

Strukturausbildung von Celluloseestermembranen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing.(FH) Pharm. Chemie Melanie Sossna

geboren am 08.07.1976 in Northeim

2006

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und keine unerlaubte Hilfe in Anspruch genommen zu haben. Die aus fremden Quellen übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet.

Diese Arbeit wurde weder zuvor veröffentlicht, als Dissertation, Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsleistung verwendet noch an einer anderen Fakultät eingereicht.

Melanie Sossna

Referent: Prof. Dr. Thomas Scheper

Korreferent: Prof. Dr. Bernd Hitzmann

Tag der Promotion: 16.02.2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2002 bis März 2005 am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas Scheper angefertigt. Ihm möchte ich für die gebotenen Arbeitsmöglichkeiten und die freundliche Unterstützung danken.

Herrn Prof. Dr. Bernd Hitzmann danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt:

Bei der Sartorius AG in Göttingen der Abteilung SMVE für die gute Zusammenarbeit. Frau Hickmann und Frau Ulrich standen jederzeit als Ansprechpartner für alle kleinen und großen organisatorischen Dinge bereit. Herr Bobbert und Herr Tröger unterstützten mich kompetent bei der Arbeit im Technikum. In anregenden Diskussionen und durch ihre konstruktive Kritik trugen Herr Dr. Hollas, Herr Dr. Loewe, Herr Dr. Pflanz sowie Herr Dr. Thom maßgeblich zum Entstehen dieser Arbeit bei.

Alexander Gehrke vom Institut für Mikrobiologie der Universität Hannover für die Aufnahme der CLSM-Bilder.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Scheper, insbesondere der alten sowie neuen „Besatzung“ des Daddel-Office für das sorgfältige Korrekturlesen und viele schöne Stunden sowohl privat als auch an der Uni.

Dr. Jan-Gerd Frerichs und Thorleif Hentrop für den Aufbau der ortsaufgelösten Transmissionsmessung und die geduldige Einführung in das Gerät.

Dr. Jörg Schaper für die Bereitstellung seiner Dissertation, die als Grundlage zur Auswahl des Lösungsmittelsystems für Celluloseacetat diente.

Henning Stückmann für die nette Zugbegleitung und eine gute Freundschaft auch über den Uni-Alltag hinaus.

Meinen Eltern, meiner Familie und allen guten Freunden danke ich für ihre bedingungslose und liebevolle Unterstützung, die mein Studium und diese Arbeit erst ermöglicht hat.

Kurzfassung

Melanie Sossna

Strukturausbildung von Celluloseestermembranen

In dieser Arbeit wird die Herstellung asymmetrischer Doppelschicht-Membranen aus Celluloseacetat und Cellulosenitrat mittels Evaporationsverfahren beschrieben. Die Ausbildung der asymmetrischen Membranstruktur wird durch zwei unterschiedliche Verfahren erreicht. Für das Celluloseacetat wird ein Gießlösungssystem benutzt, welches ein Lösungsmittel mit sehr hohem Dampfdruck enthält. Im Falle des Cellulosenitrats wird die Membran durch Aufeinanderschichten zweier unterschiedlicher Gießlösungen gebildet. Beide Herstellungsmethoden führen zur Ausbildung von Einzelschichtmembranen, die aus zwei Schichten mit unterschiedlicher Porengröße und jeweils homogener Porengrößenverteilung bestehen.

Bei der Herstellung von Celluloseacetat-Membranen lässt sich die Porengröße der Membran durch Änderung der Umgebungsparameter steuern. Durch Betrachtung der entstehenden Membranmorphologie können Rückschlüsse auf die Vorgänge innerhalb der Gießlösung während der Membranbildung gezogen werden. Die asymmetrische Struktur mit zwei isotropen Schichten ist auf den hohen Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels zurückzuführen. Durch dessen schnelle Verdunstung wird in einem ersten Schritt eine Deckschicht ausgebildet, die nur eine gehemmte Evaporation des Lösungsmittels aus der Gießlösung zulässt. Daraus resultiert die Ausbildung einer Schicht mit größerem Porendurchmesser direkt unterhalb der Deckschicht.

Durch Verwendung zweier Gießlösungen aus Cellulosenitrat, die aufeinander geschichtet werden, kann zusätzlich zur Porengröße auch die Dicke der beiden Schichten und deren Verhältnis zueinander gesteuert werden. Dazu wird die Wartezeit zwischen dem Auftrag der beiden Schichten variiert, sowie unterschiedliche Spalthöhen für den Auftrag der Gießlösung gewählt. Die Doppelschicht-Membranen weisen einen größeren Fluss auf als Einzelschichtmembranen mit gleichem Bubble Point. Dadurch ergibt sich ein Vorteil für Anwendungen mit hohem Volumendurchsatz, da bei gleicher Partikelrückhaltung die Filtration schneller abgeschlossen ist.

Die hergestellten Membranen werden anhand ihrer Leistungsdaten eingehend charakterisiert und ihre Morphologie mittels mikroskopischer Methoden genauer untersucht.

Stichworte: Celluloseester, Mikrofiltration, Evaporationsverfahren, Membranmorphologie

Abstract

Melanie Sossna

Structure formation of cellulose ester membranes

This thesis describes the preparation of asymmetric double layer membranes consisting of cellulose acetate and cellulose nitrate via the evaporation process. The formation of the asymmetric membrane structure is achieved by two different methods. For cellulose acetate a casting solution is used which contains a high volatile solvent. In case of the cellulose nitrate the membrane is formed by a double layer casting with two different casting solutions. Both methods lead to single layer membranes consisting of two layers of different pore sizes and homogeneous pore size distribution.

During the preparation of cellulose acetate membranes the pore size is controlled by changing the process parameters. Observation of the membrane morphology allows to draw conclusions of the proceedings inside the casting solution during the membrane formation. The asymmetric structure with two isotropic regions is caused by the high vapor pressure of the solvent. Those fast evaporation causes the formation of a net-like skin on top of the casting solution which allows only suppressed evaporation of the solvent out of the casting solution. This leads to the formation of a region with larger pore sizes direct beneath the skin.

Applying two cellulose nitrate solutions by casting one on top of the other allows controlling the thickness of the two layers and their relation. This can be achieved by varying the time between the castings or the thickness of the casting solution. The double layer membranes show higher flow rates than single layer membranes with the same bubble point. This is an advantage for applications with high volume flow because of the faster filtration with the same particle retention.

The prepared membranes are characterised due to their filtration performance and the morphology is examined via microscopic methods.

Keywords: cellulose ester, microfiltration, evaporation process, membrane morphology

1.	Einleitung und Zielsetzung	1
<hr/>		
2.	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Definition von Membranen	3
2.2	Membranherstellung	4
2.3	Grundlagen der Phasentrennung in Polymerlösungen	5
2.4	Herstellung asymmetrischer Membranen	9
2.5	Charakterisierung von Membranen	10
2.6	Messung der Transmission durch die Gießlösung während der Membranbildung	11
2.7	Celluloseester als Rohstoffe in der Membranherstellung	12
2.7.1	Celluloseacetat	12
2.7.2	Cellulosenitrat	13
2.8	Statistische Versuchsplanung	14
2.9	Mikroskopie	14
2.9.1	Konfokale Laserscanning Mikroskopie	14
2.9.2	Rasterelektronenmikroskopie	16
3.	Experimentelles und Messmethoden	17
<hr/>		
3.1	Membranziehung	17
3.1.1	Gravimetrische Bestimmung der Verdunstungsgeschwindigkeit während der Membranbildung	18
3.1.2	Durchführung der Doppelbeschichtung	18
3.2	Membrancharakterisierung	19
3.2.1	Dicke	19
3.2.2	Bubble Point	19
3.2.3	Fluss	20
3.2.4	Berstdruck	21
3.2.5	Wasseraufnahmekapazität	21
3.2.6	Mikrobiologische Testmethoden	22
3.2.7	Mikroskopie	23
4.	Orts- und zeitaufgelöste Transmissionsmessung während der Membranbildung	24
<hr/>		
4.1	Aufgabenstellung	24
4.2	Vorversuche	26
4.3	Durchgeführte Messungen	27
4.4	Zusammenfassung	30
5.	Mikroskopische Porengrößenbestimmung von Mikrofiltrationsmembranen	31
<hr/>		
5.1	Stand der Technik von mikroskopischen Anwendungen	31
5.2	CLSM zur Betrachtung von Membranstrukturen	34
5.2.1	Darstellung einer Celluloseacetat-Membran	34
5.2.2	Darstellung einer Cellulosenitrat-Membran	36
5.3	Zusammenfassung und Ausblick	38
6.	Herstellung asymmetrischer Celluloseacetat-Membranen	39
<hr/>		
6.1	Statistische Versuchsplanung	39
6.2	Phasenvermittlung im Gießlösungssystem durch Netzmittel	45

6.2.1	Fällmittelstärke im Lösungsmittelsystem CA/MF/Nichtlöser	45
6.3	Steuerung der Membrandaten mittels Wasserzugabe	50
6.3.1	Charakterisierung der Celluloseacetat-Membranen mittels Pufferlösungen	54
6.4	Steuerung der Symmetrie innerhalb des Systems CA/MF/NL	56
6.4.1	Änderung der Atmosphärenzusammensetzung	56
6.4.2	Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Symmetrie der Membranen	62
6.4.2.1	Gießlösungszusammensetzung während der Membranbildung	64
6.4.3	Zeitpunkt der Überschreitung der Binodale bei unterschiedlichen Temperaturen der Glasplatte zu Beginn der Ziehung	65
6.4.3.1	Betrachtung der aus dem MF-System resultierenden Membranstrukturen im REM	67
6.5	Vergleich des Systems CA/MF/NL mit dem konventionellen System	70
6.5.1	Beobachtung der Transmission während der Membranbildung	71
6.5.2	Verdunstung des Lösungsmittels während der Membranbildung	73
6.5.3	Einfluss verschiedener Alkohole auf das konventionelle System	77
6.6	Zusammenfassung der Untersuchungen zur Strukturausbildung in unterschiedlichen Celluloseacetat-Systemen	80
7.	Herstellung von asymmetrischen Membranen durch Doppelbeschichtung	81
7.1	Austauschvorgänge zwischen den Beschichtungslösungen	81
7.2	Doppelbeschichtung mit Standard Celluloseacetat-Lösungen	82
7.2.1	Verwendung einer einzigen Gießlösung	82
7.2.2	Verwendung unterschiedlicher Gießlösungen	84
7.3	Doppelbeschichtung mit Cellulosenitrat	86
7.3.1	Variation der Wartezeit zwischen den Beschichtungen	86
7.3.2	Auftrag der zweiten Schicht nach verlängerter Wartezeit	89
7.3.3	Darstellung einer extrem dünnen Endfilterschicht zur Verbesserung der Durchflussleistung	95
7.3.4	Zusammenfassung der Versuche zur Doppelbeschichtung mit Cellulosenitrat-Lösungen	97
7.4	Herstellung einer sterilfiltrierenden Cellulosenitrat-Membran mittels Doppelschichtverfahrens	99
7.4.1	Variation der Wartezeit zwischen den Beschichtungen	99
7.4.2	Variation der Spalthöhe zur Darstellung einer Membran mit geringer Endfilterdicke	102
7.4.2.1	Untersuchung der Keimrückhaltung der Doppelschichtmembranen	104
7.5	Doppelbeschichtung an der Produktionsmaschine	106
7.5.1	Charakterisierung des Keimwachstums	108
8.	Zusammenfassung und Ausblick	112
9.	Literatur	114
10.	Anhang	127
10.1	Verwendete Formelzeichen und Abkürzungen	127
10.2	Mikroskopische Betrachtungen	129
10.3	Pareto Charts der statistischen Versuchsplanung	130
10.4	Gießlösungsrezepturen der verwendeten Celluloseacetat-Lösungen	132
10.5	Querschnitte der Membranen zum Netzmitteleinfluss	133
10.6	Charakterisierung der asymmetrischen Membranen mittels Pufferlösungen	134
10.7	Ziehungen mit 2-Propanol-Anreicherung der Atmosphäre oberhalb der Membran	135
10.8	Variation der Glasplattentemperatur	137
10.9	Versuche zum Einfluss des Nichtlösungsmittels auf die Symmetrie der Membranen	139
10.10	Membrandaten der Lösungen für die Doppelbeschichtung	139
10.11	Doppelbeschichtung in der Produktion	140
10.12	Mikrobiologische Methoden	140
10.12.1	Bacteria Challenge Test	140
10.12.2	Wachstumsversuche	141

1. Einleitung und Zielsetzung

Membranbasierte Stofftrennprozesse werden heutzutage in zahlreichen Gebieten, wie z.B. der Wasserversorgung, Chemie-, Umwelt-, Lebensmittel- und Medizintechnik, eingesetzt. Bei all diesen Verfahren wird eine Membran als Barriere eingesetzt. Diese ermöglicht eine selektive Abtrennung definierter Stoffe oder eine Aufkonzentrierung der Inhaltsstoffe eines Fluids. Durch die Verfügbarkeit spezieller Membranen mit hohen Selektivitäten und geeigneten Materialeigenschaften lassen sich Trennprozesse erarbeiten, die mit konventionellen Grundoperationen der Verfahrenstechnik wesentlich aufwändiger zu realisieren sind [Rösler, 2005].

Als Beispiel für die Anwendung der Membrantechnik kann hier die Sterilisation mittels Membranen genannt werden. Diese erweist sich als vorteilhaft gegenüber anderen möglichen Verfahren (UV-Bestrahlung, Chlor-Zugabe), da die störenden Substanzen tatsächlich aus der Lösung abgetrennt und nicht nur abgetötet bzw. immobilisiert werden. Im Bereich der Trinkwasseraufbereitung wurde die Anwendung von Mikro- und Ultrafiltrationsprozessen so weit vorangetrieben, dass aktuell mehr als 1 Mio. m³ Wasser am Tag behandelt werden [Macroric und Freoman, 2000].

Um Membranverfahren als effiziente Lösung für eine definierte Aufgabenstellung zu nutzen, muss die Trenncharakteristik einer Membran ihrer Aufgabenstellung angepasst werden. Die Beschreibung der Porengröße einer Membran ermöglicht eine Aussage über das Rückhaltevermögen und die Permeabilitätseigenschaften von Membranen. In vielen Anwendungen ist nicht nur die Rückhaltung von Partikeln erwünscht. Auch ein hoher Filtratdurchsatz muss gewährleistet sein, um diese Verfahren ökonomisch sinnvoll nutzen zu können.

Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen werden im Allgemeinen durch einen Phaseninversionsprozess hergestellt. Dieser Prozess beruht auf der kontrollierten Fällung einer Polymerlösung entweder durch Eintauchen in ein Nichtlösungsmittelbad (Fällbadverfahren) oder kontrollierte Verdunstung des Lösungsmittels (Evaporationsverfahren). In Abhängigkeit der Prozessbedingungen können unterschiedliche Membranstrukturen von dicht über porös bis hin zu stark asymmetrisch erhalten werden [Altinkaya und Yenal, 2005]. Das Fällbadverfahren wird aktuell hauptsächlich zur Herstellung asymmetrischer Membranen genutzt. Die Entwicklung von asymmetrischen Membranen durch *Loeb* und *Sourirajan* [1963] stellte einen großen Durchbruch auf dem Gebiet der industriellen Membrananwendungen dar. Diese Membranen besitzen lediglich eine dünne (<50µm) selektive Schicht und weisen einen dementsprechend geringen Filtrationswiderstand und hohe Filtrationsraten auf.

Wichtige Ausgangsmaterialien für die Herstellung synthetischer Membranen stellen Cellulose und deren Derivate (z.B. Celluloseacetat, Cellulosenitrat) dar [Mulder, 1996]. Die erste Verwendung als Polymer für die Membranherstellung fand Celluloseacetat in der ersten Dekade des letzten Jahrhunderts durch Brown. Membranen aus Celluloseacetat werden für die Meerwasserentsalzung und Trinkwasseraufbereitung eingesetzt [Shibata, 2004].

Cellulosenitrat wurde bereits 1855 von Fick als Membranmaterial genutzt [Pierce, 1927]. Heute werden Cellulosenitrat Membranen im Bereich der Laborfiltration und aufgrund ihrer hohen unspezifischen Adsorption im Diagnostik-Bereich eingesetzt.

In dieser Arbeit werden die Möglichkeiten zur Herstellung von asymmetrischen Mikrofiltrationsmembranen auf Celluloseesterbasis nach dem Evaporationsverfahren beschrieben. Im Allgemeinen weisen Membranen, die durch dieses Verfahrens hergestellt werden, eine hochsymmetrische Struktur auf. Im Gegensatz dazu bestehen die hier dargestellten Membranen aus einer Endfilterschicht mit verhältnismäßig geringer Dicke zur selektiven Partikelrückhaltung und einer unterstützenden Schicht, die gleichzeitig Vorfilterwirkung aufweist. Aufgrund der geringen Endfilterdicke ist ein hoher Fluss durch die Membran möglich, während durch die integrierte Vorfilterschicht eine spätere Verblockung und damit längere Lebensdauer der Membran gewährleistet ist.

Während der Herstellung der Membranen sollen die Vorgänge innerhalb der Gießlösung, die zur Ausbildung der charakteristischen Struktur führen, untersucht werden. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen angewendet werden, um die Asymmetrie der Membranen, respektive das Verhältnis der beiden Schichten zueinander, gezielt zu beeinflussen. Die Charakterisierung der hergestellten Membranen wird mittels Standardmethoden durchgeführt sowie durch bildgebende Methoden bestätigt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Definition von Membranen

Staudé [1992] beschreibt Membranen als natürliche oder künstlich hergestellte flächige Gebilde, die fluide Phasen oder auch zwei Volumina einer Phase mit unterschiedlicher Zusammensetzung voneinander zu trennen imstande sind und deren Fähigkeit darin besteht, den Stoffaustausch zwischen ihnen zu ermöglichen. Die Einteilung von Membranen kann anhand unterschiedlicher Eigenschaften erfolgen. Eine erste Klassifizierung erfolgt in biologische und synthetische Membranen, wobei letztere organisch oder anorganisch vorliegen können.

Da die Stofftrennung anhand von Membranen stark von ihrer Struktur abhängt, wird diese häufig zur Einteilung herangezogen. Dabei unterscheiden sowohl *Kesting* [1985] als auch *Mulder* [1996] zwischen symmetrischen und asymmetrischen Membranen. Diese können jeweils noch weiter unterteilt werden, wie in Abbildung 2-1 dargestellt.

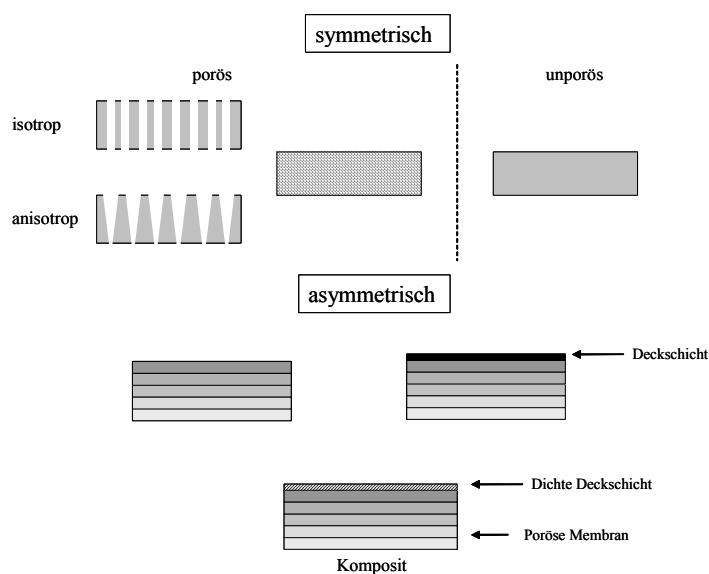


Abbildung 2-1: Einteilung von Membranen nach ihrer Struktur (nach Mulder [1996])

Symmetrische Membranen bestehen aus einer homogenen Schicht einer Polymersorte von durchschnittlich 10 bis 200 μm . Dabei kann die Porengrößenverteilung über den gesamten Querschnitt homogen sein (isotrop) oder von einer Oberfläche zur anderen die Dimension verändern (anisotrop). Der Filtrationswiderstand symmetrischer Membranen wird im Allgemeinen durch die Membrandicke bestimmt. Nimmt diese ab, vergrößert sich die Flussleistung.

Die Entwicklung von asymmetrischen Membranen durch *Zsigmondy* und *Bachmann* [1918] zu Beginn des letzten Jahrhunderts führte zu deutlich höheren Filtrationsleistungen. Diese

Membranen bestehen aus einer sehr dünnen selektiven Schicht (0,1-0,5 μm), die von einer hochporösen Schicht (50-150 μm) unterstützt wird und weisen eine gute Rückhaltung bei hohen Filtrationsraten auf. Der Filtrationswiderstand wird lediglich durch die dünne selektive Schicht bestimmt und ist damit gering.

Kompositmembranen lassen sich als asymmetrische Membranen auffassen, die mit einer dichten Haut versehen sind. Dabei besteht die Haut aus einem anderen Polymermaterial als die darunter liegende Schicht und wird normalerweise nachträglich aufgebracht.

Zusätzlich lassen sich synthetische Membranen nach ihrer Verwendung einteilen, wie in Tabelle 2-1 zusammengestellt.

Tabelle 2-1: Einteilung von synthetischen Membranen nach ihrer Anwendung

Prozess	Größe der Zielpartikel bzw. MW Cut Off [Nakao, 1994]	Anwendungsdruck [bar] [Mulder, 1996]
Mikrofiltration	0,025-10 μm	0,1-2,0
Ultrafiltration	1-300kDa	1,0-5,0
Nanofiltration	350-1000Da	5,0-20
Umkehrosmose	$\leq 350\text{Da}$	10-100

Bei allen Trennprozessen ist eine treibende Kraft für den Transport durch die Membran verantwortlich. Als Triebkraft kommen Unterschiede in Druck, Konzentration, elektrischem Potential oder Temperatur in Frage.

2.2 Membranherstellung

Zur Membranherstellung werden diverse synthetische Materialien, sowohl organisch als auch anorganisch, eingesetzt. Dabei können Glas, Keramik, Metall sowie eine Vielzahl von Polymeren Anwendung finden. Die Techniken, die zur Membranherstellung genutzt werden, wie z.B. Sintern, Verstrecken, Kernspurverfahren, Beschichten und Template leaching, sind bei *Mulder* [1996] ausführlich beschrieben. Das Verfahren, mit dem die meisten kommerziell erhältlichen Membranen hergestellt werden, ist das Phaseninversionsverfahren.

Bei dieser Herstellungsmethode findet der kontrollierte Übergang eines Polymers von einer flüssigen in eine feste Phase statt. Dies wird häufig eingeleitet durch die Aufteilung der flüssigen Phase in zwei Phasen mit gleichem chemischen Potential (flüssig-flüssig-Entmischung). Bei Erreichen eines bestimmten Zeitpunktes der Entmischung findet die Verfestigung der polymerreichen Phase statt. Dadurch wird eine feste Matrix gebildet. Dieser Prozess kann gezielt gesteuert werden, so dass unterschiedliche Arten von Membranen (porös, unporös) hergestellt werden können.

Die Phaseninversion wird in vielen unterschiedlichen technischen Verfahren angewendet, die in Tabelle 2-2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2-2: Membranherstellung durch Phaseninversion

Verfahren	Beschreibung
Verdampfen des Lösungsmittels	Das in einem einzigen Lösungsmittel gelöste Polymer wird als dünner Film auf einem Träger (z.B. Glas, Metall, Teflon) aufgebracht. Durch Verdunstung der Lösungsmittel wird eine dichte, homogene Membran gebildet.
Ausfällen aus der Gasphase [Strathmann und Kock, 1975; Zsigmondy und Bachmann, 1918]	Das Polymer wird in einem Lösungsmittel gelöst und auf einem Träger aufgebracht. Die Gasatmosphäre oberhalb des Films besteht aus einem Nichtlösungsmittel für das Polymer, das mit dem verwendeten Lösungsmittel gesättigt ist, um dessen Evaporation aus der Gießlösung zu verhindern. Das Nichtlösungsmittel diffundiert aus der Gasphase in die Gießlösung und führt zur Ausbildung einer porösen Membran ohne Deckschicht.
Gezieltes Verdampfen [Kesting, 1973; Maier und Scheuermann, 1960]	In einer Mischung aus Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel liegt das Polymer vollständig gelöst vor. Nach Auftrag auf einen Träger verdunstet das leichter flüchtige Lösungsmittel und es kommt zur Anreicherung des Polymers im Nichtlösungsmittel. Nach Überschreiten einer Grenzkonzentration fällt das Polymer aus und bildet die Membranmatrix.
Thermisch induzierte Phasentrennung [Atkinson und Lloyd, 2000]	Durch Temperaturänderung wird die Phasenseparation einer Lösung des Polymers in einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch erreicht. Durch die Verdunstung des Lösungsmittels wird häufig eine Membran mit Deckschicht gebildet.
Fällbadverfahren [Kesting, 1985]	Nach Auftrag einer Lösung des Polymers im Lösungsmittel wird die Unterlage in ein Fällbad getaucht, welches Nichtlösungsmittel enthält. Durch Austausch von Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel wird die Phasentrennung eingeleitet.

Für die Herstellung von kommerziell erhältlichen Phaseninversionsmembranen ist das Fällbadverfahren dasjenige, welches am häufigsten zum Einsatz kommt.

2.3 Grundlagen der Phasentrennung in Polymerlösungen

Als Grundlage für Untersuchungen mehrphasiger Systeme dient die Gibbsche Phasenregel [Stephan und Mayinger, 1988] (siehe Gleichung 2-1). Diese gibt an, wie viele intensive Parameter (Druck, Temperatur, Molenbruch) in einem sich im Gleichgewicht befindlichen System frei wählbar sind, wenn dieses aus P Phasen und K Komponenten besteht. Die frei wählbaren Variablen werden als Freiheitsgrade F bezeichnet.

Gleichung 2-1

$$F = K + 2 - P$$

Für ein zweiphasiges Dreikomponentensystem ergeben sich demnach drei Freiheitsgrade. Zur Darstellung der Phasengleichgewichte eines ternären Zweiphasensystem eignen sich Phasendiagramme nach Gibbs, wie in Abbildung 2-2 schematisch dargestellt.

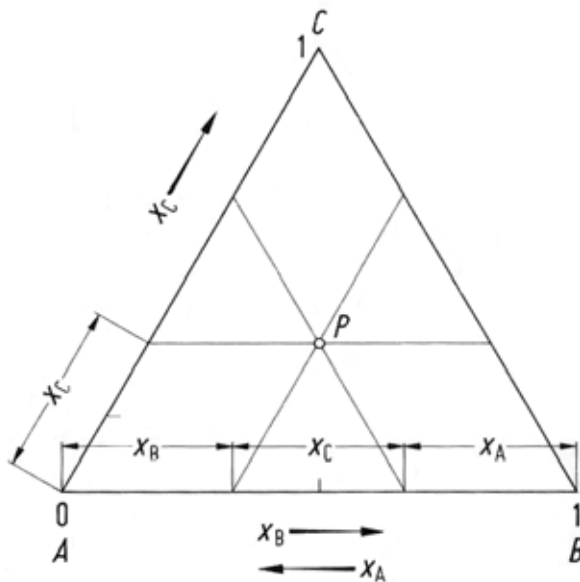


Abbildung 2-2: Darstellung eines ternären Systems in Dreiecksform [Stephan und Mayinger, 1988]

Der Anteil (Molenbruch x_i oder Volumenanteil ϕ_i) der einzelnen Komponenten wird jeweils auf einem Schenkel des gleichseitigen Dreiecks aufgetragen. Die Dreiecksseiten repräsentieren die binären Systeme, während die Eckpunkte den reinen Komponenten entsprechen. Wie in Abbildung 2-2 dargestellt, kann für jeden Punkt die Zusammensetzung des Systems ermittelt werden. Zur Überprüfung der ermittelten Molenbrüche dient Gleichung 2-2.

Gleichung 2-2

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

Betrachtet man die Gibbsche freie Mischungsenthalpie für das System und trägt die Minima in das ternäre Phasendiagramm ein, erhält man die Binodale. In Abbildung 2-3 ist diese für eine beliebige Temperatur dargestellt.

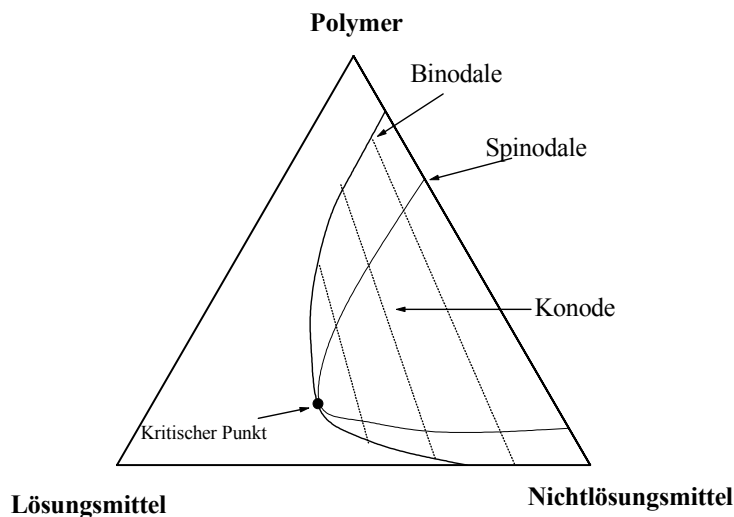


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung eines ternären Systems mit einer Mischungslücke

Durch die Konoden werden die Punkte auf der Binodalen verbunden, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden. Liegt die Zusammensetzung einer Lösung im Inneren der Mischungslücke, trennt sie sich entlang der Konode in zwei Phasen auf, um die freie Enthalpie zu minimieren. Diese Phasen befinden sich jeweils im Schnittpunkt der Konode mit der Binodalen und repräsentieren eine polymerarme und eine polymerreiche Phase.

Zusätzlich ist in Abbildung 2-3 die Spinodale des Systems dargestellt. Diese schneidet die Binodale im so genannten kritischen Punkt, an dem nur noch eine einzige Phase vorliegt. Der Bereich zwischen der Binodalen und Spinodalen wird als metastabil bezeichnet. Bei Erreichen der Binodale erfolgt flüssig-flüssig-Entmischung und die Aufteilung in die beiden koexistenten Phasen. Entscheidend für die Struktur der sich bildenden Matrix ist dabei, ob der Punkt an dem die Binodale geschnitten wird, ober- oder unterhalb des kritischen Punktes liegt. Wie die Art der Entmischung von der Änderung der Zusammensetzung abhängt, ist ausführlich bei *Kim et al.* [1999] sowie bei *Stropanik* und *Germič* [1996] dargestellt. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 2-4.

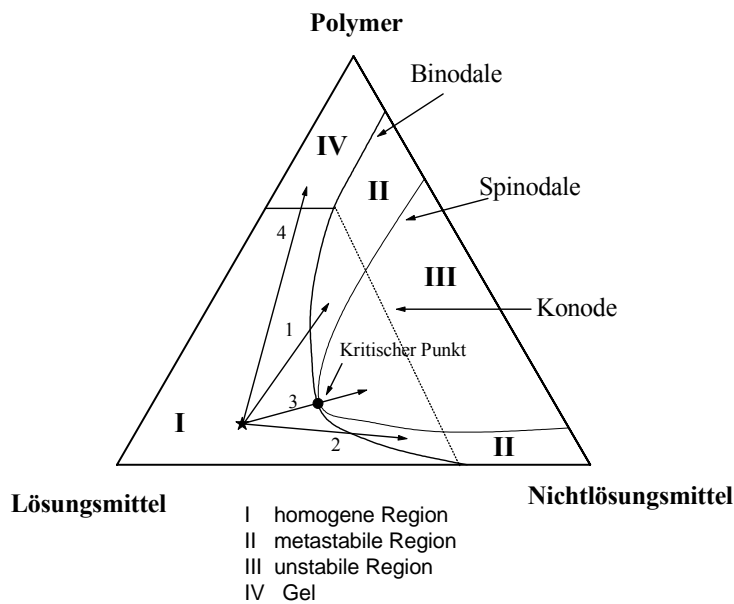


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Vorgänge im ternären System

Der Prozess der Phaseninversion kann auf vier verschiedenen Pfaden erfolgen. Der gewählte Pfad bestimmt die Morphologie der gebildeten Membran und damit deren Transporteigenschaften [Kang und Kim, 1988].

Eine Überschreitung der Binodale oberhalb des kritischen Punktes (Pfad 1) führt zu einem so genannten „nucleation and growth“ Mechanismus (NG) der polymerarmen Phase. Es bilden sich Tröpfchen aus Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel mit geringem Polymeranteil dispergiert in einer polymerreichen Umgebung [Lee und Jung, 2004]. Beide Phasen stehen im Gleichgewicht miteinander und sind durch die Konode verbunden. Wachstum der polymerarmen Tropfen und Verfestigung der umgebenden Matrix führt zu einer porösen Struktur. Wird die Binodale unterhalb des kritischen Punktes überschritten (Pfad 2), so kommt es zu einem NG-Mechanismus von polymerreichen Tröpfchen in einer polymerarmen Matrix. Nach der Verfestigung bilden diese Tröpfchen Polymerstaub oder -granulat. Die schnelle Überschreitung der Binodale und Eintreten in die instabile Region, bevor es zur Entmischung kommt (Pfad 3), wird als spinodale Entmischung bezeichnet. Eine Änderung der Zusammensetzung ohne Überschreitung der Binodalen (Pfad 4) führt zur Verfestigung der konzentrierten Phase durch Gelierung oder Kristallisation und dadurch zur Bildung einer Polymerfolie [Ismail und Yean, 2003].

2.4 Herstellung asymmetrischer Membranen

Die Herstellung von asymmetrischen Membranen erfolgt standardmäßig im Fällbadverfahren und führt zur Bildung von Ultrafiltrationsmembranen. Im Evaporationsverfahren werden im Allgemeinen symmetrische Membranen erhalten, deren Porenverteilung über den Querschnitt isotrop oder anisotrop sein kann. Um Einzelschichtmembranen, die aus mehreren isotropen Schichten bestehen, mittels Evaporationsverfahren herzustellen, stehen mehrere Möglichkeiten zur Auswahl, die in Tabelle 2-3 beschrieben sind.

Tabelle 2-3: Verfahren zur Herstellung von Einzelschichtmembranen aus isotropen Schichten

Verfahren	Beschreibung
Laminierung	Zwei fertig ausgebildeten Membranen werden durch Anwendung von Wärme und Druck zusammengefügt. Diese Methode ist ökonomisch wenig vorteilhaft, da zunächst die beiden Membranen hergestellt werden müssen und für die Laminierung ein weiterer Prozessschritt notwendig wird. Weiterhin übt die Laminierung einen nicht vorhersehbaren Einfluss auf die Porenstruktur der Membran aus.
Zusammenpressen von Membranen	Zwei Membranen werden direkt nach der Ziehung im feuchten Zustand aufeinander gepresst und zusammen getrocknet. Für diese Methode ist ein hoher apparativer Aufwand nötig, da beide Membranen zeitgleich hergestellt werden müssen. Laut Holzki [1996] ist diese Methode nur bei Polymeren möglich, die eine hohe Wasseraufnahmekapazität besitzen.
Nachträgliche Auftragung (Komposit-Membranen)	Auftragung einer Gießlösung auf eine bereits fertig ausgebildete trockene Membran. Für die Anwendung dieser Methode ist ein zusätzlicher Produktionsschritt notwendig, da zunächst die Membran für die erste Lage hergestellt werden muss, bevor oberhalb dieser Membran die zweite produziert wird.
Mehrfachbeschichtung	Auftragung von zwei oder mehr Gießlösungen direkt aufeinander mit einer definierten Wartezeit zwischen den Schichten. Für diese Methode muss in eine bestehende Produktionsanlage lediglich eine zusätzliche Auftrageinheit eingebaut werden.

Bei den drei erstgenannten Herstellungsmethoden wird ein zusätzlicher Produktionsschritt eingeführt, weswegen sie ökonomisch wenig attraktiv sind.

Die letztgenannte Möglichkeit wird industriell bei der Herstellung von Ultrafiltern im Fällbadverfahren angewendet, wie bereits in mehreren Patenten beschrieben [Degen, 1997]. Im Bereich der Herstellung von Mikrofiltrationsmembranen im Evaporationsverfahren wird diese Methode noch kaum industriell angewendet. Einzig ein Patent von Seitz [Holzki und Müller, 1996] beschreibt diese Methode.

2.5 Charakterisierung von Membranen

Im Folgenden werden kurz die Methoden dargestellt, die standardmäßig zur Charakterisierung von Mikrofiltrationsmembranen eingesetzt werden.

Tabelle 2-4: Verschiedene Standard-Methoden zur Messung der Porengröße von Mikrofiltrationsmembranen

Methode	Beschreibung	Information
Mikroskopische Methoden [Kim und Dickson, 1991; Kim und Fane, 1990; Sheldon, 1991; Zeman, 1992; Zeman und Denault, 1992]	Durch direkte Betrachtung der Membranen können visuelle Informationen über die Morphologie erhalten werden.	Form/Größe der Oberflächenporen sowie deren Verteilung; Querschnittsstruktur
Atomic force microscopy (AFM) [Hilal und Al-Zoubi, 2005; Khayet und Khulbe, 2004; Khayet und Matsuura, 2003; Singh und Khulbe, 1998]	Eine feine Nadel wird auf der Membran platziert und bei konstanter Krafteinwirkung über die Oberfläche geführt. Durch Messung der aufzubringenden Kraft kann ein Oberflächenscan der Probe erhalten werden.	Oberflächenstruktur
Flussmessungen	Die Membranen werden bei definiertem Druck mit einem Medium durchströmt und die dafür benötigte Zeit gemessen. Durch Anwendung des Gesetzes von Hagen-Poiseuille kann der durchschnittliche Porendurchmesser ermittelt werden.	Durchschnittlicher Porendurchmesser
Messungen des Gasflusses durch eine benetzte Membran [Farahbakhsh und Smith, 2004]	Eine benetzte Membran wird mit Druck beaufschlagt und die Diffusion des verwendeten Gases auf die Filtratseite gemessen. Dieses löst sich in der Benetzungsflüssigkeit und tritt auf der Filtratseite wieder aus. Bei Erhöhung des Drucks steigt die Diffusion bis hin zum Bubble Point Druck, bei dem konvektiver Gasfluss durch die größte Pore erfolgt und es zu einem sprunghaften Anstieg kommt.	Porengrößenverteilung
Quecksilber-Intrusion	Durch Druck wird Quecksilber in die Poren der Membran gepresst, die sich entsprechend ihrer Größe füllen. Anhand der Laplace-Gleichung kann die Porengrößenverteilung ermittelt werden.	Porengrößenverteilung
Bubble Point-Methode	Es wird der Druck gemessen, der aufgebracht werden muss, um das Wasser aus der größten Pore einer mit Wasser benetzten Membran zu pressen.	Größter Porendurchmesser

Die ersten beiden in Tabelle 2-4 beschriebenen Methoden beobachten direkt die Struktur der Membran. Bei allen anderen Verfahren müssen zur Berechnung Annahmen über die Struktur der Poren gemacht werden. Häufig wird dabei von zylindrischen Poren ausgegangen und zusätzlich ein für die jeweilige Struktur charakteristischer Parameter eingefügt. Dies führt zu unterschiedlichen Ergebnissen, abhängig von der Messmethode und den getroffenen Annahmen.

2.6 Messung der Transmission durch die Gieblösung während der Membranbildung

Während der Bildung von polymeren Membranen wird der Gieblösungsfilm üblicherweise weniger durchlässig bzw. komplett undurchlässig für weißes Licht und dementsprechend trüber [Stropnik und Musil, 2000]. Daher können mittels der Messung der optischen Transmission des Gieblösungsfilms Informationen über die Phasenseparation gewonnen werden. Die Transmission von Licht durch den Gieblösungsfilm wird mit einsetzender Phasenseparation der Polymerlösung geringer [Reuvers und Smolders, 1987]. Zur Messung der Transmission dient ein Aufbau, welcher schematisch in Abbildung 2-5 dargestellt ist.

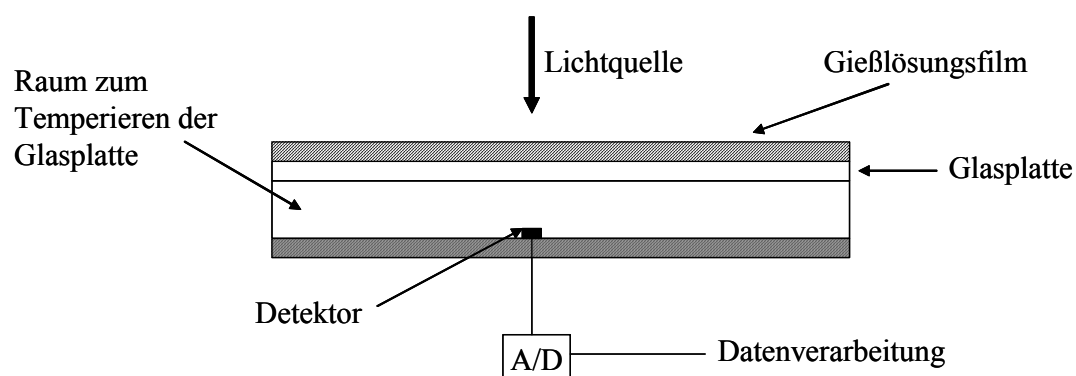


Abbildung 2-5: Schematischer Aufbau der Transmissionsmessung durch den Gieblösungsfilm während der Membranbildung (nach Reuvers und Smolders [1987])

Das Laserlicht wird durch den Gieblösungsfilm und die darunter liegende Glasplatte gestrahlt und mit einer Photodiode die Intensität des Lichtes gemessen. Mit einsetzender Phasenseparation wird der Gieblösungsfilm trüber, und es findet eine diffuse Streuung des Lichts statt. Da das eingestrahelte Licht nicht mehr störungsfrei den Gieblösungsfilm passiert und in unterschiedliche Richtungen gestreut wird, sinkt die empfangene Intensität.

2.7 Celluloseester als Rohstoffe in der Membranherstellung

2.7.1 Celluloseacetat

Erstmals wird Celluloseacetat 1865 von Schützenberger erwähnt, der es durch Erhitzen von Cellulose mit Essigsäureanhydrid unter Druck herstellte. Bereits 1879 benutzte Franchimont bei diesem Prozess Schwefelsäure als Katalysator und ermöglichte so eine Durchführung bei Raumtemperatur [Rustemeyer, 2004]. 1904 entdeckten Miles und Eichengrün zeitgleich, dass sich durch partielle Verseifung des Triacetates ein Sekundäracetat mit besserer Löslichkeit herstellen lässt. Dies führte zum Durchbruch für den industriellen Einsatz von CA.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des CA werden davon bestimmt, wie viele der freien Hydroxylgruppen der Glucose Grundeinheit bei der Derivatisierung durch Acetylreste ersetzt wurden (siehe Abbildung 2-6). Unabhängig von der Anzahl der Acetylreste weisen Celluloseacetate eine geringe unspezifische Adsorption gegenüber Proteinen auf.

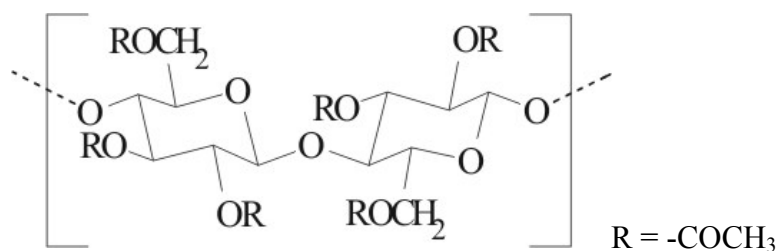


Abbildung 2-6: Struktur einer Untereinheit des Cellulosetriacetat

Die industrielle Herstellung von Celluloseacetat beginnt in einem ersten Schritt mit der Darstellung des Triacetates. Nach Aktivierung mit Essigsäure und Schwefelsäure wird die Acetylierung der Cellulose mit der Zugabe von Essigsäureanhydrid [Steinmeier, 2004] gestartet. Die dafür verwendete Cellulose kann entweder aus Holz oder aus Baumwolle hergestellt sein [Saka, 2004a; Saka, 2004b]. Das erhaltene Produkt wird häufig als Primäracetat bezeichnet und erreicht einen maximalen Acetylierungsgrad von 62,5% Essigsäuregehalt bzw. 44,8% Acetylgehalt [Zugenmaier, 2004]. Aus diesem wird durch säurekatalysierte Hydrolyse das Sekundäracetat erhalten [Steinmeier, 2004]. Durch Einstellung verschiedener Prozessparameter wie Wassergehalt, Reaktionszeit, Temperatur und Schwefelsäurekonzentration lassen sich die gewünschten Substituierungsgrade erhalten [Hummel, 2004].

In der Literatur werden häufig unterschiedliche Bezeichnungen für substituierte Celluloseacetate verwendet. Diese können jedoch nach Tabelle 2-5 leicht ineinander überführt werden. Industriell am gebräuchlichsten ist das 2,5-Acetat.

