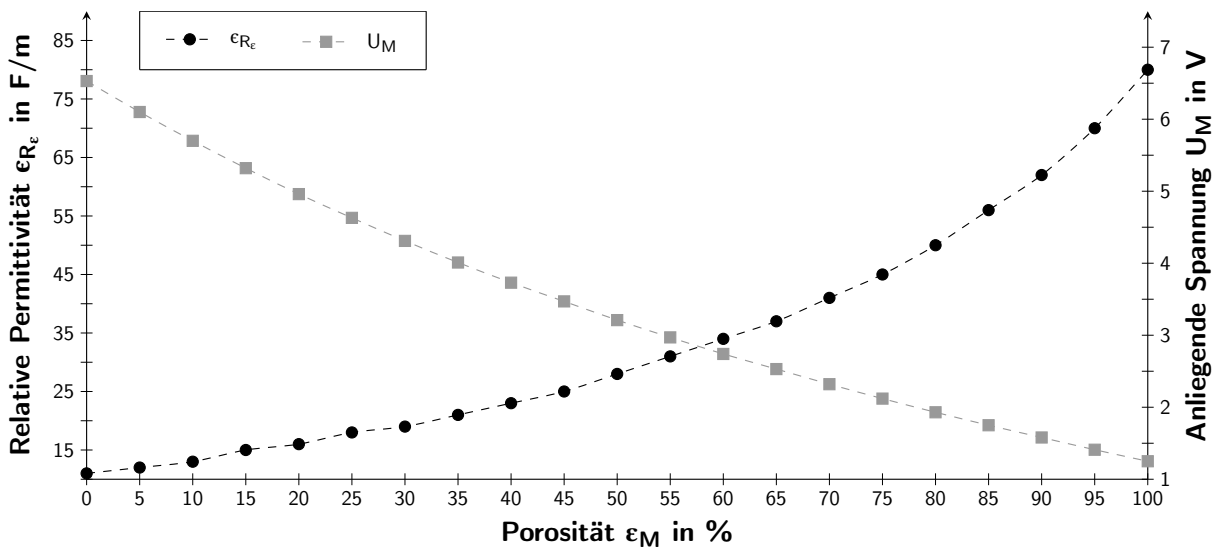


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung der Korrelation zwischen der relativen Permittivität $\epsilon_{R\epsilon}$ der porösen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembran sowie der anliegenden Spannung U_M zur Membranporosität ϵ_M .

Die Korrelation von Si et al. [191] zwischen Permittivität und Porosität besteht gleichfalls für die von BAE et al. [17] elektrogenesponnenen PVDF-Membranen, die in einem Cross-Flow-Filtrationssystem mittels einer Direktkontaktierung aus Edelmetallgittern unter einer Wechselspannung von $10 V_{pp}$ angeregt wurden. BAE et al. [17] geben eine Porosität der wärmebehandelten Membranen von $\approx 82\%$ an. Die relative Permittivität von PVDF beträgt $8 F/m$ [121]. Nach Gleichung 7.4 nähert sich auch hier die Permittivität des porösen Dielektrikums dem relativen Permittivitätswert von $80 F/m$ für Wasser [141] an, wodurch die anliegende Spannung am Membranmaterial PVDF nicht $10 V$ entspricht, sondern theoretisch für die vorliegende Membranstärke von $200 \pm 10 \mu m$ auf $\approx 4,72 V$ sinkt. Dieser Wert entspricht exakt das Vierfache der anliegenden Spannung am Material P(VDF-TrFE) für die in dieser Arbeit angeregten elektrogenesponnenen Membranen im Dead-End-Filtrationssystem mit Abstandskontaktierung und einer genutzten Wechselspannung mit Anregungsamplitude von $20 V_{pp}$. Die Möglichkeit während der Filtrationsversuche eine unzureichende Spannung an den elektrogenesponnenen Filtrationsmembranen zur piezoelektrischen Anregung zu haben, besteht somit.

Einen Einfluss auf die Auswirkungen der Piezoelektrizität im Dead-End-Filtrationssystem kann ebenfalls die Partikelkonzentration im genutzten Feedmedium haben. Die von der Membran zurückgehaltenen Partikel werden in einem Dead-End-Betriebssystem nicht abgeführt und verbleiben feedseitig auf der Membranoberfläche (s. Kap. 2.1.5; Betriebsarten). Die durch den Betriebsdruck entstehende Bildung einer kompakten und agglomerierten Deckschicht würde der Antifouling-Wirkung entgegenwirken. Zu hohe Konzentrationen könnten sich daher negativ auf die resultierenden Vibrationen der piezoelektrischen Filtrationsmembran aus P(VDF-TrFE) auswirken und den nicht signifikanten Unterschied der Filtrationsleistung (s. Abb. 6.21) mit piezoelektrischer Anregung begründen.

Schlussfolgerung

Aus den Kristallinitäts- und β -Phasenuntersuchungen mit Polymerfilmen sowie den Ergebnissen der Löslichkeitsuntersuchung verschiedener Polymer-Lösemittel-Systeme zeigte sich, dass die Systeme mit geringer relativer Energiedifferenz die piezoelektrische Förderung von P(VDF-TrFE) durch Steigerung der Kristallinität sowie β -Phasenfraktion im Vergleich zum Rohmaterial begünstigen. Hierdurch konnte die erste Hypothese dieser Arbeit für die genutzten Lösemittelkombinationen und Volumenverhältnisse bestätigt werden.

Die zweite Hypothese, eine Verbesserung des TMFs und TMPs von elektrogenesponnenen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen infolge piezoelektrischer Anregung zu erreichen, ist trotz nicht signifikanter Unterschiede mit und ohne piezoelektrischer Anregung im Rahmen dieser Arbeit nicht zu widerlegen. Als Konsequenz daraus und zu den diskutierten Betrachtungen besteht die Möglichkeit, die Partikelkonzentration zu verringern und über einen Wechselstromumrichter die anliegende Wechselspannung an der Membran für ein

Filtrationssystem mit Abstandskontaktierung zu erhöhen. Zusätzlich können die Bestandteile des Filtrationssystems durch den konstruierten modularen Aufbau unkompliziert an ein Cross-Flow-Filtrationssystem angepasst werden.

Aus den Ergebnissen, dass die Kristallinitätswerte und die β -Phasenfraktion der Polymerfilme aus Lösemittelgemischen bestehend aus DMAc oder DMF im Vergleich zum Rohmaterial höher waren, könnten anstatt elektrogesponnener Filtrationsmembranen ebenfalls poröse, asymmetrische Membranen mittels des NIPS-Verfahrens aus P(VDF-TrFE) zur Ultra- oder Mikrofiltration hergestellt werden [37, 137, 167]. Neben dem gezielten Einstellen der Membranmorphologie und der Trennleistung über die Geschwindigkeit des Stoffaustausches zwischen Lösemittel und Nichtlösemittel würde dieses Verfahren tendenziell die Möglichkeit bieten, die Membranoberflächen zu besputtern und zur piezoelektrischen Anregung direkt als Elektrodenfläche zu verwenden. Zudem können die gewonnenen Erkenntnisse zum Löslichkeitsverhalten des P(VDF-TrFE)s in Lösemittelgemischen für eine kontrollierte Produktion piezoelektrischer Filtrationsmembranen mit einfließen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Membranen besitzen hinsichtlich der selektiven Stofftrennung ein vielseitiges und differenziertes Anwendungsspektrum. Verschiedene Bereiche von der Medizin- bis hin zur Umwelttechnik sind heutzutage auf Membranverfahren angewiesen. Eine der größten Herausforderungen in der Membrantechnik sind die aufgrund von Foulingphänomenen auftretenden Veränderungen von Filtrationsparametern wie der Filtrationsleistung und Selektivität sowie damit verbundene Effizienzminderungen. In der Industrie können zur Entfernung des Foulings höhere Filtrationsdrücke oder Reinigungsmethoden wie die hydraulische Permeatrückspülung oder chemische Reinigung zum Einsatz kommen, die allerdings eine Kostensteigerung mit sich führen. [146] Prinzipiell sind innovative und kostengünstigere Lösungen zur Prävention des Membranfoulings erforderlich. Die gezielte Einflussnahme auf Transmembranprozesse durch das Verwenden piezoelektrischer Membranen stellt dabei in der Forschung einen neuartigen Ansatz dar [46, 140, 203]. Durch den Einsatz des reziproken Piezoeffekts und der daraus resultierenden Vibration der Membran soll die Anlagerung von Partikeln auf der Membranoberfläche und in deren Poren verringert werden. Die Membranentwicklung ist dabei von der Wahl des piezoelektrischen Membranmaterials sowie der verwendeten Herstellungsmethode abhängig. Ein geeignetes Material für das Elektrosinnen zur Herstellung von piezoelektrischen Mikrofiltrationsmembranen stellt das Copolymer Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen) (P(VDF-TrFE)) dar.

Es besteht die Notwendigkeit, dieses Copolymer in eine geeignete Polymerlösung zur Verarbeitung des P(VDF-TrFE)s zu überführen, so dass in dieser bereits optimale Bedingungen zur Ausbildung der piezoelektrischen Phase im elektrogenesponnenen Membranmaterial vorliegen. Voraussetzung dafür ist die vollständige Auflösung des P(VDF-TrFE)s in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch wie DMF:Aceton im Volumenverhältnis 6:4. Die Eigenschaften der verwendeten Lösemittel bestimmen dabei durch die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen maßgeblich neben dem Löslichkeitsverhalten des Polymers die intrinsischen Eigenschaften der Polymerlösung. [1] Zur Beurteilung dieser wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Löslichkeitsparameter von P(VDF-TrFE) 70:30 mol% experimentell nach der Methodik von SEGARCEANU & LECA [188] quantifiziert, die eine Verknüpfung zwischen intrinsischer Viskosität und den Löslichkeitsparametern der einzelnen Lösemittel herstellt. Die intrinsische Viskosität gibt an, wie stark die Wechselwirkung zwischen Lösemittel bzw. -gemisch und dem Polymer wirkt [138]. Sie konnte mit dem

Mikro-Ubbelohde-Kapillarviskosimeter bei 20°C bestimmt werden. Diesbezüglich wurden die Durchflusszeiten von sechs Lösemitteln Aceton, *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc), *N,N*-Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Methylacetat (MeOAc) und Tetrahydrofuran (THF) sowie ausgewählter Lösemittelgemische mit dem Volumenverhältnis 6:4 gemessen. Anhand der Durchflusszeiten war zu erkennen, dass diese proportional mit den kinematischen Viskositäten der Lösemittel und -gemische ansteigen. Die resultierenden intrinsischen Viskositäten zeigen auf, dass diese für Polymer-Lösemittel-Systeme mit DMSO die geringsten Werte im Vergleich zu Systemen mit DMAc oder DMF als reines oder erstes Lösemittel eines Gemisches annehmen. Die aus ihnen bestimmten HANSEN-Löslichkeitsparametern (HSP, engl. HANSEN *solubility parameter*) von P(VDF-TrFE) 70:30 mol% ergeben sich zu 16,9 MPa^{1/2} für den dispersiven Löslichkeitsanteil, zu 11,0 MPa^{1/2} für den polaren Anteil und zu 9,3 MPa^{1/2} für den Wasserstoffbrückenanteil. Der totale Löslichkeitsparameter dieses Copolymers entspricht 22,2 MPa^{1/2}. Die nach SEGARCEANU & LECA [188] durchgeführten Versuche mit Lösemittelgemischen präzisierten somit diesen Wert des totalen Löslichkeitsparameters von P(VDF-TrFE) 70:30 mol% gegenüber den experimentellen Löslichkeitsversuchen von CHO [44] für P(VDF-TrFE) 60:40 mol%, der eher dem des aus der Literatur bekannten Löslichkeitsparameter des Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF) entspricht. In dieser Arbeit wird damit verdeutlicht, dass die Bestimmung der intrinsischen Viskositäten von Lösemitteln sowie -gemischen eine praktikable Möglichkeit bietet, die HSP und den totalen Löslichkeitsparameter eines Polymer zu quantifizieren. Die relative Energiedifferenz der Polymer-Lösemittel-Systeme zur intrinsischen Viskosität wird dabei als relevanter Parameter identifiziert. Geringe relative Energiedifferenzen führen tendenziell zu gesteigerten intrinsischen Viskositäten. Zusätzlich gleichen sich mit steigender intrinsischer Viskosität die totalen Löslichkeitsparametern der Lösemittel und -gemische dem des Copolymers an und bilden eine parabolische Kurve. Prinzipiell können mit Lösemittelgemischen passende Variationen eingestellt werden, die die Wechselwirkung zwischen den Lösemittelmolekülen und denen des Polymer fördern und damit die resultierende Kristallinität und die β -Phasenfraktion. Dies wiederum erleichtert die Auswahl eines geeigneten Polymer-Lösemittel-Systems zum Elektrosponnen, wobei dessen Lösungseigenschaften wie Dichte, Scherviskosität, Oberflächenspannung und Konduktivität zusätzlich als Prozessparameter entscheidend für einen erfolgsversprechenden Elektrosponnprozess sind [181].