Tabelle 2-5: Umrechnung des Substitutionsgrades (degree of substitution, DS) in Acetyl- und Essigsäuregehalt [Zugenmaier, 2004]

	DS	Acetylgehalt	Essigsäuregehalt
Monoacetat	1	21,1%	29,4%
Diacetat (CDA)	2	34,9%	48,8%
2,5-Acetat	2,5	40,1%	56,2%
Triacetat (CTA)	3	44,8%	62,5%

Die Löslichkeit von Celluloseacetat hängt maßgeblich vom Substitutionsgrad und der Anordnung der Acetylgruppen in der Polymerkette ab [Zugenmaier, 2004]. CA mit geringen Substitutionsgraden ($DS \leq 1$) ist wasserlöslich, während sich das Triacetat nur noch in halogenierten Kohlenwasserstoffen oder mittels eines Tiefkühlprozesses lösen lässt. Eine detaillierte Zusammenfassung zur Löslichkeit von Celluloseacetaten ist bei *Heinze und Liebert* [2004] zu finden.

CA wird als Rohstoff in unterschiedlichen Industriezweigen eingesetzt. Es dient zur Herstellung von Textilien wie z. B. Verbandsmull, Samt und verschiedenen Futterstoffen [Law, 2004]. Aufgrund seiner schweren Entflammbarkeit wird es häufig in fotografischen Filmen eingesetzt, wie z.B. bei der Herstellung von LCD-Displays [Sata und Murayama, 2004]. Da CA nicht toxisch und sowohl geruchs- als auch farblos ist, eignet es sich für die Herstellung von Zigarettenfiltern [Rustemeyer, 2004]. Heutzutage werden ca. 95% der weltweit verkauften Zigaretten mit einem CA Filter verkauft, nachdem 1952 der erste CA Filter für Zigaretten eingesetzt wurde [Crawford und Stevens, 1957].

Der Anwendungsbereich von Membranen aus CA erstreckt sich von der Trinkwasserentsalzung über die Verwendung bei der Hämodialyse bis zur Aufreinigung von Trinkwasser [Shibata, 2004].

2.7.2 Cellulosenitrat

Bereits 1922 entwickelte Dupont ein Verfahren zur Batch-Herstellung von Cellulosenitrat (CN) durch Nitrierung von Cellulose-Linters bzw. Zellstoff [Balser, 2003; Kühne, 1933]. Dabei wird das Polymer 30 Minuten zusammen mit Nitriersäure ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Wasser}$) gerührt. Die freien Hydroxylgruppen der Cellulose werden durch Nitrogruppen ersetzt. Der dabei erreichbare Substitutionsgrad ist abhängig von der Zusammensetzung der Nitriersäure. Wegen der leichten Entflammbarkeit muss es mit Wasser bzw. Alkohol benetzt gelagert werden.

Membranen aus CN wurden schon sehr früh hergestellt und von Fick 1855 zur Messung von Diffusionsphänomenen genutzt [Pierce, 1927]. Aufgrund ihrer hohen Adsorptionsfähigkeit eignen sie sich für bakteriologische Analysen zum Nachweis bestimmter Mikroorganismen in Wasser, Abwasser, Getränken, Lebensmitteln, Pharmazeutika und Kosmetika. Auch können solche Membranen Anwendung als Grundlage für Lateral Flow Assays dienen [Klewitz, 2004].

2.8 Statistische Versuchsplanung

Zur Ermittlung der Einflussfaktoren bestimmter Prozessparameter werden häufig die Parameter jeweils einzeln geändert bei gleichzeitiger Beibehaltung aller anderen Variablen. Diese Methode benötigt eine Vielzahl von Einzelversuchen und ist damit sehr zeitintensiv. Eine Möglichkeit, um mit weniger Versuchen zu den gleichen Aussagen zu kommen, ist die statistische Versuchsplanung. Dazu werden Pläne aufgestellt, die Versuche mit gleichzeitiger Änderung mehrerer Parameter erlauben. Die Theorie zum Aufstellen solcher Pläne wird bei *Kleppmann* [1998] und *Montgomery* [2005] eingehend beschrieben, weshalb an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen wird.

Bei dieser Art der Versuchsdurchführung lassen sich häufig zusätzlich zu den Effekten der einzelnen Parameter auch die Wechselwirkung dieser Parameter beschreiben.

2.9 Mikroskopie

2.9.1 Konfokale Laserscanning Mikroskopie

Die konfokale Laserscanning Mikroskopie (confocal laser scanning microscopy, CLSM) hat sich in den letzten Jahren zur Charakterisierung von biologischen Präparaten und zur Materialuntersuchung durchgesetzt [Mark, 1994; Sheppard und Shotton, 1997]. Durch Ausblendung von Streulicht aus anderen Ebenen als der beobachteten können optische Schnitte der Probe erhalten werden.

Zur Verdeutlichung der Funktionsweise eines CLSM dient Abbildung 2-7.

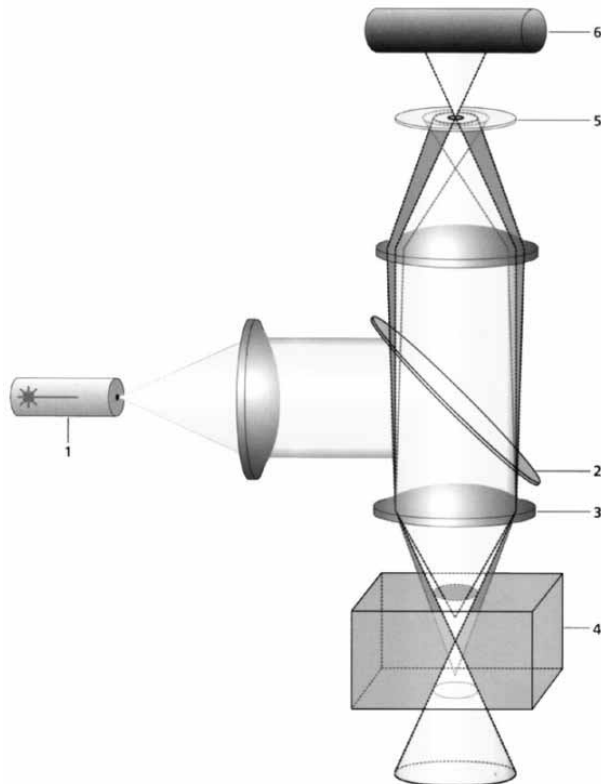


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung des Strahlengangs im CLSM¹

Ein Laser (1) dient als Punktlichtquelle, die Licht einer definierten Wellenlänge aussendet. Der Lichtstrahl wird über einen dichromatischen Teilerspiegel (2) durch das Objektiv (3) auf die fluoreszenzmarkierte Probe (4) geleitet. Die Probe emittiert längerwelliges Licht, das durch das Objektiv zurück auf den Teilerspiegel fällt, der für diese Wellenlänge durchlässig ist. Danach passiert es die Lochblende (5), die nur das Licht aus der Fokusebene passieren lässt. Die unscharfen Informationen aus Ebenen unter- und oberhalb des Fokus liefern Licht, das durch die Lochblende abgeschnitten wird. Das passierende Licht wird durch einen Detektor (6), in der Regel ein Photomultiplier, digitalisiert und mittels Computer weiterverarbeitet. Der Laserstrahl wird auf einen anderen Punkt der Fokusebene bewegt und die Messung wiederholt. Auf diese Weise wird zeilenweise die komplette optische Schnittebene der Probe abgerastert und ein zweidimensionales Bild erstellt. Durch Bewegung der Probe in z-Richtung wird die nächste Ebene zweidimensional dargestellt. Viele dieser konfokalen Bilder ergeben einen Bildstapel von optischen Schnitten durch die Probe, der mittels geeigneter Software in eine dreidimensionale Struktur überführt werden kann.

Zur Bestimmung der möglichen Auflösung, die mittels der konfokalen Mikroskopie erreichbar ist, muss die numerische Apertur des Objektivs NA bekannt sein. Diese kann bei Kenntnis

¹ Quelle: http://pages.unibas.ch/zmb/konfokal/konfokal_TextDemo.htm

des Eintrittswinkels des Lichtes α und des Brechungsindices des Mediums n zwischen Objektiv und Probe [Haferkorn, 1994] nach Gleichung 2-3 ermittelt werden.

$$\text{Gleichung 2-3} \quad NA = n \cdot \sin\alpha$$

Die laterale Auflösung hängt ab von der Excitationswellenlänge des Lichtes λ der numerischen Apertur des Objektivs nach Gleichung 2-4.

$$\text{Gleichung 2-4} \quad \text{Auflösung}_{\text{lateral}} = \frac{0,4 \cdot \lambda}{NA}$$

Innerhalb dieses kleinsten aufzulösenden Bereiches müssen nach dem Nyquist-Theorem 2 bis 3 Rasterpunkte liegen, damit eine Struktur ohne Verlust von Informationen dargestellt werden kann. Somit hängt die Dicke der möglichen optischen Schnitte sowohl vom verwendeten Objektiv und der Blende als auch von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts ab.

2.9.2 Rasterelektronenmikroskopie

Das Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist in der Fachliteratur [Reimer, 1997; Watt, 1997] ausgiebig beschrieben und wird an dieser Stelle nur kurz dargestellt. Eine Kathode emittiert Elektronen, die mittels verschiedener elektromagnetischer Linsen auf die Probenoberfläche fokussiert werden. Dieser Laserstrahl rastert die Probe zeilenförmig ab. Die dabei von der Probe emittierten Sekundärelektronen und/oder Rückstreuielektronen werden von geeigneten Detektoren erfasst und die Signale als Bild dargestellt.

Damit die elektrischen Ladungen, die durch den Elektronenbeschuss entstehen, abgeleitet werden können, muss die Probe eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit besitzen. Dies wird für die meisten Proben durch Bedampfen mit einer sehr dünnen, elektrisch leitenden Metallschicht erreicht.

3. Experimentelles und Messmethoden

Im folgenden Kapitel werden die für die Erstellung dieser Arbeit verwendeten Methoden vorgestellt.

3.1 Membranziehung

Die Membranen werden standardmäßig auf der Technikums-Ziehmaschine (Labortrockner) der Sartorius AG, Göttingen hergestellt. Der Aufbau ist detailliert bei *Schaper* [2002] beschrieben.

Eine homogene Gießlösung bestehend aus Polymer, Lösungsmittel, Nichtlösungsmittel und Netzmittel wird auf einer temperierbaren Glasplatte verzogen. Dazu wird die Lösung in einen beweglichen Ziehschlitten gegeben, welcher sich mit definierter Geschwindigkeit über die Glasplatte bewegt. Hinter dem höhenverstellbaren Ziehschwert baut sich ein Nassfilm auf, dessen Dicke sich durch Variation der Höhe des Ziehschwertes oberhalb der Glasplatte definiert verändern lässt.

Abdampfen des leichtflüchtigen Lösungsmittels und des Nichtlösungsmittels führt zur Ausbildung der Membranstruktur. Die Geschwindigkeit des Prozesses hängt von der Atmosphäre oberhalb des Gießlösungsfilms ab. Diese lässt sich durch Zugabe eines Gasstroms des Lösungsmittels bzw. Nichtlösungsmittel gezielt verändern.

Während der Ziehung wird die Atmosphäre oberhalb der Membran mittels IR-Spektroskopie analysiert. 2cm oberhalb des aufgetragenen Films wird ein Gasvolumen angesaugt und nach einer definierten Verdünnung mit Stickstoff im Spektrometer (GASMET, Ansyco GmbH, Karlsruhe) vermessen. Aus diesem Spektrum werden mittels der Analysensoftware (CALCMET, Ansyco GmbH, Karlsruhe) die Konzentrationen der einzelnen Komponenten der Gießlösung bestimmt.

Um das Eintrübverhalten der Gießlösung während der Membranbildung zu untersuchen, werden Transmissionsmessungen durchgeführt. Die Transmission durch den Gießlösungsfilm wird als Funktion der Zeit aufgenommen. Die Änderung der Intensität des transmittierten Lichtes wird mittels einer Photodiode, die 15cm unterhalb der Glasplatte angebracht ist, detektiert (siehe auch Kapitel 2.6).

Zwei Stunden nach Beginn der Ziehung wird die Membran aus dem Labortrockner entnommen und weitere 24h bei Raumtemperatur getrocknet.

Zusätzlich zu den Membranziehungen im Labortrockner werden einige Membranen unter dem Abzug verzogen. Der zeitliche Aufwand ist dabei deutlich geringer und damit ein höherer Probendurchsatz gewährleistet. Auf einer Glasplatte, die im mittleren Bereich des Abzugs positioniert ist, wird eine Menge von maximal 100g Gießlösung mit einem Handrakel

verzogen. Nach mindestens 30 Minuten wird die fertige Membran entnommen und bei Raumtemperatur vollständig getrocknet.

3.1.1 Gravimetrische Bestimmung der Verdunstungsgeschwindigkeit während der Membranbildung

Die Konzentrationsänderung der Gießlösung durch die Verdunstung des Lösungsmittels kann durch gravimetrische Messungen berechnet werden. Dazu wird im Inneren des Labortrockners eine Waage mit aufgelegter Glasplatte platziert. Eine Menge von maximal 20g wird mittels eines Rakels auf dieser Glasplatte verzogen und die Gewichtsänderung durch Evaporation aufgenommen.

3.1.2 Durchführung der Doppelbeschichtung

Die Durchführung der Doppelbeschichtung zur Herstellung von asymmetrischen Membranen erfolgt sowohl im Technikumsmaßstab am Labortrockner, als auch an der Produktionsmaschine.

Doppelbeschichtung am Labortrockner

Die ersten Versuche zur Doppelbeschichtung werden derart gestaltet, dass die erste Schicht mit Hilfe eines Handrakels auf der Glasplatte des Labortrockners verzogen wird und der Auftrag der zweiten Schicht nach unterschiedlichen Wartezeiten mit dem Auftragswerk des Trockners erfolgt. Bei nachfolgenden Versuchen wird auch die erste Schicht mittels des Auftragswerks verzogen, so dass eine gleichmäßigere Nassdicke der ersten Schicht, besonders bei hochviskosen Lösungen, gegeben ist.

Doppelbeschichtung an der Produktionsmaschine

Die Doppelbeschichtung wird ebenfalls an der gekapselten Produktionsmaschine durchgeführt. Dabei wird auf eine kontinuierlich bewegte Unterlage zunächst mit einer höhenverstellbaren Klinge die erste Gießlösung verzogen. Auf diesen Film wird nach einer festgelegten Zeit die zweite Schicht durch einen Schlitzgießer aufgetragen. Dabei wird die Gießlösung in den Behälter gegeben und fließt dann durch einen Spalt auf die erste Schicht heraus. Die Länge des Spaltes entspricht der Breite der Ziehklinge, während die Breite sowie der Abstand zum Stahlband variabel sind. Durch Variation der Gießlösungviskosität und der Breite des Spaltes kann die Dicke des aufgetragenen Films geändert werden. Durch die Geschwindigkeit des Gießlösungsfilms und den Abstand des Schlitzgießers von der Ziehklinge für den Auftrag der ersten Schicht lässt sich die Wartezeit zwischen der

Auftragung der beiden Filme steuern. Der Aufbau ist in Abbildung 3-1 schematisch dargestellt.

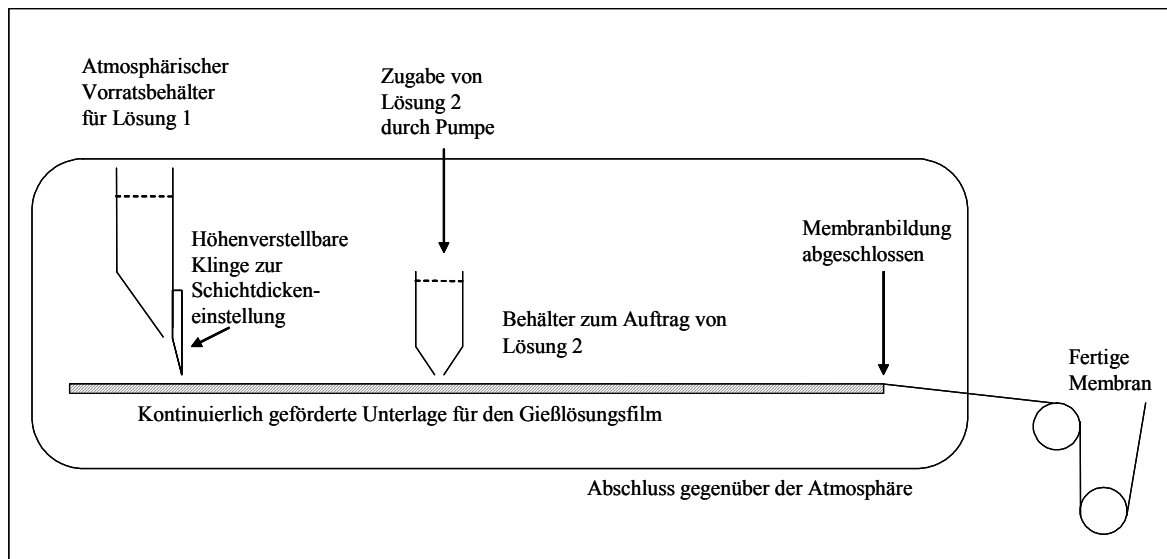


Abbildung 3-1: Schema der Doppelbeschichtung mit Auftrag durch Schlitzgießer in der Produktionsmaschine

3.2 Membrancharakterisierung

Die hergestellten Membranen werden mittels unterschiedlicher Methoden charakterisiert, die im Folgenden beschrieben werden.

3.2.1 Dicke

Standardmäßig wird die Dicke der unbenetzten Membran mit einem Dickenmessgerät (Nr. 33195 Hahn und Kolb Werkzeuge GmbH, Stuttgart) gemessen. Es wird an verschiedenen Stellen der Membran eine Dreifachbestimmung vorgenommen und aus diesen Werten der Mittelwert gebildet, der in μm angegeben wird.

3.2.2 Bubble Point

Der Bubble Point BP ist ein Maß für den Porendurchmesser d_p der größten Poren innerhalb einer Membran und kann nach der Laplace-Gleichung (Gleichung 3-1) berechnet werden. Er entspricht der Druckdifferenz, die aufgebracht werden muss, um Luft durch eine mit Testflüssigkeit (in den meisten Fällen Wasser) benetzte Membran zu pressen.

Gleichung 3-1

$$BP = \Delta p = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos\theta}{d_p}$$

Dabei ist σ die Oberflächenspannung des Benetzungsmediums und θ der Kontaktwinkel zwischen Medium und Membran ($\theta=0$ für hydrophile Membran und Wasser). Der Bubble Point ist die gemessene Druckdifferenz Δp bei Luftfluss durch die erste unbenetzte Pore.

Die Messung des Bubble Points wird mit dem nach DIN 58355 Teil 2 bzw. ASTM F316-86 (ASTM=*american society for testing and materials*) durchgeführt.

3.2.3 Fluss

Der Fluss J durch eine Membran wird nach DIN 58355 Teil 1 mit dem Durchfluss/Bubble Point-Messgerät (Gehäuse SM16249+Druckhaltegerät, Sartorius AG, Göttingen) ermittelt. Eine mit Wasser benetzte Membran mit effektivem Durchmesser d_M von 39,9mm wird einem Volumen V von 100mL Wasser bei einer Druckdifferenz Δp von 1bar durchströmt. Die dazu benötigte Zeit t wird gemessen und wegen der Abhängigkeit von der Membrandicke Δx nach Gleichung 3-2 auf eine durchschnittliche Dicke von 120 μ m normiert.

$$\text{Gleichung 3-2} \quad t_{\text{norm.}} = \frac{t \cdot 120\mu\text{m}}{\Delta x}$$

Durch Einsetzen der normierten Durchflusszeit in Gleichung 3-3 kann der Fluss durch die Membran berechnet werden.

$$\text{Gleichung 3-3} \quad J = \frac{V \cdot \Delta x}{\frac{\pi}{4} d_M^2 \cdot t \cdot \Delta p}$$

Dabei entspricht der effektive Durchmesser der Membran multipliziert mit $\pi/4$ der verwendeten Filterfläche A .

Aus den Ergebnissen der Flussmessung und Kenntnis der dynamischen Viskosität η der Testflüssigkeit kann der durchschnittliche Porendurchmesser der Membran durch Umstellen der Gleichung von Hagen-Poiseuille (Gleichung 3-4 [Bohl, 1991]) berechnet werden.

$$\text{Gleichung 3-4} \quad \frac{V}{t} = \frac{\pi \cdot r_p^4}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x}$$

Ersetzen von πr^2 durch das Produkt aus Membranporosität ε und der Membranfläche A , sowie Einführung des effektiven Porendurchmessers d_p , führt zu Gleichung 3-5.

$$\text{Gleichung 3-5} \quad \frac{V}{t} = \frac{\varepsilon \cdot A \cdot \overline{d_p^2}}{32 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x}$$

Durch Umstellen dieser Gleichung kann der durchschnittliche Porendurchmesser der Membran berechnet werden.

3.2.4 Berstdruck

Durch die Angabe des Berstdrucks kann eine Aussage über die mechanische Stabilität einer Membran gemacht werden. Die Bestimmung erfolgt nach DIN 53141 Teil 1, wobei eine benetzte, nicht unterstützte Membran von unten mit Druck beaufschlagt wird. Es wird der Druck ermittelt, bei dem die Membran birst. Die Messung wird an einem Eigenbau der Sartorius AG, Göttingen durchgeführt. Da der Berstdruck eine proportionale Abhängigkeit von der Membrandicke Δx aufweist, wird er nach Gleichung 3-6 auf eine durchschnittliche Dicke von $120\mu\text{m}$ normiert.

$$\text{Gleichung 3-6} \quad p_{\text{Berst(norm.)}} = \frac{p_{\text{Berst}} \cdot 120\mu\text{m}}{\Delta x}$$

3.2.5 Wasseraufnahmekapazität

Die Messung der Wasseraufnahmekapazität erfolgt gravimetrisch. Eine Membran des Gewichtes W wird vor und nach der Benetzung mit entionisiertem Wasser gewogen. Durch die Gewichts Differenz lässt sich die in die Poren aufgenommene Menge an Wasser bestimmen und daraus die Porosität ε der Membran errechnen.

$$\text{Gleichung 3-7} \quad \varepsilon = \frac{(W_{\text{benetzt}} - W_{\text{unbenetzt}}) \cdot \delta_{\text{Wasser}}}{d_M^2 \cdot \pi \cdot \Delta x} \cdot 100$$

Mit dem erhaltenen Wert kann durch Einsetzen in Gleichung 3-8 der mittlere Porendurchmesser einer Membran berechnet werden.

$$\text{Gleichung 3-8} \quad \overline{d_p} = \sqrt{\frac{32 \cdot \eta \cdot V \cdot \Delta x}{\varepsilon \cdot A \cdot \Delta p \cdot t}}$$

3.2.6 Mikrobiologische Testmethoden

Bestimmung der Keimrückhaltung

Zur Überprüfung der Porengröße einer Membran wird von den Herstellern von Mikrofiltrationsmembranen standardmäßig der *Bacteria Challenge Test* (BC-Test) durchgeführt. Dazu wird eine Bakterienlösung definierter Konzentration durch die Membran filtriert und geprüft, ob sich im Filtrat Bakterien befinden. Dies geschieht entweder durch direkte Bebrütung des Filtrats oder Filtration desselben durch einen Nachweisfilter und dessen anschließende Bebrütung auf einem Nährboden. Letztere Methode bietet den Vorteil, dass die durch die Membran geschleusten Bakterien zusätzlich quantifiziert werden können und somit der *log reduction value* (LRV-Wert) der Membran bestimmt werden kann. Dieser ist ein Maß für die quantitative Bakterienrückhaltung einer Membran und wird nach Gleichung 3-9 ausgedrückt als der Logarithmus des Quotienten der Bakterienanzahl B in der Testsuspension zur Anzahl im Filtrat.

$$\text{Gleichung 3-9} \quad \text{LRV} = \log \frac{B_{\text{Testsuspension}}}{B_{\text{Filtrat}}}$$

Die Bestimmung erfolgt nach DIN 58356 Teil 1 bzw. ASTM F838-83 mit dem Testkeim *Brevundimonas Diminuta* ATCC 19146 (ATCC=american type culture collection) für Membranen mit einer nominellen Porengröße von $0,2\mu\text{m}$. Eine Suspension des Keims mit einer Konzentration von 10^7 Zellen pro cm^2 effektive Filterfläche wird über den Testfilter gegeben. Das gesamte Filtrat wird über einen definierten Nachweisfilter gegeben, welcher anschließend auf einem Nährboden bebrütet wird. Die wachsenden Bakterienkolonien werden quantifiziert und der LRV berechnet.

Wachstumsverhalten von Keimen auf CN-Membranen

Um z.B. bei Getränken die Kontamination mit Keimen ausschließen zu können oder auch gezielt nachzuweisen, wird das Wachstum dieser Keime auf selektiven Nährmedien als Nachweismethode für diese Keime benutzt. Dazu werden CN-Membranen eingesetzt, die nachweislich diese Keime zurückhalten und nach ISO 7704 vermessen. Die Untersuchungslösung wird durch die Membran filtriert, auf einen Nähragar gelegt und bebrütet. Dabei werden der Agar und die Wachstumsbedingungen speziell für den nachzuweisenden Keim ausgewählt. Nach der erforderlichen Zeit wird die Probe entnommen und die Zahl der gewachsenen Bakterienkolonien sowie deren Aussehen notiert.

3.2.7 Mikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Betrachtung der Porenstruktur der hergestellten Membranen werden standardmäßig Aufnahmen von beiden Oberflächen sowie dem Querschnitt (QS) der Membran mittels eines Rasterelektronenmikroskops (XL 20, Phillips Electron Optics B.V.; Hamburg) hergestellt. Dabei wird die bei der Herstellung der Unterlage zugewandte Seite als Bandseite (BS) und die der Atmosphäre zugewandte Seite als Luftseite (LS) bezeichnet. Zur besseren Leitfähigkeit werden die Proben mit einer dünnen Schicht Gold bedampft (Sputter K550, Emitech Ltd., Ashford, England). Die Präparation der Querschnitte erfolgt durch Benetzung der Membran mit Wasser oder 2-Propanol/Wasser und Brechen nach kurzem Eintauchen in flüssigen Stickstoff. Aufgenommen werden die Bilder bei einer Beschleunigungsspannung von 10kV, einer Spotsize von 4 und unterschiedlichen Vergrößerungen, die in der jeweiligen Aufnahme angegeben sind.

Konfokale Laserscanning Mikroskopie (CLSM)

Um die dreidimensionale Struktur der Membranen darzustellen, werden Aufnahmen mit einem konfokalen Laserscanning Mikroskop (TCS SP2, Leica Microsystems GmbH, Heidelberg) gemacht. Zur Benetzung dient ein Standard-Immersionsöl ($n_D=1,515$) bzw. Wasser in Abhängigkeit des verwendeten Objektivs. Eine Probenvorbehandlung findet nicht statt. Der individuelle Zoomfaktor und das eingesetzte Objektiv sind für jede Aufnahme angegeben. Die Datenaufnahme erfolgt mit der Leica Confocal Software Version 2.5.

4. Orts- und zeitaufgelöste Transmissionsmessung während der Membranbildung

In diesem Kapitel werden Versuche dargestellt, um die Phasenseparation während der Membranbildung durch Messung der optischen Transmission näher zu beschreiben.

4.1 Aufgabenstellung

Der in Kapitel 2.6 beschriebene Aufbau zur Messung der optischen Transmission während der Membranbildung ist an einer Stelle des Labortrockners fest installiert. Das heißt, dass nur an dieser relativ kleinen Stelle der Membran die Trübungskurve für die gesamte Membran aufgenommen wird. Sollte es an dieser Stelle zu Blasenbildung oder anderen Artefakten kommen, kann kein weiterer Rückschluss auf die möglicherweise ansonsten völlig intakte Membran gezogen werden. Aufgrund der Empfindlichkeit des Versuchsaufbaus ist es nicht möglich, die Messsonde bei Auftreten von Artefakten an eine andere Messstelle zu bewegen. Die Empfangsdiode mit relativ kleinem Durchmesser muss exakt wieder unterhalb des Laserstrahls positioniert werden, was nur manuell und sehr zeitaufwändig möglich ist.

Es soll eine Apparatur aufgebaut werden, mit der eine Transmissionsmessung an mehreren Punkten der Gießlösung zeitgleich und ortsbewegt möglich ist. Das Messprinzip mit Laserquelle und einer Photodiode, die das durch den Gießlösungsfilm gestrahlte Licht aufnimmt, wird beibehalten. Da diese Empfangsdioden allerdings eine relativ kleine Empfangsfläche aufweisen und dementsprechend empfindlich auf eine Änderung der Richtung des Laserstrahls reagieren, wird ein anderer Aufbau gewählt. Sowohl Laser als auch die Empfangsdiode werden in einer einzigen Messeinheit untergebracht welche oberhalb des Gießlösungsfilms positioniert ist. Als Grundfläche dient ein Spiegel, der das vom Laser ausgestrahlte Licht wieder zur Diode zurückreflektiert. Dieses Messprinzip ist in Abbildung 4-1 schematisch dargestellt.

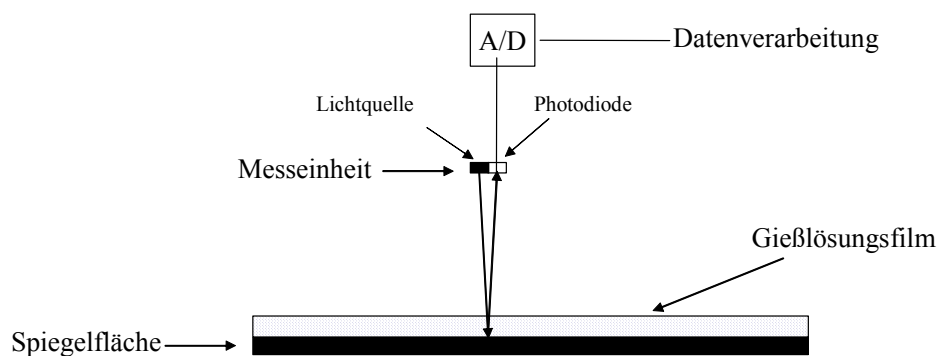


Abbildung 4-1: Schema der Datenaufnahme während der Reflexionsmessung

Die Laserstrahlen durchdringen den klaren Gießlösungsfilm und werden vom darunter liegenden Spiegel reflektiert. Die Intensität des zurückgestrahlten Lichtes wird mittels einer Photodiode bestimmt. Die oberhalb des Gießlösungsfilms positionierte Messeinheit, bestehend aus Laser und Empfangsdiode, ist auf einem beweglichen Schlitten angebracht, welcher sich entlang der x-Achse der Membran bewegen lässt. Eine Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 4-2 gegeben.

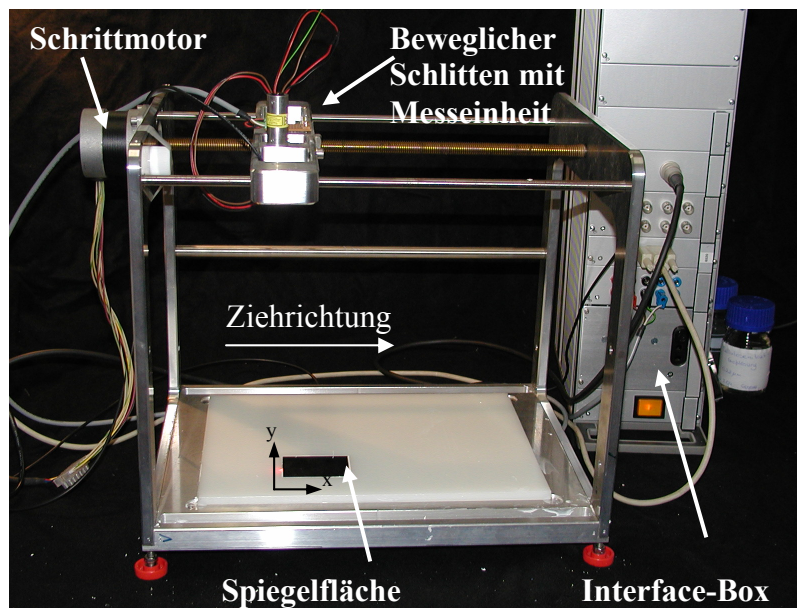


Abbildung 4-2: Aufbau der Apparatur zur Messung der Transmission an verschiedenen Punkten des Gießlösungsfilms

Ein Schrittmotor befördert den Schlitten mit der Messeinheit durch Bewegung einer Gewindestange mit einer Geschwindigkeit von 2mm/s in beide Richtungen entlang der x-Achse (siehe Abbildung 4-3). Dabei wird pro mm eine Messung durchgeführt. Der in der Empfangsdiode erzeugte Stromfluss [Eichler und Eichler, 1998] wird mittels A/D-Wandler in ein vom Computer auswertbares Spannungssignal umgesetzt. Die so genannte Interface-Box versorgt die Messeinheit mit Spannung und dient als Schnittstelle zwischen der Messeinheit und dem Computer, der für die Steuerung und Datenerfassung verwendet wird.

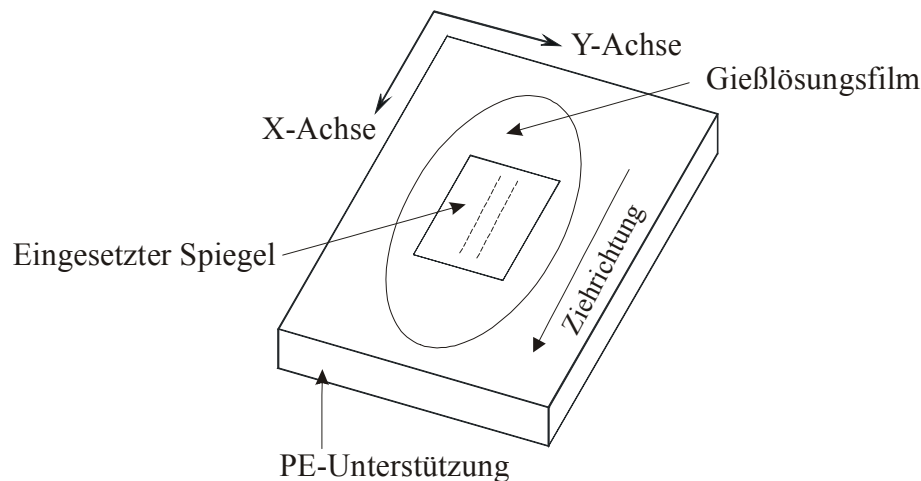


Abbildung 4-3: Schematische Darstellung der Grundfläche, auf der die Membran verzogen wird

Die Position auf der y-Achse bleibt während der gesamten Messung konstant, da die Messeinheit fest auf dem Schlitten montiert ist. Es besteht allerdings die Möglichkeit, mehrere Messeinheiten auf dem Schlitten zu installieren und an unterschiedlichen Stellen der y-Achse Messungen durchzuführen.

4.2 Vorversuche

In Vorversuchen innerhalb des Arbeitskreises wurden die Dioden sowie die Spiegelplatten von *J.G. Frerichs* und *T. Hentrop* eingehender untersucht.

Es wurden zwei Dioden mit unterschiedlich großen Empfangsflächen miteinander verglichen. Dabei lassen sich mit der Diode, die einen verhältnismäßig großen Empfangsbereich (15mm^2) besitzt (*Centronic OSDIS-ST*), geringere Intensitäten erfassen, als mit der zweiten untersuchten Diode (*Burr-Brown OPT101*). Die Diode mit der kleineren Empfangsfläche zeigt zusätzlich Fehler durch die Bewegung des Schlittens durch den Schrittmotor. Bei den durch die Bewegung des Messschlittens auftretenden Erschütterungen trifft der Laserstrahl nicht mehr exakt die Empfangsfläche, was zu einem Abfall des Signals führt. Durch die größere Empfangsfläche lässt sich dieser Effekt bei der Centronic-Diode nicht im gleichen Ausmaß feststellen.

Die Wahl des Spiegels, der als Grundfläche und für die Reflexion des gebrochenen Lichtes dient, hat entscheidende Bedeutung für die Genauigkeit der Messung. Beim Vergleich zweier konventioneller Spiegelplatten für den Haushaltsbedarf unterschiedlicher Dicke können deutliche Unterschiede im Grundrauschen detektiert werden. Die Grundlinie eines Spiegels mit 3,9mm Dicke zeigt eine Abweichung von bis zu 20%. Hingegen ein dickerer Spiegel (5,0mm) zeigt einen geringeren Fehler von ca. 10%.

Es wurden Messungen durchgeführt, die den Einfluss von bewusst in den Gießlösungsfilm eingebrachten Störungen detektieren sollen. Dazu wird an bestimmten Stellen der verzogenen

Lösung Aktivkohle aufgegeben und die Änderung der Intensität des reflektierten Lichtes beobachtet. Beim Überfahren der Aktivkohlepartikel sinkt die Intensität des empfangenen Lichtes drastisch ab, da es bereits vor Auftreffen auf den Spiegel stark gestreut wird. Nach Passieren der Störung steigt die Intensität wieder an, bis der erwartete Verlauf der Kurve erreicht wird.

4.3 Durchgeführte Messungen

Aufgrund der Ergebnisse der Vorversuche wird für die Messungen die Centronic Diode verwendet, die weitaus unempfindlicher gegenüber den Erschütterungen der Apparatur durch die Bewegungen des Schlittens reagiert.

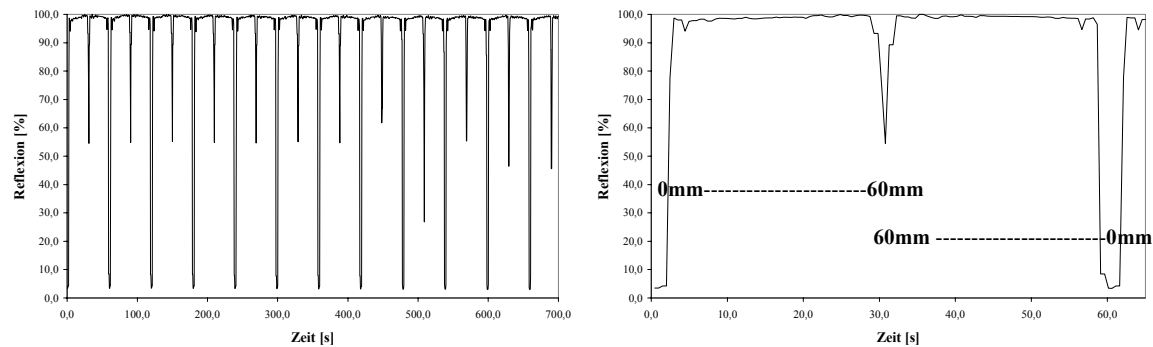
Da in den Vorversuchen mit kommerziell erhältlichen Spiegeln ein zu hohes Grundrauschen detektiert wurde, muss ein hochwertigerer Spiegel verwendet werden. Die bei diesen Versuchen beobachtete Spiegelfläche wird aus ökonomischen Gesichtspunkten relativ klein gewählt. Zum Einsatz kommt ein 40x58mm großer optischer Spiegel mit 8mm Dicke aus beschichtetem Crown-Glass (Linos Photonics GmbH, Göttingen). Dieser wird in eine PE-Unterstützungsplatte eingesetzt, die mit dem oberen Rand des Spiegels abschließt. Aufgrund der Ausmaße des verwendeten Spiegels werden die Versuche mit einer einzelnen Messeinheit durchgeführt. Zunächst wird für diesen Spiegel das Grundrauschen bestimmt, indem die reine Spiegelfläche mehrfach hintereinander gemessen wird.

Es wird beim Punkt $x=0\text{mm}$ gestartet und in 30 Sekunden bis $x=60\text{mm}$ gefahren, wobei jeder Millimeter einen Messpunkt darstellt. Direkt im Anschluss fährt der Schlitten ohne Unterbrechung zurück zu $x=0\text{mm}$, wobei wiederum pro mm eine Datenaufnahme stattfindet. Dies wird mehrfach wiederholt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-4 grafisch dargestellt. Der Start- und Zielpunkt jeder Messung (0 bzw. 60mm) liegt außerhalb der Spiegelfläche auf der PE-Unterstützung bzw. am äußersten Rand des Spiegels, was zum Absinken der Reflexion auf Null bzw. sehr geringe Werte führt.

Die Angabe der Intensität des reflektierten Lichtes erfolgt in Prozent. Es wird der höchste gemessene Wert der Spannung U_{max} innerhalb der ersten 30 Sekunden ermittelt und daraus nach Gleichung 4-1 der Wert der Reflexion zur Zeit t in % ermittelt. U_t ist der gemessene Wert der Spannung zur Zeit t .

Gleichung 4-1

$$\text{Reflexion}_t = \frac{U_t \cdot 100}{U_{max}}$$



>10 Wiederholungen der Fahrt des Messschlittens über die Spiegelfläche

Detaillierte Graphik eines Messdurchgangs in beide x-Richtungen

Abbildung 4-4: Grundrauschen der Messwerte bei Reflexion an der Spiegelfläche

Die in Abbildung 4-4 zu erkennende Undulation der Grundlinie ist abhängig von der Bewegungsrichtung des Messschlittens. Bei Bewegung in Ziehrichtung nimmt die Reflexion zu, während sie auf dem Rückweg wieder abnimmt. Dies liegt möglicherweise daran, dass der Spiegel nicht exakt horizontal ausgerichtet ist und dementsprechend eine geringfügige Verschiebung der Richtung des reflektierten Laserstrahls stattfindet.

Die ersten sowie die letzten 10mm werden zwar überfahren und gemessen, aber nicht in die Auswertung mit einbezogen. In diesen Bereichen ist aufgrund des Anfahrens und Stoppens des Schrittmotors die Erschütterung höher, und der reflektierte Strahl trifft nicht mehr exakt mittig auf der Photodiode auf. Da die Fläche der Diode mit 15mm^2 relativ groß ist, wird der Strahl dennoch aufgefangen, aber es wird nicht mehr die Intensität erreicht wie bei zentralem Auftreffen. Dadurch kommt es zu Abweichungen in den Messwerten. Bei Betrachtung der Messpunkte von 11 bis 50mm beträgt die Standardabweichung der Daten weniger als 0,5%. Bei Auftragung der Werte sortiert nach Messpunkten ergeben sich für jeden Messpunkt Standardabweichungen kleiner 0,3%.

Eine Standard Cellulosenitrat-Gießlösung wird mit einer Spalthöhe von $1000\mu\text{m}$ mittels eines kleinen Rakels oberhalb der Spiegelplatte verzogen. Die Datenaufnahme erfolgt wiederum derart, dass jeder mm einen Messpunkt darstellt, der mehrfach überfahren wird.

Die in zeitlicher Abfolge aufgenommenen Daten werden nach Messpunkten sortiert und für jeden Punkt die Reflexionskurve aufgestellt. In Abbildung 4-5 sind exemplarisch einige der erhaltenen Kurven dargestellt.

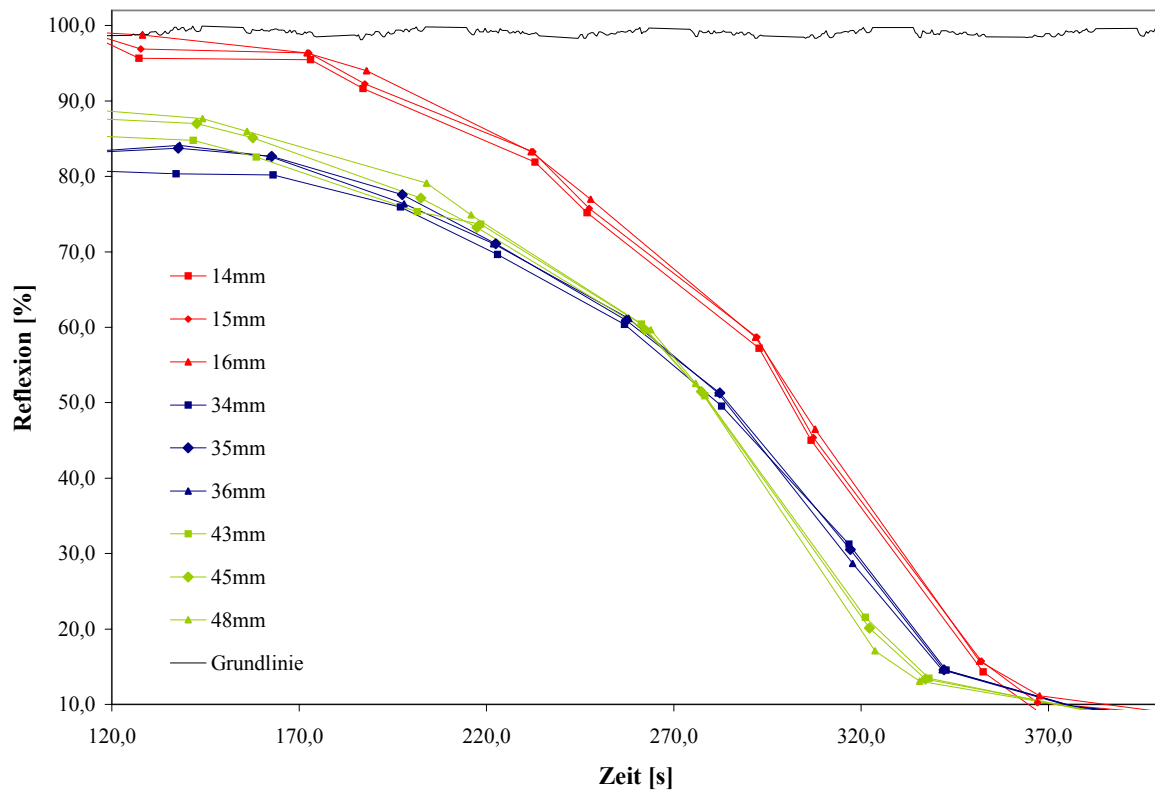


Abbildung 4-5: Reflexionskurven an exemplarischen Stellen der Membran

Bei visueller Betrachtung des Eintrübens des Gießlösungsfilms fällt auf, dass die Eintrübung vom Endpunkt der Ziehung her erfolgt. Von dort (60mm) setzt sich die Trübungsfront in Richtung der niedrigeren Messwerte fort. Dies wird in den aufgenommenen Reflexionskurven deutlich. Für die Messpunkte, die am Ende der Ziehung und damit der Trübungsfront am nächsten liegen (43mm, 45mm, 48mm), fallen die Kurven früh ab. Die Kurven der Messpunkte, die erst spät von der Front erreicht werden, zeigen einen späteren Abfall der Reflexion. Dieses Eintrübverhalten deutet darauf hin, dass der Gießlösungsfilm am Ende der Ziehung eine etwas geringere Dicke aufweist als zu Beginn. Da die Membranbildung bei geringerer Schichtdicke schneller abläuft, trübt die Membran dort zuerst ein [Altinkaya und Yenil, 2005]. Die geringere Schichtdicke resultiert vermutlich daraus, dass gegen Ende der Ziehung der Gießlösungsvorrat im Rakel abnimmt, und dadurch ein geringfügig dünnerer Film erzeugt wird.

Die Kurven der Messpunkte, die direkt nebeneinander liegen, zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf.

Es muss angemerkt werden, dass der in Kapitel 2.6 beschriebenen Transmissionsmessung und der hier dargestellten Messung der Reflexion die gleichen Prinzipien zugrunde liegen. Dabei ist allerdings ein Unterschied im apparativen Aufbau zu erkennen. Bei Messung der Transmission passiert der Laserstrahl die Gießlösung ein einziges Mal. Der Aufbau mit

Spiegel führt zu einer zweimaligen Passage des Gieblösungsfilms durch den Laserstrahl. Die Streuung des Lichtes innerhalb der Gieblösung führt zu einer Abschwächung des detektierten Lichtes. Bei zweimaliger Passage findet dementsprechend eine größere Abschwächung statt. Dadurch wird bereits bei geringerer Trübung der Gieblösung kein Licht mehr zur Photodiode reflektiert, während bei einmaliger Passage durch den Film und Messung unterhalb noch ein Signal gemessen werden kann. Die Reflexionskurven lassen sich daher nicht direkt mit den Transmissionskurven vergleichen, die mittels Durchstrahlung des Gieblösungsfilms und Intensitätsmessung des Laserstrahls unterhalb des Films erhalten werden.

4.4 Zusammenfassung

Der beschriebene Aufbau stellt eine gute Möglichkeit dar, die Membranbildung mittels Reflexionsmessung an verschiedenen Stellen der Membran unabhängig voneinander zu beobachten. Dabei können Störungen innerhalb des Gieblösungsfilms durch Abfall der Intensität des reflektierten Lichtes detektiert werden. Durch Aufstellen der Reflexionskurven für die einzelnen Messpunkte können diese Störungen einer bestimmten Stelle der fertig ausgebildeten Membran zugeordnet werden. Dadurch ist eine gezielte Suche nach Fehlstellen in der hergestellten Membran möglich.

Bei den beschriebenen Versuchen wird eine verhältnismäßig kleine Membranfläche untersucht. Um eine größere Membranfläche zu vermessen, muss ein Spiegel mit größerer Grundfläche und mindestens den gleichen Spezifikationen wie der verwendete Spiegel eingesetzt werden. Durch Platzierung zusätzlicher Messeinheiten auf dem beweglichen Schlitten ist eine Messung entlang der x-Achse auch an verschiedenen Stellen der y-Achse möglich.

5. Mikroskopische Porengrößenbestimmung von Mikrofiltrationsmembranen

Wie bereits in Kapitel 2.5 beschrieben, kann für die Bestimmung der Porengröße von Mikrofiltrationsmembranen eine Vielfalt von Techniken angewendet werden.

Diese basieren häufig auf der Permeabilität von flüssigen und gasförmigen Medien durch die Membranstruktur oder der Intrusion von flüssigen Medien. Die Parameter zur Beschreibung der Dimension der Poren, die man aus diesen Messungen erhält, basieren auf der Annahme geometrischer Modelle, die angewendet werden müssen, um die erhaltenen Effekte zu interpretieren. So erhält man z. B. bei Anwendung der allgemein gültigen Bubble Point-Formel (siehe Gleichung 3-1) für eine 0,2µm Celluloseacetat-Membran einen Bubble Point von 14,3bar, während die experimentellen Werte zwischen 3,79 (Fa. Millipore) und 3,9bar (Fa. Sartorius) liegen [Staude, 1992]. Der Grund für diese Abweichung liegt darin, dass die Gleichung ausschließlich für kreisrunde, zylindrische Poren gilt. Daher werden diese Messungen standardmäßig lediglich mit Erfahrungswerten verglichen.

Eine weitere Methode zur Beschreibung der Porengröße von Membranen basiert auf der Zurückhaltung von Partikeln definierter Größe (Mikroorganismen, Latex-Partikel). Dabei ist allerdings die Bestimmung der Porengrößenverteilung sehr zeitaufwändig. Auch kann dabei keine Aussage über die Geometrie der Poren gemacht werden.

Im Gegensatz dazu liefern mikroskopische Methoden direkte Informationen über die Gestalt und Größe der Poren ohne auf Annahmen angewiesen zu sein.

5.1 Stand der Technik von mikroskopischen Anwendungen

Zur Untersuchung von mikroporösen Membranen werden standardmäßig Lichtmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, REM und AFM eingesetzt. Allen diesen Techniken ist jedoch gemein, dass sie nur die Oberfläche der Proben abbilden können. Insbesondere die Membranober- und unterseite sind aber aufgrund der Fertigungsprozesse nicht immer repräsentativ für die gesamte innere Membranstruktur [Ripperger, 1992]. Aussagen über die Struktur des Membraninneren können durch Betrachtung des Querschnitts der Membran erhalten werden. Bei der Herstellung von Querschnitten ist durch Brechen von benetzten Membranen in flüssigem Stickstoff die Verformung der Proben nicht ausgeschlossen. Eine alternative Methode zur Herstellung von Membranquerschnitten ist die Tiefkühlultramikrotomie. Dabei wird die benetzte, gefrorene Membran in gekühlter Umgebung mittels eines ebenfalls gekühlten Diamantmessers geschnitten. Dadurch entstehen keine

Verformungen durch Strecken an den Bruchstellen. Es kann allerdings zum Zusammenpressen der Membran und Verschmieren der Struktur kommen.

Mit einer geeigneten Probenvorbereitung ist es möglich, die Oberfläche in verschiedenen Tiefen der Membran abzubilden [Lu und Liu, 2005; Nakao, 1994]. Dazu wird die Membran in ein geeignetes Polymer (Epoxidharze, Methacrylate, Polyester [Robinson, 1985]) eingebettet und dann parallel zur Oberfläche mikrotomiert. Die erhaltenen Schnitte können mittels Raster- bzw. Transmissionselektronenmikroskopie betrachtet werden. Allerdings ist diese Art der Probenvorbereitung sehr aufwändig und schließt eine Artefaktbildung durch Verformung der Probe während des Schneidens oder Wechselwirkungen des Materials mit dem Einbettungsmedium nicht aus.

Die Probenpräparation für die Rasterelektronenmikroskopie von ungeladenen Proben durch Aufbringen einer metallischen Schicht kann zu Artefaktbildungen führen, wobei häufig nicht mehr zwischen Strukturen der Membran und agglomerierten Metallpartikeln unterschieden werden kann [Schossig-Tiedemann und Paul, 2001].

Bei Membranen mit einer dünnen Deckschicht auf der Oberfläche besteht die Möglichkeit, diese bei geeigneter Einstellung des REM optisch zu durchdringen. Bei Erhöhung der Beschleunigungsspannung wird auch die Unterstruktur der Deckschicht sichtbar, wie in Abbildung 5-1 dargestellt.

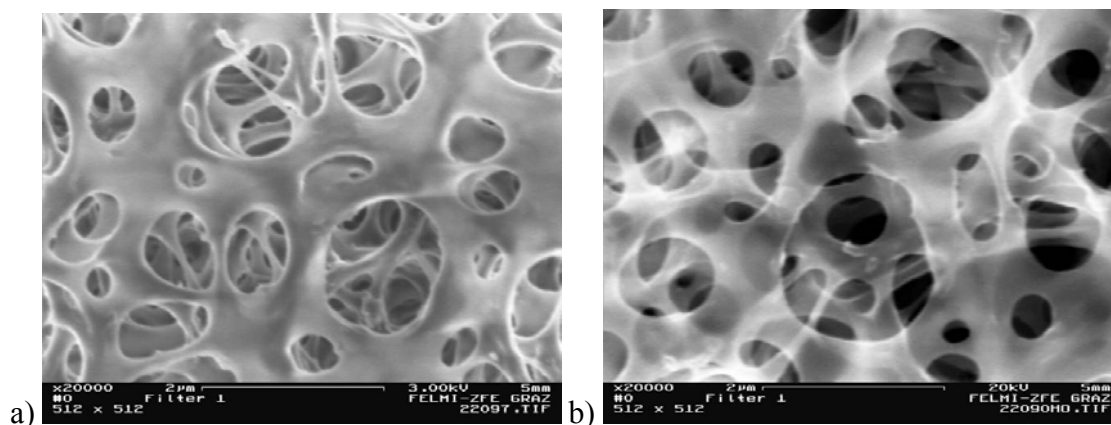


Abbildung 5-1: Luftseite einer CA-Membran aus konventionellem Lösungsmittel bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen a) 3kV b) 20kV (©J. Greiner, W.E. Ernst, B. Holst, Inst. für Exp. Physik, P.Pölt, Inst. für Elektronenmikroskopie, TU-Graz; FWF-Projekt P17316-N02)

In Abbildung 5-1a ist die netzartige Deckschicht auf der Luftseite der Membran zu erkennen. Dagegen sind in Abbildung 5-1b die Stege unterhalb der Deckschicht sichtbar.

Es muss beachtet werden, dass es bei bestimmten Materialien durch die hohe Energie der Elektronen zu Verformungen der Struktur kommen kann. Zusätzlich erschwert eine hohe Beschleunigungsspannung die Datenaufnahme. Da die Metallisierung nur auf der Oberfläche

des Präparates durchgeführt wird, kann sich das Innere aufladen. Dadurch kommt es beim Scanvorgang zur Bewegung der Probe durch die Beeinflussung des Primärstrahls [Schossig-Tiedemann, 1994].

Diese Methode lässt sich nur bis zu einer geringen Dicke der Deckschicht anwenden, wie in Abbildung 5-2 ersichtlich wird.

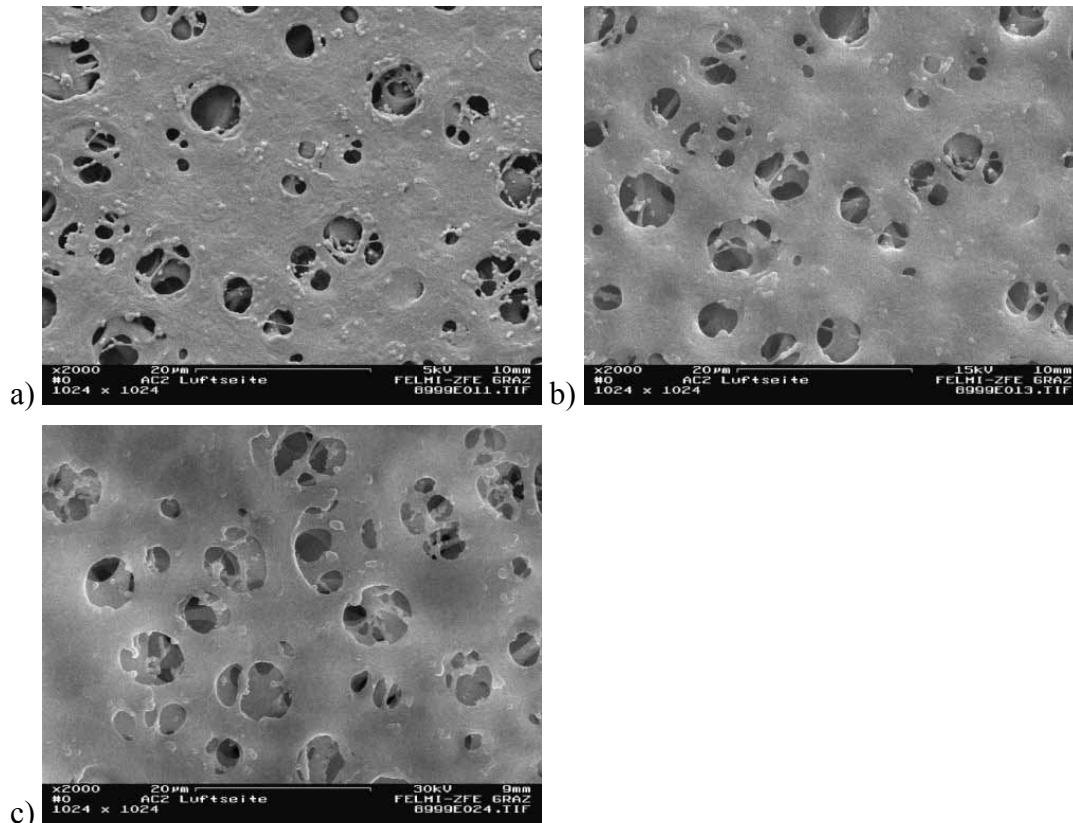


Abbildung 5-2: Luftseite einer CA-Membran aus MF bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen
a) 5kV b) 15kV c) 30kV (©J. Greiner, W.E. Ernst, B. Holst, Inst. für Exp. Physik, P.Pölt, Inst. für Elektronenmikroskopie, TU-Graz; FWF-Projekt P17316-N02)

Die Auflösung der Bilder unterscheidet sich um den Faktor 10 von derjenigen der Aufnahmen in Abbildung 5-1. Die Deckschicht auf der Luftseite der Membran wird in der Darstellung weicher. Eine Durchdringung dieser Schicht und damit die Darstellung der Unterstruktur findet allerdings selbst bei 30kV Beschleunigungsspannung nicht statt. Diese Möglichkeit der Betrachtung des Membraninneren ist demnach begrenzt und lässt sich nur bei relativ geringen Dicken der zu durchdringenden Oberflächenschicht anwenden.

Eine deutlich höhere Auflösung als das REM bietet das Transmissionselektronenmikroskop (Punktauflösung bis zu 0,2nm). Da allerdings nur sehr dünne Präparate (5nm-0,5µm bei 100keV [Reimer, 1993]) betrachtet werden können, muss bei der Untersuchung von Mikrofiltrationsmembranen mit einer Dicke von 100-200µm jede Probe zunächst in feine Schnitte

zerlegt werden. Dies geschieht wie bereits zuvor beschrieben durch Mikrotomieren nach Einbettung in Harz.

5.2 CLSM zur Betrachtung von Membranstrukturen

Die in Kapitel 2.9.1 beschriebene konfokale Laserscanning Mikroskopie benötigt nur geringe Probenvorbereitung, wobei ein kleines Stück der Membran auf einem Objektträger aufgebracht wird. Dabei muss sichergestellt werden, dass das Membranmaterial keine Wechselwirkungen mit dem Benetzungsmedium des Objektivs (Wasser, Öl) zeigt. Im biologischen Bereich hat sich diese Untersuchungsmethode bereits etabliert und auch in der Materialuntersuchung ist sie sehr weit verbreitet. Zur Untersuchung von Membranen wurde sie allerdings bisher nur von einigen wenigen Arbeitsgruppen eingesetzt. *Ferrando* und *Rozek* [2005] beschäftigten sich mit der Visualisierung des Foulings auf Mikrofiltrationsmembranen bei der Filtration von Proteinlösungen. In der Arbeitsgruppe *Ljunglöf* wurden mehrere Untersuchungen zur Adsorption von Proteinen an porösen Medien durchgeführt [Linden und Ljunglöf, 1999]. *Ahmed* [1999] und *Reichert* [2002] untersuchten die Adsorption von Proteinen an Ionenaustauschern. Bei allen Untersuchungen stand jedoch die Untersuchung der Proteine im Vordergrund, während die porösen Medien die Matrix bildeten.

Eine Arbeitsgruppe in Lyon nutzte die CLSM zur Untersuchung der Morphologie von Mikrofiltrationsmembranen [Charcosset und Bernengo, 2000a; Charcosset und Bernengo, 2000b; Charcosset und Cherfi, 2000; Charcosset und Yousefian, 2002].

5.2.1 Darstellung einer Celluloseacetat-Membran

Es werden optische Schnitte durch eine asymmetrische CA-Membran mit nomineller Porengröße von $0,2\mu\text{m}$ und $120\mu\text{m}$ Dicke aufgenommen. Die verwendeten Geräteeinstellungen finden sich im Anhang (Tabelle 10-1). Die Aufnahmen werden von der Bandseite der Membran gestartet. Von dort wird in Schritten von $0,4827\mu\text{m}$ bis $40\mu\text{m}$ tief in die Membran gescannt. Zur Veranschaulichung des Scanvorgangs dient Abbildung 5-3.

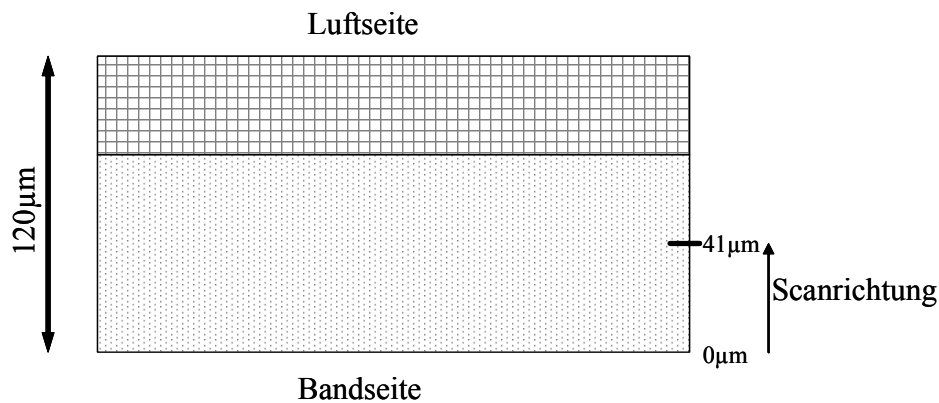


Abbildung 5-3: Darstellung des Scanvorgangs durch eine asymmetrische CA-Membran

Die dabei erhaltenen optischen Schnitte sind exemplarisch in Abbildung 5-4 dargestellt.

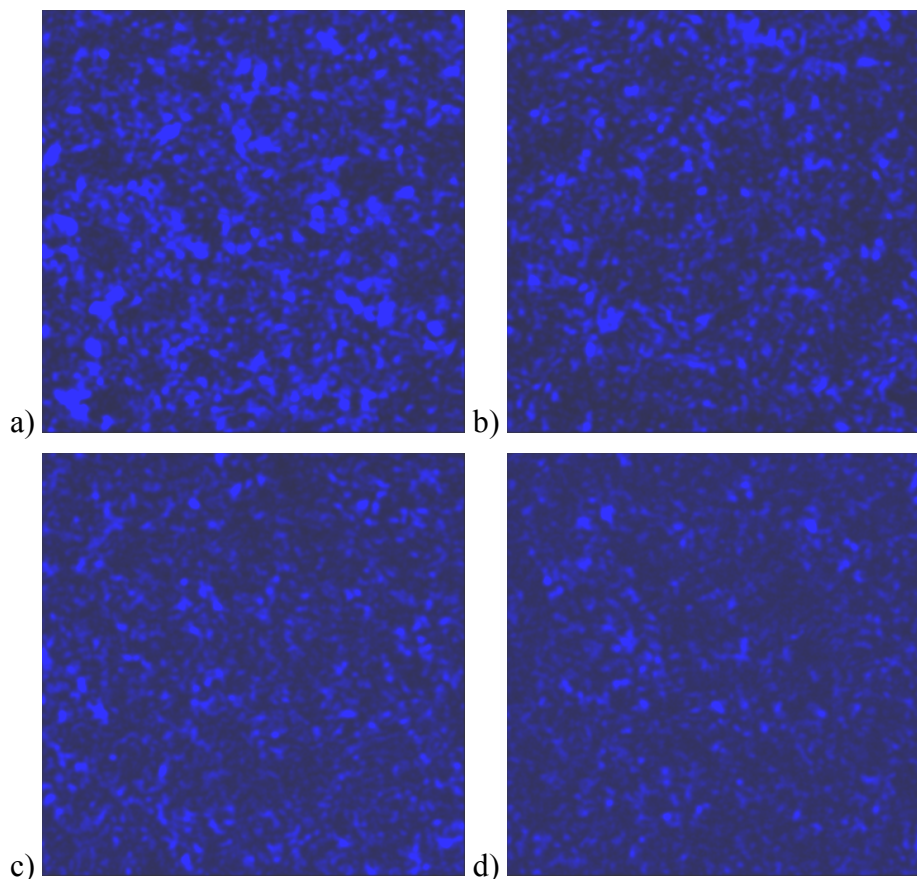


Abbildung 5-4: CLSM-Aufnahmen in verschiedenen Tiefen einer CA-Membran mit nomineller Porengröße von $0,2\mu\text{m}$: a) $0\mu\text{m}$ b) $4,83\mu\text{m}$ c) $9,65\mu\text{m}$ d) $14,96\mu\text{m}$ (Die Abmessungen der Bilder betragen $16,1 \times 16,1\mu\text{m}$)

Die Helligkeit der Bilder nimmt mit steigender Beobachtungstiefe ab. Dies resultiert aus der hohen Polymerdichte der Membran, wodurch sowohl das eingestrahlte als auch das reflektierte Licht am Polymer gestreut wird. Daher erreicht ab einer Beobachtungstiefe von ca. $40\mu\text{m}$ kein Licht mehr den Detektor und eine Bildaufnahme ist nicht mehr möglich. In

Abbildung 5-3 sind nur Bilder bis zu einer Tiefe bis zu $15\mu\text{m}$ dargestellt, da die Betrachtung der nachfolgenden Bilder nur mit geeigneter Software möglich ist.

Die dargestellten Strukturen deuten auf die Schaumstruktur der Membran hin, wie sie auch in der REM-Aufnahme des Querschnitts im Anhang (Abbildung 10-1) zu sehen ist. Allerdings können keine Verbindungen der einzelnen Strukturen erkannt werden und damit auch die Porengrößen nicht bestimmt werden.

Eine mögliche Ursache ist die Auflösung des Gerätes, die bei den verwendeten Einstellungen 160nm beträgt. Möglicherweise ist diese Auflösung nicht mehr ausreichend, um alle Strukturen der Membran eindeutig abzubilden.

Eine Bildaufnahme beginnend von der Luftseite der Membran führt nicht zu auswertbaren Bildern. Die netzartige Deckschicht auf der Oberfläche verhindert das Eindringen sowie die Reflexion des Lichtes.

Der Versuch wird im Folgenden mit einer größeren Membran mit größerem Porendurchmesser wiederholt.

5.2.2 Darstellung einer Cellulosenitrat-Membran

Es werden optische Schnitte durch eine mikroporöse CN-Membran mit nomineller Porengröße von $8\mu\text{m}$ und $50\mu\text{m}$ Dicke aufgenommen (Geräteeinstellungen im Anhang, Tabelle 10-1). Die Aufnahmen werden von der Bandseite der Membran gestartet. Von dort wird in Schritten von $0,366\mu\text{m}$ nahezu durch die gesamte Membran gescannt. Zur Veranschaulichung des Scanvorgangs dient Abbildung 5-5.

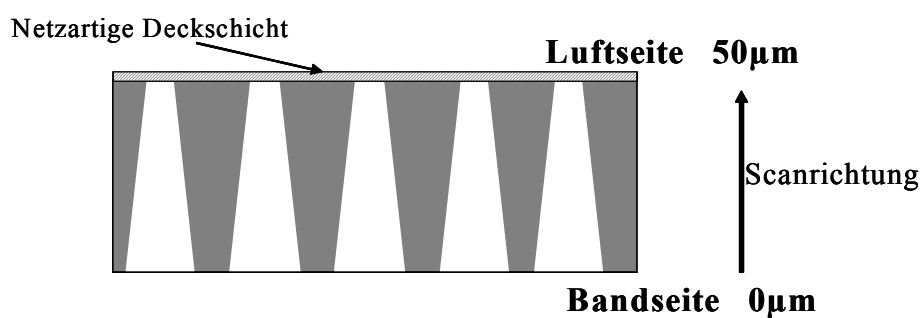


Abbildung 5-5: Darstellung des Scanvorgangs durch eine CN-Membran

Die Membran wird mit steigender Tiefe feiner, was zu einer erhöhten Reflektion aufgrund des sehr hohen Polymeranteils in dieser Schicht, verglichen mit der Schaumstruktur der Gesamtmembran, führt. Aus diesem Grund wird die Helligkeit gering eingestellt, damit in größerer Tiefe der Membran keine Überbelichtung stattfindet. Die Aufnahmen der ersten $35\mu\text{m}$ der Membran können aufgrund der geringeren Helligkeit nur mit der dafür

vorgesehenen Software betrachtet werden und werden hier nicht dargestellt. In Abbildung 5-6 sind optische Schnitte im Abstand von $2,5\mu\text{m}$ in einer Tiefe von $35\text{-}45\mu\text{m}$ dargestellt.

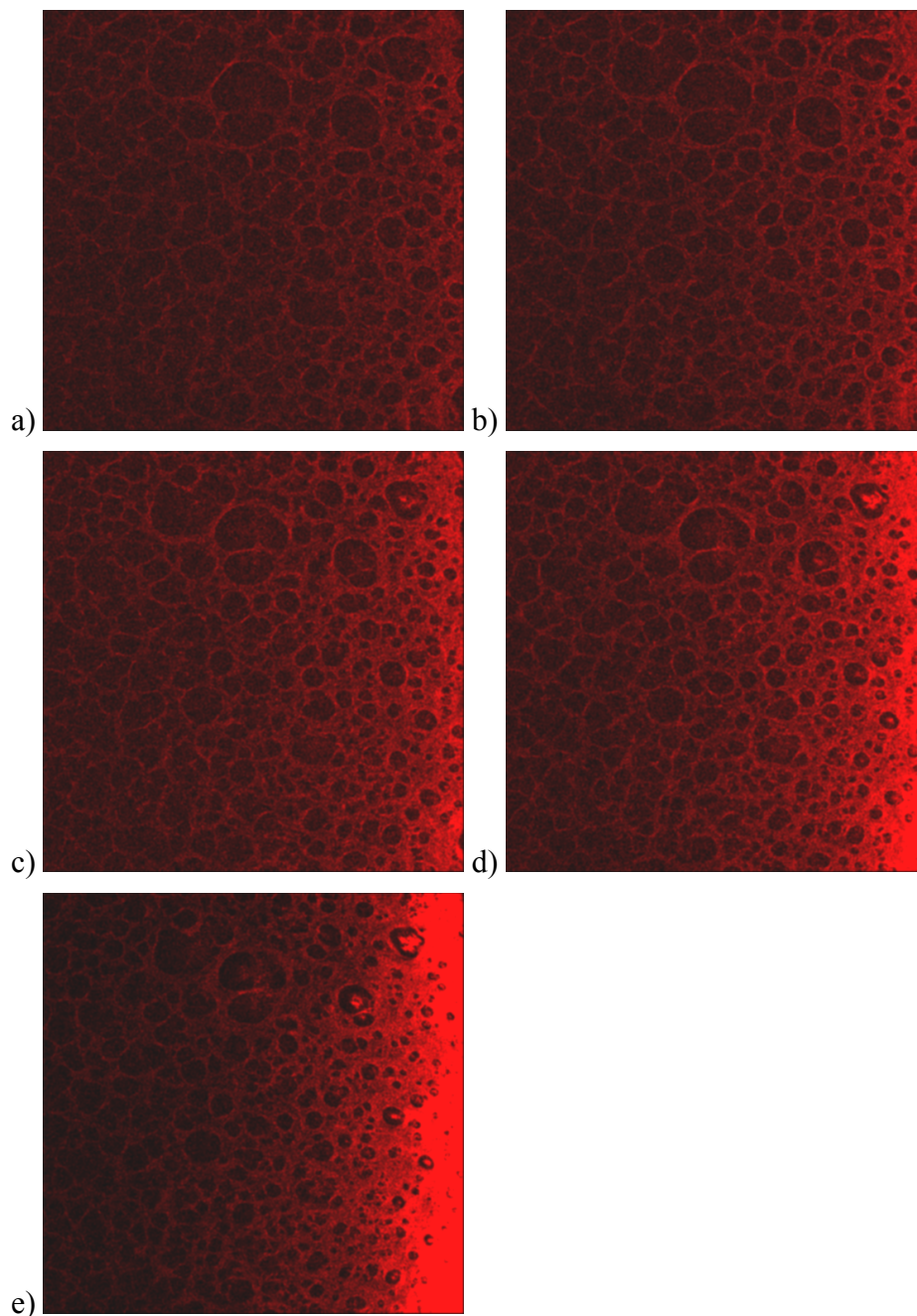


Abbildung 5-6: Optische Schnitte durch eine CN-Membran mit nomineller Porengröße von $8\mu\text{m}$
a) $34,80\mu\text{m}$ b) $37,37\mu\text{m}$ c) $39,93\mu\text{m}$ d) $42,49\mu\text{m}$ e) $45,06\mu\text{m}$ (Die Abmessungen der Bilder betragen $309,1 \times 309,1\mu\text{m}$)

Anhand der Aufnahmen in Abbildung 5-6 kann die netzartige Deckschicht der Luftseite erkannt werden. Aufgrund der großflächigen Strukturen, weist sie eine hohe Reflexion auf, die vom rechten Rand her langsam ins Bild wandert. Da das Präparat nicht exakt horizontal auf dem Objektträger positioniert ist, erfolgt die Detektion der Deckschicht durch die hohe

Reflexion schrittweise in unterschiedlichen Tiefen. Der Polymeranteil dieser Deckschicht ist geringer als bei der zuvor betrachteten CA-Membran. Trotzdem liefert auch für diese Membran eine Betrachtung von der Luftseite ausgehend keine auswertbaren Bilder.

Der Porendurchmesser nimmt von der Bandseite zur Luftseite hin ab. Dies kann auch anhand der hergestellten REM-Aufnahmen (Anhang, Abbildung 10-2) der jeweiligen Oberflächen festgestellt werden. Bei Betrachtung der CLSM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass die Poren der CN-Membran eine deutliche Ausdehnung in die Tiefe der Membran aufweisen. Diese zylindrischen Poren reichen nahezu durch die gesamte Dicke der untersuchten Membran. Eine derartige Aussage über die Porenstruktur der Membran kann anhand von REM-Aufnahmen nicht getroffen werden.

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die bisher verwendeten mikroskopischen Methoden zur Untersuchung der Porendimensionen führen häufig zu Membranartefakten, wodurch nicht die reale Struktur der Membranen dargestellt wird. Die CLSM stellt eine gute Möglichkeit dar, die inneren Strukturen von Membranen optisch darzustellen, ohne Artefakte durch Probenvorbereitung zu erzeugen. Die untersuchten CA-Membranen konnten bis zu einer Tiefe von 40µm, die CN-Membranen von 50µm betrachtet werden. Die modernen Geräte bieten eine Vielzahl von Einstellungsmöglichkeiten bezüglich der eingestrahlten Wellenlänge und des Betrachtungsmodus. Auch die Proben können vor der Betrachtung eine Vorbereitung erfahren. Dazu wird die Membran mit einer fluorophorhaltigen Lösung benetzt und gezielt die Anregungswellenlängen dieses Fluorophors eingestrahlt. Für die CN-Membran wurden Versuche durchgeführt, bei denen Fluorescein verwendet wurde. Die hergestellten Aufnahmen stellen allerdings keine Verbesserung gegenüber den in Abbildung 5-6 gezeigten dar. In weiterfolgenden Versuchen können unterschiedliche Fluoreszenzmedien zur Probenvorbereitung getestet werden. Die vorbehandelten Membranen werden dann bei verschiedenen Geräteeinstellungen betrachtet. Bei geeigneter Qualität der hergestellten Aufnahmen ist eine Auswertung mittels Analysensoftware möglich. Dadurch können Aussagen über die Größe und Verteilung der Poren in jedem optischen Schnitt getroffen werden.

6. Herstellung asymmetrischer Celluloseacetat-Membranen

Mikrofiltrationsmembranen aus CA werden im Evaporationsverfahren standardmäßig aus Gießlösungen hergestellt, die durch das verwendete Lösungsmittel eine starke Umweltbelastung darstellen. Dieses Lösungsmittel ist gegenüber dem Menschen gesundheitsschädlich und daher aus Gründen der Arbeitssicherheit nicht optimal. Daher wurde von *Schaper* [2002] eine Rezeptur entwickelt, bei dem das konventionelle Lösungsmittel durch das umweltfreundliche Methylformiat (MF) ersetzt wurde.

Die aus dem MF-System hergestellten Membranen weisen eine asymmetrische Porengrößenverteilung über den Querschnitt auf. Dabei sind zwei Zonen zu beobachten, in denen jeweils eine einheitliche Porengröße auftritt. Die Zone mit den Poren kleineren Durchmessers garantiert die sterile Filtration der Probe, während die Zone mit den Poren größeren Durchmessers eine Vorfilterwirkung aufweist. Dadurch kommt es bei diesen Membranen zu einer Standzeiterhöhung und sie verblocken später [Hollas und Klötzer, 2004]. In den folgenden Kapiteln wird, ausgehend von einer Gießlösungsrezeptur, aus der eine Mikrofiltrationsmembran resultiert, die Optimierung dieser Rezeptur beschrieben. Dabei soll eine Membran mit einem Bubble Point von 4bar hergestellt werden, die einen möglichst hohen Fluss und mechanische Festigkeit aufweist. Bei einem Bubble Point von 4bar kann davon ausgegangen werden, dass eine CA-Membran steril filtriert. Höhere Bubble Point-Werte bringen keinen zusätzlichen Vorteil, führen aber aufgrund der verringerten Porengröße häufig zu schlechteren Durchflusswerten.

6.1 Statistische Versuchsplanung

Es wird ein statistischer Versuchsplan erstellt, mit dem die Einflüsse der einzelnen Komponenten der Gießlösung auf die Leistungsdaten der Membran mathematisch beschrieben werden können. Die Grundlage für diesen Versuchsplan bildet ein so genanntes Box-Behnken-Design [Kleppmann, 1998] innerhalb dessen drei Faktoren auf jeweils drei Stufen verändert werden. In Tabelle 6-1 sind die variablen Faktoren und deren Werte zusammengestellt.

Tabelle 6-1: Variable Parameter für die statistische Versuchsplanung

Faktor	Einheit	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3
Feststoffgehalt	%	6,6	6,9	7,2
Gehalt an Nichtlöser	%	26	28	30
Gehalt an Wasser im Nichtlöser	% vom Nichtlöser	45	46,5	48

Dieser Rezepturbereich wurde aufgrund der Ergebnisse eines ersten statistischen Versuchsplans ausgewählt. In Abbildung 6-1 ist die Lage der beiden statistischen Versuchspläne im Verhältnis zu den Phasengrenzen des Systems dargestellt. Auf der Abszisse ist der Alkohol-Anteil im Nichtlöser aufgetragen, auf der Ordinate der Gesamtanteil Nichtlöser in der Gießlösung. Oberhalb der eingezeichneten Phasengrenzen für 6 bzw. 7% Feststoffanteil liegt die Mischungslücke, innerhalb derer die Phasenseparation stattfindet. Unterhalb der Phasengrenze liegen die Komponenten in einer homogenen Phase vor. Die Kästen markieren den Mischungsbereich der beiden statistischen Versuchspläne, während die vier einzelnen Punkte die Sternpunkte des Draper-Lin-Designs [Kleppmann, 1998] für den ersten statistischen Versuchsplan markieren.

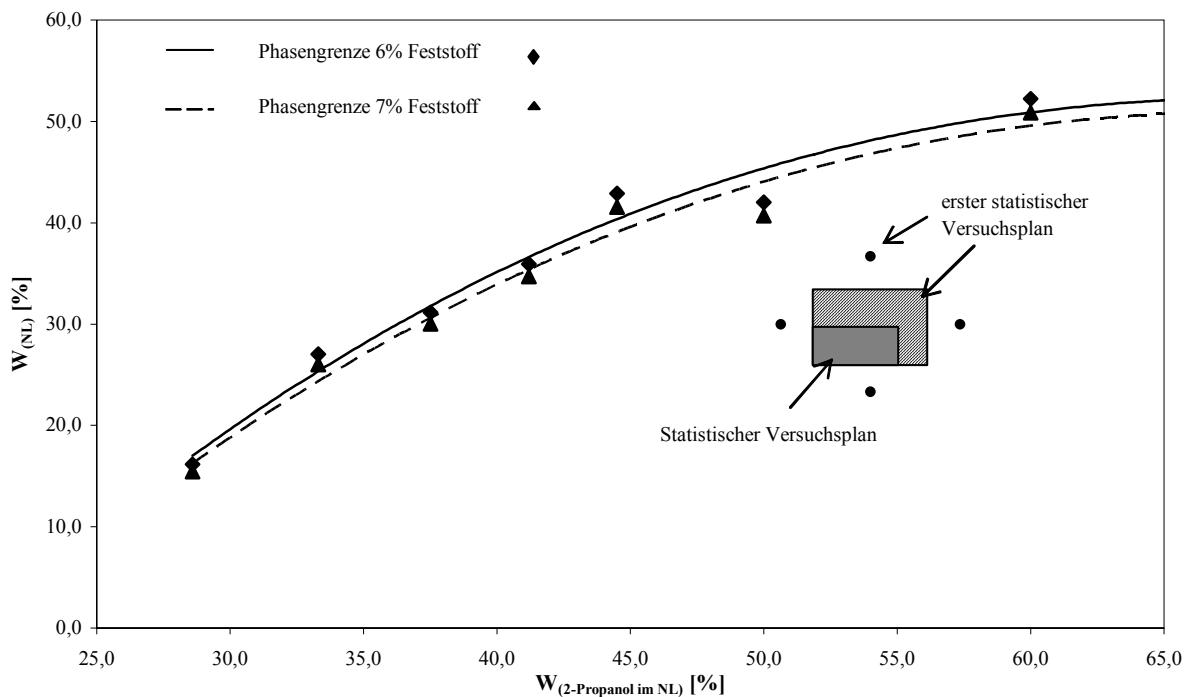


Abbildung 6-1: Lage der statistischen Versuchspläne im Verhältnis zu den Phasengrenzen des Systems (nach Schaper [2002])

Alle Gießlösungen der beiden statistischen Versuchspläne liegen unterhalb der Mischungslücke und ergeben somit homogene Lösungen. Beim Vergleich der beiden Versuchspläne wird offensichtlich, dass der zweite Versuchsplan einen engeren Bereich erfasst, als der erste Versuchsplan. Dies basiert auf den Ergebnissen des ersten Plans, dessen Gießlösungszusammensetzungen nicht in jedem Fall zu Membranstrukturen führen. Die dabei hergestellten Membranen bzw. Filme sind nicht immer porös und weisen daher keinen Bubble Point und Fluss auf. Auch sind hochporöse Membranen entstanden, die über keine mechanische Festigkeit verfügen und durch Zusammenpressen während der Flussmessung keine Durchlässigkeit gegenüber Wasser aufweisen.

Zu jeder Rezeptur² wird additiv 0,5% Netzmittel gegeben, da Membranen mit einem geringeren Anteil eine zu hohe Brüchigkeit aufweisen. Die Rezepturen der verwendeten Gießlösungen sind in Tabelle 6-2 aufgeführt und die erhaltenen Leistungsdaten der Membranen in Tabelle 6-3 zusammengefasst.

Tabelle 6-2: Zusammensetzung der Gießlösungen des statistischen Versuchsplans

Ziehungsnummer	Feststoffgehalt CA [%]	Anteil Nichtlöser [%]	Anteil Wasser im Nichtlöser [%]	Anteil 2-Propanol [%]	Anteil Wasser [%]	Anteil Lösungsmittel [%]
I-1	6,9	26	45	14,3	11,7	67,1
I-2	6,9	26	48	13,5	12,5	67,1
I-3	6,9	28	46,5	15	13	65,1
I-4	6,6	30	46,5	16,1	13,9	63,4
I-5	6,9	26	46,5	13,9	12,1	67,1
I-6	6,9	30	48	15,6	14,4	63,1
I-7	7,2	30	46,5	16,1	13,9	62,8
I-8	6,6	26	46,5	13,9	12,1	67,4
I-9	6,9	28	46,5	15	13	65,1
I-10	6,9	30	45	16,5	13,5	63,1
I-11	7,2	28	45	15,4	12,6	64,8
I-12	6,6	28	48	14,6	13,4	65,4
I-13	7,2	26	46,5	13,9	12,1	66,8
I-14	6,6	28	45	15,4	12,6	65,4
I-15	7,2	28	48	15,6	13,4	64,8

² Alle Membranen werden wie in Kapitel 3.1 beschrieben hergestellt. Die Gießlösungen werden jeweils einige Stunden vor der Ziehung frisch angesetzt und sind, wenn nicht anders erwähnt, klar und luftblasenfrei.

Tabelle 6-3: Leistungsdaten der Membranen des statistischen Versuchsplans

Ziehungsnummer	Durchflusszeit [s]	Normierte Durchflusszeit [s]	Fluss [$10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck [bar]	Normierter Berstdruck [bar]	Dicke [μm]
I-1	26,77	29,86	11,57	5,12	0,86	0,96	107,6
I-2	25,82	27,08	12,76	3,86	0,92	0,97	114,4
I-3	25,69	25,48	13,56	4,81	0,8	0,79	121
I-4	15,07	14,90	23,19	4,31	0,64	0,63	121,4
I-5	15,41	16,45	21,01	4,01	0,91	0,97	112,4
I-6	15,91	14,92	23,16	3,84	0,82	0,75	130,6
I-7	21,91	20,19	17,12	4,82	0,84	0,77	130,2
I-8	16,17	17,02	20,31	4,26	0,84	0,88	114
I-9	17,47	17,65	19,58	4,48	0,77	0,78	118,8
I-10	27,52	26,04	13,27	5,49	0,6	0,57	126,8
I-11	23,01	26,10	13,24	5,04	0,75	0,85	105,8
I-12	18,45	17,43	19,83	3,94	0,88	0,83	127
I-13	26,96	30,52	11,32	4,74	0,99	1,12	106
I-14	27,86	30,39	11,37	5,49	0,69	0,75	110
I-15	12,78	11,44	30,21	4,1	0,98	0,88	134

Die aus diesem Versuchsplan resultierenden Membranen besitzen durchgehend eine poröse Struktur und weisen sämtlich einen Bubble Point größer 3,8bar auf. Dabei hat die Membran I-15 die besten Leistungsdaten. Sie weist gegenüber den anderen Membranen mit Bubble Point um ca. 4bar einen höheren Fluss auf und die mechanische Stabilität ist ausreichend.

Für die resultierenden Membranen wird eine statistische Versuchsauswertung durchgeführt, um den Einfluss der einzelnen Gießlösungsparameter zu ermitteln. Der dabei aufgestellte so genannte Pareto Chart ist in Abbildung 6-2 für den Parameter Bubble Point dargestellt. Dieser zeigt die standardisierten Effekte der untersuchten Gießlösungsparameter als Histogramm in der Rangfolge der Größenordnung ihres Einflusses auf den untersuchten Faktor, in diesem Fall den Bubble Point. Einen signifikanten Einfluss zeigen die Gießlösungsparameter nur dann, wenn die standardisierten Effekte oberhalb des Signifikanzniveaus liegen.