Weiterhin fand daher eine umfangreiche Charakterisierung von Polymerlösungen des Copolymers mit einer Massenkonzentration von 220 kg/m³ zur Untersuchung der Einflussnahme von Lösemittelkombinationen mit den Volumenverhältnissen 6:4, 7:3 und 8:3 auf die zum Elektrosponnen zuvor genannten relevanten Lösungseigenschaften statt. Aufgrund der konstanten Massenkonzentration des Copolymers in Lösung lassen sich Dichteunterschiede auf die unterschiedlichen Lösemittelkombinationen und Volumenverhältnisse zurückführen. Erwartungsgemäß stiegen die Dichten der Polymerlösungen mit steigendem Anteil des dichteren Lösemittels an. Somit besitzen die Polymerlösungen basierend auf

dem Lösemittel DMSO entsprechend der Dichte des reinen Lösemittels die größten gemessenen Dichten sowie die größten gemessenen Nullviskositäten. Die aus den Rheometermessungen bestimmten Nullviskositäten für P(VDF-TrFE)-Polymerlösungen aus Lösemittelgemischen korrelieren folglich mit der Scherviskosität des ersten Lösemittels des Gemisches. Viskositätskurven von DMAc- und DMF-Polymerlösungen sind jedoch im Vergleich zu Lösungen mit DMSO bei höheren Scherraten nicht stark pseudoplastisch ausgeprägt. Dies ist durch die höhere Flüchtigkeit von DMAc und DMF innerhalb der offenen Messkammer des Rheometers begründet. Für die Oberflächenspannungen der Polymerlösungen gilt, dass die Zugabe eines zweiten Lösemittels mit einer niedrigeren Oberflächenspannung als das erste Lösemittel zu einer Verringerung des Wertes führt. Die Ergebnisse liegen allerdings in einem ähnlichen Wertebereich und unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Insgesamt ergibt sich neben den Ergebnissen der Löslichkeitsuntersuchung verschiedener Polymer-Lösemittel-Systeme mittels der intrinsischen Viskosität hauptsächlich aus den Rheometer- und Dichtemessungen, dass DMSO-Polymerlösungen für das Elektrosplennen aufgrund ihrer geringen Löslichkeit, ihrer hohen Scherviskosität und der hohen Dichte weniger geeignet sind als Polymerlösungen, die DMAc oder DMF enthalten. Positiv für das Elektrosplennen wird ebenfalls befunden, dass Polymerlösungen mit DMF die höchsten Konduktivitätswerte aufweisen.

Weiterhin wurde in dieser Arbeit charakteristische Temperaturunterschiede, die Kristallinitätsbildung und die piezoelektrischen β -Phasenfraktion in Polymerfilmen hinsichtlich des Einflusses von Lösemittelkombinationen und Volumenverhältnissen untersucht. Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl. *differential scanning calorimetry*) diente dazu, die charakteristischen Glasübergangstemperaturen, die Kristallitschmelz-, Kristallisations- und CURIE-Temperaturen aufzunehmen. Für diese Temperaturen lassen sich allerdings keine auffälligen bzw. allgemeingültigen Regelmäßigkeiten bezüglich der Volumenverhältnisse feststellen. In der Regel sind die Temperaturen für DMSO-basierte Polymerfilme weniger stark ausgeprägt, was der Einflussnahme der Hygroskopizität des Lösemittels auf die Polymerfilmherstellung zugeschrieben wurde. Die Interpretation der Temperaturen erfolgte zusätzlich zu den aufgenommenen DSC-Ergebnissen des pulverförmigen P(VDF-TrFE)-Rohmaterials. Hierdurch lässt sich feststellen, dass die Herstellung von Polymerfilmen aus Lösemittelgemischen eine geringfügige Reduzierung der Kristallitschmelztemperatur im Vergleich zum Rohmaterial verursacht. Zusätzlich konnten aus den DSC-Messungen die Schmelzenthalpien zur Kristallinitätsbestimmung verwendet werden. Es zeigt sich, dass Lösemittelgemische die Kristallisation positiv fördern können, wenn diese aus geeigneten Lösemitteln bestehen und geringe Energiedifferenzen aufweisen. Der Polymerfilm aus dem Lösemittelgemisch DMF:Aceton 6:4 zeigt mit 33,98 % die höchste Kristallinität im ersten Aufheizvorgang im Vergleich zu 26,11 % des Rohmaterials auf. Eine Korrelation bezüglich des Volumenverhältnisses oder der Polarität der verwendeten Lösemittel besteht nicht.

Hinsichtlich des Anteils der piezoelektrischen β -Phase wurden Fourier-Transform-Infrarot-Messungen durchgeführt, die polymerspezifische Absorptionsspektren mit charakteristischen Peaks bei 843, 1284 und 1400 cm^{-1} der piezoelektrischen β -Phase aufzeigen. Für die Polymerfilme aus Lösemittelgemischen bestehend aus DMAc oder DMF mit geringen relativen Energiedifferenzen konnte die β -Phasenfraktion signifikant auf einen über 80 %igen Anteil im Vergleich zum Rohmaterial gesteigert werden. Für Polymerfilme mit DMSO liegt dahingegen eine deutlich reduzierte β -Phasenfraktion von ≈ 60 bis 70 % vor, die auf eine unvollständige Verdampfung des Lösemittels zurückgeführt wird und die Erkenntnis bringt, dass die Verwendung eines eher gut quellenden Polymer-Lösemittel-Systems mit erhöhter relativer Energiedifferenz die Ausbildung dieser Phase erschweren kann. Dies und die gesteigerte Kristallinität der P(VDF-TrFE)-Polymerfilme aus Polymer-Lösemittel-Systemen mit niedrigen relativen Energiedifferenzen bestätigt die dieser Arbeit zugrundeliegende Hypothese. Rückschlüsse auf die Kristallinitäts- und piezoelektrische Phasenausbildung von P(VDF-TrFE)-Polymerfilmen sind im Bezug zur relativen Energiedifferenz daher zulässig.

Nach den Erkenntnissen, dass die Wahl des Lösemittelgemisches und des Volumenverhältnisses Auswirkungen auf die intrinsische Viskosität und auf das Löslichkeitsverhalten des Copolymers in einer Polymerlösung besitzt und erkennbare Unterschiede in der Kristallinität sowie piezoelektrischen β -Phasenfraktion hervorgebracht werden, wurden aus der Polymerlösung DMF:Aceton im Volumenverhältnis 6:4 piezoelektrische Filtrationsmembranen elektrogewoben. Diese wurden hinsichtlich materialspezifischer, morphologischer und transportspezifischer Eigenschaften im Membranstärkenbereich von 178 bis 268 μm untersucht. Das Elektrogeweben wirkt sich im Vergleich zum Rohmaterial positiv auf die Kristallinität der Filtrationsmembran aus und vergrößert die Kristallitschmelztemperatur, wodurch die Filtrationsmembranen prinzipiell wärmebeständiger sind. Die β -Phasenfraktion zeigt sich dabei nicht signifikant unterschiedlich zum Rohmaterial. Mittels eines Vibrometers konnte zusätzlich die piezoelektrische Resonanz untersucht werden, wobei die Resonanzfrequenz von 2812,5 Hz mit $5,2 \cdot 10^{-6}$ m/s die größte Vibrationsgeschwindigkeit bei einer Wechselspannung mit Anregungsamplitude von 20 V_{pp} aufzeigt. Innerhalb dieser Arbeit wurde ein Dead-End-Filtrationssystem mit der Möglichkeit, piezoelektrische Membranen unter Spannung zu setzen, konstruiert und experimentell bezüglich der Antifouling-Wirkung unter den gewonnenen Kenntnissen der Vibrometerergebnisse erprobt, um die Hypothese eines verbesserten Transmembranfluxes (TMF) und Transmembrandrucks (TMP, engl. *transmembrane pressure*) mittels piezoelektrischer Anregung zu untersuchen. Hierfür wurden die porösen elektrogewobenen Filtrationsmembranen während der Dead-End-Filtration von einer partikelhaltigen Suspension gezielt verunreinigt, sodass sich mit zunehmender Betriebszeit eine Deckschicht bildete. Die elektrogewobenen Membranen zeigen für die in der Suspension verwendeten Glaspartikel ein hohes Rückhaltevermögen auf. Filtrationsdurchläufe erfolgten sowohl ohne als auch unter angelegter Wechselspannung, wobei der TMF als auch der TMP aufgenommen wurden. Dabei

weisen die anfänglichen Benetzungsdrücke innerhalb des Membranstärkenbereichs einen konstanten Wert von 15 kPa auf. Die Resultate der verschiedenen Filtrationen führen aufgrund von zu breiten Streuungen der Messergebnisse von TMF und TMP jedoch zu keinem eindeutigen Ergebnis. Es konnte somit keine unterstützende Antifouling-Wirkung der piezoelektrischen Filtrationsmembranen aus P(VDF-TrFE) nachgewiesen werden. Im Rahmen der Interpretation dieser Ergebnisse wurde auf unterschiedlichste Ursachen für diesen Umstand eingegangen. Über das zugrundeliegende Ersatzschaltbild wurde ohne Berücksichtigung des Wirkwiderstands oder der Porosität für eine idealisierte Filtrationsmembran eine anliegende Spannung von 6,53 V errechnet. Theoretische Vergleiche zu experimentellen Literaturdaten veranschaulichen, dass der Einfluss des Wirkwiderstands nicht zu vernachlässigen ist und zusätzlich die an der Membran anliegende Spannung in einer wässrigen Umgebung durch die Porosität des Dielektrikums beeinflusst wird. Die genutzten elektrogewebenen Filtrationsmembranen verfügen im angegebenen Membranstärkenbereich über eine Porosität von 70 bis 73 %. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher auf den Zusammenhang hingewiesen, dass sowohl der Wirkwiderstand als auch die Verwendung poröser Dielektrika einen relevanten Einfluss auf die an der Membran anliegende Spannung während der Filtration nehmen. Zusätzlich wurde die Dead-End-Filtration sowie der Einfluss einer erhöhten Partikelkonzentration diskutiert. Zwar war ein direkter Nachweis für die Antifouling-Wirkung von piezoelektrischen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen nicht detektierbar und auf eine Ursache rückzuführen, trotzdem sind die Ergebnisse dieser Arbeit ausschlaggebend für weitere wissenschaftliche Untersuchungen auf diesem Themengebiet und von aktuellem Interesse für die Entwicklung neuartiger Filtrationsmembranen in der Membrantechnik.