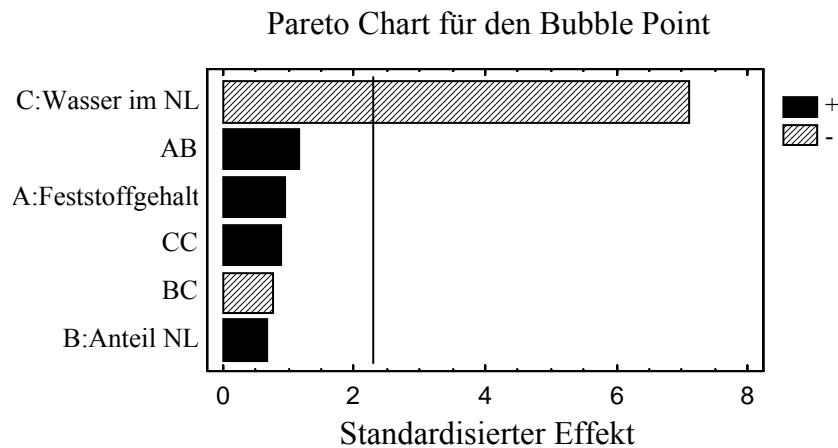


Abbildung 6-2: Pareto Chart für den Parameter Bubble Point

Anhand des Pareto Charts lässt sich erkennen, dass ausschließlich der Anteil Wasser im Nichtlöser einen signifikanten Einfluss auf den Bubble Point der Membran zeigt. Er übt einen negativen Einfluss (-) aus, weshalb mit einer Erhöhung dieses Faktors der betrachtete Membranparameter sinkt. Daher weist die Membran mit steigendem Anteil Wasser im Nichtlösergemisch der Gießlösung einen geringeren Bubble Point auf.

Die Ergebnisse der Pareto Charts für die anderen beobachteten Parameter (Anhang, Abbildung 10-3 bis 10-5) sind in Tabelle 6-4 zusammengefasst.

Tabelle 6-4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Pareto Charts des statistischen Versuchsplans

Parameter	Anteil Nichtlöser	Anteil Wasser im NL	Feststoff-Anteil
Dicke	+	+	/
Durchfluss	/	+	/
Bubble	/	-	/
Berstdruck	-	/	+

Die Dicke der Membranen wird sowohl durch den Gesamtanteil an Nichtlöser als auch den Anteil an Wasser im Nichtlöser positiv beeinflusst. Auch der Berstdruck kann durch den Anteil an Nichtlöser verändert werden, der einen negativen Einfluss zeigt, während der Anteil an Feststoff sich positiv auf den Berstdruck auswirkt. Fluss und Bubble Point werden durch den Anteil an Wasser im Nichtlöser beeinflusst. Dabei wird der Bubble Point mit steigendem Anteil an Wasser erniedrigt, während der Durchfluss ansteigt.

Zur Überprüfung der Genauigkeit der statistischen Auswertung können Flächengleichungen erstellt werden. Dabei lässt sich der Einfluss der untersuchten Gießlösungsparameter sowie sämtlicher Wechselwirkungseffekte auf die Leistungsdaten der Membran auf diese Flächengleichung anhand folgender Formel beschreiben [Montgomery, 2005]:

$$\text{Gleichung 4-1} \quad y = y_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j$$

Dabei ist y der Wert des zu bestimmenden Membranmerkmals, y_0 ist der mittlere Wert, die Variablen i bis k stehen für die normierten Gießlösungsparameter CA-Gehalt (A), NL-Gehalt (B) und Anteil an Wasser im Nichtlöser (C). Mit β sind die berechneten Regressionskoeffizienten der Effekte erster und zweiter Ordnung bzw. der Wechselwirkungen bezeichnet. Die Gleichung lässt sich durch Vernachlässigung der nichtsignifikanten Parameter vereinfachen. Die dadurch erhaltenen Variablen sind in Tabelle 6-5 zusammengestellt.

Tabelle 6-5: Werte der Variablen für die Flächengleichung der einzelnen Parameter des statistischen Versuchsplans

Parameter	Mittlerer Wert y_0	β_B	β_C	Nur signifikante Parameter		Alle untersuchten Parameter	
				Mittlerer Fehler	R^2 [%]	Mittlerer Fehler	R^2 [%]
Bubble Point	4,554	0	-0,675	0,2013	80,9719	0,1558	87,645
Berstdruck	0,8333	-0,1513	0	0,0655	66,9068	0,0344	88,9258
Fluss	17,4333	0	4,56375	3,26711	37,7854	2,89767	65,5999
Dicke	118,667	8,375	6,975	4,00889	75,3099	3,1	84,7951

Aus Tabelle 6-5 geht hervor, dass die Fehler für die einzelnen Parameter sehr hoch sind. Sie lassen sich zwar durch die Einbeziehung aller Wechselwirkungs-Parameter in fast allen Fällen halbieren, sind aber immer noch zu hoch. Das Bestimmtheitsmaß R^2 liegt in allen Fällen unter 90% und im Fall des Flusses sogar nur bei 65,6% bei Berücksichtigung der nicht signifikanten Parameter. Die Leistungsdaten der Membran dieser Versuchsreihe lassen sich demnach nur unzureichend anhand der Gießlösungsparameter beschreiben.

Es wurde eine Rezeptur ermittelt, die zu Membranen mit einem Bubble Point von 4bar und einer guten Durchflussleistung führt (siehe I-15). Jedoch ist es nicht möglich, den Versuchsplan in dem Maße statistisch auszuwerten, wie dies rein theoretisch möglich wäre.

Als Ursache für die hohe statistische Ungenauigkeit wird das eingesetzte Netzmittel in der Gießlösung vermutet. Es erscheint plausibel, dass oberflächenaktive Substanzen einen Einfluss auf die Phaseninversion und damit die resultierende Struktur der Membranen nehmen. Dieser Einfluss muss eingehender überprüft werden. Darauf wird im folgenden Kapitel eingegangen.

6.2 Phasenvermittlung im Gießlösungssystem durch Netzmittel

Im statistischen Versuchsplan wurden der Gießlösung 0,5% eines Netzmittels zugesetzt, um eine spontane Benetzung und problemlose Weiterverarbeitung der Membran bei der Filterkerzenherstellung zu gewährleisten. Dieses bewirkt in der fertig ausgebildeten Membranstruktur eine leichtere Benetzung der hydrophoben Membranoberfläche mit Wasser. Allerdings übt es bereits während der Membranbildung einen Einfluss auf die sich bildenden Phasen aus. Während der Phasenseparation teilt sich die vorher homogene Gießlösung in zwei koexistente Phasen auf. Dabei besteht eine Phase größtenteils aus Lösungsmittel und Polymer (polymerreiche Phase), während die andere Phase das Nichtlösungsmittel und einen geringen Anteil an Polymer enthält (polymerarme Phase). Im Falle des MF-Systems enthält auch die polymerarme Phase einen vergleichsweise hohen Anteil an Lösungsmittel und Polymer, da es sich um einen relativ schwachen Nichtlöser handelt.

Das Netzmittel wirkt während der Membranbildung als Vermittler zwischen diesen zwei Phasen. Dadurch erhöht sich der Anteil des im Nichtlöser enthaltenen Polymers im Phasengleichgewicht. Dies führt zu einer veränderten Ausbildung der Membranstruktur gegenüber dem netzmittelfreien System.

6.2.1 Fällmittelstärke im Lösungsmittelsystem CA/MF/Nichtlöser

In Gießlösungen zur Herstellung von Mikrofiltrationsmembranen mittels Evaporationsverfahren spielt die Stärke des Fällmittels des verwendeten Systems eine entscheidende Rolle. In Abbildung 6-3 ist die Fällmittelstärke des Systems CA/MF/(2-Propanol/Wasser) anhand des aus Quellungsmessungen hervorgegangenen Polymer-Nichtlösungsmittel Parameters χ_{13} als Funktion der Nichtlöserzusammensetzung dargestellt.

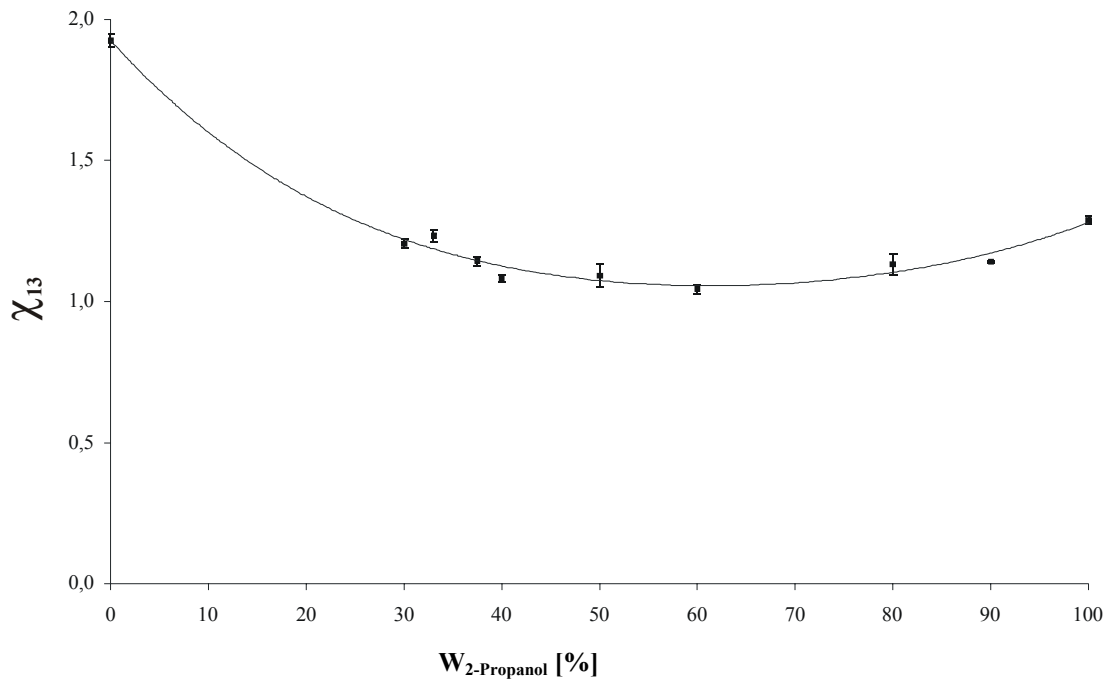


Abbildung 6-3: Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter χ_{13} aus Quellungsmessungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Nichtlösungsmittels [Schaper, 2002]

Der Nichtlösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungsparameter χ_{13} durchläuft bei einem für MF-Rezepturen üblichen Gehalt von 50-65% 2-Propanol im Nichtlösungsmittel ein Minimum. Bei dieser Zusammensetzung des Nichtlösers ist die Fällmittelstärke am geringsten. Das lässt sich mit der Änderung des Hansen-Parameters δ erklären, der sich mit wechselnden Anteilen 2-Propanol im Nichtlösergemisch ändert. Im Minimum ist das δ des Nichtlösers dem des Polymers sehr ähnlich und somit ist die Löslichkeit des Polymers im Nichtlöser relativ gut. Mit Änderung des Gehaltes an 2-Propanol im Nichtlöser ändert sich auch der Hansen-Parameter und somit die Stärke des Fällmittels.

Im verwendeten MF-System weist demnach die polymerarme Phase aufgrund der geringen Fällmittelstärke einen relativ hohen Anteil an Polymer auf. Es wird davon ausgegangen, dass sich besonders die kurzkettigen Polymermoleküle in dieser Phase anreichern und gegen Ende der Membranbildung, d.h. während des Abdampfens des Nichtlösers auf der Deckschicht ausfallen.

Für eine spontane Benetzung der hydrophoben Celluloseacetat-Membran ist bereits eine Zugabe von 0,1% Netzmittel zur Gießlösung ausreichend [Schaper, 2002]. Um die Membranen durch Plissieren zu einer Filterkerze weiterverarbeiten zu können, muss allerdings eine gewisse Biegsamkeit des Membranmaterials vorhanden sein. Andernfalls treten Brüche des Materials an den Plissierkanten auf. Trotz des zugesetzten Netzmittels

weisen die in den Versuchsplänen erhaltenen Membranen durchweg eine sehr hohe Brüchigkeit auf, die eine Weiterverwendung unmöglich macht. Der Netzmittelgehalt müsste für eine mögliche industrielle Anwendung demnach erhöht werden. Allerdings ist die Netzmittelzugabe als Ursache für die ungenügend genaue Auswertung des statistischen Versuchsplans, d.h. die geringe Reproduzierbarkeit der Membranleistungsdaten, zu sehen. Daher muss der Einfluss des für die Weiterverwendung der Membranen notwendigen Netzmittels auf die Leistungsdaten der Membran genauer untersucht werden. Dazu wird einer Gießlösungsrezeptur³ sukzessive 0,3 bis 0,8% Netzmittel zugesetzt. Die Daten der erhaltenen Membranen sind in Tabelle 6-6 zusammengefasst.

Tabelle 6-6: Membrandaten der Ziehungen mit unterschiedlichem Anteil an Netzmittel

Ziehungsnummer	Gehalt an Netzmittel [%]	Durchflusszeit [s]	Normierte Durchflusszeit [s]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck [bar]	Normierter Berstdruck [bar]	Dicke [μm]
II-1	0,3	22,92	25,80	13,39	4,67	1,03	1,16	107
II-2	0,4	21,01	19,60	17,64	4,49	1,13	1,05	129
II-3	0,5	20,96	21,07	16,41	4,20	1,08	1,09	119
II-4	0,6	16,47	15,69	22,03	3,96	1,12	1,07	126
II-5	0,6	16,28	18,09	19,11	4,24	1,04	1,16	108
II-6	0,6	15,99	17,90	19,31	4,22	0,98	1,10	107
II-7	0,7	16,84	16,84	20,52	4,26	0,99	0,99	120
II-8	0,7	14,89	15,81	21,86	4,09	0,97	1,03	113
II-9	0,7	14,03	13,11	26,36	3,96	1,07	1,00	128
II-10	0,8	13,33	13,09	26,40	3,75	0,99	0,97	122

Eine Zugabe von Netzmittel zur Gießlösung bewirkt eine offenerporigere Struktur der Membran. Dabei bleibt der Berstdruck unbeeinflusst, während der Bubble Point sinkt und der Durchflusswert ansteigt. Eine graphische Darstellung der Abhängigkeit der Werte für Fluss und Bubble Point vom Netzmittelanteil liefert Abbildung 6-4.

³ Alle in dieser Arbeit verwendeten Gießlösungsrezepturen sind im Anhang (Tabelle 10-2) angegeben.

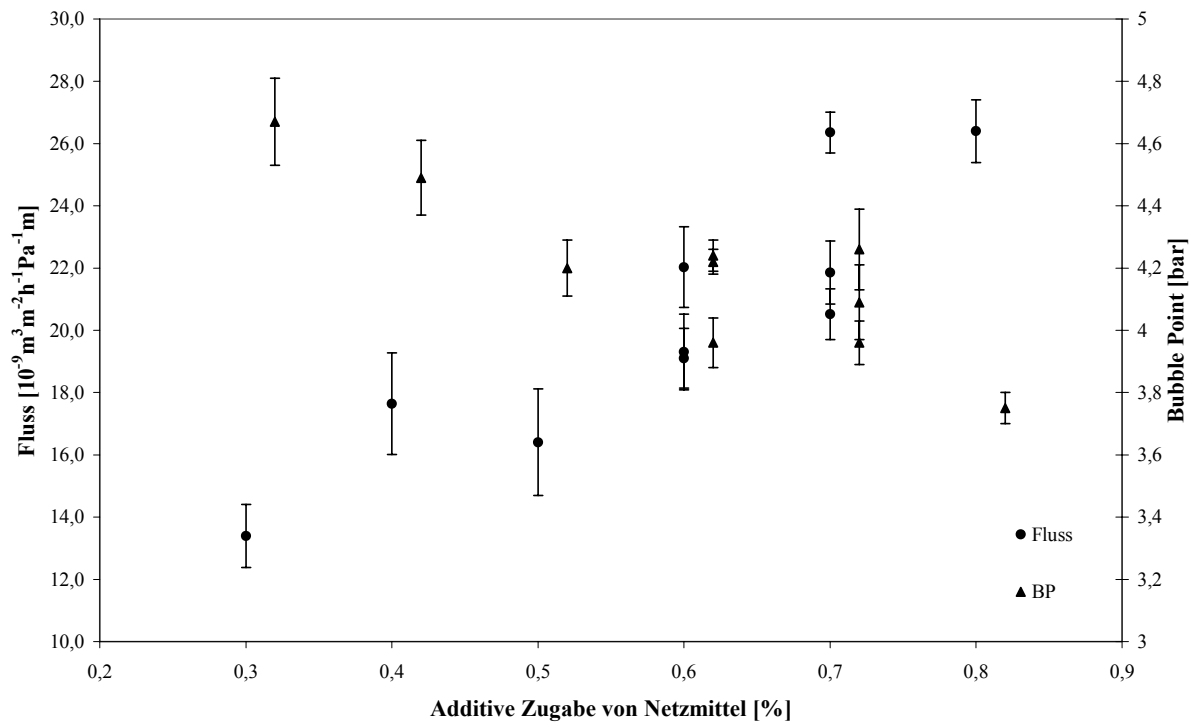


Abbildung 6-4: Fluss und Bubble Point in Abhängigkeit der Netzmittelzugabe zu einer gegebenen Gießlösung

Der Porendurchmesser der Membranen nimmt mit steigendem Netzmittelgehalt zu. Dies ist an der Abnahme des Bubble Points bei gleichzeitiger Zunahme des Flusses zu erkennen. Dabei zeigt die Abnahme des Bubble Point bis zu einer Zugabe von 0,5% Netzmittel ein nahezu lineares Verhalten. Ab einer Zugabe von 0,6% liegt kein linearer Zusammenhang mehr vor. Der Fluss steigt mit zunehmendem Anteil an Netzmittel tendenziell an, wobei aber Abweichungen vom linearen Verhalten auftreten.

Zur Überprüfung der Porenstruktur der Membranen werden REM-Aufnahmen hergestellt. Die Querschnitte der Membranen unterscheiden sich nicht (Anhang, Abbildung 10-6). Die Aufnahmen der Luftseiten sind in Abbildung 6-5 dargestellt.

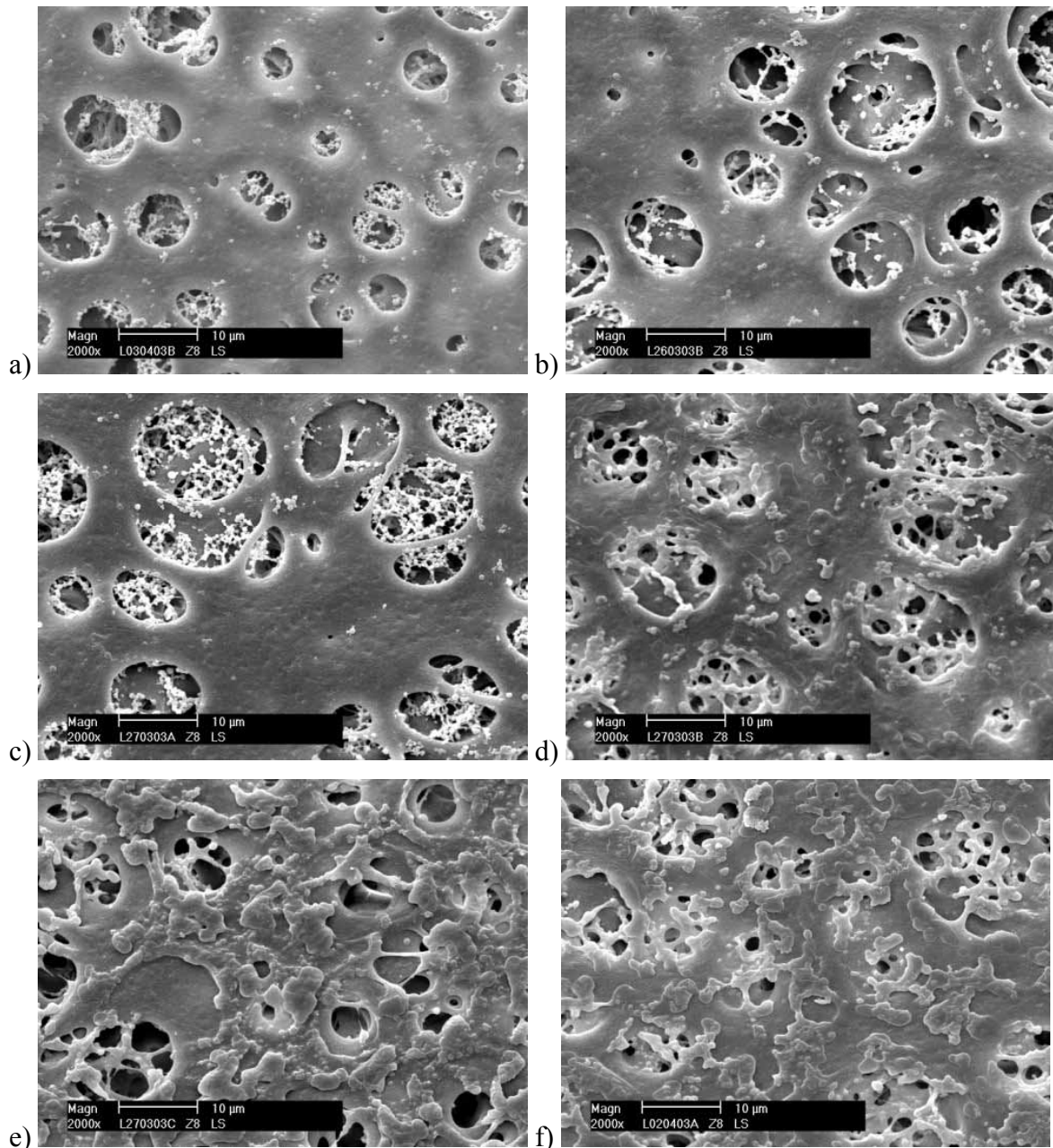


Abbildung 6-5: Luftseiten der Membranen zum Einfluss des Netzmittels: a) 0,3% b) 0,4% c) 0,5% d) 0,6% e) 0,7% f) 0,8%

Während sich die Bandseiten der Membranen bei verschiedenen Netzmittelgehalten visuell nicht voneinander unterscheiden, ist in Abbildung 6-5 ein Unterschied der Struktur bei unterschiedlichen Anteilen Netzmittel in der Gießlösung zu erkennen. Bei allen Gehalten sind im Inneren der Poren der netzartigen Deckschicht aneinander gereihete Polymerkügelchen zu sehen. Diese werden auch als Filterstaub bezeichnet und in Kapitel 6.4.3.1 eingehender charakterisiert. Bis zu einem Netzmittelgehalt von 0,5% liegt dieser in agglomerierten Knötchen vor. Bei höheren Gehalten allerdings ändert sich das Erscheinungsbild und der Filterstaub fällt in größeren Einheiten aus, die die ursprüngliche Struktur der Membranoberfläche verkleben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich bei höheren

Anteilen Netzmittel durch dessen phasenvermittelnde Wirkung mehr kurzkettige Polymermoleküle im Nichtlöser befinden. Diese fallen gegen Ende der Membranbildung aus und verkleben die Struktur.

6.3 Steuerung der Membrandaten mittels Wasserzugabe

Im konventionellen Herstellungsprozess für CA-Membranen lässt sich die Porengröße während der Ziehung durch Zugabe von Wasser zur Gießlösung gezielt beeinflussen. Dabei bewirkt eine definierte Zugabe Wasser ein lineares Absinken des Bubble Point-Wertes, wobei das Verhältnis von Bubble Point zur Durchflusszeit konstant bleibt. Das bedeutet, dass Bubble Point und Durchflusszeit linear und parallel zueinander absinken. Es soll geprüft werden, inwieweit die bereits erwiesene Steuerbarkeit mit Gießlösungen ohne Netzmittelanteil [Schaper, 2002] durch die Gegenwart von 0,5% Netzmittel beeinflusst wird. Dieser Anteil wird aufgrund der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Ergebnisse gewählt. Bei 0,5% Netzmittel hat der Filterstaub die knötchenartige Anordnung und ist noch nicht verklebt. Der additiv zugegebene Anteil an Wasser wird sukzessive auf 1% erhöht. Die Daten der erhaltenen Membranen sind in Tabelle 6-7 zusammengestellt.

Tabelle 6-7: Membrandaten der Ziehungen zur Steuerbarkeit der Membrandaten mittels Wasserzugabe in Gegenwart von 0,5% Netzmittel in der Gießlösung

Ziehungsnummer	Gehalt an Wasser [%]	Durchflusszeit [s]	Normierte Durchflusszeit [s]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck [bar]	Normierter Berstdruck [bar]	Dicke [μm]
III-1	0	18,77	19,25	17,95	4,52	0,94	0,96	117
III-2	0,25	14,7	15,21	22,73	4,27	0,95	0,98	116
III-3	0,5	20,06	21,15	16,34	4,03	0,93	0,98	114
III-4	0,75	12,19	12,35	27,97	3,71	0,92	0,93	118
III-5	1,0	13,32	13,32	25,95	3,6	0,95	0,95	120

Der Bubble Point sinkt mit steigender Wasserzugabe nahezu linear ab. Die Flusswerte erhöhen sich tendenziell mit zunehmender Wasserzugabe, streuen dabei aber stark. Dies ist in Abbildung 6-6 dargestellt.

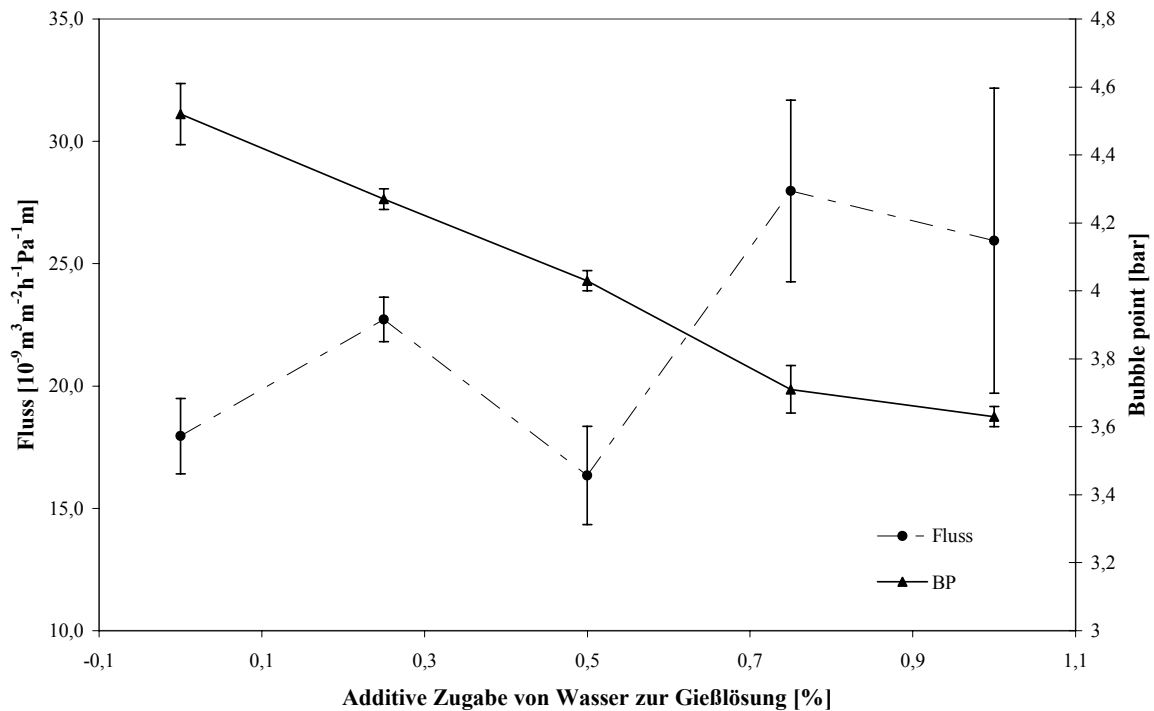


Abbildung 6-6: Graphische Darstellung der Fluss- und Bubble Point-Werte der Ziehungen zur Steuerbarkeit der Membrandaten mittels Wasserzugabe in Gegenwart von 0,5% Netzmittel

Eine Wasserzugabe von 0,1% führt zu einem Absinken des Bubble Point-Wertes um 0,1bar. Da die Änderungen des Flusses dabei allerdings nicht vorhersagbar sind, ist eine gezielte Steuerung der Membrandaten bei Verwendung dieses Lösungsmittelsystems in Anwesenheit von Netzmittel nur bedingt möglich.

Die Strukturen der resultierenden Membranen werden mittels REM genauer betrachtet und sind in Abbildung 6-7 dargestellt.

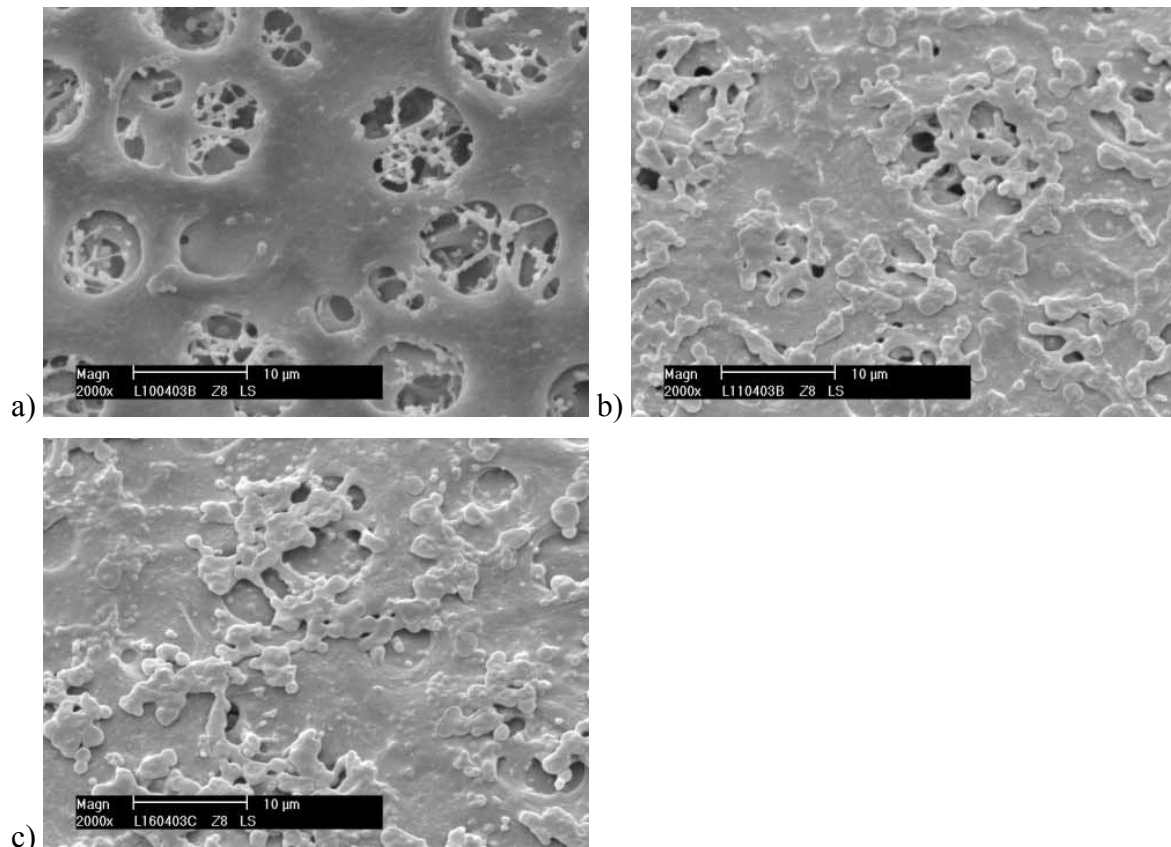


Abbildung 6-7: Luftseiten der Membranen zur Steuerbarkeit der Membrandaten mittels Wasserzugabe a) 0% Zugabe b) 0,25% Zugabe c) 1% Zugabe

Die Membran ohne Zugabe von Wasser zeigt die bereits bei netzmittelfreier Lösung beobachtete netzartige Deckschicht mit Filterstaub im Inneren der Poren. Bei Erhöhung des Wassergehaltes ist das gleiche Phänomen des Verklebens des Filterstaubs zu beobachten, wie bei den in Kapitel 6.2 beschriebenen Versuchen zur Erhöhung des Netzmittelgehaltes. Bei einer Zugabe von 1% Wasser zur Gießlösung ist die Struktur bereits so stark verklebt, dass in der REM-Aufnahme (Abbildung 4-7c) keinerlei Poren in der Deckschicht sichtbar sind. Das Nichtlösergemisch aus dem Inneren der Poren wird in einem letzten Schritt der Membranbildung an die flüssig/gas Grenzfläche (Luftseite) gedrückt. Bei dessen Verdunstung fällt das Polymer auf der Luftseite der Membran aus.

In der Literatur ist bereits eine erfolgreiche Steuerung der Leistungsdaten von Membranen mit einer derartigen Gießlösung ohne Netzmittelanteil beschrieben [Schaper, 2002]. Ein Vergleich dieser Versuchsreihe mit den Daten der beschriebenen Versuche zur Steuerbarkeit mit Netzmittelanteil ist in Abbildung 6-8 dargestellt. Eine Versuchsreihe wurde mit 0,5% Netzmittel in der Gießlösung durchgeführt (durchgezogene Linie), die andere ohne eine Zugabe des Netzmittels (gestrichelte Linie).

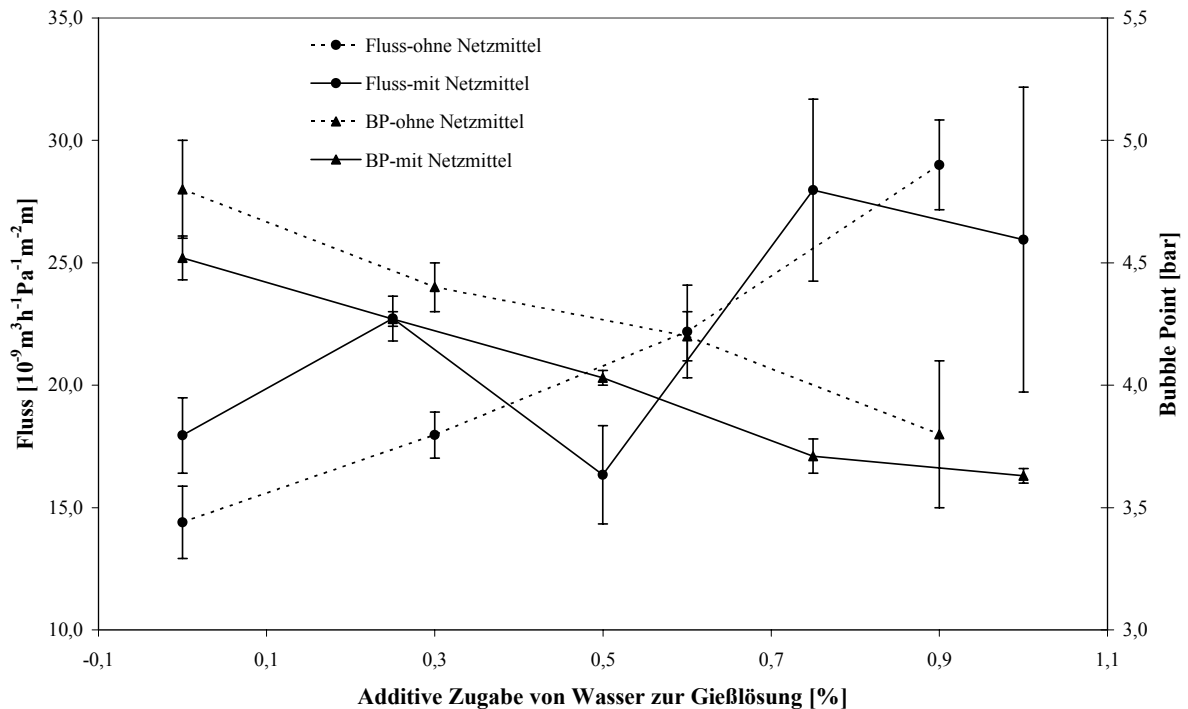


Abbildung 6-8: Vergleich zweier Versuchsreihen zur Steuerbarkeit der Membrandaten mittels Wasserzugabe (Reihe ohne Netzmittelzugabe nach Schaper [2002])

Die Leistungsdaten der mit einer netzmittelfreien Gießlösung erhaltenen Membran verändern sich bei einer Wasserzugabe linear. Bei einer netzmittelhaltigen Gießlösung ist dies, wie oben schon beschrieben, nur für den Bubble Point der Fall. Die Änderung des Flusses zeigt keinerlei Regelmäßigkeit. Bei Einsatz des Netzmittels ist ab einer Konzentration von 0,5% eine ausreichende Membranbenetzbarkeit mit dem Verlust der gezielten Steuerbarkeit der Membraneigenschaften verknüpft.

Das Verkleben des Filterstaubes auf der Oberfläche der Deckschicht führt zu nicht reproduzierbaren Durchflusswerten der Membranen. Der Bubble Point wird durch dieses Phänomen nicht so stark beeinflusst, da dieser durch die Poren im Inneren der Membran charakterisiert wird. Auf die Flusswerte hat die veränderte Oberflächenstruktur dagegen einen sehr großen Einfluss, da an den extrem verklebten Stellen der Deckschicht der Filtrationswiderstand höher ist als an weniger verklebten Stellen.

In den unregelmäßigen Strukturen auf der Deckschicht wird auch die Ursache für den hohen mittleren Fehler und das geringe Bestimmtheitsmaß bei der Auswertung der Flusswerte des statistischen Versuchsplans aus Kapitel 6.1.1 vermutet. Die dabei verwendeten Gießlösungen enthalten 0,5% Netzmittel, wodurch es je nach Wassergehalt der Gießlösung zu einem mehr oder weniger starken, nicht reproduzierbaren Verkleben kommt, das durch die Statistik nicht dargestellt werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verwendung dieses Netzmittels für die untersuchten Membranen einen Kompromiss darstellt. Der Vorteil dieses Netzmittels liegt in seiner standardmäßigen Anwendung in vielen Membranprozessen begründet. Daher ist es sehr gut untersucht, besonders was die pharmakologische Unbedenklichkeit betrifft. Nachteilig wirkt sich der Einfluss des Netzmittels als Phasenvermittler in der Gießlösung des MF-Systems aus, der zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen führt.

Es müsste daher nach alternativen Netzmitteln gesucht werden, die keinen Einfluss auf die Struktur der Membranen ausüben. Weiterhin könnte der Ansatz einer Behandlung des untersuchten Netzmittels im Anschluss an die Membranbildung aufgegriffen werden. Dabei wird die Membran ohne den Zusatz des Netzmittels hergestellt und die fertige Membran noch feucht in ein Netzmittelbad überführt. In diesem Fall hätte das Netzmittel nur Einfluss auf die Benetzungseigenschaften der Membran, während die Membranbildung unabhängig davon stattfindet. Allerdings besteht hier die Gefahr, dass sich das Netzmittel während der Anwendung relativ leicht wieder von der Membranstruktur ablöst. Das würde die Wiederbenetzbarkeit der Membranen herabsetzen.

6.3.1 Charakterisierung der Celluloseacetat-Membranen mittels Pufferlösungen

Die Flussleistung und der Wert für den Bubble Point der hergestellten Membranen werden standardmäßig mit entionisiertem Wasser ermittelt. Für die Anwendung in biotechnologischen Prozessen ist es allerdings auch von Interesse, wie die Membranen sich bei Filtration von Pufferlösungen unterschiedlicher Salzkonzentrationen und pH-Werten verhalten.

Die konventionellen CA-Membranen für die Mikrofiltration können laut Herstellerangabe im pH-Bereich von 4 bis 8 zur Anwendung kommen. Es soll getestet werden, ob die asymmetrischen Membranen ebenfalls für diesen Anwendungsbereich geeignet sind. Dazu werden die Werte für Fluss und Bubble Point von Membranen einer Charge mit Pufferlösungen unterschiedlicher pH-Werte und Salzkonzentrationen ermittelt. Die Bedingungen der durchgeführten Versuche sind in Tabelle 6-8 zusammengefasst, die genaue Versuchsdurchführung ist im Anhang (10.6) beschrieben.

Tabelle 6-8: Versuchsbedingungen und Leistungsdaten der Versuche mit unterschiedlichen Pufferlösungen

Pufferzusammensetzung			Messung mit entionisiertem Wasser				Messung mit Puffer	
pH-Wert	Salzkonzentration [mol/L]	Viskosität [mPa·s]	Fluss vor dem Versuch [$10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Flussleistung nach dem Versuch [% der Anfangsleistung]	BP vor dem Versuch [bar]	BP nach dem Versuch [bar]	Flussleistung während des Versuchs [% der Anfangsleistung]	BP während des Versuchs [bar]
4	0,56	k.M	18,58	95,16	3,57	3,53	98,49	3,55
6,3	0,1	1,04	14,36	95,4	3,97	3,95	96,24	3,96
6,3	1,0	1,38	14,94	92,5	3,94	3,91	68,41	4,00
7,6	0,1	1,06	18,69	94,33	3,55	3,51	93,47	3,52
7,6	1,0	1,47	19,46	89,57	3,54	3,53	58,48	3,57
8,5	0,5	k.M.	18,42	93,48	3,53	3,50	84,64	3,54

k.M. = keine Messung durchgeführt

Im pH-Bereich von 4-7,6 ist bei niedrigen Salzkonzentrationen keine Beeinflussung der Flusswerte durch die Pufferlösungen gegeben. Bei pH 8,5 ist die Flussleistung mit Medium erniedrigt. Eine Erniedrigung des Flusswertes findet auch bei pH 6,3 bzw. 7,6 statt, wenn hohe Salzkonzentrationen zum Einsatz kommen. Diese Änderungen des Flusses sind in allen Fällen reversibel und lassen sich bei anschließender Messung mit entionisiertem Wasser nicht mehr feststellen. Der Bubble Point bleibt bei allen untersuchten Konzentrationen und pH-Werten unbeeinflusst. Er ist von der Oberflächenspannung des verwendeten Mediums sowie dem Kontaktwinkel zwischen Pore und Luftblase abhängig, sofern es zu keiner Quellung des Polymers kommt (siehe Gleichung 3-1). Es wird davon ausgegangen, dass sich die Porengeometrie und damit der Kontaktwinkel durch die Verwendung von salzhaltigen Lösungen nicht ändert. Damit bleibt als variabler Faktor lediglich die Oberflächenspannung, die sich im gewählten Konzentrationsbereich für die Salzzugabe nicht ändert, wodurch der Bubble Point unverändert bleibt.

Die Änderung der Flusswerte mit Medium bei hohen Salzkonzentrationen ist auf die Änderung der dynamischen Viskosität zurückzuführen (siehe Tabelle 6-8). Wie in Gleichung 3-4 beschrieben, besteht eine reziproke Abhängigkeit des Flusses von dieser Größe. Die Erhöhung der Viskosität mit steigender Salzkonzentration führt daher zu verringerten Flusswerten. Dieses Phänomen ist abhängig von der Beschaffenheit des Mediums und ist nicht auf die Membraneigenschaften zurückzuführen.

Die Ergebnisse bestätigen, dass die asymmetrischen Membranen im gleichen pH-Bereich wie die konventionellen CA-Mikrofiltrationsmembranen einsetzbar sind.

Da die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Membranen mit asymmetrischer Struktur den gleichen Anwendungsbereich aufweisen wie die konventionellen CA-Membranen, sollen weitere Untersuchungen dieser Membranen durchgeführt werden. Im Folgenden werden Versuche zur gezielten Steuerung der Symmetrieeigenschaften der Membranen beschrieben.

6.4 Steuerung der Symmetrie innerhalb des Systems CA/MF/NL

Sämtliche bisher untersuchten Membranen weisen eine asymmetrische Struktur innerhalb des Membranquerschnitts auf. Es lassen sich zwei Regionen unterscheiden, die einen Unterschied in der Porengröße aufweisen. Innerhalb einer Region ist der Durchmesser der Poren weitgehend isotrop. Dabei bildet die Region der Membran, die während der Ziehung der Glasplatte zugewandt ist, kleinere Poren aus als die Region unterhalb der Luftseite der Membran. Diese Struktur hat den Vorteil, dass Vorfilter und Endfilter in einer einzigen Membran hergestellt werden können, ohne einen zusätzlichen Herstellungsschritt einfügen zu müssen. Dabei dient die untere Schicht als Endfilter und ist für den hydrodynamischen Widerstand und somit die Flussleistung verantwortlich. Die grobe Schicht wirkt als Vorfilter zur Verbesserung der Standzeit. In diesem Kapitel werden Versuche beschrieben, um das Verhältnis der beiden Schichten zueinander gezielt zu beeinflussen.

Die Membrancharakteristik und Struktur ist hauptsächlich dominiert durch die Auswahl des Lösungsmittelsystems und der Gesamtzusammensetzung der Gießlösung. Versuche zur Variation der Gießlösungsrezeptur führen zwar bei den untersuchten Membranen zu einer Änderung der Leistungsparameter, wie in Kapitel 6.1 beschrieben, die Symmetrieeigenschaften bleiben dabei nahezu unverändert. Aus diesem Grund wird der Einfluss von Umgebungsparametern wie Temperatur und Gasaustauschraten, die sekundäre Parameter darstellen, eingehender untersucht.