Ausblick

Zur erfolgreichen Umsetzung gilt es – aufbauend auf den in dieser Arbeit getroffenen Erkenntnissen – zukünftig sowohl die Herstellung der elektrogewebenen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen als auch die elektrotechnischen Einflüsse des Filtrationsprozesses an die Filtrationsmethodik anzupassen und weitere Optionen zur Optimierung des Filtrationssystems zu erforschen. Die Untersuchung des Einflusses des beim Elektrosponnen genutzten elektrischen Feldes auf die resultierende Vibrationsgeschwindigkeit und damit indirekt auf die Piezoelektrizität der elektrogewebenen P(VDF-TrFE)-Filtrationsmembranen stellt dabei einen vielversprechenden Ansatz dar. Zur genauen Bestimmung der anliegenden Spannung im konstruierten Dead-End-Filtrationssystem sollte zudem in Zukunft die Elektrische-Impedanz-Spektroskopie (EIS) Anwendung finden. Durch diese würde sowohl der Faktor des Wirkwiderstands als auch der der Porosität miteinbezogen [140]. Von großem Interesse wäre zudem die Erhöhung der ins Filtrationssystem eingespeisten Wechselspannung durch einen Wechselstromumrichter, so dass mit der in dieser Arbeit verwendeten elektrischen Abstandskontaktierung für piezoelektrische Membransysteme die

an der Membran anliegende Spannung vergrößert wird. Hierdurch fallen die Limitierungen, denen die durchgeführten Versuche dieser Arbeit unterlagen, weg und der Einfluss einer erhöhten Spannung auf die Antifouling-Wirkung kann untersucht werden. Durch die effizienzsteigernden Maßnahmen zur Reduzierung von Partikelanlagerung und einer konstruktiven Anpassung des modular aufgebauten Filtrationssystems zur Cross-Flow-Filtration könnte eine Annäherung an die übergeordneten Ziele, die Verwendungszeit von Membranen zu steigern und kostenaufwendige Reinigungsschritte zu minimieren, erreicht werden.

Die Herstellung von Polymerfilmen aus geeigneten Lösemittelgemischen wirkt sich positiv auf die piezoelektrische β -Phasenfraktion aus. Aufbauend auf die erfolgsversprechenden Erkenntnisse aus den ausführlichen Untersuchungen des Löslichkeitsverhaltens von P(VDF-TrFE) mit Lösemittelgemischen und präzisierten Löslichkeitsparametern sollten sich Folgearbeiten auf die Herstellung von porösen, asymmetrischen Membranen mittels der Nichtlösemittel induzierten Phasentrennung (NIPS, engl. *non-solvent induced phase separation*) konzentrieren und eine Antragsstellung bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Betracht gezogen werden. Mit den NIPS-Verfahrensparametern wie der Evaporationszeit, der einzustellenden Schichtstärke, der Polymerkonzentration und dem genutzten Lösemittel-Nichtlösemittel-System kann Einfluss auf die Membranmorphologie und die Trennleistung genommen werden. [37, 137, 167] Über dieses Verfahren und der Vielseitigkeit an geeigneten Lösemittelkombinationen für das Lösen von P(VDF-TrFE) kann die kontrollierte Produktion von piezoelektrischen Filtrationsmembranen zur Antifouling-Wirkung für den Einsatz in druckgetriebenen Membranverfahren ermöglicht werden. Ein denkbarer Einsatz dieser Membranen bietet sich in der unterstützenden Aufbereitung von medikamentenverunreinigten Abwässern von beispielsweise Krankenhäusern an.

Literaturverzeichnis

- [1] AGARWAL, S.; BURGARD, M.; GREINER, A. UND WENDORFF, J. H.: *Characterization of spinning solutions and fibers*. In: *Electrospinning - A Practical Guide to Nanofibers*. Berlin/Boston : Walter de Gruyter GmbH, 2016. – ISBN 978–3–11–033180–6, S. 40–95
- [2] AGARWAL, S.; BURGARD, M.; GREINER, A. UND WENDORFF, J. H.: *Introduction and fiber-processing methods*, S. 1–11. – Siehe Verweis [1]
- [3] AGARWAL, S.; BURGARD, M.; GREINER, A. UND WENDORFF, J. H.: *Nanofibers*, S. 12–39. – Siehe Verweis [1]
- [4] AHNER, N.; GOTTSCHLICH, D.; NARANG, S.; ROBERTS, D.; SHARMA, S. UND VENTURA, S.: *Piezoelectrically Assisted Ultrafiltration*. In: *Separation Science and Technology* 28(1-3):895–908, 1993. – DOI: 10.1080/01496399308019526
- [5] AHRENDTS, J. UND KABELAC, S.: *Energie- und Stofftransport in Temperatur- und Konzentrationsfeldern*. In: *Das Ingenieurwissen: Technische Thermodynamik*. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 2014. – ISBN 978–3–642–41119–9, S. 65–92
- [6] AL HALABI, F.: *Elektrogesponnene aktive Scaffolds für das neurale Tissue Engineering* – Dissertation der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität. In: GLASMACHER, B. (Hrsg.): *Berichte aus dem IMP · 1|2022*. Hannover : TEWISS Verlag, 2022. – ISBN 978–3–95900–726–9
- [7] AL HALABI, F.; GRYSHKOV, O.; KUHN, A. I.; KAPRALOVA, V. M. UND GLASMACHER, B.: *Force induced piezoelectric effect of polyvinylidene fluoride and polyvinylidene fluoride-co-trifluoroethylene nanofibrous scaffolds*. In: *The International Journal of Artificial Organs* 41(11):811–822, 2018. – DOI: 10.1177/0391398818785049
- [8] ALKHU DHIRI, A. UND HILAL, N.: *Membrane distillation - Principles, applications, configurations, design, and implementation*. In: GUDE, V. G. (Hrsg.): *Emerging Technologies for Sustainable Desalination Handbook*. Elsevier Inc., 2018. – ISBN 978–0–12–815818–0, S. 55–106

- [9] ALTMANN, B.; BETKER, T.; PAPE, C. UND REITHMEIER, E.: *Alignment strategy for an optomechanical image derotator using a laser Doppler vibrometer*. In: *Applied Optics* 58(24):6555–6568, 2019. – DOI: 10.1364/AO.58.006555
- [10] ANDRADY, A. L.: *Introduction to Polymer Solutions*. In: *Science and Technology of Polymer Nanofibers*. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2008. – ISBN 978-0-471-79059-4, S. 27–53
- [11] ANTON PAAR GMBH: *DMA 38 Density Meter*. Version 10/04, Oktober 2004.
- [12] ARIFIN, D. E. S. UND RUAN, J. J.: *Study on the curie transition of P(VDF-TrFE) copolymer*. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 299(1):1–8, 2018. – DOI: 10.1088/1757-899X/299/1/012056
- [13] ARIGONI, A.; BRAMBILLA, L.; BERTARELLI, C.; SERRA, G.; TOMMASINI, M. UND CASTIGLIONI, C.: *P(VDF-TrFE) nanofibers: structure of the ferroelectric and paraelectric phases through IR and Raman spectroscopies*. In: *RSC Advances* 62(10):37779–37796, 2020. – DOI: 10.1039/d0ra05478j
- [14] ARNOLD, B.: *Werkstoffe mit besonderen Eigenschaften*. In: *Werkstofftechnik für Wirtschaftsingenieure*. 2. Auflage. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 2017. – ISBN 978-3-662-54547-8, S. 309–313
- [15] ARSHAD, A. N.; SARIP, M. N.; RUSOP, M.; ENGKU ZAHARAH, E. Z. UND ROZANA, M. D.: *Effect of Varying Solvents on Structural Properties of Annealed PVDF-Trfe Thin Films*. In: *International Journal of Engineering & Technology* 7(4.14):440–443, 2018. – DOI: 10.14419/ijet.v7i4.14.27713
- [16] ARSHAD, A. N.; WAHID, M. H. M.; RUSOP, M.; MAJID, W. H. A.; SUBBAN, R. H. Y. UND ROZANA, M. D.: *Dielectric and Structural Properties of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) Filled with Magnesium Oxide Nanofillers*. In: *Journal of Nanomaterials* 2019(5961563):1–12, 2019. – DOI: 10.1155/2019/5961563
- [17] BAE, J.; BAEK, I. UND CHOI, H.: *Efficacy of piezoelectric electrospun nanofiber membrane for water treatment*. In: *Chemical Engineering Journal* 307:670–678, 2017. – DOI: 10.1016/j.cej.2016.08.125
- [18] BAGDA, E.: *Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit und Löslichkeitsparameter von Polymeren*. In: *Colloid & Polymer Science* 255:384–392, 1977. – DOI: 10.1007/BF01773537
- [19] BAKER, R. W.: *Overview of Membrane Science and Technology*. In: *Membrane Technology and Applications*. 3. Auflage. Chichester : John Wiley & Sons, Ltd., 2012. – ISBN 978-0-470-74372-0, S. 1–14

- [20] BARGAIN, F.; SOULESTIN, T.; DOS SANTOS, F. D.; LADMIRAL, V.; AMÉDURI, B. UND TENCÉ-GIRAULT, S.: *Semicrystalline Organization of VDF- and TrFE-Based Electroactive Terpolymers: Impact of the trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropene Termonomer*. In: *Macromolecules* 50(8):3313–3322, 2017. – DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00051
- [21] BARTON, A. F. M.: *Solubility Parameters*. In: *Chemical Reviews* 75(6):731–753, 1975. – DOI: 10.1021/cr60298a003
- [22] BECKMAN COULTER™: *Multisizer 3 Operator's Manual*. PN 8321681 Rev. B, S. 1–133.
- [23] BELOVICKIS, J.; WERNE, L.; SILIBIN, M.; SAMULIONIS, V.; LELLINGER, D.; OEHLER, H.; BANYS, J.; SYSA, A.; NEKLUDOV, K.; SHVARTSMAN, V. V. UND ALIG, I.: *Influence of Annealing Conditions on Elastic and Dielectric Properties of P(VDF-TrFE) Copolymer and Its Composites*. In: *Polymer Composites* 40(4):1609–1618, 2019. – DOI: 10.1002/pc.24908
- [24] BERGMANN, L. UND SCHAEFER, C.: *Elektrostatik*. In: *Lehrbuch der Experimentalphysik: Band II - Elektrizitätslehre*. Berlin : Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 1956. – ISBN 978-3-11-130713-8, S. 1–89
- [25] BIEDERMANN, L. B.; TUNG, R. C.; RAMAN, A. UND REIFENBERGER, R. G.: *Flexural vibration spectra of carbon nanotubes measured using laser Doppler vibrometry*. In: *Nanotechnology* 20(035702):1–6, 2009. – DOI: 10.1088/0957-4484/20/3/0357025
- [26] BIGHAM, K. J.: *Technical Paper; Drawn Fiber Polymers: Chemical and Mechanical Features*. In: *Turning Polymers Into Possibilities*. Zeus Industrial Products, Inc., 2018, S. 1–31
- [27] B.I.O-TECH E.K.: *Mini Durchflussmesser FCH-m-PP-LC - Technische Daten*. Version 10.2018, Oktober 2018.
- [28] BODE, M.: *Zur Morphologie lösungs- und schmelzbasierter elektrogenespinner Faservliese* – Dissertation der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität. In: GLASMACHER, B. (Hrsg.): *Berichte aus dem IMP · 1|2021*. Hannover : TEWISS Verlag, 2021. – ISBN 978-3-95900-569-2
- [29] BOHLEN, M. UND BOLTON, K.: *Inducing the β -phase of poly(vinylidene fluoride) - a review*. In: *Annual Review of Nanoscience and Nanotechnology* 1(150110):1–14, 2015. – ISSN: 2159-9688/150110/14/\$100