6.4.1 Änderung der Atmosphärenzusammensetzung

Während der Membranziehung wird ein definierter Stickstoffstrom durch den Trockner geleitet. Dieser kann gezielt mit Lösungsmittel bzw. Nichtlösungsmittel angereichert werden. Dadurch ändert sich das Abdampfverhalten der Gießlösung während der Membranbildung. Es wird die Möglichkeit geprüft, durch die Änderung des Abdampfverhaltens eine Änderung des Verhältnisses der beiden integralen Schichten zu bewirken.

Eine Anreicherung des Gasstroms mit dem Lösungsmittel MF führt zu einem verzögerten Abdampfen desselben und damit zu einer zeitlichen Verschiebung der Membranbildung.

Dabei kommt es weder zu einer Veränderung der Symmetrieeigenschaften der Membran [Bobbert, 2004] noch zu veränderten Porengrößen. Die Gasatmosphäre wird daher zunächst mit beiden Komponenten des Nichtlösergemisches Wasser und 2-Propanol jeweils einzeln sowie einem Gemisch der beiden angereichert, um eine Änderung der Symmetrie zu bewirken.

Es werden je 5m³/h angereicherten Stickstoffs mit einer Temperatur von 25°C mit reinem Stickstoff auf 10m³/h verdünnt. Der Anteil des angereicherten Stickstoffs ist gerätetechnisch bedingt. Es ergibt sich für die Anreicherung mit Wasser eine Konzentration von 11,93g/m³ und für die Anreicherung mit 2-Propanol eine höhere Konzentration von 71g/m³. Aufgrund des geringeren Dampfdrucks des Wassers wird davon ausgegangen, dass keine so hohe Konzentration in der Atmosphäre notwendig ist, um die Evaporation zu verzögern.

Das Gemisch aus jeweils 5m³/h Wasser- und 2-Propanol angereichertem Stickstoff enthält die gleichen Konzentrationen wie bereits oben genannt.

Bei allen Versuchen werden die unteren Ein- und Ausgangshähne des Trockners geöffnet, damit das angereicherte Gas direkt über die Gießlösung strömt und einen maximalen Effekt auf die verzogene Lösung ausüben kann.

Die Anreicherung der Atmosphäre wird jeweils während der ersten dreißig Minuten der Ziehung durchgeführt. Danach ist die Membranbildung abgeschlossen und eine weitere Anreicherung während der Trockenphase übt vermutlich keinerlei Effekt mehr auf die Membranstruktur aus. Die erhaltenen Leistungsdaten der Membranen sind in Tabelle 6-9 zusammengefasst.

Tabelle 6-9: Leistungsdaten der Membranen bei Anreicherung der Atmosphäre mit unterschiedlichen Lösungsmitteln bzw. dem Lösungsmittelgemisch

Ziehungsnummer	Anreicherung	Durchflusszeit [s]	Normierte Durchflusszeit [s]	Fluss [10 ⁻⁹ m ³ ·m·m ⁻² ·h ⁻¹ ·Pa ⁻¹]	Bubble Point [bar]	Berstdruck [bar]	Normierter Berstdruck [bar]	Dicke [µm]
IV-1	Null	18,07	18,19	18,99	4,9	0,71	0,71	119
IV-2	11,9 g/m ³ Wasser	22,2	21,96	15,74	5,5	0,67	0,66	121
IV-3	71 g/m ³ 2-Propanol	44,28	43,27	7,99	>7,0	0,76	0,74	123
IV-4	11,9 g/m ³ Wasser+ 71 g/m ³ 2-Propanol	30,54	27,89	12,39	5,8	0,74	0,68	131

Bei einer Anreicherung der Atmosphäre oberhalb der Gießlösung mit Nichtlösungsmittel über einen Zeitraum von 30 Minuten sinkt der Fluss der resultierenden Membran. Dabei ist das Absinken des Flusses bei einer Anreicherung mit 2-Propanol stärker (57,92%) als bei der gewählten Anreicherung mit Wasser (17,11%). Dies ist womöglich darauf zurückzuführen, dass die Konzentration an Nichtlöser bei der Anreicherung mit 2-Propanol höher ist als bei der Anreicherung mit Wasser. Wird die Atmosphäre mit einem Gemisch der beiden Nichtlösungsmittel beladen, liegt die Abnahme des Flusses mit einem Wert von 34,76% zwischen den Werten der Anreicherung mit den reinen Substanzen.

Eine Anreicherung des Stickstoffstroms mit Nichtlösungsmittel führt in allen Fällen zu einer Membran mit geringerem Porendurchmesser. Im statistischen Versuchsplan bewirkt eine Erhöhung des Nichtlöser-Anteils eine geschlossenporigere Membranstruktur, charakterisiert durch eine Erhöhung des Bubble Point-Wertes bzw. Abfall des Flusses. Der gleiche Effekt lässt sich bei einer Anreicherung der Atmosphäre mit 2-Propanol bzw. dem Nichtlösergemisch beobachten. Bei der Anreicherung mit Wasser widerspricht das Ergebnis den Erwartungen, da eine Zugabe von Wasser direkt zur Rezeptur der Gießlösung zu einer offeneren Membran führt (siehe Kapitel 6.3). Die Anreicherung mit Wasser in der Atmosphäre bewirkt ein gehemmtetes Abdampfen des gesamten Nichtlösergemisches. Dies führt möglicherweise zu einer stärkeren, teilweise irreversiblen Quellung der ausgebildeten Polymermatrix, die nach vollständigem Abdampfen des Nichtlösers zu einer verringerten Dichte der Porenwände und verringertem Porendurchmesser führt.

Anhand der REM-Aufnahmen der Querschnitte ist kein Unterschied in der Symmetrie der Membranen zu erkennen. Bei der Anreicherung mit 2-Propanol tritt eine graduelle Änderung hin zu größerer Symmetrie auf.

Es werden weitere Versuche zur Anreicherung der Atmosphäre mit 2-Propanol durchgeführt, bei denen die Dauer der Anreicherung variiert wird. Die Menge an Alkohol in der Atmosphäre lässt sich gerätetechnisch bedingt nicht weiter verändern und wird daher konstant gehalten.

Die Versuchsdurchführung ist analog zu den oben beschriebenen Versuchen. Die Leistungsdaten der erhaltenen Membranen sind in Tabelle 6-10 zusammengefasst.

Tabelle 6-10: Leistungsdaten der Membranen mit unterschiedlich langer Anreicherungsdauer mit 2-Propanol

Ziehungsnummer	Anreicherungsdauer [min]	Durchflusszeit [s]	Normierte Durchflusszeit [s]	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck [bar]	Normierter Berstdruck [bar]	Dicke [μm]
V-1	0	18,00	15,99	21,61	3,46	0,95	0,86	134
V-2	5	21,28	19,24	17,96	3,63	0,98	0,94	131
V-3	10	27,22	23,67	14,60	3,84	0,96	0,84	137
V-4	15	40,00	34,79	9,93	4,42	0,96	0,85	137
V-5	30	27,28	26,55	13,02	3,94	0,97	0,95	122

Der Berstdruck bleibt unverändert, während die Werte für Fluss und Bubble Point beeinflusst werden, wie in Abbildung 6-9 graphisch dargestellt.

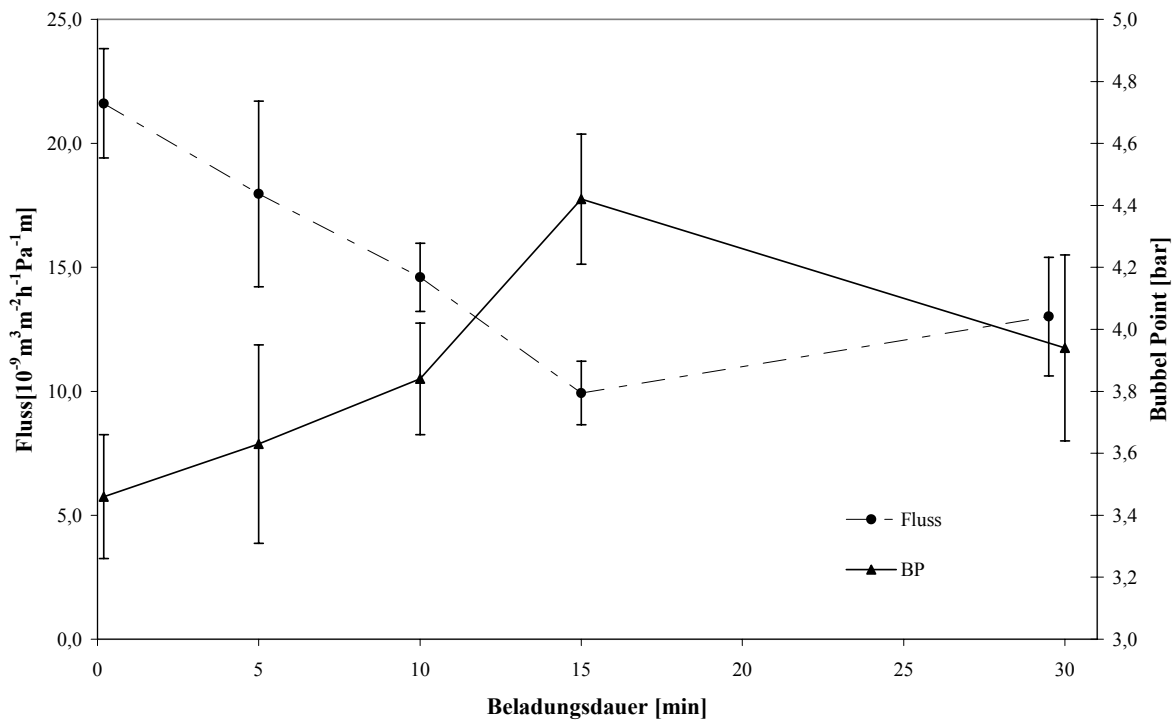


Abbildung 6-9: Fluss und Bubble Point in Abhängigkeit der Anreicherungsdauer mit 2-Propanol

Mit steigender Anreicherungsdauer bis zu einem Maximum bei 15 Minuten wird die Membran feiner, angezeigt durch den steigenden Bubble Point. Bei einer Anreicherungsdauer von dreißig Minuten ist dann wieder ein Absinken des Bubble Point-Wertes zu beobachten,

der damit allerdings immer noch höher ist als der der Membran, die ohne Anreicherung der Atmosphäre verzogen wurde.

Durch die Anreicherung der Atmosphäre mit 2-Propanol wird sich die Verdunstungsgeschwindigkeit des Alkohols verringern, da der Konzentrationsgradient zwischen Lösung und Gasphase geringer wird. Es muss geprüft werden, ob die geänderte Verdunstungsgeschwindigkeit des 2-Propanols auch einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Verdunstung des Lösungsmittels besitzt. Dazu wird aus den während der Ziehung aufgenommenen IR-Daten der Atmosphäre der zum Zeitpunkt t verdunstete Anteil an Lösungsmittel von der ursprünglich in der Lösung enthaltenen Menge berechnet. Dies ist in Abbildung 6-10 für die Ziehungen mit unterschiedlicher Dauer der Anreicherung mit 2-Propanol dargestellt.

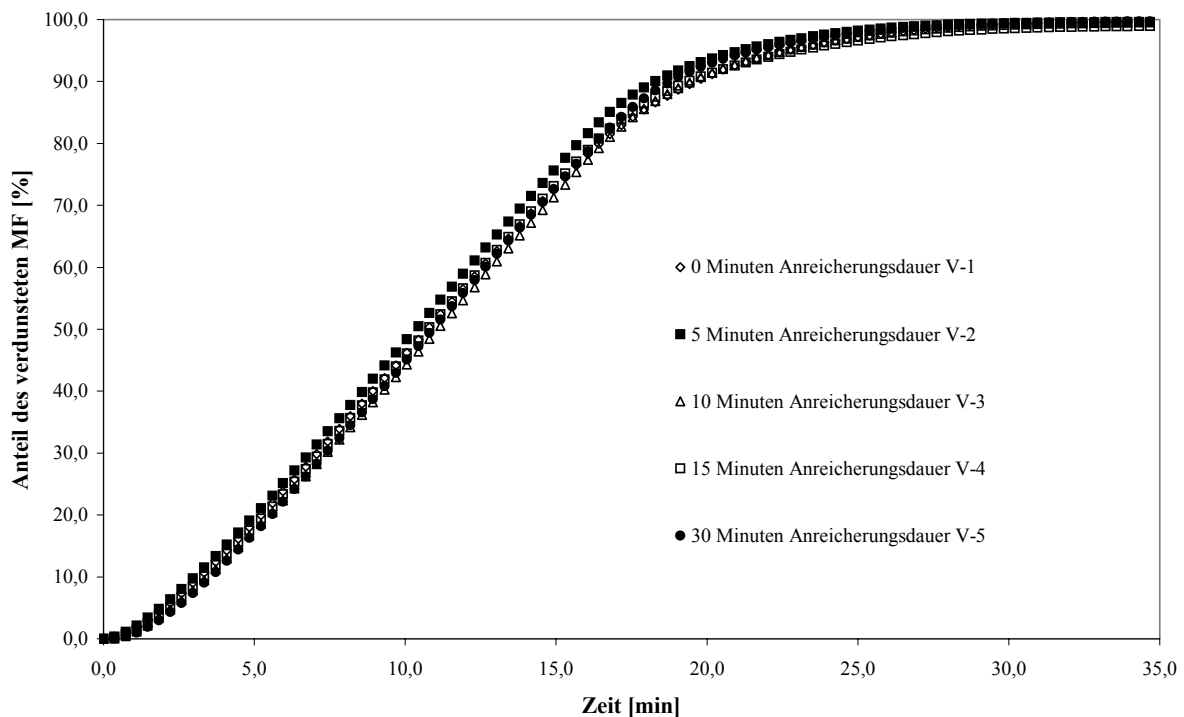


Abbildung 6-10: Anteil des verdampften MF in Abhängigkeit der Zeit bei unterschiedlicher Anreicherungsdauer mit 2-Propanol

Die Kurvenverläufe unterscheiden sich nicht. Die Anreicherung der Atmosphäre mit 2-Propanol zeigt demnach keinen Einfluss auf die Verdunstung des Lösungsmittels aus der Gießlösung. Dies deutet auf ein ideales Verhalten der Mischung hin, in der keinerlei Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und 2-Propanol auftreten. Die netzartige Deckschicht auf der Luftseite der Membran wird zu Beginn der Ziehung unbeeinflusst von der Atmosphäre ausgebildet und lässt ein immer gleiches Abdampfverhalten des Lösungsmittels zu.

Durch die Anreicherung der Atmosphäre mit 2-Propanol ist dessen Verdunstung aus der Gießlösung gehemmt. Da das Lösungsmittel weiterhin unbeeinflusst verdunstet, erhöht sich der Anteil 2-Propanol in der Gießlösung bzw. im Nichtlösergemisch. Folglich ist der Anteil des Wassers im Nichtlösergemisch verringert, was im statistischen Versuchsplan zu verringerten Porendurchmessern der Membranen führt. Dies korreliert mit den erhaltenen Ergebnissen.

Die Geschwindigkeit der Membranbildung wird nicht nur vom Abdampfverhalten des Lösungsmittels, sondern auch von dem des 2-Propanols beeinflusst. Um die Änderung der Membranbildungsgeschwindigkeit abschätzen zu können, werden die Transmissionskurven der Ziehungen verschiedener Anreicherungsdauer mit 2-Propanol verglichen. Im Zeitraum zwischen 8 und 16 Minuten verläuft die Eintrübung bei allen Membranen, bei denen die Atmosphäre angereichert wurde, langsamer als bei der Standardziehung ohne Anreicherung der Atmosphäre (Anhang, Abbildung 10-7). Dies ist auf das langsamere Abdampfen des 2-Propanols und der dadurch verlängerten Membranbildungsdauer zurückzuführen.

In Abbildung 6-11 ist die Transmission zur Zeit $t=12$ Minuten gegen die gewählte Anreicherungsdauer mit 2-Propanol in Minuten aufgetragen. Für einen späteren Zeitpunkt ist diese Auswertung nicht mehr sinnvoll, da die Membranbildung schon zu weit fortgeschritten ist und der Wert der Transmission dadurch zu gering wird.

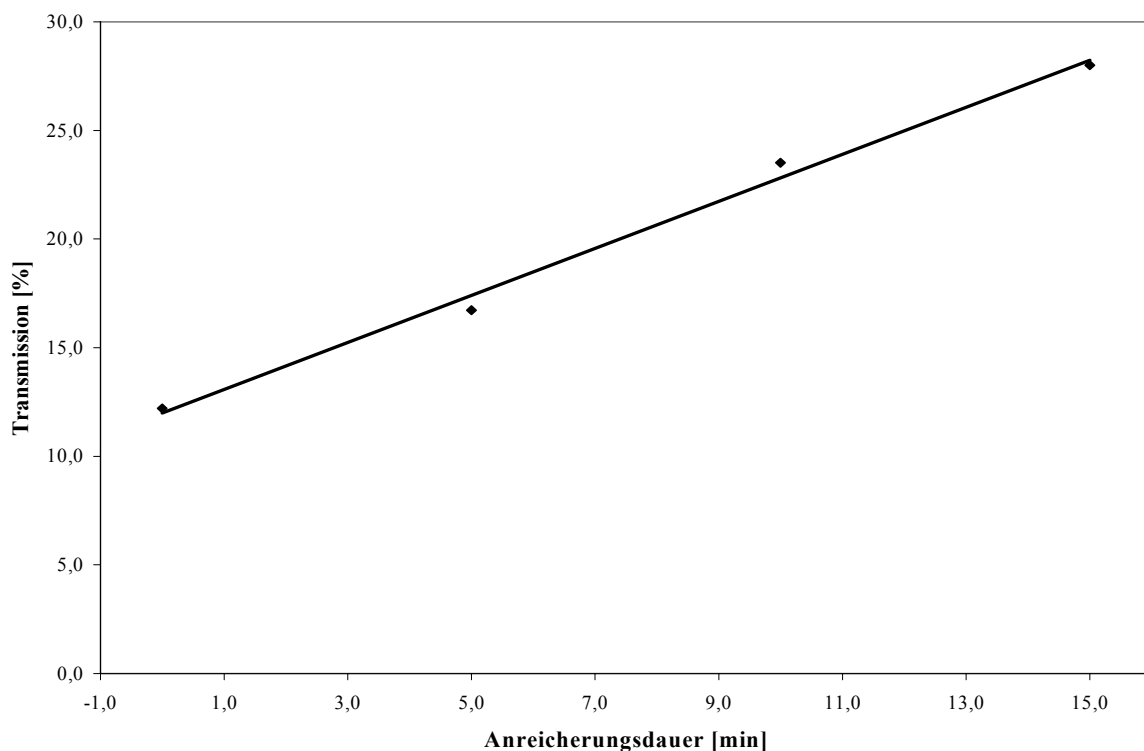


Abbildung 6-11: Werte der Transmission zur Zeit $t=12$ Minuten in Abhängigkeit der Anreicherungsdauer mit 2-Propanol

Die Membranbildungsgeschwindigkeit zeigt eine signifikante Abhängigkeit von der Dauer der Anreicherung mit 2-Propanol. Je länger die Atmosphäre mit Alkohol angereichert wird, umso höher ist die Transmission nach 12 Minuten. Eine höhere Transmission zeigt eine weniger weit fortgeschrittene Membranbildung an. Somit sinkt die Membranbildungsgeschwindigkeit mit steigender Anreicherungsdauer. Da die Verdunstung des Lösungsmittels in allen Fällen identisch ist, wird als Ursache für diese Abhängigkeit eine verzögerte Geschwindigkeit der 2-Propanol Verdunstung gesehen.

Es ist zu bemerken, dass trotz der schon abgeschlossenen Membranbildung im Zeitraum zwischen 15 und 30 Minuten noch ein Einfluss des 2-Propanols in der Atmosphäre auf die Membrandaten festzustellen ist. Innerhalb dieser Zeitspanne wechselwirkt der im Gasstrom enthaltene Alkohol mit der gallertartigen Membran und führt dadurch zu einem Anstieg der Porengröße der Membran.

Eine Auswertung der REM-Aufnahmen der Querschnitte der Membranen (Anhang, Abbildung 10-8) zeigt keinerlei Einfluss der Anreicherungsdauer auf die Symmetrieeigenschaften.

6.4.2 Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Symmetrie der Membranen

Die Ausbildung der Membranstruktur hängt sehr stark von der Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels und des Alkohols ab. Mittels Änderung der Umgebungstemperatur und der Temperatur der eingesetzten Gießlösung kann anhand des resultierenden Dampfdrucks die Verdunstungsgeschwindigkeit beeinflusst werden.

In Vorversuchen wurde beobachtet, dass die Temperatur der netzmittelfreien Gießlösung und des Gasstromes oberhalb der Gießlösung keinen Einfluss auf die Leistungsdaten der Membran ausübt. Auch ein Einfluss auf die Symmetrie der Membran konnte nicht festgestellt werden. Lediglich eine Änderung der Glasplattentemperatur führte zu einer Änderung des Bubble Point und Flusses. Dabei verringerte sich die Dicke der oberen Region mit größerem Porendurchmesser bei Verringerung der Temperatur.

Daher wird eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Temperatur der Glassplatte zu Beginn der Ziehung zwischen 8 und 25°C variiert wird. Tiefere Temperaturen können mit der vorhandenen Apparatur nicht erreicht werden, bei höheren Temperaturen weisen die Membranen eine sehr geringe Porengröße und damit sehr hohen Bubble Point auf. Alle Versuche werden unter Standardbedingungen durchgeführt, wobei sich die Temperatur der Glasplatte zu Beginn der Ziehung unterscheidet. Die erhaltenen Leistungsdaten sind in Tabelle 6-11 aufgelistet und graphisch in Abbildung 6-12 dargestellt.

Tabelle 6-11: Auswertung der Versuche zur Änderung der Glasplattentemperatur

Ziehungsnummer	Glasplattentemperatur	Fluss [$10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Durchschnittliche Porengröße [μm]	Porosität [%]	Anteil der oberen Schicht [%]	Dicke [μm]	Zeitpunkt der Überschreitung der Binodale [min]
VI-1	8	21,45	2,7	0,651	62,3	44,7	138	10,35
VI-2	14	13,75	3,6	0,516	64,4	35,4	138	9,98
VI-3	18	11,01	4,0	0,478	64,1	36,2	143	9,6
VI-4	20	12,9	4,2	0,519	66,31	31,4	149	8,13
VI-5	25	8,77	4,7	0,447	67,63	34,5	148	7,02

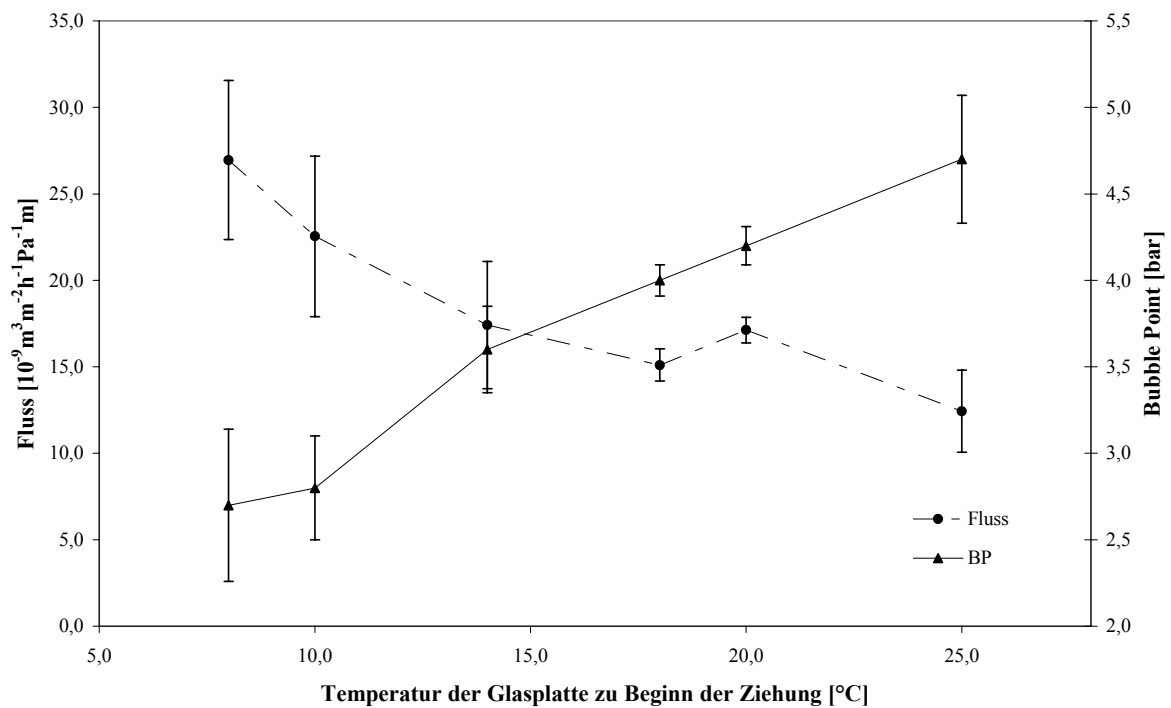


Abbildung 6-12: Fluss und Bubble Point von MF-Membranen in Abhängigkeit der Glasplattentemperatur zu Beginn der Ziehung

Mit steigender Temperatur der Glasplatte zu Beginn der Ziehung wird die Membran feiner, was durch den steigenden Bubble Point angezeigt wird. Durch die höhere Temperatur findet das Verdampfen des Lösungsmittels schneller statt, und die polymerarme Phase hat weniger Zeit zum Wachstum der Tröpfchen zur Verfügung. Daher werden kleinere Poren gebildet.

Die Symmetrie der Membranen ändert sich durch die Variation der Glasplattentemperatur nicht. Bei der Auswertung der REM-Aufnahmen der Querschnitte der Membranen liegt der prozentuale Anteil der oberen Schicht im Bereich von 31,4 bis 36,2% für die Ziehungen zwischen 10 und 25°C. Der Wert für die Membran, die mit einer Anfangstemperatur von 8°C gezogen wurde, liegt mit 44,7% deutlich höher (siehe Tabelle 6-11).

Die Ursachen dieser Beobachtungen werden in den folgenden Kapiteln eingehender diskutiert.

6.4.2.1 Gießlösungszusammensetzung während der Membranbildung

Schaper [2002] führte ausführliche Untersuchungen zu den Wechselwirkungen der unterschiedlichen Komponenten im MF-System durch. Aus diesen Untersuchungen können die Phasendiagramme für das System abgeleitet werden, die als Grundlage für die nachfolgenden Überlegungen dienen.

Da die Zusammensetzung der Gießlösung während der Membranbildung nur mittels sehr aufwändiger Analysenmethoden bestimmt werden kann, wird die Konzentration der einzelnen leichtflüchtigen Komponenten in der Atmosphäre durch IR-Messungen direkt oberhalb der Gießlösung ermittelt. Daraus können die Pfade im Phasendiagramm für das pseudo-ternäre System berechnet werden. In Abbildung 6-13 ist das Phasendiagramm für die verwendete Gießlösung und der Konzentrationsverlauf, der sich durch die Verdunstung des Lösungsmittels ergibt, dargestellt.

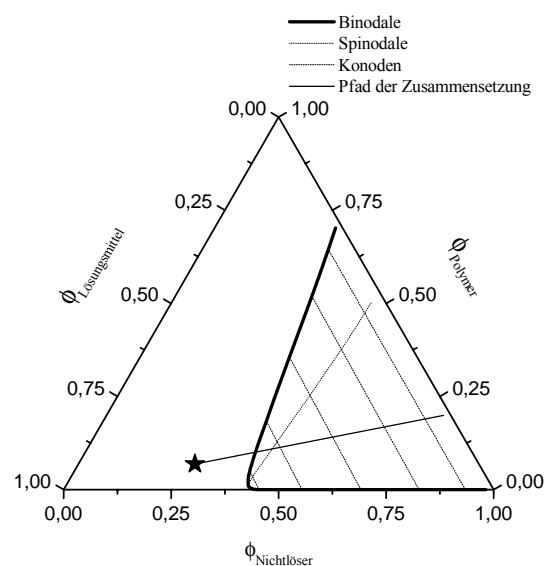


Abbildung 6-13: Ternäres Phasendiagramm für das MF-System mit Konzentrationsverlauf für die verwendete Gießlösung

Ausgehend von der Annahme, dass in der frühen Phase der Membranbildung ausschließlich das Lösungsmittel MF verdunstet, wird der Konzentrationsverlauf innerhalb der Gießlösung berechnet. Dieser bewegt sich auf einer geraden Linie, die die Startkonzentration (markiert mit einem Stern) mit einem Punkt auf der Nichtlösungsmittel/Polymer-Achse verbindet [Matsuyama und Nishiguchi, 2000]. Es muss an dieser Stelle bemerkt werden, dass die IR-Methode lediglich die Bestimmung der mittleren Zusammensetzung der kompletten Gießlösung zulässt. Die genaue Konzentration an einer bestimmten Stelle der Gießlösung kann mit dieser Methode nicht bestimmt werden.

Der ermittelte Konzentrationsverlauf für die Gießlösung bewegt sich vor dem Überschreiten der Binodalen auf der markierten Linie. Innerhalb der Mischungslücke kommt es zur Phasentrennung, und es erfolgt die Aufspaltung entlang der Konoden in die beiden koexistenten Phasen [Matsuyama und Teramoto, 1997]. Dabei bilden sich eine polymerarme und eine polymerreiche Phase aus, die jeweils eine Konzentration auf dem Verlauf der Binodalen aufweisen.

6.4.3 Zeitpunkt der Überschreitung der Binodale bei unterschiedlichen Temperaturen der Glasplatte zu Beginn der Ziehung

Die Geschwindigkeit der Membranbildung bei unterschiedlichen Glasplattentemperaturen zu Beginn der Ziehung kann anhand der Transmissionskurven (Anhang, Abbildung 10-9) verglichen werden. Bei höheren Temperaturen findet die Membranbildung schneller statt als bei geringeren. Dies soll anhand der Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels und dem daraus resultierenden Pfad im Phasendiagramm beschrieben werden.

Wie im vorhergehenden Kapitel dargestellt, können anhand der IR-Messungen die Pfade im Phasendiagramm berechnet werden. Dabei dient die Verdunstung des Lösungsmittels als Rechengrundlage. In Abbildung 6-14 ist die Verdunstung des Lösungsmittels in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

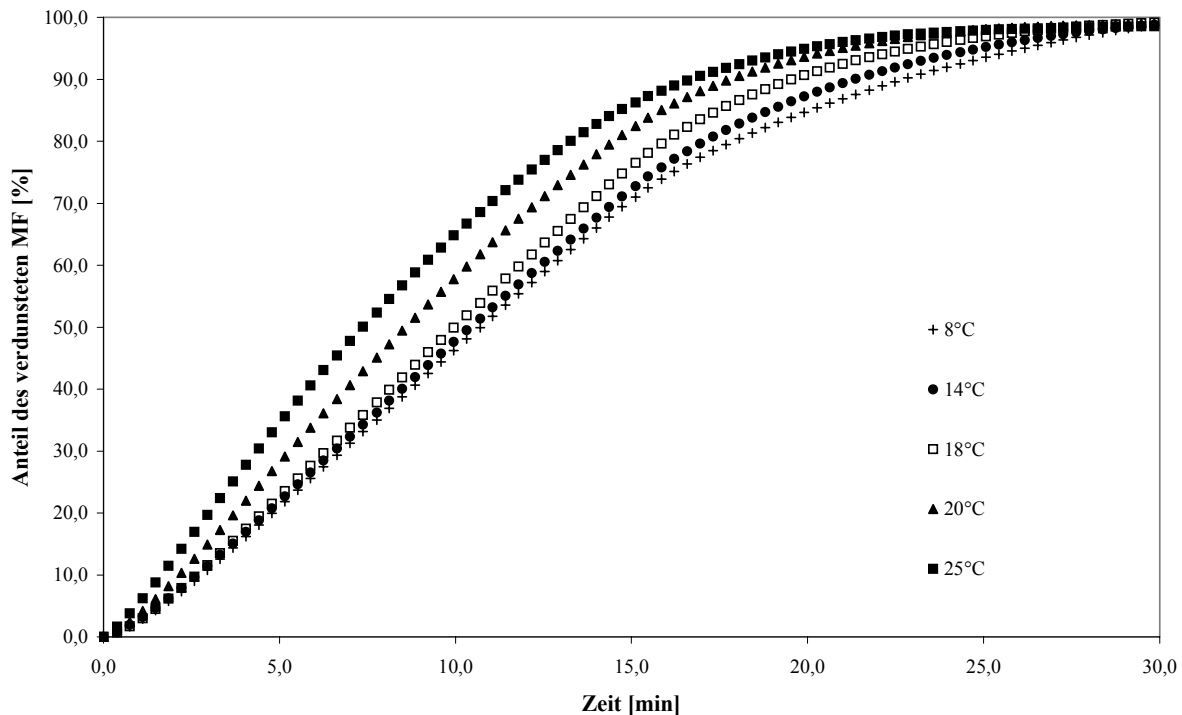


Abbildung 6-14: Anteil des verdunsteten Lösungsmittels in Abhängigkeit der Zeit für unterschiedliche Glasplattentemperaturen

Mit steigender Temperatur der Glasplatte läuft die Verdunstung des Lösungsmittels schneller ab. Dadurch kommt es zu Unterschieden im Zeitpunkt des Eintretens des Konzentrationspfades in die Mischungslücke. Für die Ziehung mit einer Glasplattentemperatur von 8°C wird die Binodale nach 10,3 Minuten überschritten, während dies bei der Ziehung mit 25°C bereits nach 7 Minuten geschieht. Wie bereits erwähnt, handelt es sich hierbei um einen durchschnittlichen Wert für die Gesamtheit der Gießlösung. Der Mechanismus der Membranbildung ist für alle untersuchten Temperaturen der gleiche, während sich der Beginn der Phasentrennung mit abnehmender Glasplattentemperatur nach hinten verschiebt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Leistungsparameter der Membranen durch die Umgebungsparameter gezielt steuern lassen. Eine Anreicherung der Atmosphäre oberhalb der Membran mit dem Nichtlösungsmittel 2-Propanol führt zu einer Membranstruktur mit geringerem Porendurchmesser. Dabei ist die Dauer der Anreicherung ein wichtiger Faktor. Membranen mit geringerem Porendurchmesser lassen sich ebenfalls durch eine Erhöhung der Glasplattentemperatur zu Beginn der Ziehung erhalten.

Eine Änderung der Asymmetrie der hergestellten Membranen kann über die Umgebungsparameter allerdings nicht erreicht werden. Die Strukturausbildung der Membranen ist hauptsächlich von Rezeptur der Gießlösung abhängig und lässt sich über

sekundäre Parameter wie die Temperatur oder die Atmosphärenzusammensetzung oberhalb der Gießlösung nicht beeinflussen.

Die resultierende asymmetrische Struktur wird in den folgenden Kapiteln eingehender untersucht.

6.4.3.1 Betrachtung der aus dem MF-System resultierenden Membranstrukturen im REM

In Abbildung 6-15 sind jeweils beide Oberflächen zweier Membranen abgebildet, die mit unterschiedlicher Glasplattentemperatur aus der gleichen Lösung verzogen wurden.

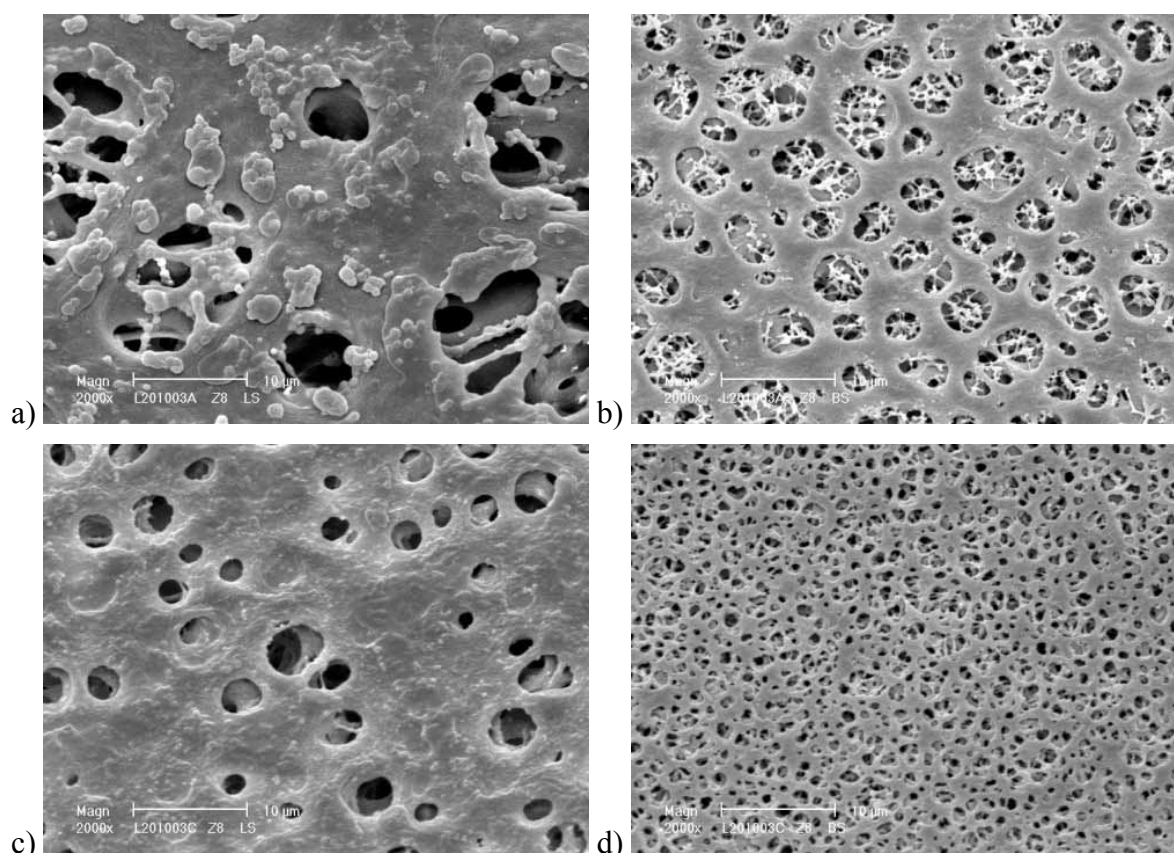


Abbildung 6-15: Oberflächen der Membranen, die bei zwei unterschiedlichen Temperaturen verzogen wurden: a) 8°C Luftseite b) 8°C Bandseite c) 25°C Luftseite d) 25°C Bandseite

Die netzartige Deckschicht auf der Luftseite der Membranen ist für beide Temperaturen (Abbildung 6-15a, c) zu erkennen. Bei Betrachtung der Bandseite der Membran, die mit 8°C Glasplattentemperatur verzogen wurde (Abbildung 6-15b), fällt der Filterstaub im Inneren der Poren auf. Mehrere Autoren beschreiben diesen Filterstaub als kugelförmige Knötchen mit geringem Molekulargewicht, die als Konsequenz der Polydispersität des verwendeten Polymers auftreten [Eckelt und Loske, 2003; Loske und Goncalves, 2003; Zeman und Fraser,

1993]. Diese Knötchen bilden sich aufgrund der Löslichkeitsdifferenzen von Polymerketten unterschiedlicher Länge. Die Ketten mit höherem Molekulargewicht fallen als Aggregate vor den besser löslichen Ketten mit geringerem Molekulargewicht aus [Howlett und Urquhart, 1951; Qian und An, 2005]. Letztere liegen teilweise gelöst in der Nichtlöserphase vor [Eckelt und Loske, 2003], die im Fall des MF-Systems einen relativ hohen Anteil an Lösungsmittel enthält, und fallen erst gegen Ende der Membranbildung aus. In der Ziehung mit 25°C Glasplattentemperatur ist kein Filterstaub sichtbar. Dies ist zurückzuführen auf die hohe Geschwindigkeit der Membranbildung, wodurch für die Einstellung des Phasengleichgewichts weniger Zeit zur Verfügung steht.

Die Deckschicht auf der Luftseite der Membranen zeigt in allen Fällen Öffnungen, die auf die spinodale Entmischung während der Hautbildung zurückzuführen sind. In asymmetrischen Ultrafiltrationsmembranen, die durch das Immersionsverfahren gebildet werden, wird eine ähnliche Haut auf der zu Beginn der Luft ausgesetzten Seite erzeugt. Viele Autoren beschreiben die Hautbildung in diesem Verfahren [Bokhorst und Altena, 1981; Ismail und Yean, 2003; Matsuyama und Teramoto, 1997; Vandenboomgaard und Boom, 1990; Zeman und Fraser, 1994], die durch Gelierung anstelle von Phasentrennung gebildet wird. Gelierung findet statt, wenn der Pfad des Konzentrationsverlaufs die Binodale zu keinem Zeitpunkt schneidet, sondern direkt in die Gelphase übergeht (siehe Abbildung 2-4). Im MF-System ist eine Gelierung des Polymers auf diesem Weg nicht möglich, da bereits in der Gießlösung ein hoher Anteil an Nichtlöser vorhanden ist und somit keine Zusammensetzung in der Nähe der Gelphase erreicht werden kann. In diesem System wird die Haut durch spinodale Entmischung gebildet, weshalb sie auch andere Eigenschaften aufweist, als die dichte Haut in Ultrafiltrationsmembranen.

In allen Querschnittaufnahmen der Membranen mit unterschiedlicher Temperatur der Glasplatte sind die beiden isotropen Schichten erkennbar (Anhang, Abbildung 10-10). Die grundlegende Struktur der Membranen wird durch die unterschiedlichen Temperaturen der Glasplatte nicht beeinflusst, wie bereits von *Young et al.* festgestellt [2002]. Die Porengröße der Membranen sinkt mit steigender Glasplattentemperatur, wie an den Daten in Tabelle 6-11 ersichtlich wird. Das lässt sich mit der schnelleren Evaporation des Lösungsmittels bei höheren Temperaturen erklären. Bei geringeren Temperaturen wird ein längerer Zeitraum benötigt, um den Schnittpunkt des Konzentrationsverlaufs mit der Binodalen durch Verdunstung des Lösungsmittels zu erreichen. Daraus resultiert eine zunehmende Porengröße der gesamten Membran und längere Verweilzeit des Lösungsmittels in der Region direkt unterhalb der Haut.

In Abbildung 6-16 sind die Querschnitte der Membranen mit 8 bzw. 25°C Glasplattentemperatur dargestellt.

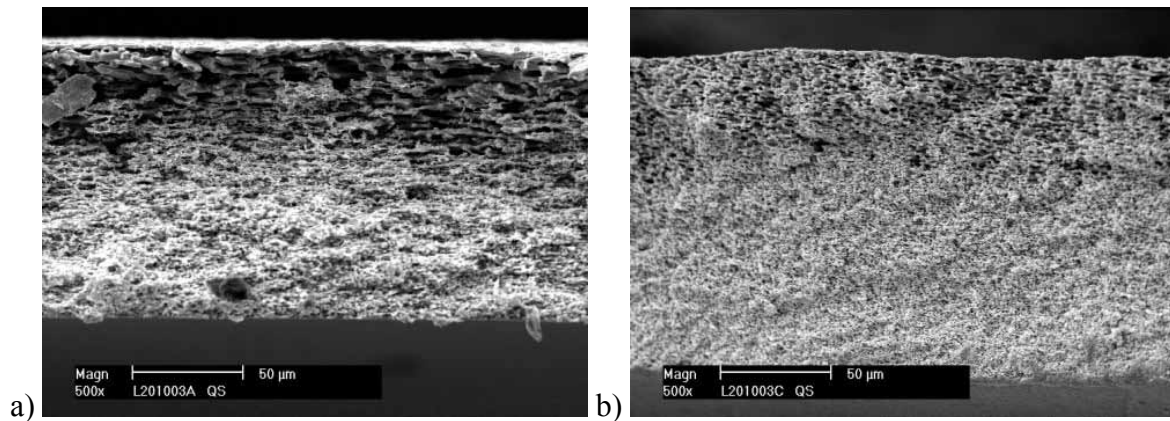


Abbildung 6-16: Querschnitte der Membranen die bei Glasplattentemperaturen von a) 8°C und b) 25°C verzogen wurden

Die beiden Regionen mit unterschiedlichen Porengrößen sind in beiden Querschnitten zu erkennen. Im Fall der Membran, die mit 8°C Glasplattentemperatur verzogen wurde, reicht die obere Region mit den größeren Poren tiefer in die Membranstruktur als in den anderen Membranen, die mit höherer Glasplattentemperatur verzogen wurden (siehe auch Tabelle 6-11). Abbildung 6-16a zeigt im oberen Bereich sehr große Poren, die in Ziehrichtung ausgedehnt sind. Diese zeigen Ähnlichkeit mit Macrovoids (MV), wie sie häufig in Membranen zu finden sind, die mittels Immersionsverfahren hergestellt werden. Nach *Pekny* und *Greenberg* [2002] sind Macrovoids große verlängerte Poren, die oft in asymmetrischen Polymerelementen auftreten, die über Phaseninversionsverfahren hergestellt werden. *Shojaie et al.* [1994] waren die ersten, die die Bildung von Macrovoids auch im Evaporationsverfahren dokumentierten. Die Bildung von Macrovoids wird ausschließlich in Polymerlösungen beobachtet, die spontane Entmischung zeigen [Strathmann und Kock, 1975]. Dabei findet die Bildung dieser Macrovoids in drei Teilschritten statt [Pekny und Zartman, 2003]. Zunächst bilden sie sich direkt unter der Oberfläche des Gießlösungsfilms aus polymerarmen Tropfen, die aus flüssig-flüssig Entmischung resultieren und wachsen durch einen Prozess, der in der Literatur [Matsuyama und Teramoto, 1999; McGuire und Laxminarayan, 1995] als “coarsening” bezeichnet wird. Die Macrovoids können sich durch diffusiven Transport von Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel aus der Umgebung der Kerne weiter in die Struktur der Membran ausdehnen. Dieser Transport erfolgt beim MF-System aus den tieferen Schichten der Lösung. Der letzte Schritt der Macrovoid-Bildung besteht im Kollabieren der Kerne, was sowohl aktiv als auch passiv passieren kann [Pekny und Zartman, 2003]. Der aktive Prozess vollzieht sich schneller als der passive und führt zur Deformation der Kerne und Hautbildung auf der Oberfläche. Der passive Kollaps ist weniger häufig und führt durch den langsamen Ablauf zu einem gleichmäßigen Zusammenziehen der Oberfläche und damit nicht zu einer Deformation derselben. Die MV ähnlichen Strukturen im MF liegen

nicht in den üblichen Dimensionen vor, weisen aber die typischen, oben beschriebenen Eigenschaften, auf.

In Abbildung 6-17 sind detaillierte Aufnahmen der oberen Region mit großem Porendurchmesser dargestellt.

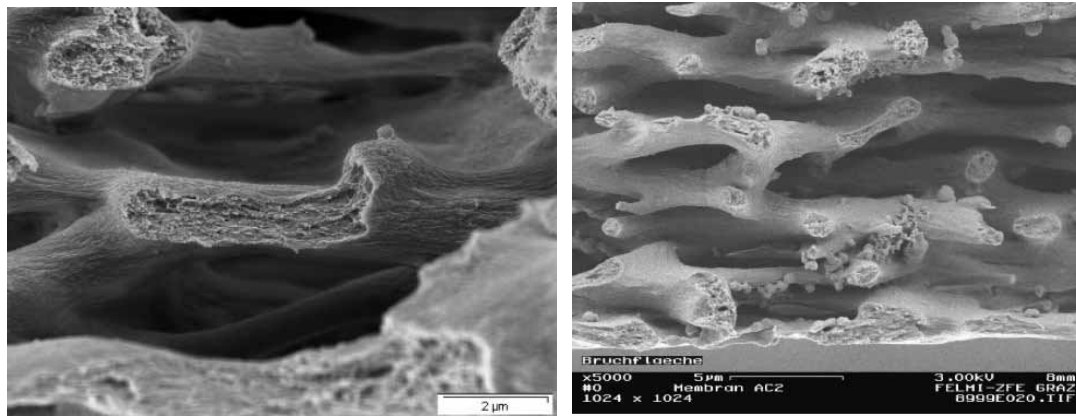


Abbildung 6-17: Details der oberen Region des Querschnitts einer asymmetrischen MF-Membran mit Unterstrukturen

Die sichtbaren Bruchstellen resultieren aus der Art der Probenpräparation, bei der die mit 2-Propanol benetzte Membran nach Einfrieren in flüssigem Stickstoff gebrochen wird. Innerhalb dieser Bruchstellen der Stege ist eine Unterstruktur mit sehr kleinen Poren zu erkennen. Diese Unterstruktur ist das Ergebnis einer mehrstufigen Phasentrennung, wie sie von *Beltsios* und *Athanasiou* [1999] beschrieben wird. Im Anschluss an das Wachstum der polymerarmen Phase findet in der polymerreichen Phase eine weitere Phasentrennung anderer Größenordnung statt. Die gel-ähnliche Oberflächenstruktur dieser Unterstrukturen im Falle der MV ist das Ergebnis des aktiven Kollaps derselben, der zu einer Hautbildung auf der Oberfläche führt [Pekny und Zartman, 2003].

6.5 Vergleich des Systems CA/MF/NL mit dem konventionellen System

Das in den vorhergehenden Kapiteln beschriebene System CA/MF/NL (MF-System) bildet eine asymmetrische Membran mit zwei isotropen Regionen aus. Im Vergleich dazu liefert ein zur konventionellen Herstellung von CA-Mikrofiltrationsmembranen verwendetes System nahezu symmetrische Membranen einer homogenen Porengrößenverteilung über den kompletten Membranquerschnitt. Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln das MF-System eingehend untersucht wurde, werden im Folgenden die beiden Systeme miteinander verglichen. Dabei soll das Hauptaugenmerk auf der Ausbildung der beiden unterschiedlichen Strukturen (symmetrisch/asymmetrisch) liegen.

Beide untersuchten Systeme liefern Mikrofiltrationsmembranen mit einer nominellen Porengröße von 0,2 μ m, die zur Sterilfiltration geeignet sind. Ein bedeutender Unterschied

besteht in der Zusammensetzung des verwendeten Lösungsmittelsystems. Abgesehen vom Einsatz verschiedener Lösungsmittel werden in beiden Systemen unterschiedliche Nichtlöser verwendet. Das Lösungsmittel MF hat einen niedrigeren Siedepunkt und deutlich höheren Dampfdruck als das im konventionellen System verwendete Lösungsmittel. Zudem zeigt es eine sehr viel bessere Löslichkeit in Wasser.

Aufgrund des höheren Dampfdrucks des MF wird zunächst davon ausgegangen, dass die Membranbildung im MF-System schneller vonstatten geht als im konventionellen System. Zur Überprüfung werden im folgenden Kapitel die Membranbildungsgeschwindigkeiten beider Systeme miteinander verglichen

6.5.1 Beobachtung der Transmission während der Membranbildung

Zur Ermittlung der Geschwindigkeit der Membranbildung werden in beiden Systemen die Transmissionskurven des Films während der Membranziehung aufgenommen. In Abbildung 6-18 sind die erhaltenen Transmissionswerte beider Systeme gegen die Zeit aufgetragen.

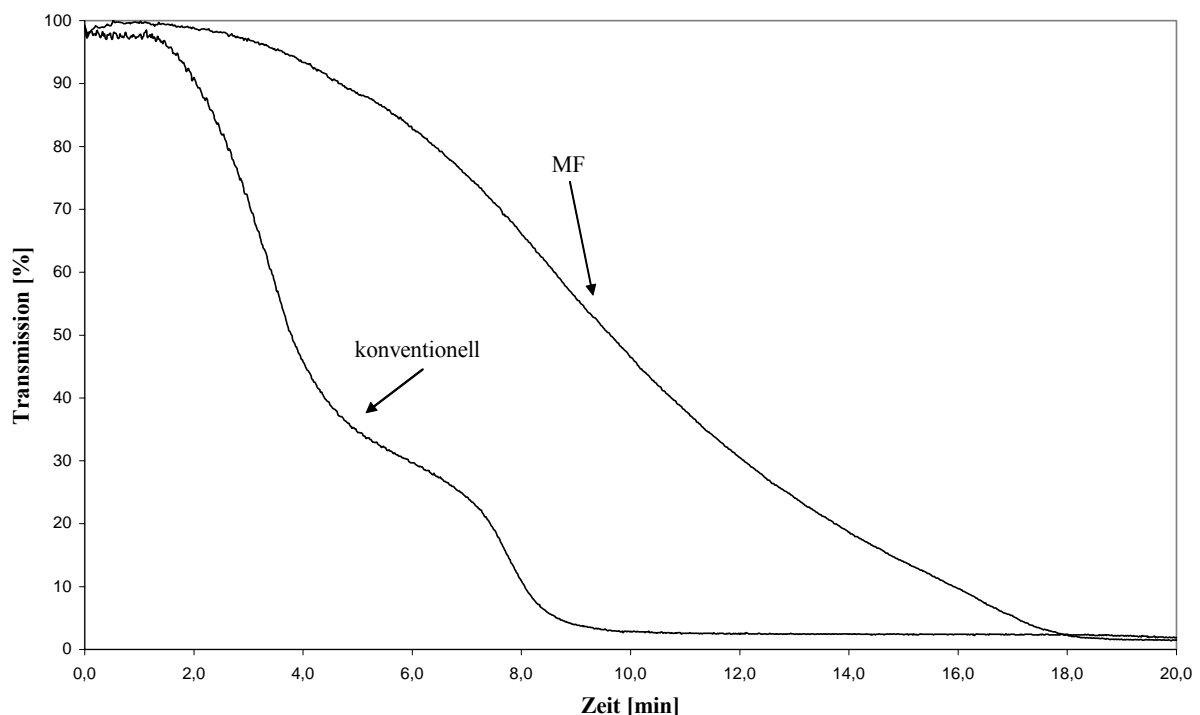


Abbildung 6-18: Exemplarische Transmissionskurven für die beiden untersuchten Systeme

Beschreibung des Kurvenverlaufs des MF-Systems

Im MF-System ist eine relativ lange Übergangszeit von hohen zu niedrigen Werten der Transmission erkennbar. Es werden mehr als 18 Minuten benötigt bis der Wert der Transmission auf Null abgesunken ist, da die Phasentrennung nicht simultan in der kompletten Ziehlösung beginnt. Verschiedene Autoren [Altinkaya und Ozbas, 2004; Shojaie und Krantz, 1994; Zeman und Fraser, 1994] beschreiben, dass im Verdunstungsverfahren die

Phasentrennung an der flüssig/gas Grenzfläche beginnt und die flüssig/fest Grenzfläche erst nach einer gewissen Zeit erreicht. Für das MF-System dagegen wird ein anderes Verhalten angenommen. Direkt nach dem Verziehen überschreitet die Lösung an der flüssig/gas Grenzfläche die Mischungslücke aufgrund des hohen Dampfdrucks und der daraus resultierenden sofortigen Evaporation des Lösungsmittels von der Oberfläche der Lösung. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer Deckschicht auf der Oberfläche des Ziehlösungsfilms. Diese wirkt als Diffusionsbarriere und führt zu einer gehemmten Verdunstung des Lösungsmittels aus dem Inneren der Lösung und einer erhöhten Konzentration desselben in der Region direkt unterhalb der Haut. Aus dem Inneren der Lösung wird beständig Lösungsmittel nachgeliefert, wodurch in der oberen Region über längere Zeit eine konstante Konzentration aufrechterhalten wird. Aus diesem Grund benötigt diese Region eine längere Zeit für die Membranbildung als die untere Region [Shojaie und Krantz, 1994] und der Transmissionswert erreicht erst verhältnismäßig spät den Nullwert.

Die Membranbildung findet in einem so genannten “nucleation and growth” (NG) Mechanismus statt, in dem Tropfen der polymerarmen Phase in der polymerreichen Phase wachsen und später die Poren der Membran bilden. Aufgrund des hohen Anteils an Lösungsmittel in der Region direkt unterhalb der diffusionshemmenden Haut wird dort die Binodale später durchschritten und die Dauer der Phasenseparation im Inneren der Mischungslücke ist länger als in der unteren Region. Daher werden größere Tropfen gebildet als in der unteren Region, in der das Lösungsmittel früher verdunstet bzw. in die obere Region diffundiert. Aus diesen großen Tropfen entstehen dann beim Verdunsten des Nichtlösers die in den REM-Aufnahmen sichtbaren großen Poren der oberen Region.

Beschreibung des Kurvenverlaufs des konventionellen Systems

Der Verlauf der Transmissionskurve für das konventionelle System unterscheidet sich von dem des MF-Systems. Der Transmissionswert zeigt zunächst keine Änderung, um dann mit einsetzender Phasentrennung sehr steil abzufallen. Bereits nach 10 Minuten ist der Nullwert erreicht, da die Membranbildung weniger Zeit benötigt als das MF-System, bei dem der Nullwert erst nach 18 Minuten erreicht wird. Die Kurve des konventionellen Systems ist gekennzeichnet durch einen steilen Abfall nach 1,5 Minuten und einem anschließendem Abflachen. Nach 7 Minuten tritt ein erneuter starker Abfall auf, bis nach knapp 10 Minuten der Wert der Transmission auf Null abgesunken ist. Es ist anzunehmen, dass dieser typische Verlauf durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Polymerfraktionen verursacht wird. Hochmolekulares Celluloseacetat sollte erheblich früher als niedermolekulares oder weniger substituiertes ausfallen.

Im MF-System besteht eine ungewöhnlich hohe Löslichkeit des Lösungsmittels MF im Fällmittel Wasser (300g/L). Daher findet während der Phasentrennung keine so scharfe Trennung der beiden sich bildenden Phasen statt, und es lassen sich im Verlauf der Transmissionskurven keine fraktionierten Fällungen erkennen.

Ein entscheidender Unterschied der beiden Systeme liegt darin, dass im konventionellen System aufgrund des geringeren Dampfdrucks des Lösungsmittels keine als Diffusionsbarriere wirkende Deckschicht ausgebildet wird. Dies führt vermutlich zum Einsetzen der Phasentrennung in der gesamten Tiefe der Lösung zur gleichen Zeit, während sich im MF-System die Phasentrennung nacheinander in zwei unterschiedlichen Schichten der Lösung vollzieht.

Um den Einfluss der im MF-System ausgebildeten Diffusionsbarriere zu quantifizieren, wird über die Gewichtsabnahme der Gießlösung während der Membranbildung die Verdunstung des Lösungsmittels berechnet. Dies wird im folgenden Kapitel beschrieben.

6.5.2 Verdunstung des Lösungsmittels während der Membranbildung

Während der Membranbildung ändert sich die Konzentration der einzelnen Komponenten innerhalb der Ziehlösung durch die Verdunstung der flüchtigen Bestandteile. Dominierender Faktor ist dabei das leichtflüchtige Lösungsmittel. Um die Zeit zu bestimmen, die die flüchtigen Komponenten zur vollständigen Verdunstung benötigen, werden gravimetrische Daten aufgenommen. Dabei wird die Gewichtsänderung der verzogenen Lösung während der Membranbildung gemessen [Young und Huang, 2000].

In Abbildung 6-20 sind die ermittelten Kurven der Lösungsmittelverdunstung für die beiden Systeme dargestellt. Der dimensionslose Faktor $(W_0 - W_t)/(W_0 - W_\infty)$ ist in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. W_t ist das Gewicht der Lösung zur Zeit t , W_0 der Wert für W_t zu Beginn der Ziehung ($t=0$) und W_∞ der Wert für W_t zu dem Zeitpunkt an dem alle flüchtigen Komponenten der Gießlösung vollständig verdunstet sind. Dieser Faktor stellt den Verlust an flüchtigen Komponenten durch Verdunstung dar und bewegt sich mit deren fortschreitender Evaporation von 0 bis 1. Für diese Versuche wird eine kleinere Membranoberfläche verwendet als bei einer normalen Membranziehung. Da Huang *et al.* [1995] feststellten, dass die Größe der Oberfläche des Ziehfilms keinen Effekt auf die Verdunstung des Lösungsmittels ausübt, können die Ergebnisse auf die Standard-Membranziehungen übertragen werden.

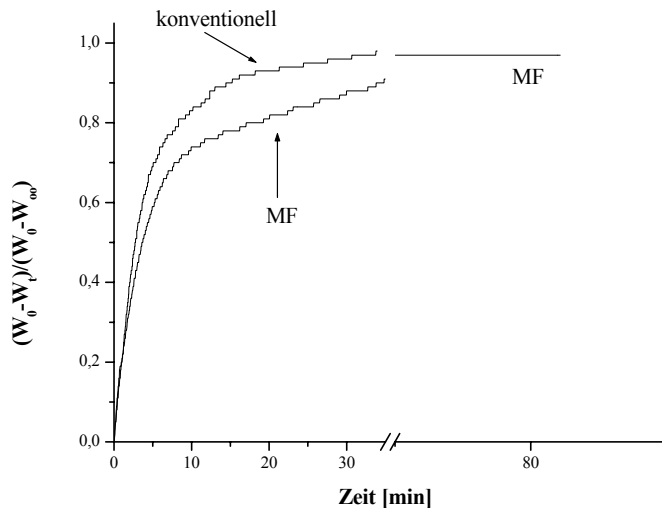


Abbildung 6-19: Verlust an flüchtigen Komponenten der beiden Lösungsmittelsysteme für CA

Im konventionellen System ist die Verdunstung der flüchtigen Bestandteile zu einem früheren Zeitpunkt abgeschlossen als im MF-System. Als Ursache wird die Hautbildung auf der Oberfläche des Gießlösungsfilms im MF-System vermutet.

In Abbildung 6-20 ist der Verlust des reinen Lösungsmittels für beide Lösungsmittelsysteme dargestellt. Zur Vereinfachung der Auswertung wird angenommen, dass während der Membranbildung die Verdunstung des Nichtlösers gegenüber der des Lösungsmittels vernachlässigbar ist. Der dimensionslose Faktor stellt in diesem Fall den Verlust an Lösungsmittel durch Verdunstung dar. W_∞ ist dabei der Wert für W_t zu dem Zeitpunkt, an dem das leichtflüchtige Lösungsmittel vollständig aus der Gießlösung verdunstet ist.

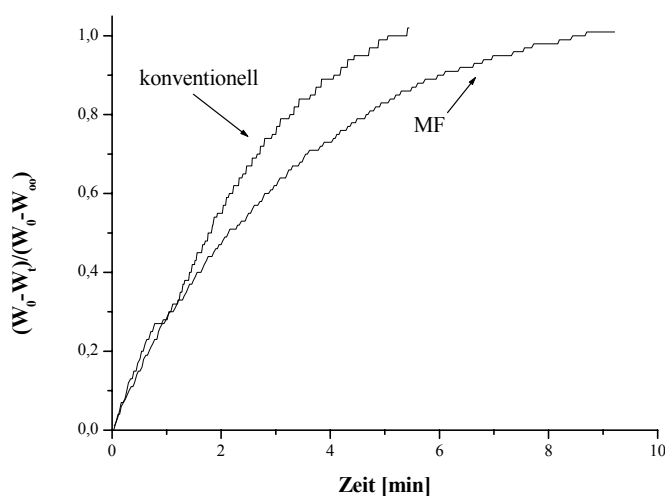


Abbildung 6-20: Verlust an Lösungsmittel der beiden Lösungsmittelsysteme für CA

Die Abbildung verdeutlicht den ähnlichen Verlauf der Verdunstung des Lösungsmittels innerhalb der ersten Minute für beide Systeme. In diesem Zeitraum findet die Hautbildung im MF-System statt, die eine weitere schnelle Verdunstung des Lösungsmittels hemmt. Danach verläuft die Verdunstung des Lösungsmittels im konventionellen System schneller als die des MF. Das konventionelle Lösungsmittel ist bereits nach 5 Minuten vollständig aus der Gießlösung verdunstet, während das MF 8,5 Minuten für die vollständige Verdunstung benötigt.

In Abbildung 6-21 sind Detailbilder der unterschiedlichen Schichten der Membranen beider Systeme vergleichend gegenübergestellt.

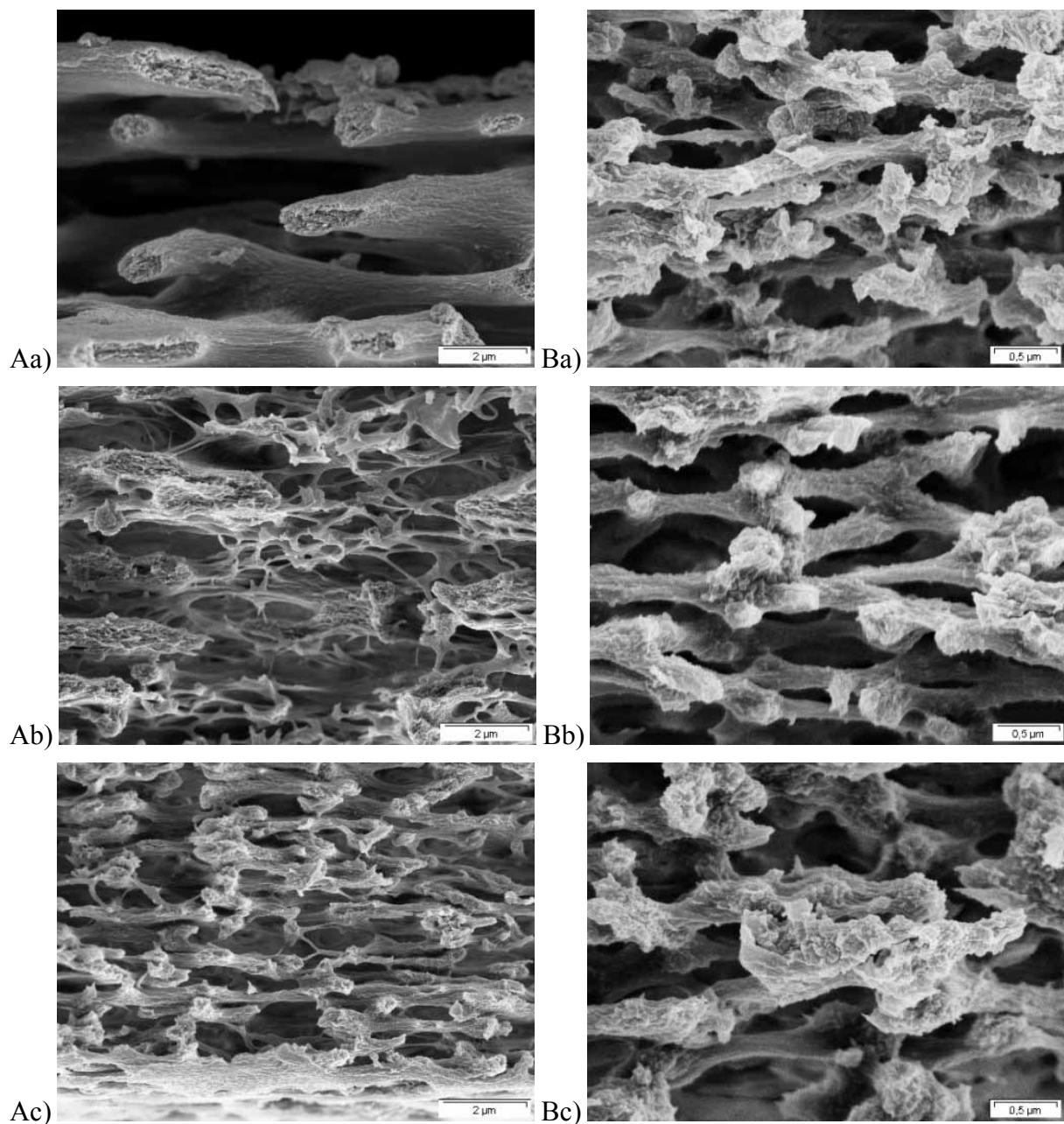


Abbildung 6-21: Details des Querschnitts von Membranen aus dem MF-System (A) sowie dem konventionellen System (B): a) Luftseite b) Übergangsschicht c) Bandseite

Beschreibung der Aufnahmen des MF-Systems

In den Aufnahmen der Membranen aus dem MF-System ist die Änderung der Größenordnung des Porendurchmessers über den Querschnitt der Membran zu erkennen. Die Abrissstellen in der Aufnahme der Luftseite (Abbildung 6-21Aa) sind Präparationsartefakte, durch die die Unterstruktur im Inneren der großen Stege sichtbar wird. Diese Stege dehnen sich in x-y-Richtung in Lagen aus und werden durch knotenartige Verdickungen miteinander verknüpft. In der Übergangsschicht (Abbildung 6-21Ab) weisen die beiden Schichten unterschiedlicher Porengröße keine scharfe Trennung auf. Diese Schicht macht durchschnittlich ca. 10% der gesamten Membrandicke aus und weist zusätzlich zu den großen Stegen der oberen Schicht kleinere Verbindungsstrukturen auf. In der unteren Schicht wiederholen sich die in x-y-Richtung ausgedehnten Steglagen der oberen Schicht in einer erheblich geringeren Größenordnung. Auffällig ist in allen Aufnahmen die lagenartige Orientierung der Stege parallel zu den Oberflächen der Membran. Nur in der Übergangsschicht treten Stege auf, die senkrecht zu den Oberflächen verlaufen.

Beschreibung der Aufnahmen des konventionellen Systems

Eine sehr ähnliche Struktur zeigen die Aufnahmen der kommerziellen Membran (Abbildung 6-21Ba-c). Die Stege sind in Lagen hauptsächlich in x-y-Richtung orientiert. Allerdings ist hier kein signifikanter Unterschied in der Porengröße der verschiedenen betrachteten Schichten und daher auch keine Übergangsschicht sichtbar. Ein weiterer Unterschied liegt in der raueren Struktur der Oberfläche der Stege in der oberen Schicht als für die Stegoberfläche der MF-Membran beobachtet. Dies resultiert aus der fehlenden MV-Bildung, deren abschließender Kollaps als Grund für die glatte Stegoberfläche des MF-Systems angenommen wird.

Bisher wurde davon ausgegangen, dass bei der Wahl des Gießlösungssystems der dominierende Faktor für die Asymmetrie der hergestellten Membranen das ausgewählte Lösungsmittel bzw. dessen Dampfdruck ist. Möglicherweise führt aber auch eine Änderung des Nichtlösungsmittels zu einer Veränderung der Symmetrieeigenschaften der Membran. Um das zu überprüfen, werden Versuche durchgeführt, in denen das Lösungsmittel unverändert bleibt und die Alkoholkomponente des Nichtlösers variiert wird. Dies ist im folgenden Kapitel beschrieben.

6.5.3 Einfluss verschiedener Alkohole auf das konventionelle System

Da die Membranstruktur stark von den verwendeten Lösungsmitteln und Nichtlösern abhängt [Madaeni und Rahimpour, 2005], soll der Einfluss des Nichtlösergemisches auf die resultierende Membranstruktur untersucht werden. Als Grundlage dient das konventionelle Lösungsmittelsystem, da das Polymer in diesem Lösungsmittel vollständig gelöst vorliegt. Wegen der geringen Wasserlöslichkeit des Lösungsmittels können Wechselwirkungen zwischen diesem und dem Nichtlösergemisch ausgeschlossen werden. In der Gießlösung wird der verwendete Alkohol durch 2-Propanol bzw. Methanol ersetzt, wobei die Gewichtsanteile verändert werden, wie in Tabelle 6-12 aufgelistet.

Tabelle 6-12: Zusammensetzung der Gießlösungen zur Überprüfung des Nichtlöserinflusses auf das konventionelle System

Ziehungsnummer	Verwendeter Alkohol	Feststoffgehalt [%]	Anteil Nichtlöser [%]	Anteil Wasser im Nichtlöser [%]	Anteil Alkohol [%]	Anteil Wasser [%]	Anteil Lösungsmittel [%]
VII-1	2-Propanol	6,24	34	14	29,24	4,76	59,05
VII-2	2-Propanol	6,09	35,54	19,6	28,56	6,98	57,68
VII-3	Methanol	6,36	34,66	8,4	31,75	2,91	58,25
VII-4	Methanol	6,24	37,81	12,6	33,05	4,76	55,24

Zur besseren Benetzbarkeit der Membranen ist allen Lösungen ein Netzmittel zugesetzt. Verzogen wird die Lösung mit einem Rakel unter dem Abzug. Die Leistungsdaten der erhaltenen Membranen sind in Tabelle 6-13 aufgelistet.

Tabelle 6-13: Leistungsdaten der Membranen aus dem konventionellen System mit verschiedenen Nichtlösern im Vergleich mit den Standarddaten für das System

Ziehungsnummer	Durchflusszeit [s]	Normierte Durchflusszeit [s]	Fluss [$10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Bubble Point [bar]	Berstdruck [bar]	Normierter Berstdruck [bar]	Dicke [μm]
VII-1	48,27	39,40	8,77	5	0,78	0,64	147
VII-2	6,5	6,55	52,76	<1	0,6	0,61	119
VII-3	121,03	110,03	3,13	5	0,84	0,76	132
VII-4	7,97	9,76	35,41	1,45	0,37	0,45	98
Standard	22,48	21,04	16,43	3,98	0,62	0,58	128

Die Membranen der Ziehungen VII-1 und VII-3 weisen einen hohen Bubble Point bei vergleichsweise geringem Fluss auf. Dieser geringe Fluss ist auf die gegen Ende der Ziehung ausgebildete Haut zurückzuführen, die den hydrodynamischen Widerstand erhöht. Der Bubble Point der Ziehungen VII-2 und VII-4 ist gering und der Fluss relativ hoch, was sich anhand der REM-Bilder der Querschnitte dieser Membranen (Anhang, Abbildung 10-11) schon vermuten ließ, da diese eine sehr poröse Struktur aufweisen.

Die Gießlösungen mit hohem Wasseranteil ergeben jeweils porösere Membranen. Wie bereits erwähnt, lassen sich Fluss und Bubble Point der kommerziell hergestellten Membranen durch gezielte Zugabe von Wasser steuern. Dabei verringert sich der Bubble Point mit steigendem Wasseranteil und es resultiert eine porösere Struktur. Gleiches lässt sich auch für die untersuchten Systeme mit dem gleichen Lösungsmittel beobachten. Dies deutet darauf hin, dass für die Strukturausbildung das verwendete Lösungsmittel verantwortlich ist und das Nichtlösergemisch lediglich eine untergeordnete Rolle spielt.

Für die ausgewählten Alkohole ergeben sich Membranen mit einer symmetrischen Struktur, die man anhand der REM-Aufnahmen der Querschnitte in Abbildung 6-22 erkennen kann.

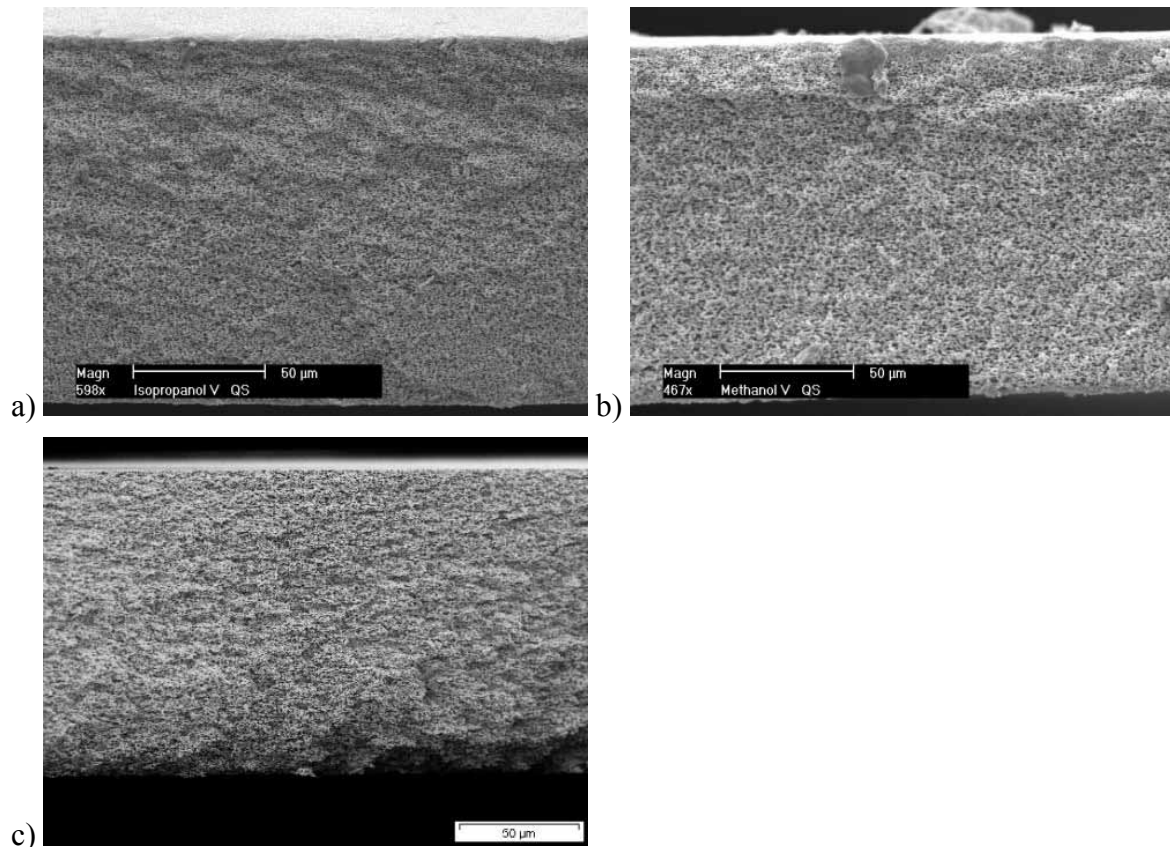


Abbildung 6-22: Querschnitte der Ziehungen a) VII-1 und b) VII-3 sowie c) einer kommerziellen Membran dieses Lösungsmittelsystems

Beim Vergleich der beiden aus unterschiedlichen Nichtlösergemischen hergestellten Membranen mit einer konventionellen Membran kann kein Unterschied in der Symmetrie über den Querschnitt erkannt werden.

Die verwendeten Alkohole zeigen keinen Unterschied in der Mischbarkeit sowohl mit dem Lösungsmittel als auch mit Wasser. Daher wird davon ausgegangen, dass sich bei der Membranbildung keine signifikanten Änderungen der Löslichkeit des Polymers in den beiden koexistenten Phasen innerhalb der Mischungslücke ergeben.

Der Dampfdruck des Lösungsmittels stellt vermutlich die für die Ausbildung der Membranstruktur verantwortliche Größe dar. Sowohl im konventionellen System als auch in den beiden analogen Systemen, die unterschiedliche Nichtlösergemische enthalten, kommt es zur Ausbildung symmetrischer Membranstrukturen. Durch Änderung des Nichtlösergemisches lässt sich die Porengröße variieren. Dies ist ein entscheidender Unterschied des Verdunstungsverfahrens gegenüber der Membranherstellung im Fällbadverfahren. Für letzteres finden *Leblanc et al.* [2001] einen erheblich größeren Einfluss des Nichtlösers als des verwendeten Lösungsmittels auf die Struktur der Membran. Im Fällbadverfahren weisen

nicht die Evaporationsraten der Komponenten, sondern deren Diffusionsraten einen höheren Einfluss auf die Ausbildung der Membranstruktur auf.

6.6 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Strukturausbildung in unterschiedlichen Celluloseacetat-Systemen

Es konnte gezeigt werden, dass die Wahl des Lösungsmittels für die Herstellung von CA-Membranen mittels Verdunstungsverfahren einen Einfluss auf die resultierende Struktur der Membranen aufweist. Bei Verwendung des extrem leichtflüchtigen MF bildet sich zu Beginn der Membranbildung auf der Oberseite des Gießlösungsfilms eine netzartige Deckschicht aus, wodurch die Verdunstung des Lösungsmittels gehemmt wird. Dadurch verweilt das Lösungsmittel MF trotz des höheren Dampfdrucks sogar länger in der Gießlösung als das konventionelle Lösungsmittel mit geringerem Dampfdruck. Bei der Membranherstellung mit diesem Lösungsmittel kann dieses ungehindert aus dem Gießlösungsfilm verdunsten, da keine Deckschicht ausgebildet wird. Dies führt zur Bildung einer symmetrischen Membranstruktur.

Durch die Änderung der Umgebungsparameter, wie Gasaustauschrate und Temperatur, lässt sich die Porengröße der Membranen gezielt steuern.

Eine Anreicherung der Atmosphäre mit den Komponenten des Nichtlösergemisches führt zur Ausbildung einer feineren Membranstruktur. Je länger diese Anreicherung während der Membranbildung andauert, umso kleinere Porendurchmesser resultieren dabei. Eine Änderung der Temperatur der Glasplatte zu Beginn der Ziehung führt ebenfalls zu einer Veränderung der Porengröße. Je höher die Temperatur zu Beginn der Ziehung, umso kleinere Porendurchmesser weist die resultierende Membran auf. In beiden Fällen lässt sich allerdings keine Änderung der Symmetrieeigenschaften herbeiführen.

Die Änderung des Nichtlösergemisches im bestehenden Lösungsmittelsystem führt zu einer Veränderung der Porengröße. Die Symmetrie der Membranen bleibt wiederum erhalten.

7. Herstellung von asymmetrischen Membranen durch Doppelbeschichtung

Im industriellen Einsatz weisen asymmetrische Membranen mit zwei isotropen Schichten gegenüber symmetrischen Membranen erhebliche Vorteile auf, da sie bei gleichem Bubble Point eine höhere Filtrationsleistung erreichen. Im vorhergehenden Kapitel ist die Herstellung von asymmetrischen Celluloseacetat-Membranen beschrieben, die aus zwei Schichten mit jeweils unterschiedlicher Porengröße bestehen. Das Verhältnis der Dicke der beiden Schichten zueinander lässt sich nicht gezielt durch die Variation der Herstellungsparameter verändern. Weiterhin besitzen diese Membranen zwischen den beiden isotropen Lagen eine Übergangsschicht mit veränderten strukturellen Eigenschaften.

Im Folgenden werden Untersuchungen beschrieben, deren Ziel eine Steuerung der Asymmetrie von Membranen und des Verhältnisses der unterschiedlichen Schichten zueinander darstellt. Dabei sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, eine Einzelmembran herzustellen, die aus zwei integralen Schichten aufgebaut ist. Weiterhin soll sowohl das Verhältnis dieser beiden Schichten zueinander, respektive die Dicke jeder einzelnen Schicht, als auch die Porengröße jeder Schicht gezielt gewählt werden können.

7.1 Austauschvorgänge zwischen den Beschichtungslösungen

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen werden jeweils Gießlösungen des gleichen Polymertyps aufeinander geschichtet. Dabei unterscheiden sich die Lösungen in der Konzentration der Komponenten, die Bestandteile der unterschiedlichen Lösungen sind aber identisch.

Nach dem Auftrag der zweiten Schicht auf die erste treten Wechselwirkungen zwischen den beiden Lösungen auf. Es wird angenommen, dass es seitens des Polymers zu keiner Vermischung zwischen den beiden Schichten kommt. Die flüchtigen Komponenten der Lösung (Lösungsmittel, Alkohol, Wasser) können dagegen zwischen den Schichten ausgetauscht werden. Dabei spielen diffusive Vorgänge eine Rolle, bei denen ein Konzentrationsausgleich der jeweiligen Komponente zwischen den Schichten angestrebt wird.

Bei hohen Scherkräften durch den Auftrag der zweiten Schicht kann es auch zu einer mechanischen Vermischung der beiden Schichten kommen.

7.2 Doppelbeschichtung mit Standard Celluloseacetat-Lösungen

Das bereits in den Kapiteln beschriebene Standard CA-System liefert symmetrische, isotrope Membranen, in denen die Porengröße durch Zugabe von Wasser zur Gießlösung gezielt variiert werden kann. Es soll untersucht werden, inwieweit es möglich ist, durch Aufeinanderschichten zweier Lösungen dieses Systems Einzelmembranen herzustellen, die aus integralen Schichten bestehen. Es sollen zwei Gießlösungen in einem definierten Zeitabstand direkt übereinander geschichtet werden und wie im Standard-Evaporationsverfahren weiter behandelt werden. Dazu wird die erste Schicht, die die selektive Trennschicht der fertigen Doppelschichtmembran ausbildet, zunächst mittels eines Rakels auf der Glasplatte im Labortrockner verzogen. Nach einer definierten Wartezeit wird die zweite Gießlösung mit dem Zieh Schlitten des Labortrockners mit einer größeren Spalthöhe⁴ oberhalb der ersten Schicht verzogen. Diese Versuche werden in der Arbeitsgruppe F+E Membranentwicklung der Sartorius AG, Göttingen von *V.Tröger* durchgeführt.

7.2.1 Verwendung einer einzigen Gießlösung

Für die Endfilterschicht wird eine Standard-Gießlösung mit resultierendem Bubble Point von 4bar verwendet. Für die Vorfilterschicht wird dieser Lösung additiv Wasser zugesetzt, wodurch sich die Porengröße verringert (siehe Kapitel 6.3), der Unterschied in der Viskosität der beiden Lösungen aber vernachlässigbar gering ist. Für beide Lösungen liegt die Viskosität in der Größenordnung von 400mPa·s. Zum Verständnis der Reihenfolge des Auftrags der beiden Lösungen dient Abbildung 7-1.

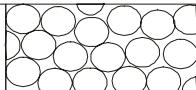
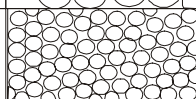
2. Schicht	CA-Standardlösung +Wasser BP 1bar Schichtdicke 900µm	
1. Schicht	CA-Standardlösung BP 4bar Schichtdicke 450µm	

Abbildung 7-1: Schema für den Auftrag zweier CA-Lösungen im Labortrockner

Bei Betrachtung der REM-Aufnahmen der resultierenden Einzelmembranen in Abbildung 7-2 wird ein unterschiedlicher Aufbau des Querschnitts der beiden Membranen sichtbar.

⁴ Die Angabe der Spalthöhen bezieht sich in allen Fällen auf den Abstand des jeweiligen Ziehmessers zur Glasplatte.

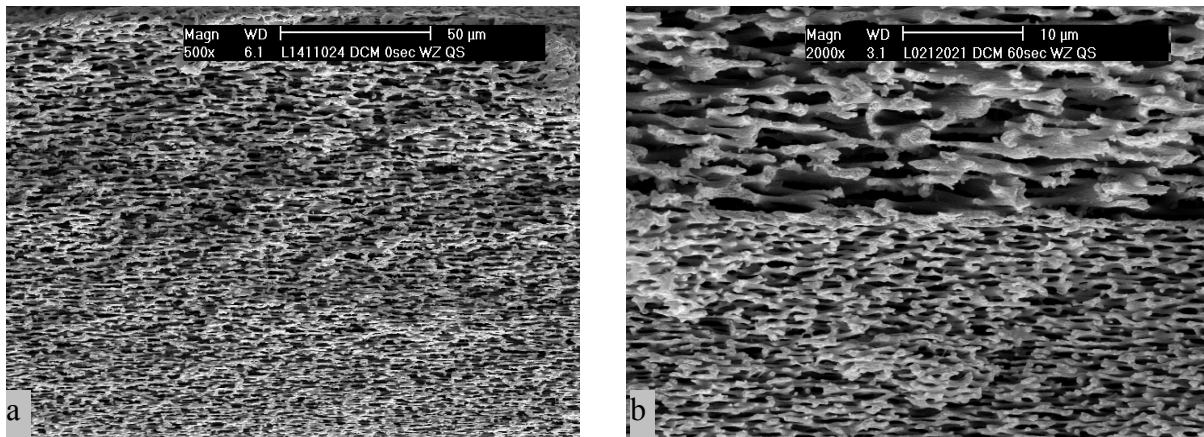


Abbildung 7-2: Querschnitt der Doppelbeschichtungen mit einer Wartezeit von a) 0 Sekunden und b) 60 Sekunden

Bei einer geringen Wartezeit zwischen den Beschichtungen (0-40 Sekunden) kommt es zu einem graduellen Übergang zwischen den beiden Schichten, und die Grenzfläche zwischen den beiden Beschichtungslösungen kann visuell nicht ausgemacht werden (Abbildung 7-2a). Die Porengröße ändert sich über den gesamten Querschnitt nur unwesentlich. Bei einer verlängerten Wartezeit (≥ 60 Sekunden) liegen die beiden Schichten hingegen getrennt vor. Rein visuell ist ein Unterschied in der Porengröße der beiden Schichten zu erkennen (Abbildung 7-2b).

Beim Vergleich der Leistungsdaten der beiden Membranen fällt auf, dass die Membranen mit geringer Wartezeit zwischen den Beschichtungen einen geringeren Bubble Point und höheren Fluss aufweisen als die reine Endfilterschicht. Hingegen liegt der Bubble Point der Membran mit 60 Sekunden Wartezeit oberhalb des an der verwendeten Messstation messbaren Wertes von 6,5bar und bei 1bar Differenzdruck zeigt die Membran keinen Durchfluss für Wasser.

Der graduelle Übergang der Porengröße bei geringen Wartezeiten ist auf eine Diffusion von Wasser zwischen den beiden Schichten zurückzuführen. Die Zusammensetzung der beiden verwendeten Lösungen ist bis auf den veränderten Wasseranteil nahezu identisch. Nach erfolgtem Auftrag der Lösung mit erhöhtem Wasseranteil auf die Oberfläche derjenigen mit geringerem Anteil an Wasser diffundiert Wasser zwischen den Schichten, wobei ein Konzentrationsausgleich angestrebt wird. Dadurch erhöht sich in der Endfilterschicht der Wassergehalt und die Membran wird grobporiger ausgebildet. Da der Wassergehalt in der oberen Schicht durch die Diffusion des Wassers in die untere Schicht geringer wird, bilden sich die Poren dort nicht in der erwarteten Größe aus. Insgesamt nähert sich die Porengröße der beiden Schichten an, und es kann nur ein gradueller Übergang in der Porengröße beobachtet werden.