- [30] BONNET, M.: *Aufbau und Eigenschaften von Kunststoffen*. In: *Kunststofftechnik: Grundlagen, Verarbeitung, Werkstoffauswahl und Fallbeispiele*. 3. Auflage. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2016. – ISBN 978-3-658-13827-1, S. 1–86
- [31] BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; MUNARI, S. UND TURTURRO, A.: *Solubility Parameters of Poly(vinylidene fluoride)*. In: *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 26(4):785–794, 1988. – DOI: 10.1002/polb.1988.090260405
- [32] BRAUN, D.; CHERDRON, H.; REHAHN, M.; RITTER, H. UND VOIT, B.: *Introduction*. In: *Polymer Synthesis: Theory and Practice - Fundamentals, Methods, Experiments*. 5. Auflage. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 2013. – ISBN 978-3-642-28979-8, S. 1–32
- [33] BRAUN, D.; CHERDRON, H.; REHAHN, M.; RITTER, H. UND VOIT, B.: *Methods and Techniques for Synthesis, Characterization, Processing, and Modification of Polymers*, S. 33–147. – Siehe Verweis [32]
- [34] BROWN, T. L.; LEMAY, H. E. UND BURSTEN, B. E.: *Moderne Werkstoffe*. In: *Chemie - Studieren kompakt*. 10. Auflage. München : Pearson Deutschland GmbH, 2011. – ISBN 978-3-86894-122-7, S. 463–502
- [35] BRÜSCHKE, H. UND MELIN, T.: *Membrantechnik*. In: GOEDECKE, R. (Hrsg.): *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – ISBN 978-3-527-33270-0, S. 495–580
- [36] CAO, P.; SHI, J.; ZHANG, J.; WANG, X.; JUNG, J. T.; WANG, Z.; CUI, Z. UND LEE, Y. M.: *Piezoelectric PVDF membranes for use in anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) and their antifouling performance*. In: *Journal of Membrane Science* 603(118037):1–8, 2020. – DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118037
- [37] CARDOSO, V. F.; LOPES, A. C.; BOTELHO, G. UND LANCEROS-MÉNDEZ, S.: *Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Porous Films: Tailoring Microstructure and Physical Properties by Solvent Casting Strategies*. In: *Soft Materials* 13(4):243–253, 2015. – DOI: 10.1080/1539445X.2015.1083444
- [38] CARL ROTH GMBH + CO. KG: *Sicherheitsdatenblatt - Dimethylsulfoxid $\geq 99,5$ %, BioScience-Grade für die Molekularbiologie*. Version 3.0 de, S. 1–14, Februar 2019.
- [39] CARL ROTH GMBH + CO. KG: *Sicherheitsdatenblatt - N,N-Dimethylformamid $\geq 99,8$ % für die Peptidsynthese*. Version 1.0 de, S. 1–20, Januar 2020.
- [40] CHAKRADEO, T.: *Sustained Delivery of Bioactive Molecules from Electrospun Fibres Functionalised Using Different Process Modifications* – Dissertation der Medizinischen Hochschule Hannover. S. 1–89, 2012.

- [41] CHELLAM, S. UND ZANDER, A.: *Membrane Science and Theory*. In: AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (Hrsg.): *Manual of Water Supply Particles - M53: Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water*. Denver : American Water Works Association, 2005. – ISBN 1-58321-360-0, S. 35–49
- [42] CHEN, D. UND POMALAZA-RÁEZ, C.: *A self-cleaning piezoelectric PVDF membrane system for filtration of kaolin suspension*. In: *Separation and Purification Technology* 215:612–618, 2019. – DOI: 10.1016/j.seppur.2018.12.082
- [43] CHEN, Y.; XU, M.; HU, X.; YUE, Y.; ZHANG, X. UND SHEN, Q.: *High-resolution structural mapping and singledomain switching kinetics in 2D-confined ferroelectric nanodots for low-power FeRAM*. In: *Nanoscale* 22(12):11997—12006, 2020. – DOI: 10.1039/d0nr02210a
- [44] CHO, J. W.: *Studies of Ferroelectric Transition of Solution-Crystallized Copolymer of Vinylidene fluoride and Trifluoroethylene*. In: *Polymer (Korea)* 15(1):67–75, 1991. – ISSN: 0379-153X
- [45] CONNOR, R. UND COATES, D.: *Prologue: The state of water resources*. In: UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION (Hrsg.): *The United Nations World Water Development Report 2021 - Valuing Water*. Paris : UNESCO, 2021. – ISBN 978-92-3-100434-6, S. 11–16
- [46] COSTER, H. G. L.; DARESTANI FARAHANI, T. UND CHILCOTT, T. C.: *Production and characterization of piezo-electric membranes*. In: *Desalination* 283:52–57, 2011. – DOI: 10.1016/j.desal.2011.04.071
- [47] COVITCH, M. J. UND TRICKETT, K. J.: *How Polymers Behave as Viscosity Index Improvers in Lubricating Oils*. In: *Advances in Chemical Engineering and Science* 5(2):134–151, 2015. – DOI: 10.4236/aces.2015.52015
- [48] DANIELS, C. A.: *Structure and Bonding*. In: *Polymers: Structures and Properties*. Lancaster : Technomic Publishing Company, Inc., 1989. – ISBN 87762-552-2, S. 1–20
- [49] DANZ, R. UND GEISS, D.: *Struktur und Eigenschaften piezo- und pyroelektrischer Polymerfolien*. In: *Acta Polymerica* 38(6):399–406, 1987. – DOI: 10.1002/actp.1987.010380620
- [50] DARESTANI, M. T.; COSTER, H. G. L. UND CHILCOTT, T. C.: *Piezoelectric membranes for separation processes: Operating conditions and filtration performance*. In: *Journal of Membrane Science* 435:226–232, 2013. – DOI: 10.1016/j.memsci.2013.02.024

- [51] DATA PHYSICS INSTRUMENTS GMBH: *Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis*. <https://www.dataphysics-instruments.com/Downloads/Surface-Tensions-Energies.pdf>. – Zuletzt aufgerufen am 04.06.2020.
- [52] DEXHEIMER, H. UND FUCHS, O.: *Tabelle zur Löslichkeit*. In: NITSCHKE, R. UND WOLF, K. A. (Hrsg.): *Kunststoffe - Struktur, physikalisches Verhalten und Prüfung - Erster Band: Struktur und physikalisches Verhalten der Kunststoffe*. Berlin/Göttingen/Heidelberg : Springer-Verlag OHG, 1962. – ISBN 978-3-642-45972-6, S. 733–740
- [53] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *DIN 1310: Zusammensetzung von Mischphasen (Gasgemische, Lösungen, Mischkristalle)*. Version 1984-02, S. 1–3. Berlin, Februar 1984. – DOI: 10.31030/1082186
- [54] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *DIN 51562-2: Viskosimetrie - Messung der kinematischen Viskosität mit dem Ubbelohde-Viskosimeter - Teil 2: Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter*. Version 1988-12, S. 1–3. Berlin, Dezember 1988. – DOI: 10.31030/2272317
- [55] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *DIN EN 27888: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit*. Version 1993-11, S. 1–13. Berlin, November 1993. – DOI: 10.31030/2569904
- [56] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *DIN EN ISO 15212-1: Dichtemeßgeräte nach dem Schwingerprinzip - Teil 1: Laborgeräte*. Version 1999-06, S. 1–13. Berlin, Juni 1999. – DOI: 10.31030/8130836
- [57] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *DIN EN ISO 2811-3: Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Dichte - Teil 3: Schwingungsverfahren*. Version 2011-06, S. 1–10. Berlin, Juni 2011. – DOI: 10.31030/1733347
- [58] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *DIN EN ISO 1628-1: Kunststoffe - Bestimmung der Viskosität von Polymeren in verdünnter Lösung durch ein Kapillarviskosimeter - Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. Version 2012-10, S. 1–20. Berlin, Oktober 2012. – DOI: 10.31030/1893472
- [59] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *DIN EN ISO 2555: Kunststoffe - Harze im flüssigen Zustand, als Emulsionen oder Dispersionen - Bestimmung der scheinbaren Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter mit Einzelzylinder*. Version 2018-09, S. 1–23. Berlin, September 2018. – DOI: 10.31030/2832296
- [60] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *DIN EN ISO 19403-3: Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 3: Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten mit der Methode des hängenden Tropfens*. Version 2020-04, S. 1–16. Berlin, April 2020. – DOI: 10.31030/3141928

- [61] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *DIN EN ISO 3219-1 Entwurf: Rheologie - Teil 1: Allgemeine Begriffe der Rotations- und Oszillationsrheometrie*. Version 2020-02, S. 1–16. Berlin, Februar 2020. – DOI: 10.31030/3129185
- [62] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *DIN EN ISO 3219-2 Entwurf: Rheologie - Teil 2: Allgemeine Grundlagen der Rotations- und Oszillationsrheometrie*. Version 2020-02, S. 1–50. Berlin, Februar 2020. – DOI: 10.31030/3127768
- [63] DRAXLER, J. UND SIEBHOFER, M.: *Grundlagen Wärme-, Stoff- und Impulstransport*. In: *Verfahrenstechnik in Beispielen: Problemstellungen, Lösungsansätze, Rechenwege*. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2014. – ISBN 978-3-658-02740-7, S. 53–99
- [64] DROBNY, J. G.: *Properties of Commercial Fluoropolymers*. In: *Technology of Fluoropolymers*. Boca Raton : CRC Press LLC, 2001. – ISBN 0-8493-0246-3, S. 21–46
- [65] DU PUIITS, A.: *MÜLLER Matrix-Polarimetrie zur kontaktlosen und zerstörungsfreien Ausrichtungsanalyse in elektrogesponnenen Faservliesen* – Dissertation der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität. In: GLASMACHER, B. (Hrsg.): *Berichte aus dem IMP · 2|2023*. Hannover : TEWISS Verlag, 2023. – ISBN 978-3-95900-787-0
- [66] EBERLE, G.; SCHMIDT, H. UND EISENMENGER, W.: *Piezoelectric Polymer Electrets*. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 3(5):624–646, 1996. – DOI: 10.1109/94.544185
- [67] FENG, T.; XIE, D.; ZANG, Y.; WU, X.; REN, T. UND PAN, W.: *Temperature Control of P(VDF-TrFE) Copolymer Thin Films*. In: *Integrated Ferroelectrics: An International Journal* 141(1):187–194, 2013. – DOI: 10.1080/10584587.2012.694748
- [68] FESTO AG & CO. KG: *Präzisionsmanometer MAP-40-1-1/8-EN - Datenblatt*. Version 28.07.2020, S. 1, Juli 2020.
- [69] FESSMANN, J. UND ORTH, H.: *Kovalente Bindung, Gase, Flüssigkeiten*. In: *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure - Handbuch für Studium und betriebliche Praxis*. 2. Auflage. Landsberg/Lech : ecomed SICHERHEIT, 2002. – ISBN 3-609-68352-X, S. 24–37
- [70] FLICK, E. W.: *Acetates*. In: *Industrial Solvents Handbook*. 5. Auflage. Westwood, New Jersey : Noyes Data Cooperation, 1998. – ISBN 0-8155-1413-1, S. 818–831
- [71] FLICK, E. W.: *Appendix - Comparative Data For Various Solvents*, S. 938–959. – Siehe Verweis [70]
- [72] FLICK, E. W.: *Dimethylformamide*, S. 773–776. – Siehe Verweis [70]