Bei einer Wartezeit >60 Sekunden ist die Membranbildung der ersten Schicht bei Auftrag der zweiten Schicht bereits sehr weit fortgeschritten. Das in der zweiten Schicht enthaltene

Lösungsmittel führt zu einem Wiederanlösen der bereits ausgebildeten Membranstruktur. Daher ist der Polymeranteil an der Phasengrenze der beiden Schichten sehr hoch, und die Lösung befindet sich in der Mischungslücke des ternären Phasendiagramms (vgl. Kapitel 2.3). Die Struktur wird an dieser Phasengrenze durch Fällung schneller fixiert als die Phasentrennung ablaufen kann, und es bildet sich eine Haut aus. Ähnliches tritt bei der Membranherstellung im Fällbadverfahren auf und wird von *Staude* [1992] ausführlich beschrieben. Diese Haut an der Grenzfläche der beiden Schichten bewirkt die unzureichende Durchlässigkeit Membran.

7.2.2 Verwendung unterschiedlicher Gießlösungen

Die verwendeten Gießlösungen zeigen bis auf den Wassergehalt keine Unterschiede in der Zusammensetzung. Daher wird untersucht, wie sich das Verhalten bei größeren Unterschieden in der Zusammensetzung und dadurch hervorgerufenen unterschiedlichen Viskositäten ändert. Dazu werden Standard-Gießlösungen für CA im konventionellen System zur Herstellung unterschiedlicher Porengrößen verwendet. Diese unterscheiden sich sowohl im Anteil Polymer als auch im Wasseranteil innerhalb der Lösung. Die Viskosität der Lösung für die feine Endfilterschicht beträgt 400mPa·s, die für die grobe Vorfilterschicht 290mPa·s und weist damit eine erhebliche Differenz auf, die gegenüber der ersten Versuchsreihe nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Da auch bei diesen geänderten Versuchsbedingungen eine Rücklösung der ersten Schicht beim Auftrag der zweiten Schicht nach einer verlängerten Wartezeit nicht ausgeschlossen werden kann, werden die Lösungen sofort übereinander geschichtet.

Die REM-Aufnahmen des resultierenden Membranquerschnitts und einer Einzelschichtmembran verzogen aus der Lösung, die für den Endfilter verwendet wurde, sind in Abbildung 7-3 dargestellt.

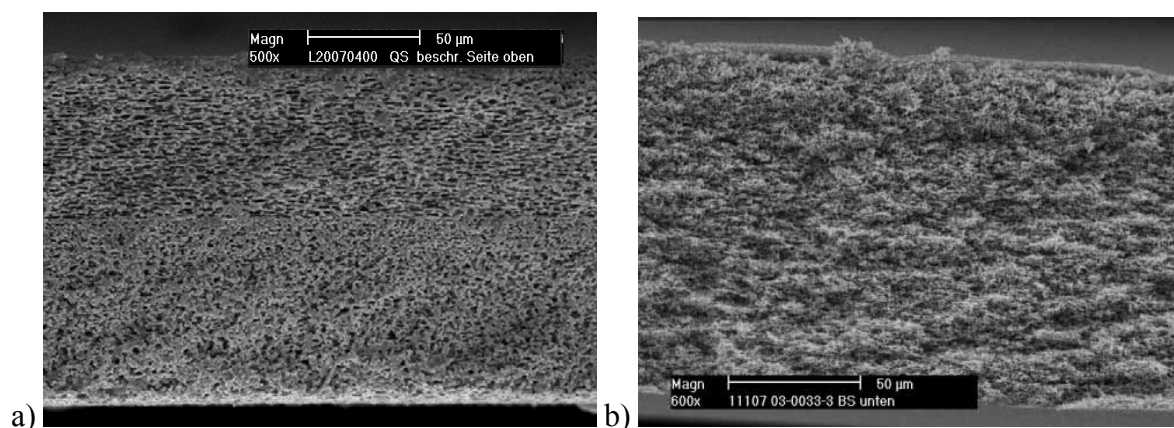


Abbildung 7-3: REM-Aufnahme des Querschnitts a) der Doppelschichtmembran und b) einer Einzelschichtmembran aus der Lösung, die für den Endfilter verwendet wurde

Im Gegensatz zur ersten Versuchsreihe erfolgt der Übergang der Porengröße innerhalb des Membranquerschnitts der Doppelschichtmembran nicht graduell, sondern beide Schichten liegen getrennt voneinander vor. In Abbildung 7-3a sind die beiden einzelnen Schichten unterschiedlicher Porengrößen zu erkennen. Die Endfilterschicht bildet größere Poren aus als eine Einzelschichtmembran, die mit dieser Lösung hergestellt wird (Abbildung 7-3b). Dies lässt die Vermutung zu, dass auch zwischen den einzelnen Schichten dieser CA-Lösungen ein diffusiver Wasseraustausch stattfindet. Allerdings nicht in dem Ausmaß, in dem dies bei gleicher Viskosität der Lösungen und geändertem Wassergehalt der Fall ist.

Dies wird auf den geringeren Wassergehalt der ersten Lösung im Vergleich mit dem davor beschriebenen System begründet. Dem gesamten System steht damit insgesamt weniger Wasser zur Verfügung, das ausgetauscht werden kann. Durch den geringeren Wassergehalt der ersten Schicht ist der resultierende Porendurchmesser nach diffusivem Eintrag von Wasser aus der darüber liegenden zweiten Schicht trotzdem geringer als in der zweiten Schicht. Dieser Unterschied in der Porengröße kann visuell anhand der REM-Aufnahmen erkannt werden.

Es konnte nachgewiesen werden, dass bei Verwendung geeigneter Lösungen von Celluloseacetat-Einzelmembranen hergestellt werden können, die aus integralen Schichten aufgebaut sind. Dabei muss die zweite Lösung nach nur einem kurzen Zeitabstand auf die erste Schicht aufgetragen werden, da es andernfalls zu einer Rücklösung der bereits ausgebildeten Membranstruktur kommt und die Membranen gegenüber Flüssigkeiten keine Durchlässigkeit aufweisen. Weiterhin müssen sich die beiden Lösungen in der Zusammensetzung, insbesondere dem Wassergehalt, signifikant unterscheiden. Ist dies nicht der Fall, ist der diffusive Wasseraustausch zu hoch, und die Porendurchmesser der beiden Schichten unterscheiden sich nicht mehr. Dies führt zu einem graduellen Übergang der Porengröße über den Querschnitt der Membran.

Die asymmetrischen Membranen können vorteilhaft z.B. in der Getränkeindustrie zum Einsatz kommen. Sie besitzen eine besonders hohe Partikelauflagekapazität, da nicht nur die Oberfläche der Membran zur Rückhaltung der Partikel dient, sondern die dreidimensionale Struktur der Membran genutzt wird. Dadurch kommt es zu einer späteren Verblockung der Membran und verlängerten Einsatzzeiten der Membran im Filtrationsprozess.

Die Herstellung von asymmetrischen Membranen aus CA im Evaporationsverfahren ist mittels der Doppelschichtmethode zu verwirklichen oder wie bereits in Kapitel 6 beschrieben durch die Verwendung eines geänderten Lösungsmittelsystems.

Da Membranen aus Cellulosenitrat breite Anwendungsmöglichkeiten als mikrobiologische Nachweismedien bieten, sollen asymmetrische Membranen aus diesem Polymer hergestellt werden. Dazu soll zunächst der Ansatz über die Doppelbeschichtung verfolgt werden, da Standard-Lösungen verwendet werden können und der technische Aufwand gering ist.

7.3 Doppelbeschichtung mit Cellulosenitrat

Für Anwendungen im Einsatzbereich Mikrobiologie sollen CN-Membranen hergestellt werden, die bei gleichzeitig guter Keimrückhaltung einen höheren Fluss als aktuelle Standardmembranen aufweisen. Dabei bietet sich das Verfahren der Doppelbeschichtung an, da die Membranen mit geringem apparativen Aufwand hergestellt werden können.

Die verwendeten Standard-Lösungen aus CN weisen durchweg eine sehr viel höhere Viskosität auf als die zuvor beschriebenen CA-Lösungen⁵. Daher wird von einer verringerten Geschwindigkeit für die Austauschvorgänge zwischen den beiden CN-Schichten ausgegangen als zwischen den Schichten des CA-Systems.

Weiterhin ist der Wasseranteil im Gießlösungsgemisch des CN-Standard-Systems für alle Porengrößen höher als bei Gießlösungen des CA-Standard-Systems. Daher haben geringe Mengen an zwischen den Lösungen ausgetauschtem Wasser vermutlich keinen so großen Effekt wie bei den CA-Lösungen.

Auch für das CN-System soll untersucht werden, wie stark sich die beiden Gießlösungen gegenseitig beeinflussen und welche Prozessparameter Einflussfaktoren für die Leistungsdaten der resultierenden Einzelmembranen aus integralen Schichten darstellen.

7.3.1 Variation der Wartezeit zwischen den Beschichtungen

Für die Leistungsdaten der resultierenden Doppelschichtmembranen ist es entscheidend, in welchem Stadium sich die zuerst aufgetragene Gießlösung der selektiven Schicht befindet. Je weiter die Membranbildung dieser Schicht bereits fortgeschritten ist, umso geringer wird der Einfluss der zweiten Schicht auf die zuerst ausgebildete angenommen. Dabei kann allerdings, wie im CA-System beobachtet, der Auftrag der zweiten Lösung zu einer Rücklösung des Polymers der ersten Schicht führen. Es wird eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der der Auftrag der zweiten Schicht auf die zuerst verzogene selektive Schicht nach unterschiedlichen Wartezeiten erfolgt. Somit verlängert sich die Zeitspanne der ungestörten Membranbildung der ersten Schicht mit verlängerter Wartezeit vor dem Auftrag der zweiten Schicht. Zur

⁵ Die Viskositäten der verwendeten Lösungen und Leistungsdaten der daraus resultierenden Standard-Einzelschichtmembranen sind im Anhang (Tabelle 10-4) aufgelistet.

Herstellung von Membranen mit geeigneter Dicke ($130\mu\text{m}$ ⁶) wird die erste Schicht mit einer Spalthöhe von $400\mu\text{m}$ verzogen, und der Auftrag der zweiten Schicht erfolgt jeweils mit einer Spalthöhe von $700\mu\text{m}$. Dabei variieren die Wartezeiten zwischen dem Auftrag der beiden Gießlösungen zwischen 0 und 420 Sekunden. Die Leistungsdaten der resultierenden Membranen werden gemessen und der Porendurchmesser mittels der Hagen-Poiseuille-Gleichung (Gleichung 3-4) berechnet. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse liefert Tabelle 7-1.

Tabelle 7-1: Leistungsdaten der hergestellten Membranen bei Variation der Wartezeit zwischen den Beschichtungen und Spalthöhen von 400/700 μm

Ziehungsnummer	Wartezeit [s]	Dicke [μm]	Fluss [$10^{-9}\text{m}^3\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$]	BP BS [bar]	BP LS [bar]	Porosität [%]	Porendurchmesser [μm]
VIII-1	0	116	135,53	1,52	1,48	84,1	1,157
VIII-2	60	130	186,81	1,46	1,41	84,4	1,356
VIII-3	90	138	178,14	1,5	1,49	84,1	1,326
VIII-4	180	140	177,23	1,6	1,6	84,5	1,320
VIII-5	180	151	205,71	1,53	1,55	84,4	1,422
VIII-6	300	150	97,80	2,46	2,46	k.M.	k.M.
VIII-7	420	Klare Trennung der Schichten					

k.M. = keine Messung durchgeführt

Die Werte für den visuellen Bubble Point der Membranen unterscheiden sich kaum und liegen in der Größenordnung zwischen den Werten für die Einzelschichtmembranen aus den verwendeten Gießlösungen. Auffällig sind die Leistungsdaten der Membran mit 300 Sekunden Wartezeit. Diese weist einen hohen Bubble Point und geringen Fluss auf, was der allgemein beobachteten Tendenz der unveränderten Leistungsdaten entgegen spricht. Diese Membran liegt noch nicht in klar getrennten Schichten vor, wie diejenige bei einer Wartezeit von 420 Sekunden. Allerdings ist im trockenen Zustand keine feste Verbindung der beiden Schichten gegeben, wodurch sich die beiden einzelnen Membranen ohne Kraftaufwand voneinander lösen lassen. Im benetzten Zustand ist die Trennung nicht ohne weiteres möglich, was die Voraussetzung für die Messung der Leistungsdaten war. Diese ungenügende Verbindung der beiden einzelnen Schichten wird als Ursache für die abweichenden Fluss- und Bubble Point-Werte angesehen. Dies entspricht der Erhöhung des

⁶ Da die Standard Dicke für industriell gefertigte vergleichbare CN-Membranen $130\mu\text{m}$ beträgt, sind sämtliche in Kapitel 7 angegebenen Flussdaten auf diese Dicke normiert.

hydrodynamischen Widerstandes bei Filtrationselementen, die aus mehreren Membranlagen aufgebaut sind.

Das Absinken des Bubble Point-Wertes von 3,8bar in der Einzelmembran auf ca. 1,5bar in der Doppelschichtmembran wird vermutlich durch eine Wasserdiffusion zwischen den Schichten verursacht, die auch im CA-System beobachtet wird. Diese führt allerdings nicht zur Bildung von Poren ähnlicher Größenordnung in beiden Schichten und daher auch nicht zu einem graduellen Übergang der Porengröße. Alle untersuchten Membranen weisen gute Werte für Fluss und Bubble Point auf. Daher wird davon ausgegangen, dass es nicht wie beim CA-System beobachtet zu einer Rücklösung der ersten Schicht kommt.

Da die Dicke der ersten Schicht mit fortgeschrittener Membranbildung durch die Verdunstung des Lösungsmittels geringer wird, erhöht sich die Dicke der aufgetragenen zweiten Schicht, da deren Spalthöhe immer identisch ist. Diese Schicht wirkt als Diffusionsbarriere für das Lösungsmittel, das aus der ersten Schicht verdunstet. Der Auftrag dieser Barriere führt zu einem langsameren Abdampfen des Lösungsmittels aus der ersten Schicht und einem verlängerten Wachstum der Tröpfchen der polymerarmen Phase. Diese bilden größere Poren aus als bei ungehemmter Verdunstung des Lösungsmittels. Die Membran aus der zweiten Schicht bildet sich in der Doppelschicht ebenfalls geringfügig grobporiger aus als in der Einzelschicht. Dies wird durch das durch diese Phase hindurch verdampfende Lösungsmittel, bewirkt, das auch in dieser Schicht zu einem verlängerten Porenwachstum führt. Daher kommt es selbst bei weit fortgeschrittener Membranbildung noch zu einer Einflussnahme der einzelnen Schichten untereinander.

Diese Vorgänge führen dazu, dass die Leistungsdaten der Doppelschichtmembranen sich im untersuchten Wartezeitbereich von 0 bis 180 Sekunden nicht verändern. Bei längerer Wartezeit ist die Membranbildung der ersten Schicht schon weiter fortgeschritten. Es wird allerdings eine größere Diffusionsbarriere aufgetragen, da sich die Dicke der Gießlösung bei fortschreitender Membranbildung verringert. Somit verlängert sich die Zeit, die bis zum vollständigen Herauspressen des Nichtlösers aus den Poren der Membran benötigt wird. In dieser Zeit können die Poren weiter wachsen und erreichen schließlich die gleiche Dimension wie die Poren der Membran, auf die bereits im früheren Stadium die zweite Schicht aufgetragen wurde. Diese Membran ist zum Zeitpunkt der Auftragung noch nicht so weit ausgebildet, wird allerdings auch nur mit einer geringeren Diffusionsbarriere versehen.

In Abbildung 7-4 sind die Querschnitte der resultierenden Doppelschichtmembranen exemplarisch dargestellt.

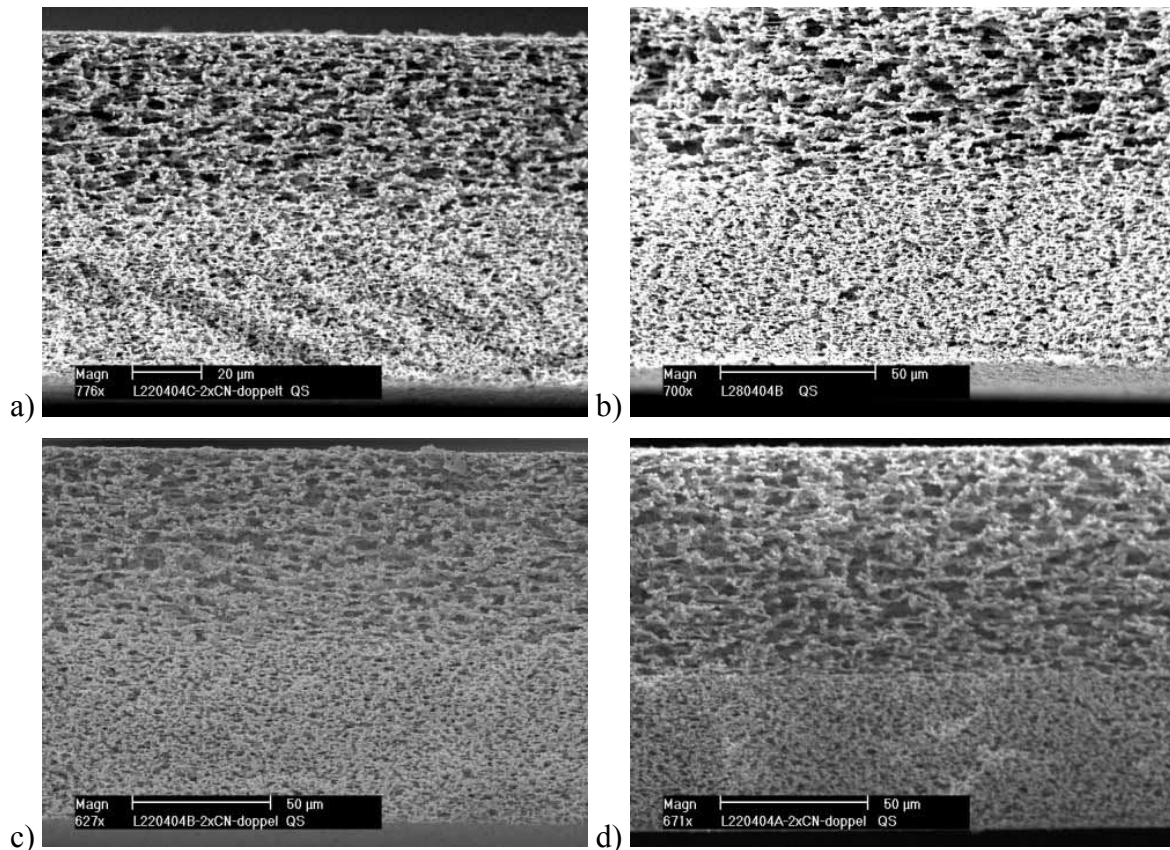


Abbildung 7-4: Querschnitte der Doppelschichtmembranen mit unterschiedlicher Wartezeit zwischen den Beschichtungen: a) 0 Sekunden b) 60 Sekunden c) 90 Sekunden d) 180 Sekunden

In allen Teilabbildungen liegen die beiden Schichten getrennt voneinander vor und weisen jeweils eine unterschiedliche Porengröße auf.

In dem bereits erwähnten Patent von *Holzki et al.* [1996] wird beschrieben, dass der Auftrag der zweiten Schicht erfolgen muss, bevor sich die erste Schicht im Bereich der Phasentrennung befindet. Andererseits wird die Haftung zwischen den beiden Schichten zu gering. Dies kann für das System CN nicht bestätigt werden. Bei Auftrag der zweiten Schicht nach 180 Sekunden befindet sich die erste Schicht bereits in der Phasentrennung, was an der beginnenden Eintrübung zu erkennen ist. Die resultierende Doppelschichtmembran lässt sich allerdings noch nicht in zwei einzelne Membranen zerlegen. Erst ab einer Wartezeit von 300 Sekunden verringert sich die Haftung zwischen den beiden integralen Schichten.

7.3.2 Auftrag der zweiten Schicht nach verlängerter Wartezeit

Im Rahmen der Versuchsreihe zur Variation der Wartezeit zwischen den Beschichtungen wird ein Versuch mit verlängerter Wartezeit (600 Sekunden) durchgeführt. Dabei wird die erste Schicht mit einer Spalthöhe von 450µm, die zweite mit einer Höhe von 600µm aufgetragen. Hierbei resultiert keine Doppelschichtmembran, die sich einfach trennen lässt, sondern es liegen zwei sichtbar getrennte Membranen übereinander im Labortrockner vor, die keinerlei

Haftung untereinander aufweisen. Da das Rakel eine geringere Breite als der Ziehslitten aufweist, kann sich bei gezielter Positionierung der zweiten Schicht jede der beiden Schichten auch unbeeinflusst von der anderen ausbilden. Zur Veranschaulichung der Bezeichnungen der verzogenen Membranen dient Abbildung 7-5.

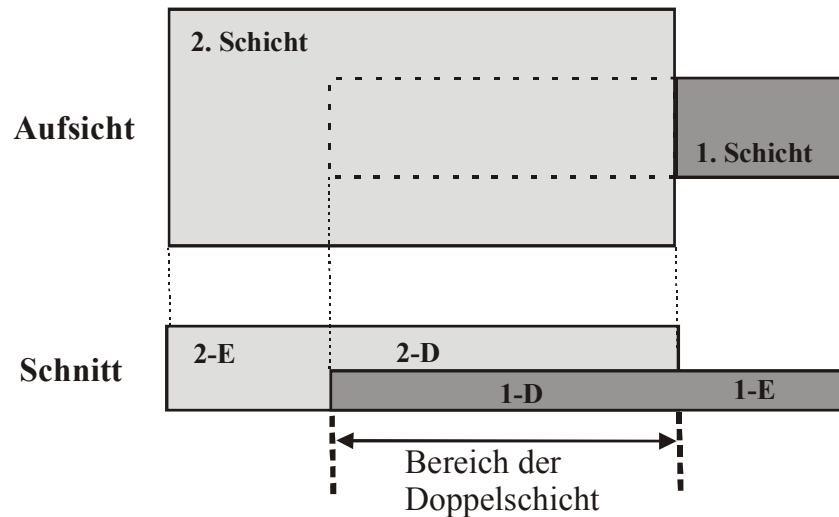


Abbildung 7-5: Schematische Darstellung der Ziehung der Doppelschichten

Die beiden übereinander liegenden Membranen sowie die jeweils unbeeinflussten Einzelschichten werden untersucht. Die Leistungsdaten für diese unbeeinflussten Schichten als auch für die aufeinander liegenden Membranen sind in Tabelle 7-2 zusammengefasst.

Tabelle 7-2: Leistungsdaten der einzelnen Schichten des Versuchs mit 600 Sekunden Wartezeit zwischen den Beschichtungen

Ziehungsnummer	Gießlösung	Bezeichnung in der Abbildung	Beeinflussung durch die andere Schicht	Dicke [μm]	Fluss [$10^{-9}\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$]	BP BS [bar]
IX-1	1. Schicht	1-E	Nein	45	154,28	3,35
IX-2		1-D	Ja	75	117,55	2,8
IX-3	2. Schicht	2-E	Nein	100	751,30	0,55
IX-4		2-D	Ja	80	540,00	1,05

Da die Membranen keinerlei Haftung untereinander aufweisen, wurde zunächst davon ausgegangen, dass es nicht zu einer Beeinflussung der beiden Schichten untereinander durch diffusiven Wasseraustausch kommt. Anhand der Leistungsdaten der Membranen können allerdings für beide Schichten Änderungen der Fluss und Bubble Point-Werte erkannt werden. Der niedrigere Bubble Point der Probe IX-3 und der verbesserte Durchfluss gegenüber der Schicht, die auf die erste Lösung aufgetragen wurde (IX-4), resultiert aus der geringeren

Startdicke der Gießlösungsschichten. Beim Auftrag der zweiten Schicht mit einer Spalthöhe von $600\mu\text{m}$ oberhalb der Glasplatte resultiert für die unbeeinflusste Gießlösungsschicht (IX-3) eine reale Höhe von $600\mu\text{m}$. Oberhalb der ersten Schicht ergibt sich dagegen eine geringere Höhe (Abbildung 7-5). In der dünneren Schicht (IX-4) findet die Membranbildung schneller statt, da das verdunstende Lösungsmittel eine geringere Schichtdicke passieren muss. Die Poren haben daher weniger Zeit zum Wachstum als in der dickeren Schicht (IX-3), in der die Membranbildung langsamer abläuft.

Die erste Schicht befindet sich beim Auftrag der zweiten Schicht bereits sehr weit im Bereich der Phasentrennung, weshalb die zweite Schicht keinen direkten Einfluss ausübt. Wie weit die Phasentrennung beim Auftrag der zweiten Schicht bereits fortgeschritten ist, zeigt die aufgenommene Transmissionskurve in Abbildung 7-6 deutlich.

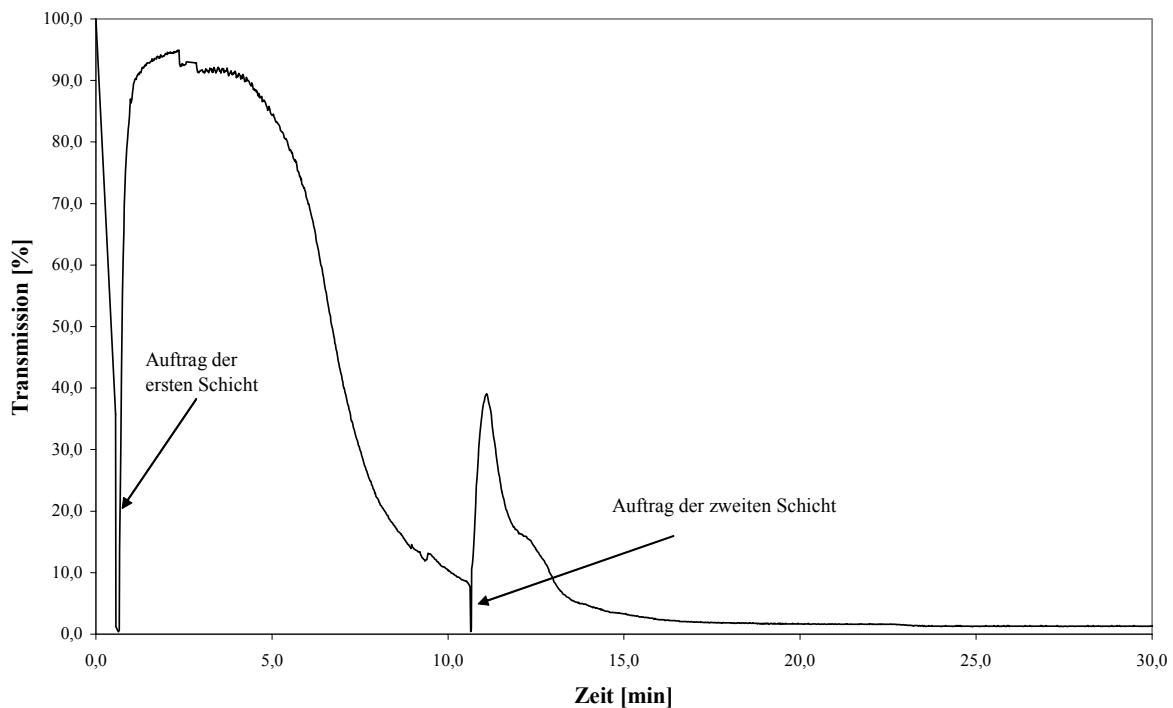


Abbildung 7-6: Transmissionskurve der CN-Doppelschichtziehung mit verlängerter Wartezeit (600s) zwischen den Beschichtungen

Der Auftrag der zweiten Schicht ist durch das Absinken der Kurve, verursacht durch den Durchgang des Schlittens, gekennzeichnet und führt zu einem kurzfristigen Anstieg der Transmission. Die geringen Transmissionswerte ($<10\%$) machen deutlich, wie weit die Membranbildung zu diesem Zeitpunkt bereits fortgeschritten ist.

Zum Verständnis der Trennung der beiden Membranen kann die Beschreibung der Vorgänge während der Membranbildung von *Maier* und *Scheuermann* [1960] genutzt werden. Sie beschreiben, dass bei der Membranbildung nach dem Wachstum der polymerarmen Phase der

Nichtlöser aus den Poren gepresst wird und sich auf der Oberfläche der sich ausbildenden Gallertschicht ansammelt. Dies wird allgemein für Membranen auf Celluloseesterbasis diskutiert und am Beispiel einer Membran im CN-System bewiesen. Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen findet sich diese flüssige Nichtlöserphase weitestgehend auf Gießlösungen des CN-Systems während der Membranbildung und tritt bei denen des CA-Systems nicht in Erscheinung. Aus diesem Grund kann es in diesem System zur Rücklösung der bereits gebildeten Membranstruktur durch die zweite Schicht kommen. Im CN-System findet diese Rücklösung nicht statt, da die Membranstruktur durch die Nichtlöserschicht gegenüber der zweiten Schicht abgegrenzt ist. Diese Schicht der Nichtlöserphase verhindert vermutlich das Eindringen von Komponenten der zweiten Schicht in die Gallertschicht der noch nicht fertig ausgebildeten Membran.

Möglicherweise wird durch den Auftrag der zweiten Schicht das überstehende Alkohol/Wasser-Gemisch wieder in die Poren der Membran zurückgedrückt. Dadurch ließe sich auch der Anstieg der Transmission in Abbildung 7-6 nach Auftrag der zweiten Schicht erklären.

Zur Überprüfung der Annahme, der Flüssigkeitsfilm oberhalb der Membran schütze die erste Schicht vor einer Rücklösung durch das Lösungsmittel der zweiten Schicht, werden weitere Versuche durchgeführt. Dabei wird eine zweite Schicht Gießlösung auf eine industriell gefertigte Membran mit nomineller Porengröße von $0,45\mu\text{m}$ (Sartorius AG, Göttingen) aufgetragen. Die verwendete Membran wird unterschiedlich vorbehandelt und mit einer Gießlösung für eine Membran mit nomineller Porengröße von $8\mu\text{m}$ und einer Spalthöhe von $700\mu\text{m}$ überschichtet.

Auftrag einer zweiten Schicht auf eine unbehandelte Membran

Bei Auftragung der zweiten Schicht auf eine unbehandelte trockene Membran löst das in der Gießlösung enthaltene Lösungsmittel die Membran bis in eine signifikante Tiefe an, und die Gießlösung dringt nahezu komplett in die entstehende Gallertschicht ein. Die resultierende Doppelschichtmembran zeigt zwei getrennte integrale Schichten innerhalb der Einzelmembran, weist aber keinerlei Fluss mehr auf.

Die REM-Aufnahmen der resultierenden Doppelschichtmembran und der verwendeten industriell gefertigten Membran sind in Abbildung 7-7 dargestellt.

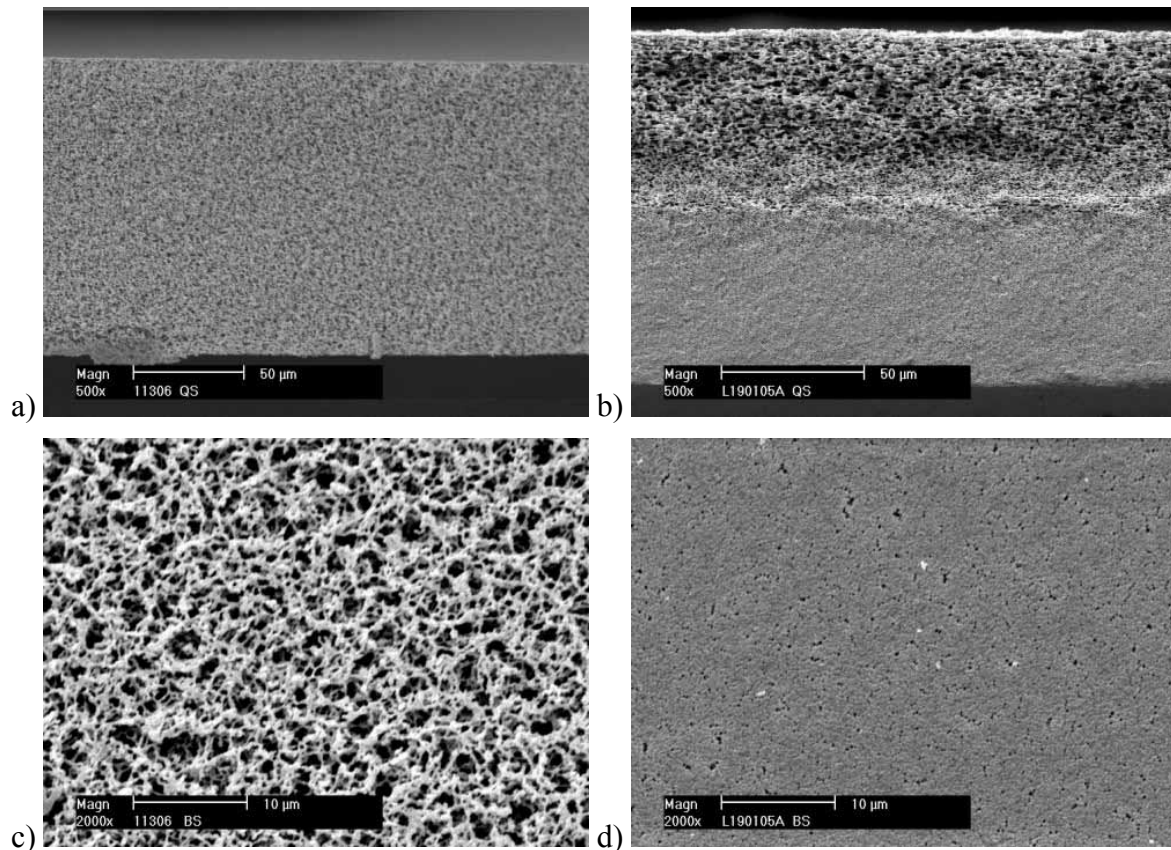


Abbildung 7-7: REM-Aufnahmen der industriell gefertigten Membran a) Querschnitt c) Bandseite sowie der Doppelschichtmembran b) Querschnitt d) Bandseite

Beim Vergleich der Querschnitte der industriell gefertigten Membran mit der mit Gießlösung überschichteten Membran fällt auf, dass sich die Dicke der Membran durch den Auftrag der zweiten Gießlösung nur gering ändert. Weiterhin zeigt die untere Schicht der überschichteten Membran (Abbildung 7-7b) nur eine geringe Porosität, verglichen mit der Original-Membran (Abbildung 7-7 a).

Auftrag einer zweiten Schicht auf eine mit 2-Propanol benetzte Membran

Bei Auftragung der zweiten Schicht auf eine vollständig mit 2-Propanol benetzte Membran kommt es nicht zu einer Haftung beider Schichten untereinander, und es ist kein Einfluss der zweiten Schicht auf die Leistungsdaten der ersten Schicht zu erkennen. Die Dicke der verwendeten feinen Membran verändert sich durch den Auftrag der zweiten Schicht nicht.

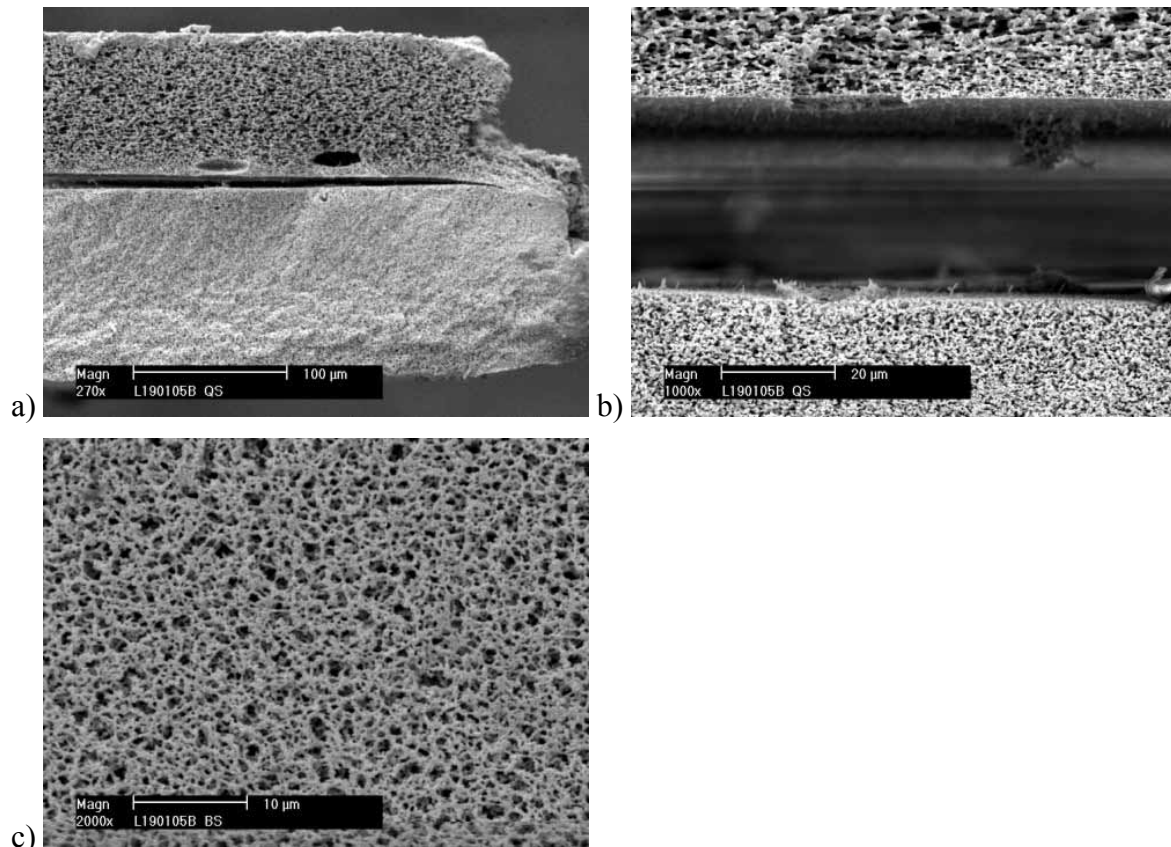


Abbildung 7-8: REM-Aufnahmen der resultierenden Struktur nach Auftragung einer Gießlösung auf eine mit 2-Propanol benetzte Membran a, b) Querschnitt, c) Bandseite

Der fehlende Zusammenhalt der beiden Membranschichten ist in Abbildung 7-8a, b anhand des Querschnitts der hergestellten Doppelschichtmembran sichtbar. Beim Vergleich der Bandseite (Abbildung 7-8c) mit der ursprünglich eingesetzten Membran (Abbildung 7-7c) ist kein Unterschied sichtbar.

Durch die Benetzung mit 2-Propanol kommt es zu keiner Einflussnahme der aufgetragenen Lösung auf die Membranstruktur.

Auftrag einer zweiten Schicht auf eine mit Wasser benetzte Membran

Die Auftragung der zweiten Schicht auf eine mit Wasser vollständig benetzte Membran verhindert die Ausbildung der zweiten Schicht als Membran. Auf der Oberfläche der Membran liegen Membranartefakte vor, die sich leicht ablösen lassen. Die ursprünglich verwendete Membran wird nicht beeinflusst. Durch die Benetzung mit Wasser wird ein Eindringen der Gießlösung in die Membranstruktur unterdrückt. Das auf der Oberfläche der Membran befindliche Wasser wechselwirkt mit der Gießlösung der zweiten Schicht. Dadurch kommt es in dieser Schicht nicht zu einer Phasenseparation, und es kann sich keine Membran ausbilden.

Unter realen Bedingungen stellt die Phase oberhalb der Gallertschicht ein Gemisch der beiden NL-Komponenten dar. Da die genaue Zusammensetzung dieser Phase allerdings nicht bekannt ist, werden keine Versuche mit einer Mischung der beiden Nichtlöser durchgeführt. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die geringe Verbindung der beiden Schichten der Doppelschichtmembran bei verlängerter Wartezeit aus der Existenz der Nichtlöser-Phase auf der Oberfläche der ersten Schicht resultiert. Bei kürzeren Wartezeiten kommt es dennoch zu einer Verbindung der beiden Schichten, da zu diesem Zeitpunkt das Nichtlösungsmittelgemisch innerhalb der Poren vorliegt und noch nicht in dem Maße herausgepresst wurde, wie es nach Wartezeiten ab 300 Sekunden der Fall ist.

7.3.3 Darstellung einer extrem dünnen Endfilterschicht zur Verbesserung der Durchflussleistung

Es wird eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Endfilterschicht der Membran extrem dünn hergestellt werden soll, um den Flusswiderstand zu verringern und trotzdem einen hohen Bubble Point zu erhalten. Dabei wird zunächst die Grundeinstellung beibehalten und der Endfilter als untere Schicht mit einer sehr geringen Spalthöhe verzogen (Tabelle 7-3, Versuchsreihe X). Dadurch kann bei Spalthöhen des Rakels kleiner als 200µm die Lösung nicht mehr gleichmäßig aufgetragen werden, und es kommt zu einer Bildung von Furchen innerhalb der Gießlösungsschicht. Daher wird die Versuchsanordnung verändert und die gröbere Lösung als untere Schicht verzogen. Anschließend wird die Lösung für die Endfilterschicht aufgetragen (Tabelle 7-3, Versuchsreihe XI). Das hat den Vorteil, dass die erste Lösung mit einer hohen Spalthöhe aufgetragen werden kann. Allerdings besteht bei dieser Reihenfolge der Gießlösung die Gefahr einer mechanischen Vermischung der beiden Lösungen. Da die zweite Lösung eine höhere Viskosität aufweist als die erste, kann es beim Auftrag der höherviskosen Schicht durch die dabei entstehenden Scherkräfte zu einer Vermischung dieser mit der darunter liegenden Lösung geringerer Viskosität kommen. Dies ist vermutlich auch der Grund, weshalb *Holzki et al.* [1996] eine bestimmte Voraussetzung für eine erfolgreiche Doppelbeschichtung angeben. Die erste Schicht muss diejenige mit der höchsten Viskosität sein, und alle nachfolgenden müssen eine geringere, maximal gleiche Viskosität aufweisen.

Bei beiden Versuchsreihen beträgt die Wartezeit zwischen 0 und 120 Sekunden. Die Daten der erhaltenen Membranen sind in Tabelle 7-3 dargestellt.

Tabelle 7-3: Leistungsdaten der Membranen mit geringer Endfilterdicke - 1.Schicht=Endfilter

Ziehungsnummer	Spalthöhe 1. Schicht [μm]	Spalthöhe 2. Schicht [μm]	Wartezeit [s]	Dicke [μm]	Fluss [$10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	BP BS [bar]	Anteil feine Schicht [%]	Porosität [%]	Porendurchmesser [μm]
X-1	300	700	120	115	127,06	1,94	35,7	83,5	1,124
X-2	200	700	60	106	159,26	1,42	32,1	83,5	1,258
X-3	150	700	70	125	295,38	1,02	16	84,5	1,702
X-4	150	800	90	131	202,11	1,53	25,9	84,5	1,409
Geänderte Schichtfolge: 2.Schicht=Endfilter									
XI-1	700	800	65	149	106,99	2,14	32,9	83,5	1,031
XI-2	700	800	0	124	154,28	2,25	19,4	84,3	1,233

Bei den Versuchen mit geänderter Schichtfolge (XI) zeigen die Membranen einen höheren Bubble Point als die Membranen der Versuchsreihe X und weisen eine geringere Endfilterdicke auf. Dies führt zu einer verbesserten Flussleistung dieser Membranen im Vergleich zu Einzelmembranen mit gleichem Bubble Point, da die Endfilterschicht für den hydrodynamischen Widerstand verantwortlich ist. Der höhere Bubble Point der Versuchsreihe XI gegenüber X lässt sich darauf zurückführen, dass oberhalb der feinporigen Schicht keine zusätzliche Diffusionsbarriere aufgetragen wird. Das Lösungsmittel kann daher ungehindert aus dieser Schicht verdampfen. Der geringere Bubble Point-Wert im Vergleich mit der reinen Einzelschichtmembran lässt sich mit dem Einfluss der ersten Schicht auf die zweite begründen. Das aus der ersten Schicht verdunstende Lösungsmittel führt zu einem erhöhten Anteil in der zweiten Schicht. Dadurch kommt es zu einer verlängerten Membranbildung und den Poren bleibt mehr Zeit zum Wachstum, wodurch sie sich größer ausbilden.

Bei Betrachtung der REM-Aufnahmen der Membranen in Abbildung 7-9 ist die Trennung der beiden Schichten zu erkennen.