- [73] FLICK, E. W.: *Organic Sulfur Compounds*, S. 222–235. – Siehe Verweis [70]
- [74] FLICK, E. W.: *Tetrahydrofuran*, S. 487–493. – Siehe Verweis [70]
- [75] FRICK, A. UND STERN, C.: *Glossar der Kalorimetrie*. In: *DSC-Prüfung in der Anwendung*. 2. Auflage. München : Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2013. – ISBN 978-3-446-43690-9, S. 155–174
- [76] FRICK, A. UND STERN, C.: *Eigenschaften und Qualität von Kunststoffen und Formteilen*. In: *Einführung in die Kunststoffprüfung - Prüfmethode und Anwendungen*. München : Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2017. – ISBN 978-3-446-44351-8, S. 1–30
- [77] FRICK, A. UND STERN, C.: *Kunststoffidentifikation*, S. 43–56. – Siehe Verweis [76]
- [78] FRICK, A. UND STERN, C.: *Thermische Prüfungen*, S. 153–194. – Siehe Verweis [76]
- [79] FURUKAWA, T.: *Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers*. In: *Phase Transitions* 18(3-4):143–211, 1989. – DOI: 10.1080/01411598908206863
- [80] GEE, S.; JOHNSON, B. UND SMITH, A. L.: *Optimizing electrospinning parameters for piezoelectric PVDF nanofiber membranes*. In: *Journal of Membrane Science* 563:804–812, 2018. – DOI: 10.1016/j.memsci.2018.06.050
- [81] GIANNETTI, E.: *Featured Article: Semi-crystalline fluorinated polymers*. In: *Polymer International* 50(1):10–26, 2001. – DOI: 10.1002/1097-0126(200101)50:1<10::AID-PI614>3.0.CO;2-W
- [82] GITIS, V. UND ROTHENBERG, G.: *The Basics of Membrane Separation*. In: *Ceramic Membranes: New Opportunities and Practical Applications*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. – ISBN 978-3-527-33493-3, S. 4–8
- [83] GOPAL, R.; KAUR, S.; MA, Z.; CHAN, C.; RAMAKRISHNA, S. UND MATSUURA, T.: *Electrospun nanofibrous filtration membrane*. In: *Journal of Membrane Science* 281(1-2):581–586, 2006. – DOI: 10.1016/j.memsci.2006.04.026
- [84] GRAPENTIN, M.: *Verfahren zur Messung von Widerständen/Impedanzen in elektrischen Anlagen und an Geräten*. In: FABER, U.; GRAPENTIN, M. UND WETTINGFELD, K. (Hrsg.): *Prüfung elektrischer Anlagen und Betriebsmittel - Grundlagen und Methoden; VDE-Schriftenreihe - Normen verständlich, Band 124*. 3. Auflage. Berlin : VDE Verlag, 2012. – ISBN 978-3-8007-3458-0, S. 187–272
- [85] GREGORIO JR., R. UND BORGES, D. S.: *Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride)*. In: *Polymer* 49(18):4009–4016, 2008. – DOI: 10.1016/j.polymer.2008.07.010

- [86] GREGORIO JR., R. UND CESTARI, M.: *Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride)*. In: *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 32(5):859–870, 1994. – DOI: 10.1002/polb.1994.090320509
- [87] GRYSHKOV, O.; AL HALABI, F.; KUHN, A.I.; LEAL-MARIN, S.; FREUND, L.J.; FÖRTHMANN, M.; MEIER, N.; BARKER, S.-A.; HAASSTERT-TALINI, K. UND GLASMACHER, B.: *PVDF and P(VDF-TrFE) Electrospun Scaffolds for Nerve Graft Engineering: A Comparative Study on Piezoelectric and Structural Properties, and In Vitro Biocompatibility*. In: *International Journal of Molecular Sciences* 22(21):1–27, 2021. – DOI: 10.3390/ijms222111373
- [88] HAASE, R.: *Diffusion*. In: *Grundzüge der Physikalischen Chemie: Band III - Transportvorgänge*. Darmstadt : Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, 1973. – ISBN 978-3-7985-0384-7, S. 35–78
- [89] HAASE, R.: *Grundlagen*, S. 1–10. – Siehe Verweis [88]
- [90] HANSEN, C. M.: *Appendix A*. In: *Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook*. 2. Auflage. Boca Raton : CRC Press Taylor & Francis Group, LLC, 2007. – ISBN 978-0-8493-7248-3, S. 345–510
- [91] HANSEN, C. M.: *Determination of Hansen Solubility Parameter Values for Carbon Dioxide*, S. 177–201. – Siehe Verweis [90]
- [92] HANSEN, C. M.: *Methods of Characterization - Polymers*, S. 95–111. – Siehe Verweis [90]
- [93] HANSEN, C. M.: *Solubility Parameters - An Introduction*, S. 1–26. – Siehe Verweis [90]
- [94] HANSEN, C. M.: *Statistical Thermodynamic Calculations of the Hydrogen Bonding, Dipolar, and Dispersion Solubility Parameters*, S. 45–73. – Siehe Verweis [90]
- [95] HAQUE, R. I.; VIÉ, R.; GERMAIN, M.; VALBIN, L.; BENABEN, P. UND BODDAERT, X.: *Injekt printing of high molecular weight PVDF-TrFE for flexible electronics*. In: *Flexible and Printed Electronics* 1(1):1–12, 2016. – DOI: 10.1088/2058-8585/1/1/015001
- [96] HARRIEHAUSEN, T. UND SCHWARZENAU, D.: *Elektrisches Potenzialfeld*. In: *Moeller Grundlagen der Elektrotechnik*. 24. Auflage. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2020. – ISBN 978-3-658-27839-7, S. 158–217
- [97] HARRIEHAUSEN, T. UND SCHWARZENAU, D.: *Wechselstromtechnik*, S. 309–429. – Siehe Verweis [96]

- [98] HE, F.; SARKAR, M.; LAU, S.; FAN, J. UND CHAN, L. H.: *Preparation and characterization of porous poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer membranes via electrospinning and further hot pressing*. In: *Polymer Testing* 30(4):436–441, 2011. – DOI: 10.1016/j.polymertesting.2011.03.005
- [99] HENAN HAOFEI CHEMICAL CO., LTD.: *Dimethyl Acetamide (DMAC) CAS No.127-19-5*. <http://www.haofeichem.com/polyurethane-and-resin/dimethyl-acetamide-dmac-cas-no-127-19-5.html>. – Zuletzt aufgerufen am 04.06.2020.
- [100] HILDEBRAND, J. H.: *A Critique of the Theory of Solubility of Non-Electrolytes*. In: *Chemical Reviews* 44(1):37–45, 1949. – DOI: 10.1021/cr60137a003
- [101] HILDEBRAND, J. H. UND SCOTT; R. L.: *Evaluation of Solubility Parameters*. In: *The Solubility of Nonelectrolytes*. 3. Auflage. New York : Reinhold Publishing Corporation, 1950, S. 424–434
- [102] HOHEISEL, A. L.: *Elektrospinnen von Herzklappenprothesen* – Dissertation der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität. In: GLASMACHER, B. (Hrsg.): *Berichte aus dem IMP · 4|2021*. Hannover : TEWISS Verlag, 2021. – ISBN 978–3–95900–613–2
- [103] ICO, G.; MYUNG, A.; KIM, B. S.; MYUNG, N. V. UND NAM, S.: *Supplementary Information - Transformative Piezoelectric Enhancement of P(VDF-TrFE) Synergistically Driven by Nanoscale Dimensional Reduction and Thermal Treatment*. In: *Nanoscale* 10(6):2894–2901, 2018. – DOI: 10.1039/C7NR08296G
- [104] INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE: *Physikalische-Chemisches Praktikum für Fortgeschrittene - Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nach der Schlierenmethode*, Oktober 2019. – Karlsruher Institut für Technologie, S. 1–10.
- [105] JCGM JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY: *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Version 100:2008, S. 78, 2008.
- [106] KHAYET, M. UND MATSUURA, T.: *Preparation and Characterization of Polyvinylidene Fluoride Membranes for Membrane Distillation*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40(24):5710–5718, 2001. – DOI: 10.1021/ie010553y
- [107] KICKELBICK, G.: *Chemische Bindung*. In: *Chemie für Ingenieure*. 2. Auflage. Hallbergmoos : Pearson Studium, 2016. – ISBN 978–3–86894–272–9, S. 69–112

- [108] KIM, J.; LEE, J. H.; RYU, H.; LEE, J.-H.; KHAN, U.; KIM, H.; KWAK, S. S. UND KIM, S.-W.: *High-Performance Piezoelectric, Pyroelectric, and Triboelectric Nanogenerators Based on P(VDF-TrFE) with Controlled Crystallinity and Dipole Alignment*. In: *Advanced Functional Materials* 27(22):1–8, 2017. – DOI: 10.1002/adfm.201700702
- [109] KNOTTS, G.; BHAUMIK, A.; GHOSH, K. UND GUHA, S.: *Enhanced performance of ferroelectric-based all organic capacitors and transistors through choice of solvent*. In: *Applied Physics Letters* 104(23):1–4, 2014. – DOI: 10.1063/1.4880119
- [110] KOGA, K. UND OHGASHI, H.: *Piezoelectricity and related properties of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers*. In: *Journal of Applied Physics* 59(6):2142–2150, 1986. – DOI: 10.1063/1.336351
- [111] KOLTZENBURG, S.; MASKOS, M. UND NUYKEN, O.: *Introduction and Basic Concepts*. In: *Polymer Chemistry*. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 2017. – ISBN 978-3-662-49277-2, S. 1–16
- [112] KOLTZENBURG, S.; MASKOS, M. UND NUYKEN, O.: *Polymers in Solution*, S. 17–37. – Siehe Verweis [111]
- [113] KOROS, W. J.; MA, Y. H. UND SHIMIDZU, T.: *Terminology for Membranes and Membrane Processes - IUPAC Recommendations*. In: *Pure & Applied Chemistry* 68(7):1479–1489, 1996. – DOI: 10.1351/pac199668071479
- [114] KRAUME, M.: *Filtration und druckgetriebene Membranverfahren*. In: *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen*. 3. Auflage. Berlin : Springer Vieweg, 2020. – ISBN 978-3-662-60011-5, S. 373–425
- [115] KRAUME, M.: *Grundlagen der Transportprozesse*, S. 3–75. – Siehe Verweis [114]
- [116] KRINKS, J. K.; QIU, M.; MERGOS, I. A.; WEAVERS, L. K.; MOUSER, P. J. UND VERWEIJ, H.: *Piezoceramic membrane with built-in ultrasonic defouling*. In: *Journal of Membrane Science* 494:130–135, 2015. – DOI: 10.1016/j.memsci.2015.07.058
- [117] KRÜSS GMBH: *EasyDrop standard Drop Shape Analysis System - Installation and Operation*. Version V1-05, S. 1–25. Hamburg, 2005-2008.
- [118] KRÜSS GMBH: *Technical Note: Messung am Pendant Drop - Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten durch Messungen am hängenden Tropfen*. Version TN316d, S. 1–5, Dezember 2010.
- [119] KUHN, A. I.; GRYSHKOV, O. UND GLASMACHER, B.: *Effect of Solvents on Thermomechanical Properties and Piezoelectric Beta-phase of PVDF-TrFE Films*. In: *2020 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EEx-Polytech)* S. 204–207, 2020. – DOI: 10.1109/EExPolytech50912.2020.9243865

- [120] KUSCER, D.; ROJAC, T.; BELAVIČ, D.; SANTO ZARNIK, M.; BRADEŠKO, A.; KOS, A.; MALIČ, B.; BOERRIGTER, M.; MORILLO MARTIN, D. UND FACCINI, M.: *Integrated piezoelectric vibration system for fouling mitigation in ceramic filtration membranes*. In: *Journal of Membrane Science* 540:277–284, 2017. – DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.054
- [121] KÜCHLER, A.: *Dielektrische Eigenschaften*. In: *Hochspannungstechnik: Grundlagen - Technologie - Anwendungen*. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 1996. – ISBN 978-3-662-22000-9, S. 232–246
- [122] LAAR, N.; KÖPPL, S. UND WINTERMANTEL, E.: *Electrospinning*. In: WINTERMANTEL, E. UND HA, S.-W. (Hrsg.): *Medizintechnik - Life Science Engineering*. 4. Auflage. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 2008. – ISBN 978-3-540-74924-0, S. 381–401
- [123] LATSCHA, H. P.; KAZMAIER, U. UND KLEIN, H. A.: *Allgemeine Grundbegriffe*. In: *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*. 7. Auflage. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 2016. – ISBN 978-3-662-46179-2, S. 17–35
- [124] LAY, H. T.; WANG, R. UND CHEW, J. W.: *Influence of foulant particle shape on membrane fouling in dead-end microfiltration*. In: *Journal of Membrane Science* 647(120265), 2022. – DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120265
- [125] LEBEL, R. G. UND GORING, D. A. I.: *Density, Viscosity, Refractive Index, and Hygroscopicity of Mixtures of Water and Dimethyl Sulfoxide*. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 7(1):100–101, 1962. – DOI: 10.1021/je60012a032
- [126] LEPESCHKIN, W. W. : *Wasserfiltration durch Membranen und Membranwiderstand*. In: *Kolloid-Zeitschrift* 65(2):184–186, 1933. – DOI: 10.1007/BF01520566
- [127] LI, Q. UND WANG, Q.: *Ferroelectric Polymers and Their Energy-Related Applications*. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 217(11):1228–1244, 2016. – DOI: 10.1002/macp.201500503
- [128] LI, Z.; LIAO, J.; XI, Z.; ZHU, W. UND ZHANG, Z.: *Influence of Steric Hindrance on Ferro- and Piezoelectric Performance of Poly(vinylidene fluoride)-Based Ferroelectric Polymers*. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 220(21):1–11, 2019. – DOI: 10.1002/macp.201900273
- [129] LIAO, Y.; WANG, R.; TIAN, M.; QIU, C. UND FANE, A. G.: *Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation*. In: *Journal of Membrane Science* 425-426:30–39, 2013. – DOI: 10.1016/j.memsci.2012.09.023

- [130] LIEBSCHER, F. UND HELD, W.: *Zusammenstellung einiger Grundbegriffe*. In: *Kondensatoren: Dielektrikum - Bemessung - Anwendung*. Berlin/Heidelberg/New York : Springer-Verlag, 1968. – ISBN 978-3-642-95069-8, S. 9–15
- [131] LORD RAYLEIGH SEC. R.S.: *On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium*. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science - Serie 5* 34(211):481–502, 1892. – DOI: 10.1080/14786449208620364
- [132] LOVINGER, A. J.: *Annealing of Poly(vinylidene fluoride) and Formation of a Fifth Phase*. In: *Macromolecules* 15(1):40–44, 1982. – DOI: 10.1021/ma00229a008
- [133] LOVINGER, A. J.: *Ferroelectric Polymers*. In: *Science* 220(4602):1115–1121, 1983. – DOI: 10.1126/science.220.4602.1115
- [134] LOVINGER, A. J.: *Poly(vinylidene fluoride)*. In: BASSET, D. C. (Hrsg.): *Developments in Crystalline Polymers - 1*. Essex : Applied Science Publishers Ltd., 1982. – ISBN 978-94-009-7345-9, S. 195–273
- [135] LUTKENHAUS, J. L.; MCENNIS, K.; SERGHEI, A. UND RUSSEL, T. P.: *Confinement Effects on Crystallization and Curie Transitions of Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)*. In: *Macromolecules* 43(8):3844–3850, 2010. – DOI: 10.1021/ma100166a
- [136] MA, W.; ZHANG, J.; CHEN, S. UND WANG, X.: *Crystalline Phase Formation of Poly(vinylidene fluoride) from Tetrahydrofuran/ N,N-dimethylformamide Mixed Solutions*. In: *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 47(3):434–449, 2008. – DOI: 10.1080/00222340801954811
- [137] MACEDONIO, F.; KIM, J. F. UND DRIOLI, E.: *Preparation of synthetic (polymeric and inorganic) membranes and their characterization*. In: DRIOLI, E.; GIORNO, L. UND MACEDONIO, F. (Hrsg.): *Membrane Engineering*. Berlin/Boston : Walter de Gruyter GmbH, 2019. – ISBN 978-3-11-028140-8, S. 203–254
- [138] MADSEN, C. G.; SKOV, A.; JØRGENSEN, L.; BALDURSDOTTÍR, S. UND MEDLICOTT, N. J.: *Effect of Mixed Solvents on Polymer Conformation – Correlation between the Hildebrand/Hansen Solubility Parameters and the Intrinsic Viscosity of Polymer Solutions*. In: *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society* 21:354–352, 2013. – ISSN: 1601-4057
- [139] MAO, D.; GNADE, B. E. UND QUEVEDO-LOPEZ, M. A.: *Ferroelectric Properties and Polarization Switching Kinetic of Poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer*. In: LALLART, M. (Hrsg.): *Ferroelectrics - Physical Effects*. InTechOpen, 2011. – ISBN 978-953-307-453-5, S. 77–100

- [140] MAO, H.; QIU, M.; BU, J.; CHEN, X.; VERWEIJ, H. UND FAN, Y.: *Self-Cleaning Piezoelectric Membrane for Oil-in-Water Separation*. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 10(21):18093–18103, 2018. – DOI: 10.1021/acsami.8b03951
- [141] MAO, H.; QIU, M.; BU, J.; CHEN, X.; VERWEIJ, H. UND FAN, Y.: *Supporting Information - Self-Cleaning Piezoelectric Membrane for Oil-in-Water Separation*. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 10(21):S1–S6, 2018. – DOI: 10.1021/acsami.8b03951
- [142] MARTINS, P.; LOPES, A. C. UND LANCEROS-MENDEZ, S.: *Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications*. In: *Progress in Polymer Science* 39(4):683–706, 2014. – DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006
- [143] MELIN, T. UND RAUTENBACH, R.: *Membranen - Strukturen, Werkstoffe und Herstellung*. In: *Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. 3. Auflage. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 2007. – ISBN 3–540–00071–2, S. 19–69
- [144] MELIN, T. UND RAUTENBACH, R.: *Membranprozesse - Triebkräfte und Transportwiderstände*, S. 1–17. – Siehe Verweis [143]
- [145] MELIN, T. UND RAUTENBACH, R.: *Modullierung des Stofftransportes in Membranen*, S. 71–115. – Siehe Verweis [143]
- [146] MELIN, T. UND RAUTENBACH, R.: *Ultrafiltration und Mikrofiltration*, S. 309–368. – Siehe Verweis [143]
- [147] MENDE, D. UND SIMON, G.: *Elektrik*. In: *Physik - Gleichungen und Tabellen*. 17. Auflage. München : Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2016. – ISBN 978–3–446–44969–5, S. 169–242
- [148] MENG, N.; ZHU, X.; MAO, R.; REECE, M. J. UND BILOTTI, E.: *Nanoscale interfacial electroactivity in PVDF/PVDF-TrFE blended films with enhanced dielectric and ferroelectric properties*. In: *Journal of Materials Chemistry C* 5(13):3296–3305, 2017. – DOI: 110.1039/c7tc00162b
- [149] MERCK KGAA: *Sicherheitsdatenblatt - Aceton zur Analyse EMSURE® ACS,ISO,Reag. Ph Eur*. Version 20.8, S. 1–35, Juli 2018.
- [150] MERCK KGAA: *Sicherheitsdatenblatt - Methylacetat zur Synthese*. Version 11.16, S. 1–18, September 2018.
- [151] MERCK KGAA: *Sicherheitsdatenblatt - N,N-Dimethylacetamid zur Synthese*. Version 18.3, S. 1–29, Juni 2018.

- [152] MERCK KGAA: *Sicherheitsdatenblatt - Tetrahydrofuran zur Analyse EMPARTA® ACS*. Version 6.5, S. 1–31, August 2018.
- [153] MILLER, D. J.; KASEMSET, S.; PAUL, D. R. UND FREEMAN, B. D.: *Comparison of membrane fouling at constant flux and constant transmembrane pressure conditions*. In: *Journal of Membrane Science* 454:505–515, 2014. – DOI: 10.1016/j.memsci.2013.12.027
- [154] MULDER, M.: *Characterisation of membranes*. In: *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht : Springer-Science+Business Media, B.V., 1991. – ISBN 978-0-7923-0979-6, S. 110–144
- [155] MULDER, M.: *Introduction*, S. 1–16. – Siehe Verweis [154]
- [156] MULDER, M.: *Materials and material properties*, S. 17–53. – Siehe Verweis [154]
- [157] MULDER, M.: *Membrane processes*, S. 198–280. – Siehe Verweis [154]
- [158] MULDER, M.: *Module and process design*, S. 312–351. – Siehe Verweis [154]
- [159] MULDER, M.: *Polarisation phenomena and membrane fouling*, S. 281–311. – Siehe Verweis [154]
- [160] MULDER, M.: *Preparation of synthetic membranes*, S. 54–109. – Siehe Verweis [154]
- [161] MULDER, M.: *Transport in membranes*, S. 145–197. – Siehe Verweis [154]
- [162] MÜLLER, M.: *Faserbasierte abbaubare kardiovaskuläre Gefäßprothesen: Entwicklung, Herstellung und Prüfung* – Dissertation der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität. In: GLASMACHER, B. (Hrsg.): *Berichte aus dem IMP · 1|2018*. Hannover : TEWISS Verlag, 2018. – ISBN 978-3-95900-183-0
- [163] NAKAGAWA, K. UND ISHIDA, Y.: *Annealing Effects in Poly(vinylidene Fluoride) as Revealed by Specific Volume Measurements, Differential Scanning Calorimetry, and Electron Microscopy*. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 11(11):2153–2171, 1973. – DOI: 10.1002/pol.1973.180111107
- [164] NAKHMANSON, S. M.; BUONGIORNO NARDELLI, M. UND BERNHOLC, J.: *Collective polarization effects in β -polyvinylidene fluoride and its copolymers with tri- and tetrafluoroethylene*. In: *Physical Review B* 72(11):1–8, 2005. – DOI: 10.1103/PhysRevB.72.115210
- [165] NASSAR, E. UND NASSAR, A.: *Corrosion behaviour of some conventional stainless steels at different temperatures in the electrolyzing process*. In: *Energy Procedia* 93:102–107, 2016. – DOI: 10.1016/j.egypro.2016.07.156

- [166] NIST CHEMISTRY WEBBOOK; COBLENTZ SOCIETY, INC.: *Dimethyl Sulfoxide: Infrared Spectrum*, 2018. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67685&Type=IR-SPEC&Index=2>. – Zuletzt aufgerufen am 24.05.2021.
- [167] NUNES, S. P. UND PEINEMANN, K.-V.: *Membrane Preparation*. In: *Membrane Technology in the Chemical Industry*. 2. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2006. – ISBN 978–3–527–31316–7, S. 9–14
- [168] NUNES, S. P. UND PEINEMANN, K.-V.: *Presently Available Membranes for Liquid Separation*, S. 15–38. – Siehe Verweis [167]
- [169] PARK, K.-W.; SEO, H.; KIM, J.; SEOL, D.; HONG, J. UND KIM, Y.: *Humidity effect of domain wall roughening behavior in ferroelectric copolymer thin films*. In: *Nanotechnology* 25(355703):1–6, 2014. – DOI: 10.1088/0957-4484/25/35/355703
- [170] PERKINELMER, INC.: *Technical Note FT-IR Spectroscopy - ATR accessories an overview*. Version 007024_01, S. 1–3. Shelton, 2004.
- [171] PIEZOTECH ARKEMA GROUP: *Technical Data Sheet - Piezotech FC™ 30 Powder*. Rev 3, Juli 2017.
- [172] POUDEL, A.; FERNANDEZ, M. A.; TOFAIL, S. A. M. UND BIGGS, J. P.: *Boron Nitride Nanotube Addition Enhances the Crystallinity and Cytocompatibility of PVDF-TrFE*. In: *Frontiers in Chemistry* 7(364):1–13, 2019. – DOI: 10.3389/fchem.2019.00364
- [173] RAVVE, A.: *Introduction and Nomenclature*. In: *Principles of Polymer Chemistry*. 3. Auflage. New York : Springer Science+Business Media, 2012. – ISBN 978–1–4614–2211–2, S. 1–16
- [174] RAVVE, A.: *Physical Properties and Physical Chemistry of Polymers*, S. 17–67. – Siehe Verweis [173]
- [175] REICHARDT, C. UND WELTON, T.: *Appendix: Physical Properties*. In: *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 4. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2011. – ISBN 978–3–527–32473–6, S. 549–555
- [176] RENEKER, D. H.; YARIN, A. L.; FONG, H. UND KOOMBHONGSE, S.: *Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning*. In: *Journal of Applied Physics* 87(9):4531–4547, 2000. – DOI: 10.1063/1.373532
- [177] RHEOMETRICS, INC.: *Owner's Manual - Rheometrics Fluids Spectrometer II RFS II*. Version 1/91. Piscataway, New Jersey, Januar 1991.

- [178] RIDDICK, J. A. UND BUNGER, W. B.: *Anhang F: Leitfähigkeiten und Relaxationszeiten ausgewählter Flüssigkeiten*. In: BG RCI BERUFGENOSSENSCHAFT ROHSTOFFE UND CHEMISCHE INDUSTRIE (Hrsg.): *Sichere Technik - Vermeidung von Zündgefahren infolge elektrostatischer Aufladungen*. Merkblatt T 033 / TRGS 727 / DGUV Information 213-060, August 2016, S. 96–99
- [179] RIPPERGER, S.: *Verfahren zur Mikrofiltration von Prozeßlösungen und ihre Anwendungen*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 60(3):155–161, 1988. – DOI: 0009-286X/88/0303-0155
- [180] RÜTTEN, M.: *Carreau Fluidmodell*. In: *Verallgemeinerte newtonsche Fluide - Thermische und viskose Strömungseigenschaften*. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 2019. – ISBN 978-3-662-56225-3, S. 116–121
- [181] SALAS, C.: *Solution electrospinning of nanofibers*. In: AFSHARI, M. (Hrsg.): *Woodhead Publishing Series in Textiles - Electrospun Nanofibers*. Volume Number 186. Duxford : Woodhead Publishing, 2017. – ISBN 978-0-08-100907-9, S. 73–108
- [182] SCHARNAGL, N. UND SCHOSSIG, M.: *Charakterisierung von Membranen*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 77(5):517–526, 2005. – DOI: 10.1002/cite.200500019
- [183] SCHEIBE, A.: *Statische Piezoelektrizität des Quarzes*. In: *Wissenschaftliche Forschungsberichte: Naturwissenschaftliche Reihe Band 45 - Piezoelektrizität des Quarzes*. Dresden/Leipzig : Verlag Theodor Steinkopff, 1938, S. 1–70
- [184] SCHMELING, N.; KONIETZNY, R.; SIEFFERT, D.; RÖLLING, P. UND STAUDT, C.: *Functionalized copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures*. In: *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 6:789–800, 2010. – DOI: 10.3762/bjoc.6.86
- [185] SCHOPF, R.; SCHMIDT, F. UND KULOZIK, U.: *Impact of hollow fiber membrane length on the milk protein fractionation*. In: *Journal of Membrane Science* 620(118834):1–8, 2021. – DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118834
- [186] SCHRÖDER, T.: *Der Carreau-Ansatz*. In: *Rheologie der Kunststoffe - Theorie und Praxis*. München : Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2018. – ISBN 978-3-446-45405-7, S. 200–204
- [187] SCHRÖDER, T.: *Platte-Platte Rheometer*, S. 70–71. – Siehe Verweis [187]
- [188] SEGARCEANU, O. UND LECA, M.: *Improved method to calculate Hansen solubility parameters of a polymer*. In: *Progress in Organic Coatings* 31(4):307–310, 1997. – DOI: 10.1016/S0300-9440(97)00088-X
- [189] SELBY, T. W.: *The Non-Newtonian Characteristics of Lubricating Oils*. In: *ASLE Transactions* 1(1):68–81, 1958. – DOI: 10.1080/05698195808972315

- [190] SHEPELIN, N. A.; LUSSINI, V. C.; FOX, P. J.; DICINOSKI, G. W.; GLUSHENKOV A. W.; SHAPTER, J. G. UND ELLIS, A. V.: *Supplementary Information - 3D Printing of Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene): a Poling-Free Technique to Manufacture Flexible and Transparent Piezoelectric Generators*. In: *MRS Communications* 9(1):159–164, 2019. – DOI: 10.1557/mrc.2019.19
- [191] SI, J. J.; ONO, H.; UCHIDA, K.; NOZAKI, S.; MORISAKI, H. UND ITOH, N.: *Correlation between the dielectric constant and porosity of nanoporous silica thin films deposited by the gas evaporation technique*. In: *Applied Physics Letters* 79(19):3140–3142, 2001. – DOI: 10.1063/1.1415042
- [192] SINAPIUS, J. M. UND GEIER, S.: *Funktionswerkstoffe*. In: SINAPIUS, J. M. (Hrsg.): *Adaptronik: Prinzipie - Funktionswerkstoffe - Funktionselemente - Zielfelder mit Forschungsbeispielen*. Berlin : Springer-Verlag GmbH, 2018. – ISBN 978–3–662–55883–6, S. 19–128
- [193] SINGH, P. K. UND GAUR, M. S.: *Humidity effect of domain wall roughening behavior in ferroelectric copolymer thin films*. In: *Ferroelectrics* 524(1):37–43, 2018. – DOI: 10.1080/00150193.2018.1432837
- [194] SKOOG, D. A. UND LEARY, J. J.: *Infrarot(IR)-Absorptionsspektroskopie*. In: *Industrielle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen, Band I*. 4. Auflage. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 1996. – ISBN 978–3–662–07917–1, S. 274–320
- [195] SKOOG, D. A. UND LEARY, J. J.: *Multiplex-Systeme*, S. 124–132. – Siehe Verweis [194]
- [196] SKOOG, D. A. UND LEARY, J. J.: *Rasterelektronenmikroskop und Elektronenmikroskopie*, S. 427–432. – Siehe Verweis [194]
- [197] SONG, B. UND SPRINGER, J.: *Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing - 1. Theoretical*. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 184(1):64–76, 1996. – DOI: 10.1006/jcis.1996.0597
- [198] SONG, B. UND SPRINGER, J.: *Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing - 2. Experimental*. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 184(1):77–91, 1996. – DOI: 10.1006/jcis.1996.0598
- [199] STANCIU, I.: *Methods for Determining the Solubility Parameter of Additives for Lubricating oils*. In: *Oriental Journal of Chemistry* 35(4):1297–1301, 2019. – ISSN: 0970-020 X

- [200] STOFFREGEN, H. A.; FISCHER, J.; SIEDELHOFER, C. UND ABELE, E.: *Selective Laser Melting of Porous Structures*. In: *Proceedings of the 22nd Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium* S. 680–695, 2011.
- [201] STRATHMANN, S.: *Synthetische Membranen: Grundlagen und Möglichkeiten der technischen Nutzung*. In: *Physikalische Blätter* 40(8):271–277, 1984. – DOI: 10.1002/phbl.19840400803
- [202] STUART, H. A. UND KLAGES, G.: *Wärmelehre*. In: *Kurzes Lehrbuch der Physik*. 18. Auflage. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 2006. – ISBN 978-3-540-23146-2, S. 83–114
- [203] SU, Y. P.; SIM, L. N.; LI, X.; COSTER, H. G. L. UND CHONG, T. H.: *Anti-fouling piezoelectric PVDF membrane: Effect of morphology on dielectric and piezoelectric properties*. In: *Journal of Membrane Science* 620(118818), 2021. – DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118818
- [204] SUNDERMANN, J.; OEHMICHEN, S.; SYDOW, S.; BURMEISTER, L.; QUAAS, B.; HÄNSCH, R.; RINAS, U.; HOFFMANN, A.; MENZEL, H. UND BUNJES, H.: *Varying the sustained release of BMP-2 from chitosan nanogel-functionalized polycaprolactone fiber mats by different polycaprolactone surface modifications*. In: *Journal of Biomedical Materials Research* 109(5):600–614, 2020. – DOI: 10.1002/jbm.a.37045
- [205] SURESH, G.; MALLIKARJUNACHARI, G.; JATAV, S.; THIRMAL, C.; RAMACHANDRA RAO, M. S. UND SATAPATHY, D. K.: *Evolution of morphology, ferroelectric, and mechanical properties in poly(vinylidene fluoride)–poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) blends*. In: *Journal of Applied Polymer Science* 135(10):1–13, 2017. – DOI: 10.1002/APP.45955
- [206] SURESH, S.: *Improving cell infiltration in electrospun scaffolds for soft tissue engineering* – Dissertation der Medizinischen Hochschule Hannover. S. 1–114, 2020. – DOI: 10.26068/mhhrpm/20200623-000
- [207] SUSSNER, H. UND DRANSFELD, K.: *Der piezoelektrische Effekt in Polyvinyliden Fluorid und seine Anwendungen*. In: *Colloid and Polymer Science volume* 257(6):591–602, 1979. – DOI: 10.1007/BF01548828
- [208] SZENTIVANYI, A.: *Struktureinfluss elektrogenespinnener Feinstfasermatten auf die Gewebeneubildung* – Dissertation der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität. In: GLASMACHER, B. (Hrsg.): *Berichte aus dem IMP · 1|2012*. Hannover : PZH Verlag, 2012. – ISBN 978-3-94310-471-4

- [209] TAJITSU, Y.; OGURA, H.; CHIBA, A. UND FURUKAWA, T.: *Investigation of Switching Characteristics of Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymers in Relation to Their Structures*. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 26(4):554–560, 1987. – DOI: 10.1143/JJAP.26.554
- [210] TAO, M.; LIU, F.; MA, B. UND XUE, L.: *Effect of solvent power on PVDF membrane polymorphism during phase inversion*. In: *Desalination* 316:137–145, 2013. – DOI: 10.1016/j.desal.2013.02.005
- [211] TIBTECH INNOVATIONS: *Metal properties table*. https://www.tibtech.com/conductivite.php?lang=en_US. – Zuletzt aufgerufen am 03.04.2022.
- [212] TRETIAKOV, A.; KAPRALOVA, V.; SUDAR, N.; GRYSHKOV, O. UND GLASMACHER, B.: *Dielectric properties of PVDF based thin films and electrospun mats*. In: *Journal of Physics: Conference Series* 1236(012009):1–4, 2019. – DOI: 10.1088/1742-6596/1236/1/012009
- [213] VALIYANEERILAKKAL, U.; SINGH, A.; SUBASH, C. K.; SINGH, K.; ABBAS, S. M. UND VARGHESE, S.: *Preparation and Characterization of Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/Barium Titanate Polymer Nanocomposite for Ferroelectric Applications*. In: *Polymer Composites* 38(8):1655–1661, 2017. – DOI: 10.1002/pc.23734
- [214] VAN DYK, J. W.; FRISCH, H. L. UND WU, D. T.: *Solubility, solvency, and solubility parameters*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 24(3):473–478, 1985. – DOI: 10.1021/i300019a028
- [215] VEDULA, S. S. UND YADAV, G. D.: *Chitosan-based membranes preparation and applications: Challenges and opportunities*. In: *Journal of the Indian Chemical Society* 98(2):1–14, 2021. – DOI: 10.1016/j.jics.2021.100017
- [216] VENKATRAM, S.; KIM, C.; CHANDRASEKARAN, A. UND RAMPRASAD, R.: *Critical Assessment of the Hildebrand and Hansen Solubility Parameters for Polymers*. In: *Journal of Chemical Information and Modeling* 59(10):4188–4194, 2019. – DOI: 10.1021/acs.jcim.9b00656
- [217] WALCHER, W.: *Einleitung*. In: *Praktikum der Physik*. 8. Auflage. Leipzig/Wiesbaden : B. G. Teubner Verlag, 2004. – ISBN 978–3–519–23038–0, S. 1–43
- [218] WANG, W.; JIANG, Y. UND THOMAS, P. J.: *Structural Design and Physical Mechanism of Axial and Radial Sandwich Resonators with Piezoelectric Ceramics: A Review*. In: *Sensors* 21(4):1–24, 2021. – DOI: 10.3390/s21041112

- [219] WANG, Z.; CRANDALL, C.; SAHADEVAN, R., MENKHAUS, T. J. UND FONG, H.: *Microfiltration performance of electrospun nanofiber membranes with varied fiber diameters and different membrane porosities and thicknesses*. In: *Polymer* 114:64–72, 2017. – DOI: 10.1016/j.polymer.2017.02.084
- [220] WASA, K.; MATSUSHIMA, T.; ADACHI, H.; MATSUNAGA, T.; SUZUKI, M.; YANAGITANI, T.; YAMAMOTO, T.; YOSHIDA, S.; TANAKA, S. UND TROLIER-MCKINSTRY, S.: *PZT-based high coupling with low permittivity thin films*. In: *2013 Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric and Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/PFM)* S. 69–72, 2013. – DOI: 10.1109/ISAF.2013.6748700
- [221] WENG, M.: *Determination of the Hansen solubility parameters with a novel optimization method*. In: *Journal of Applied Polymer Science* 133(16):43328:1–6, 2016. – DOI: 10.1002/app.43328
- [222] WILKE, J.; KRYK, H.; HARTMANN, J.; WAGNER, D. UND EICH, A.: *Anhang A: Grundlagen der HC-Korrektion*. In: REINING, R. (Hrsg.): *Visko-Fibel - Theorie und Praxis der Viskosimetrie mit Glas-Kapillarviskosimetern*. Version 11/2015. Mainz : Xylem, Inc., 2015, S. 74–77
- [223] WILKE, J.; KRYK, H.; HARTMANN, J.; WAGNER, D. UND EICH, A.: *Grundlagen der Kapillarviskosimetrie*, S. 14–18. – Siehe Verweis [222]
- [224] WILKE, J.; KRYK, H.; HARTMANN, J.; WAGNER, D. UND EICH, A.: *Verfahren zur Viskositätsermittlung*, S. 22–31. – Siehe Verweis [222]
- [225] WINTERLING, K. H.; SELLE, D. UND THIEL, R.: *Messung von Wirk- und Scheinwiderständen*. In: STÖCKL, M. UND WINTERLING, K. H. (Hrsg.): *Elektrische Meßtechnik*. 8. Auflage. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 1987. – ISBN 978-3-663-12086-5, S. 207–256
- [226] WTW WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE WERKSTÄTTEN GMBH: *Leitfähigkeits-Fibel*, S. 1–18. https://www4.fh-swf.de/media/downloads/fbin/wissenschaftlichemitarbeiter/roloff/extern_7/grundlagen_der_messtechnik_/Grundlagen_zur_Leitfaehigkeitsmessung.pdf. – Zuletzt aufgerufen am 13.06.2020.
- [227] WTW WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE WERKSTÄTTEN GMBH: *Leitfähigkeits-Fibel - Einführung in die Konduktometrie: Erfahrung · Fortschritt · Qualität*. S. 5–75. Weilheim, August 1997.
- [228] WTW WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE WERKSTÄTTEN GMBH: *Bedienungsanleitung - Multi 350i: pH-/ISE-/Sauerstoff-/Leitfähigkeits-Messgerät*. Version ba75420d04, S. 1–106. Weilheim, März 2005.

- [229] WTW WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE WERKSTÄTTEN GMBH: *Bedienungsanleitung - TetraCon 325, TetraCon 325/C: Standard Leitfähigkeitsmesszelle*. Version ba55301d05, S. 1–8. Weilheim, August 2018.
- [230] XIA, W.; LU, J.; TAN, S.; LIU, J. UND ZHANG, Z.: *Manipulating Dielectric Properties by Modifying Molecular Structure of Polymers*. In: DANG, Z.-M. (Hrsg.): *Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage*. William Andrew Publishing, 2018. – ISBN 978-0-12-813215-9, S. 103–163
- [231] YOUSEFZADEH, M.: *Modeling and simulation of the electrospinning process*. In: AFSHARI, M. (Hrsg.): *Woodhead Publishing Series in Textiles - Electrospun Nanofibers*. Volume Number 186. Duxford : Woodhead Publishing, 2017. – ISBN 978-0-08-100907-9, S. 277–301
- [232] ZERNETSCH, H.: *Gezielte Beeinflussung der Mikro- und Makrostruktur polymerer Trägerstrukturen beim Elektrosponnen* – Dissertation der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität. In: GLASMACHER, B. (Hrsg.): *Berichte aus dem IMP · 1|2016*. Hannover : PZH Verlag, 2016. – ISBN 978-3-95900-066-6
- [233] ZHANG, H. Q.; JIN, Y. UND QIU, Y.: *The optical and electrical characteristics of PMMA film prepared by spin coating method*. In: *Global Conference on Polymer and Composite Materials; IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 87(012032):1–5, 2015. – DOI: 10.1088/1757-899X/87/1/0120326
- [234] ZHANG, J.; CAO, P.; CUI, Z.; WANG, Q.; FAN, F.; QIU, M.; WANG, X.; WANG, Z. UND WANG, Y.: *Endowing piezoelectric and anti-fouling properties by directly poling β -phase PVDF membranes with green diluents*. In: *AIP Advances* 9(115219):1–10, 2019. – DOI: 10.1063/1.5121766
- [235] ZIABARI, M.; MOTTAGHITALAB, V. UND HAGHI, A. K.: *Evaluation of electrospun nanofiber pore structure parameters*. In: *Korean Journal of Chemical Engineering* 25(4):923–932, 2008. – DOI: 10.1007/s11814-008-0151-x

Studentische Arbeiten

Ahlers, Sandra: *Experimentelle Versuchsdurchführung zur Selektivitätsbestimmung elektrogenespinnener faserbasierter Polymermembranen durch die Filtration von Partikeln*. Studienarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, April 2020.

Aslan, Sinan: *Entwicklung einer Auswertemethodik zur Beurteilung der Wirkung Antibiotika-beladener magnetischer Nanopartikel auf die Biofilmvitalität*. Studienarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover in Kooperation mit der AG „Biodegradable und bioaktive orthopädische Implantate“ vom Niedersächsisches Zentrum für Biomedizintechnik, Implantatforschung und Entwicklung, August 2018.

Finster, Felix: *Evaluierung der Optimierungspotentiale eines Endprüfprozesses in der Dialyse*. Masterarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover in Kooperation mit der Firma B. Braun Melsungen AG, Februar 2020.

Handermann, Max: *Konstruktion und Inbetriebnahme eines Filtrationssystems zur Anregung piezoelektrischer PVDF-TrFE Membranen mittels elektrischer Spannung*. Masterarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, Juli 2020.

Höfig, Marcel: *Inbetriebnahme von Gapspinning-Kollektoren für die Herstellung piezoelektrischer Faserstrukturen*. Bachelorarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, Dezember 2019.

Höltje, Kai Hendrik: *Validierung eines Filtersystems für die Realisierung einer über den Piezoeffekt gesteuerten Stoffdiffusion*. Studienarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, Januar 2019.

Höltje, Kai Hendrik: *Quantitative und qualitative Charakterisierung membranspezifischer Eigenschaften von Polymermembranen*. Masterarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, August 2019.

Linz, Sven: *Herstellung und Charakterisierung von leitfähigen Materialschichten auf Polymerproben mit piezoelektrischen Eigenschaften*. Masterarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, April 2018.

Meyer, Tobias: *Parameterstudie zur Beurteilung verschiedener Lösemittel/-verhältnisse auf die kristalline Phasenbildung von PVDF-TrFE Filmen*. Studienarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, November 2019.

Nowak, Marc Alexander: *Entwicklung und Charakterisierung einer Polymermembran zur Inbetriebnahme eines Filtersystems für die Realisierung einer über den Piezoeffekt gesteuerten Stoffdiffusion*. Masterarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, Mai 2018.

Opitz, Thorben: *Erhöhung der Leitfähigkeit piezoelektrischer Fasermatten und Optimierung des bestehenden Messverfahrens zur Piezomodulbestimmung*. Masterarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, November 2018.

Raue, Tabea Friederike: *Entwicklung eines Versuchstandes zur Untersuchung der Stofftransporteigenschaften verschiedener elektrogesponnener Membranstrukturen unter Druckbedingungen*. Bachelorarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, Mai 2019.

Schlüter, Dominik: *Parameterstudie mikroporöser, asymmetrischer Membranen mittels Nichtlösemittel-induzierter Phasentrennung*. Studienarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, September 2022.

Shkadron, Olena: *Entwicklung eines Low Flow CO₂ Entfernungsgerätes unter besonderer Berücksichtigung der Wärmeverlustminimierung*. Masterarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover in Kooperation mit der Firma Fresenius Medical Care AG & Co. KGaA, September 2022.

Temme, Denise: *Untersuchung der Prozessierbarkeit von Polyvinylidenfluorid-Filamentvliesen mittels Meltblowing*. Masterarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover in Kooperation mit der Firma Fiber-To-Go GmbH, Februar 2020.

Vogt, Aaron Michael: *Optimierung der Polarisationsverfahren zur Herstellung von standardisierten piezoelektrischen Polymerproben*. Masterarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, Oktober 2018.

Wolff, Daniel Joseph: *Herstellung und Charakterisierung poröser piezoelektrischer Membranen*. Studienarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, Mai 2021.

Wollnik, Ruven Michel Alexander: *Bestimmung der Hansen-Löslichkeitsparameter von PVDF-TrFE mit dem Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter*. Studienarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, Januar 2021.

Wollnik, Ruven Michel Alexander: *Untersuchung der intrinsischen Viskosität von Lösemittelmischungen*. Masterarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, November 2021.

Wolter, Thomas: *Entwicklung und Konstruktion eines Membranfiltersystems mit Zugvorrichtung für piezoelektrische Filtermembranen*. Studienarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, Oktober 2017.

Yakoubi, Linda: *Selektivitätsbestimmung elektrogesponnener PVDF-TrFE-Polymermembranen durch die Filtration von Partikeln*. Studienarbeit, Institut für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover, Januar 2021.

Lebenslauf

Antonia Isabel Kuhn, geboren am 01. Mai 1991 in Bremerhaven.

Schulausbildung

1998 - 2002	Grundschule Zwingli I, Bremerhaven
2002 - 2008	Gesamtschule am Leher Markt, Bremerhaven
2008 - 2010	Gymnasiale Oberstufe Geschwister-Scholl-Schule, Bremerhaven
	Schulabschluss: Allgemeine Hochschulreife (06/2010)

Hochschulausbildung

2010 - 2013	Hochschule Bremerhaven, Bachelorstudiengang Medizintechnik mit dem Schwerpunkt Ingenieurmedizin
	Hochschulabschluss: Bachelor of Science (11/2013)
2013 - 2016	Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Masterstudiengang Biomedizintechnik mit dem Schwerpunkt Biomedizin- und Bioprozesstechnik
	Hochschulabschluss: Master of Science (06/2016)

Berufliche Tätigkeit

2016 - 2022	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Mehrphasenprozesse der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Leitung: Prof. Prof h.c. Dr.-Ing. Birgit Glasmacher, M. Sc.
-------------	---

Hannover, im Oktober 2022