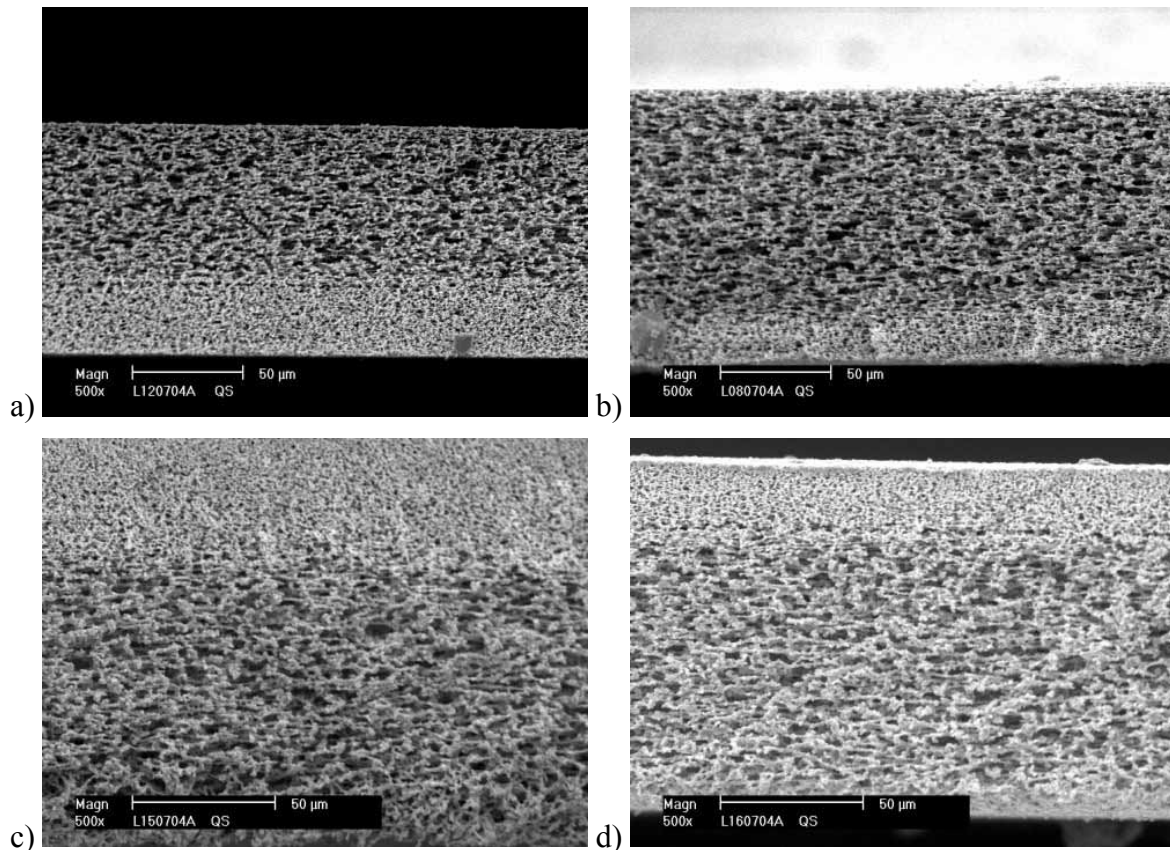


Abbildung 7-9: REM-Aufnahmen der Querschnitte der Versuche zur Darstellung einer dünnen Endfilterschicht: a) IX-2 b) IX-3 c) X-1 d) X-2

Besonders in Abbildung 7-9b wird ersichtlich, wie sich die ungenügende Auftragung der sehr dünnen ersten Lösung auf die Qualität der Doppelschicht auswirkt. Die selektive Trennschicht weist an verschiedenen Stellen der Membran unterschiedliche Höhen auf, was durch eine geänderte Schichtfolge bei der Auftragung (Versuchsreihe XI) verhindert werden kann.

Im Gegensatz zu den Aussagen des Patents von *Holzki et al.* [1996] werden in diesem Fall geeignete Membranen auch mit der umgekehrten Reihenfolge der Viskosität erhalten. Der Grund dafür ist in der allgemein sehr hohen Viskosität der CN-Gießlösungen zu sehen. Dadurch wird eine mechanische Vermischung der beiden Schichten beim Auftrag der höherviskosen auf eine niederviskose Schicht weitestgehend vermieden.

7.3.4 Zusammenfassung der Versuche zur Doppelbeschichtung mit Cellulosenitrat-Lösungen

Es wurde festgestellt, dass sich CN-Lösungen aufeinander schichten lassen und Einzelmembranen ergeben, die aus integralen Schichten aufgebaut sind. Dies ist auf den langsamen diffusiven Wasseraustausch zwischen den Lösungen durch die hohe Viskosität der Lösungen zurückzuführen.

Dadurch resultieren in der Doppelschichtmembran zwei scharf getrennte Schichten unterschiedlicher Porengröße mit insgesamt guten Flusseigenschaften, die sich gegenseitig beeinflussen. Bei Variation der Wartezeit zwischen den Beschichtungen treten keine Unterschiede der Leistungsdaten der Membranen unterschiedlicher Wartezeit auf.

Die Doppelschichtmembranen sind durch den beschriebenen Effekt der als Diffusionsbarriere wirkenden zweiten Schicht und der dadurch gehemmten Verdunstung des Lösungsmittels aus der unteren Schicht ausnahmslos grobporiger als die Einzelschichtmembran der verwendeten feinen Gießlösung.

Die Haftung der beiden Schichten untereinander hängt davon ab, in welchem Stadium der Membranbildung sich die zuerst aufgetragene Schicht befindet. Je weiter fortgeschritten die Membranbildung durch verlängerte Wartezeit bzw. Auftrag einer dünneren Schicht, umso geringer ist die Haftung. Dies wird durch den auf der Oberfläche angesammelten Nichtlöser verursacht, der die Haftung der zweiten Schicht an der ersten verringert.

Der Aufbau der Doppelschichtmembranen aus zwei integralen Schichten, von denen eine als Vorfilter, die zweite als selektive Schicht wirkt, führt zu verbesserten Flusseigenschaften. Da die selektive Schicht mit den feineren Poren für den Flusswiderstand verantwortlich ist, kann bei gleichem Bubble Point ein höherer Fluss erreicht werden als bei einer Einzelmembran, die in ihrer gesamten Dicke als selektive Schicht wirkt. Dies wird in Abbildung 7-10 ersichtlich, in der Einzelschichtmembranen und Doppelschichtmembranen gleichen Bubble Point-Wertes in Abhängigkeit der Flussleistung gegenübergestellt sind.

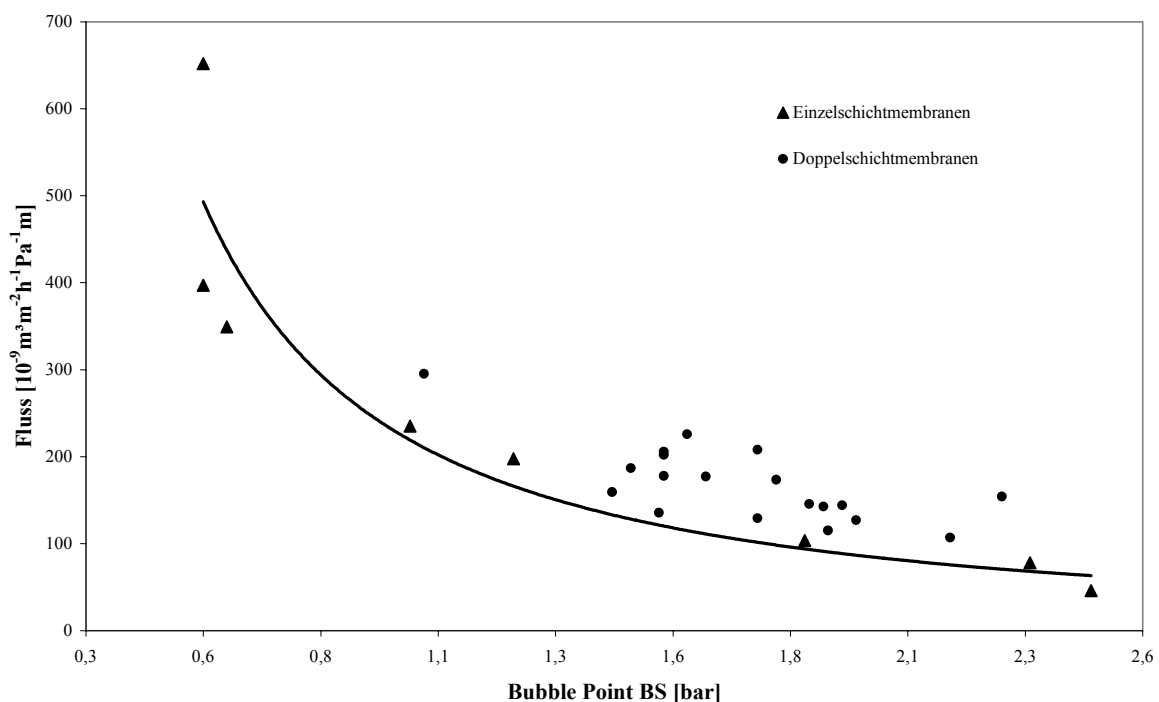


Abbildung 7-10: Vergleich der Flusswerte der hergestellten Doppelschichtmembranen mit denen von Einzelmembranen gleichen Bubble Point-Wertes

Alle hergestellten Doppelschichtmembranen weisen eine höhere Durchflussleistung auf als Einzelschichtmembranen mit gleichem Bubble Point. Damit ist das Ziel erreicht, mit geringem apparativem Aufwand Membranen mit verbesserter Flussleistung herzustellen.

7.4 Herstellung einer sterilfiltrierenden Cellulosenitrat-Membran mittels Doppelschichtverfahrens

CN-Membranen mit geringen Porengrößen werden zum Nachweis der Keimfreiheit von Abwässern, Getränken, Pharmazeutika und Kosmetika eingesetzt. Bei diesen Untersuchungen fällt ein hohes Probenaufkommen an. Daher sollen Membranen hergestellt werden, die aus integralen Schichten aufgebaut sind. Wie bereits im letzten Kapitel beschrieben, weisen diese Membranen gegenüber den kommerziellen Standard-Membranen einen erhöhten Fluss bei gleichem Bubble Point auf. Dadurch könnten in kürzerer Zeit mehr Proben bearbeitet werden, wodurch die Effizienz der Methode erhöht werden kann.

In diesem Kapitel wird die Herstellung einer CN-Doppelschichtmembran mit einem Bubble Point größer als 3,5bar beschrieben. Bei Verwendung von Standard-Gießlösungen CN können Membranen mit signifikanter Haftung zwischen den beiden integralen Schichten bis zu einem Bubble Point von 2,3bar hergestellt werden. Zum Erreichen höherer Werte muss eine spezielle Gießlösung mit hohem Polymeranteil und geringem Wassergehalt hergestellt werden. Durch den hohen Polymeranteil hat die Lösung eine sehr hohe Viskosität von 2000mPa·s. Einzelschichtziehungen dieser Lösung unter Standardbedingungen ergeben eine Membran mit einem Bubble Point größer 7bar. Die Auftragung der ersten Schicht mit dem Rakel führt durch dessen geringes Gewicht zu einem Aufschwimmen auf der hochviskosen Lösung. Daher wird zum Auftrag der ersten Schicht ein zusätzlicher Ziehschlitten mit erheblich mehr Eigengewicht benutzt, um die gleichmäßige Verteilung der Lösung zu gewährleisten.

7.4.1 Variation der Wartezeit zwischen den Beschichtungen

Es wird eine Versuchsreihe zur Variation der Wartezeit zwischen den Beschichtungen durchgeführt, bei der als erste Schicht die hochviskose Lösung mit einer Spalthöhe von 400µm verzogen wird und eine Gießlösung mit nomineller Porengröße von 8µm mit einer Spalthöhe von 700µm darauf aufgetragen wird. Die REM-Aufnahmen der Querschnitte der erhaltenen Membranen sind in Abbildung 7-11 dargestellt.

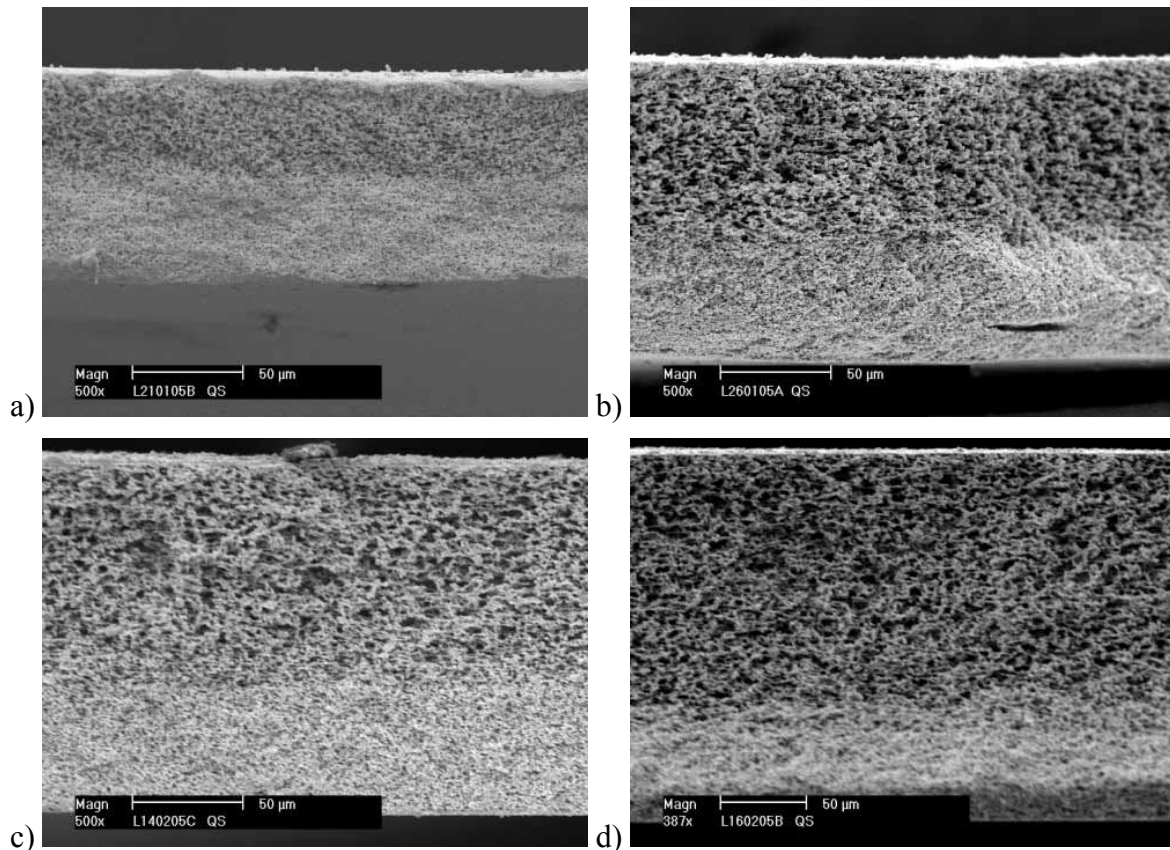


Abbildung 7-11: Querschnitte der Doppelschichtmembranen mit unterschiedlicher Wartezeit zwischen den Beschichtungen: a) 0 Sekunden b) 90 Sekunden c) 160 Sekunden d) 240 Sekunden

Anhand der Abbildungen ist die Abnahme der Dicke der feinen Schicht sowie die Zunahme der Gesamtdicke der Membran sichtbar.

Die Leistungsdaten der erhaltenen Membranen sind in Tabelle 7-4 zusammengefasst.

Tabelle 7-4: Leistungsdaten der Membranen zur Variation der Wartezeit zwischen den Beschichtungen mit einer sehr feinporigen Endfilterschicht

Ziehungsnummer	Wartezeit [s]	Dicke [µm]	Fluss [$10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	BP BS [bar]	BP LS [bar]	Anteil feine Schicht [%]	Porosität [%]	Porendurchmesser [µm]
XII-1	0	110	29,51	3,78	3,4	49,5	76,3	0,567
XII-2	0	114	27,94	3,84	3,38	48,9	76,3	0,551
XII-3	90	116	41,24	3,55	2,44	40,1	78,7	0,660
XII-4	160	154	67,90	3,3	2,06	37,7	79,3	0,843
XII-5	240	183	74,00	3,37	1,96	29,2	79,8	0,878

Mit steigender Wartezeit erhöht sich die Flussleistung der hergestellten Membranen. Dies resultiert aus dem verringerten Anteil der feinen Schicht an der Gesamtdicke der Membran. Der hydrodynamische Widerstand und damit die Durchflusszeit wird durch die Dicke der

feinporigen Endfilterschicht bestimmt. Diese sinkt mit steigender Wartezeit und führt zu einer verbesserten Flussleistung bei Normierung des Flusses auf $130\mu\text{m}$. Eine Änderung des von der Bandseite gemessenen Bubble Points bei veränderten Wartezeiten lässt sich nicht feststellen. Bei Messung des Bubble Points von der Luftseite fällt dagegen dessen Abnahme mit steigender Wartezeit zwischen den Beschichtungen auf. Die Gesamtporosität der Membranen liegt unterhalb der Werte der Membranen, die mit Standard-Gießlösungen verzogen wurden. Dies resultiert aus der Verwendung einer feineren Membran als Endfilterschicht, die bereits in der Einzelschicht eine verringerte Porosität aufweist. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorherigen Kapitel steigt die Gesamtporosität der Membranen mit verlängerter Wartezeit. Dies lässt sich damit begründen, dass die gemessene Porosität einen Mittelwert über den gesamten Querschnitt der Membran darstellt. Mit verlängerter Wartezeit wird der Anteil der feinen Schicht geringer und somit steigt der Anteil der groben Schicht mit höherer Porosität. Der unterschiedliche Anteil der beiden Schichten wirkt sich auf den Bubble Point aus (Abbildung 7-12).

Der Bubble Point der asymmetrischen Membranen wird von beiden Seiten der Membran gemessen. Anhand der Ergebnisse soll eine Aussage über die Asymmetrie getroffen werden. Die Doppelschichtmembranen mit sehr feiner Endfilterschicht weisen unterschiedliche visuelle Bubble Point-Werte auf, die abhängig von der Anströmseite des Drucks bei der Messung sind.

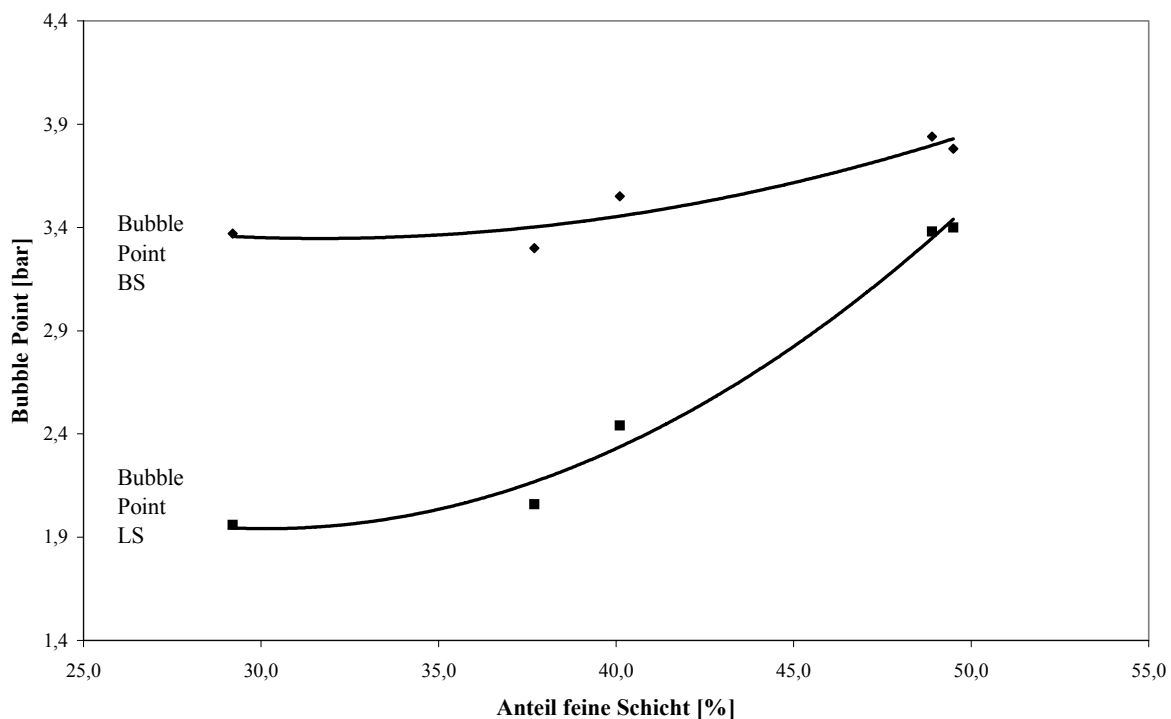


Abbildung 7-12: Abhängigkeit des Bubble Points vom Anteil der feinen Schicht

In Abbildung 7-12 zeigt sich die stärkere Abhängigkeit des von der Luftseite gemessenen Bubble Point-Wertes vom Anteil der feinen Schicht im Vergleich mit dem von der Bandseite gemessenen Wert.

Bei Anströmung von der Bandseite trifft der Druck zuerst auf die Poren mit geringem Durchmesser und übt dadurch zunächst keinen Einfluss aus. Wird der Bubble Point Druck dieser Poren erreicht, kommt es zur vollständigen Entfernung des Wassers aus den restlichen Poren mit größerem Durchmesser. Bei Anströmung von der Luftseite wird zunächst das Benetzungsmedium aus den großen Poren der groben isotropen Schicht verdrängt. Die benetzte Schicht mit den Poren geringen Durchmessers weist eine verhältnismäßig geringe Dicke auf. Durch diese Schicht kann die angelegte Druckluft hindurch diffundieren. Aufgrund der geringen Dicke dieser Schicht ist die Diffusion relativ hoch und kann nicht mehr vom konvektiven Strom bei Erreichen des Bubble Points unterschieden werden. Dadurch wird bereits bei einem geringeren Druck der Bubble Point gemessen und der wahre Bubble Point nicht mehr erkannt.

Dieser Unterschied der von beiden Seiten gemessenen Bubble Point-Werte trat bei den bisher beschriebenen Versuchen nicht auf. Dies liegt vermutlich an dem geringeren Unterschied der Porengrößen beider Schichten.

Der Bubble Point von der Luftseite sinkt mit steigender Wartezeit, während der von der Bandseite nahezu keine Abhängigkeit zeigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Höhe der groben Schicht zunimmt und daher auch der Anteil der „unspezifischen“ Diffusion vor dem wahren Bubble Point steigt.

7.4.2 Variation der Spalthöhe zur Darstellung einer Membran mit geringer Endfilterdicke

Es soll eine möglichst geringe Endfilterdicke erreicht werden, damit selbst bei hohem Bubble Point eine verbesserte Flussleistung aufgrund des geringen hydrodynamischen Widerstandes gegeben ist. Wegen der hohen Viskosität der Lösung ist es nicht möglich, diese als zweite Schicht auf eine grobe Schicht aufzutragen, wie bereits mit Standard-Gießlösungen erfolgreich durchgeführt (vgl. Kapitel 7.3.3). Durch die hohe Viskosität kommt es beim Auftrag zu sehr hohen Scherkräften, die zu einer mechanischen Vermischung beider Lösungen führen. Daher wird mit einem zusätzlichen Schlitten die erste Schicht in geringer Dicke aufgetragen und die grobe Schicht mit einer Spalthöhe von 700µm in einem zeitlichen Abstand von 60 Sekunden darüber aufgetragen. Die Leistungsdaten der hergestellten Membranen sind in Tabelle 7-5 aufgelistet.

Tabelle 7-5: Variation der Spalthöhe zur Herstellung einer sterilfiltrierenden CN-Membran

Ziehungsnummer	Spalthöhe 1. Schicht [μm]	Dicke [μm]	Fluss [$10^{-9}\text{m}^3\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$]	BP BS [bar]	BP LS [bar]	Anteil feine Schicht [%]	Porosität [%]	Porendurchmesser [μm]
XIII-1	400	111	27,69	4,03	3,15	54,5	75,0	0,554
XIII-2	300	142	51,58	3,47	2,5	28,6	78,4	0,739
XIII-3	200	117	70,97	2,89	2,26	20,6	80,7	0,854
XIII-4	150	116	87,27	2,66	2,05	16,9	80,8	0,947

Die gewünschte Verringerung des Anteils der feinen Schicht an der Gesamtdicke der Membran wird durch die Absenkung der Spalthöhe der ersten Schicht erreicht. Eine Verringerung der Spalthöhe der ersten Schicht von 400 auf 150 μm führt zu einem Absinken des Anteils der feinen Schicht von 54,5 auf 16,9%. Dadurch steigt der Fluss nahezu auf den vierfachen Wert an. Allerdings ist ein Absinken des Bubble Point-Wertes zu beobachten. Dies ist auf den Auftrag einer verhältnismäßig dicken Diffusionsbarriere der zweiten Schicht auf die erste Schicht zurückzuführen. Zusätzlich steigt damit die Menge an Wasser oberhalb dieser Schicht, das diffusiv ausgetauscht werden kann. Beides bedingt ein längeres Wachstum der polymerarmen Phase und führt zu größeren Porendurchmessern.

Die Flusswerte dieser Membranen werden in Abhängigkeit des Bubble Point-Wertes mit denen von Einzelmembranen verglichen (Abbildung 7-13).

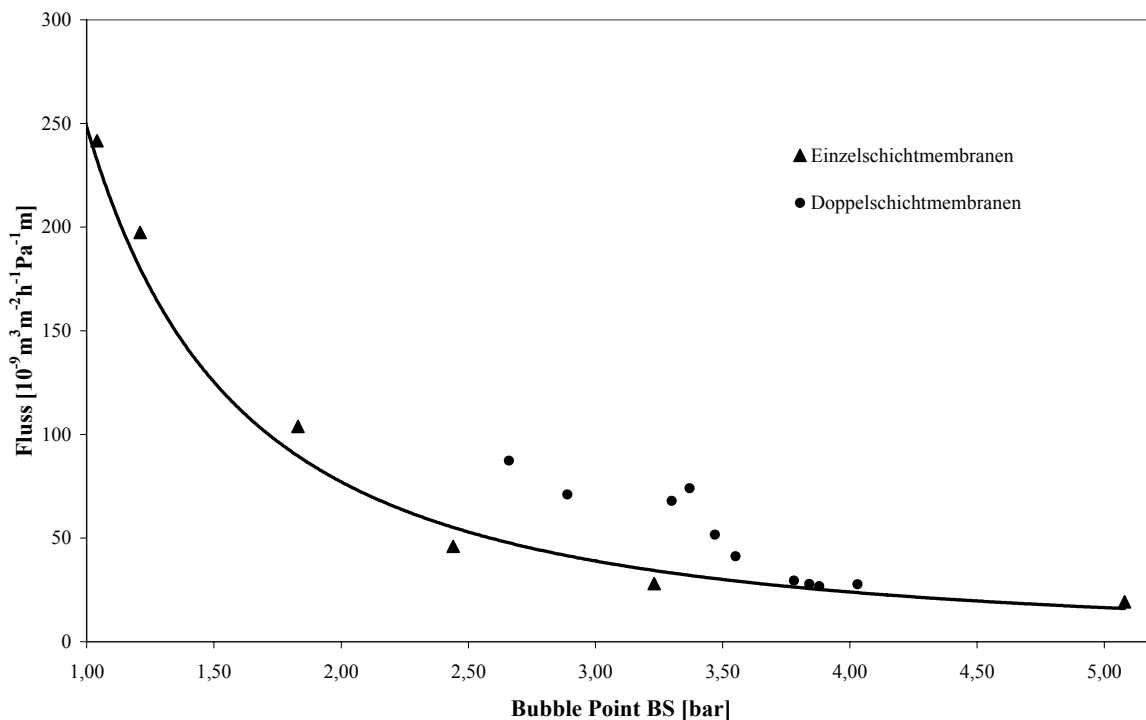


Abbildung 7-13: Vergleich der Flusswerte von Einzelschichtziehungen mit denen von Doppelschichtmembranen gleichen Bubble Point-Wertes

Die Doppelschichtmembranen weisen bis zu einem Bubble Point-Wert von 3,5bar eine verbesserte Durchflussleistung auf als die Einzelschichtmembranen. Bei höheren Bubble Point-Werten liegt hingegen kein Vorteil der Doppelschichtmembranen gegenüber den Einzelschichten mehr vor. Dies deutet darauf hin, dass sich bei den untersuchten Membranen nur bis zu diesem Bubble Point-Wert eine Verringerung des hydrodynamischen Widerstandes durch eine Abnahme des Anteils der feinen Schicht ermöglichen lässt.

7.4.2.1 Untersuchung der Keimrückhaltung der Doppelschichtmembranen

Es werden biologische Tests durchgeführt, um die Filtrationseigenschaften der Membranen zu untersuchen. Diese weisen den Vorteil auf, die tatsächliche Rückhaltung von Bakterien quantifizieren zu können, da diese direkt für die Untersuchung eingesetzt werden [Leahy und Sullivan, 1978]. Es wird untersucht, inwieweit die Membranen mit feiner Endfilterschicht eine Keimrückhaltung aufweisen, die im Bereich vergleichbarer Standard CN-Membranen liegt. Dazu werden LRV-Tests mit dem Standardkeim *Brevundimonas diminuta* durchgeführt (siehe Anhang 10.12.1). Als Anströmseite für die Bakterienlösung wird die Luftseite gewählt, damit die grobe Membranschicht als Vorfilter dienen kann. Zwei Proben (XII-2, XIII-4) werden zusätzlich auch von der Bandseite angeströmt, um einen möglichen Einfluss der Anströmseite auf die Keimrückhaltung zu ermitteln. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7-6 zusammen mit den zuvor ermittelten Leistungsdaten der verwendeten Membranen zusammengefasst.

Tabelle 7-6: Zusammenstellung der Leistungsdaten der für die Versuche zur Keimrückhaltung eingesetzten Membranen

Ziehungsnummer	Dicke [µm]	Fluss [10 ⁻⁹ m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹ ·Pa ⁻¹]	BP BS [bar]	BP LS [bar]	Anteil feine Schicht [%]	LRV	LRV von BS angeströmt
XII-1	110	29,51	3,78	3,4	49,5	9	k.M.
XII-2	114	27,94	3,84	3,38	48,9	9	7-9
XII-3	116	41,24	3,55	2,44	40,1	6-7	k.M.
XIII-2	142	51,58	3,47	2,5	28,6	6	k.M.
XIII-3	117	70,97	2,89	2,26	20,6	3	k.M.
XIII-4	116	87,27	2,66	2,05	16,9	3	1-2

k.M. = keine Messung durchgeführt

Der Anteil der Endfilterschicht wirkt sich nicht nur auf den Bubble Point-Wert der Membranen aus (Kapitel 7.4.1) aus, sondern auch auf deren Keimrückhaltung, wie in Abbildung 7-14 dargestellt.

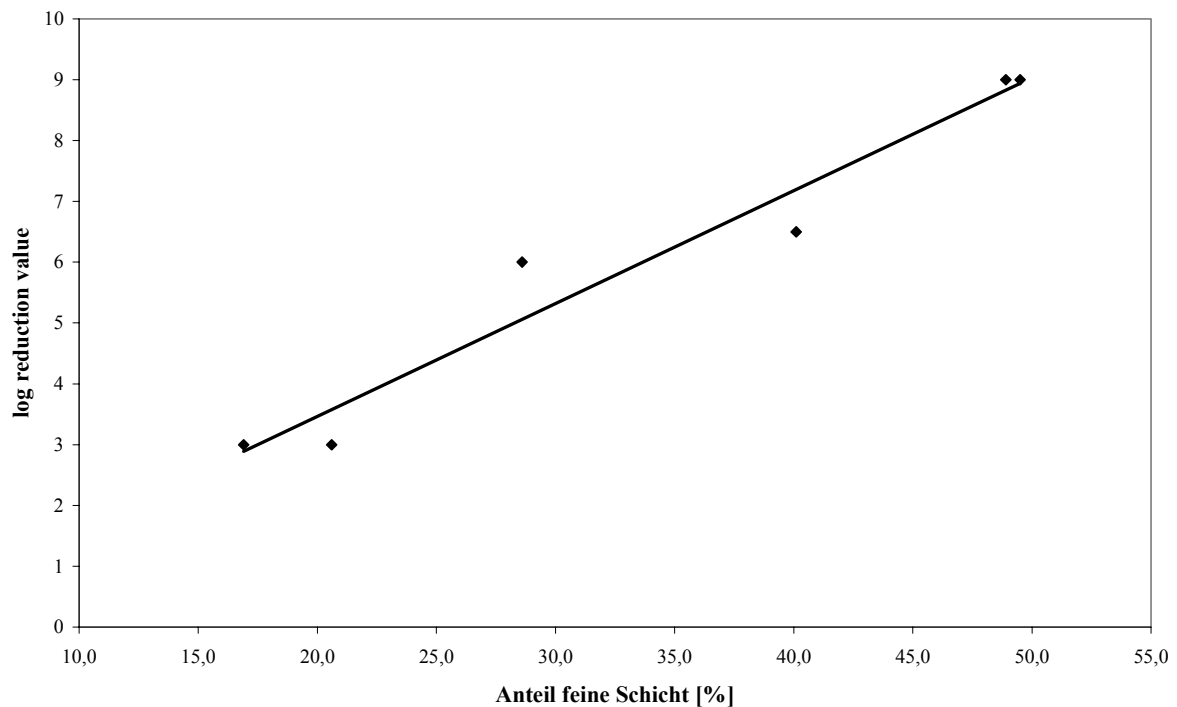


Abbildung 7-14: Abhängigkeit des LRV-Wertes vom Anteil der feinen Schicht

Die Keimrückhaltung, angezeigt durch den LRV-Wert, weist eine nahezu lineare Abhängigkeit vom Anteil der feinen Schicht an der Gesamtdicke der Membran auf. Je höher der Anteil der feinen Schicht, umso mehr Keime werden von der Membran zurückgehalten.

Diese Abhängigkeit deutet darauf hin, dass die Anzahl der übereinander liegenden Porenschichten, der so genannten Filtrationslagen [Mouwen und Meltzer, 1993], für die Rückhaltung der Keime entscheidend ist. Die Adsorption von *Brevundimonas diminuta* erfolgt nicht nach einem Sieb-Mechanismus, sondern adsorptiv, wie von Tanny *et al.* [1979] festgestellt. Die Keime werden nicht aufgrund ihrer Dimension zurückgehalten, sondern durch Adsorption im Inneren der Poren. Je geringer die Anzahl der Filtrationslagen, umso geringer ist auch die Membranfläche im Inneren, an der die Adsorption erfolgen kann.

Für die Rückhaltung der Keime durch Größenausschluss reicht eine wenige Mikrometer dicke Endfilterschicht aus. Die Abhängigkeit des LRV-Wertes vom Anteil der feinen Schicht beruht vermutlich auf einer höheren Adsorption der Keime im Inneren der Membran mit steigender Endfilterdicke.

7.5 Doppelbeschichtung an der Produktionsmaschine

Die Ergebnisse aus Kapitel 7.4 sollen vom Technikumsmaßstab in den Produktionsmaßstab überführt werden. Die Beschichtung am Labortrockner erfolgt diskontinuierlich, indem die Lösung mit einem beweglichen Ziehmesser auf einer statischen Unterlage verzogen wird. Dagegen wird die Lösung an der Produktionsmaschine kontinuierlich auf die bewegliche Unterlage aufgetragen (siehe Kapitel 3.1.2). Als Auftrageinheit für die zweite Gießlösung wird in diesem Fall kein Ziehmesser gewählt, sondern ein Schlitzgießer. Dieser bietet den Vorteil, dass eine mechanische Vermischung der beiden Schichten aufgrund auftretender Scherkräfte durch den Auftrag der zweiten Schicht weitestgehend vermieden wird.

Für die Endfilterschicht wird eine Gießlösung für Membranfilter mit nomineller Porengröße von $0,45\mu\text{m}$ (Sartorius AG, Göttingen) verwendet. Als zweite Schicht dient eine Standard CN-Lösung für Membranen mit nomineller Porengröße von $8\mu\text{m}$ (Sartorius AG, Göttingen). Der Abstand zwischen Ziehmesser und Schlitzgießer sowie die Geschwindigkeit der Unterlage kann variiert werden, um unterschiedliche Wartezeiten einzustellen.

Im Bereich der Auftragung der ersten Schicht auf die Unterlage werden hohe Beladungen der Atmosphäre oberhalb des Gießlösungsfilms mit den flüchtigen Komponenten der Lösung gemessen. Wie bereits in Kapitel 6.4.1 dargestellt, hemmt eine Beladung der Atmosphäre oberhalb des Gießlösungsfilms mit den flüchtigen Komponenten der Lösung die Verdunstung dieser Komponenten. Dadurch tritt die Zusammensetzung der Lösung später in die Mischungslücke ein, und die Phasenseparation und damit die Membranbildung laufen verzögert ab. Daraus resultiert an der Produktionsmaschine eine verlangsamte Membranbildungsgeschwindigkeit der ersten Schicht verglichen mit der im Labortrockner.

Die hergestellten Membranen weisen eine Trennung der beiden isotropen Schichten auf, wie anhand der REM-Aufnahmen (Anhang, Abbildung 10-12) zu erkennen ist. Die Leistungsdaten der erhaltenen Membranen sind in Tabelle 7-7 zusammengefasst.

Tabelle 7-7: Leistungsdaten der Doppelschicht-Membranen, die an der Produktionsmaschine hergestellt wurden

Ziehungsnummer	Probennummer	Nassdicke der ersten Schicht [μm]	Dicke [μm]	Fluss [$10^{-9}\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$]	BP BS [bar]	BP LS [bar]
XIV-1	R5E	300	155	119,17	2,45	2,4
XIV-2	R4	400	163	103,16	2,55	2,5
XIV-3	R8	500	176	80,75	2,6	2,55
XIV-4	R3	600	182	69,12	2,75	2,7

Die Daten verdeutlichen die Abhängigkeit der Leistungsdaten von der Nassdicke der ersten Schicht. Mit zunehmender Nassdicke steigt der Bubble Point-Wert der Membranen an, verbunden mit einer Abnahme des Flusswertes (Abbildung 7-15).

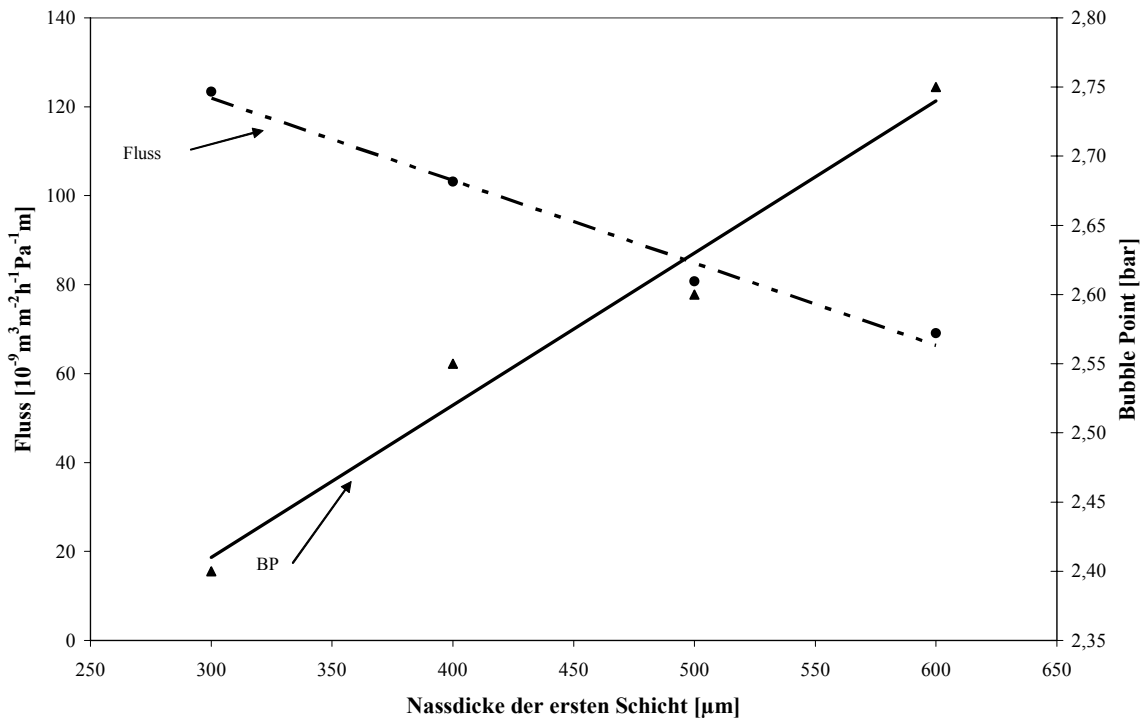


Abbildung 7-15: Abhängigkeit der Leistungsdaten der an der Produktionsmaschine hergestellten Doppelschichtmembranen von der Nassdicke der ersten Schicht

Die Grafik verdeutlicht die nahezu lineare Abhängigkeit des Flusses und Bubble Point-Wertes von der Nassdicke der ersten Schicht.

Da die Atmosphäre des Labortrockners zu Ziehungsbeginn stark mit den flüchtigen Komponenten der Gießlösung beladen ist, kommt es zu einer Verzögerung der Evaporation dieser Komponenten. Dies führt dazu, dass die Phasenseparation bei Auftrag der zweiten Schicht noch nicht begonnen hat.

Die beiden von unterschiedlichen Seiten gemessenen Bubble Point-Werte zeigen keinen Unterschied. Dies entspricht den in Kapitel 7.3.1 dargestellten Ergebnissen. Ein Unterschied der beiden von unterschiedlichen Seiten der Membran gemessenen Bubble Point-Werte kann erst bei Verwendung einer Endfilterschicht mit sehr geringem Porendurchmesser ermittelt werden.

In Abbildung 7-16 sind die Flusswerte der asymmetrischen Membranen mit denen von Einzelschichtmembranen aus Cellulosenitrat mit gleichem Bubble Point verglichen. Die Einzelschichtmembranen wurden im Labortrockner hergestellt.

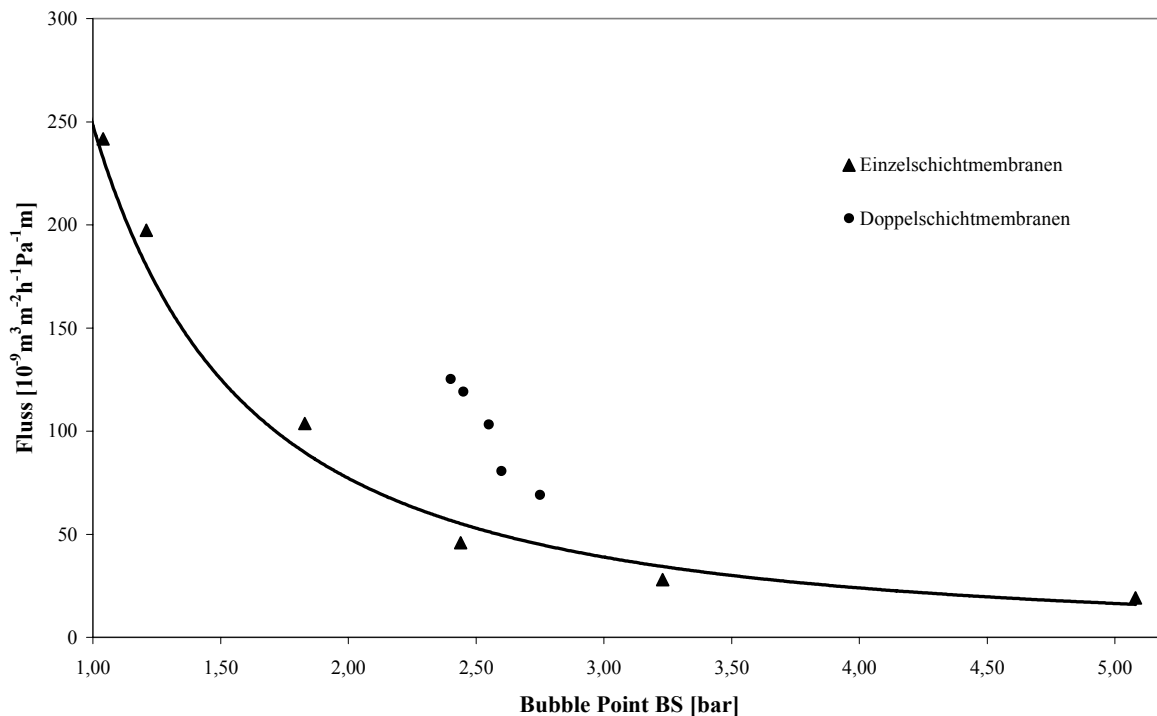


Abbildung 7-16: Vergleich der Flusswerte der an der Produktionsmaschine hergestellten asymmetrischen Membranen mit Einzelschichtmembranen in Abhängigkeit des Bubble Points

Die Abbildung verdeutlicht den höheren Fluss der asymmetrischen Membranen gegenüber Einzelschichtmembranen, die den gleichen Bubble Point aufweisen.

7.5.1 Charakterisierung des Keimwachstums

Das erhaltene Membranmaterial wird zusätzlich zur Charakterisierung mit Standardmethoden mikrobiologischen Testmethoden unterzogen. Dabei wird die Eignung für Keimwachstum nach ISO 7704 getestet.

Bei der standardmäßigen Durchführung dieses Tests werden die Membranen von der Bandseite der Membran angeströmt und mit der Luftseite auf dem Nähragar platziert. Dies wird für die Doppelschichtmembranen mit unterschiedlichen Keime durchgeführt. Die Wachstumsbedingungen für die jeweiligen Keime sind im Anhang (Tabelle 10-6) angegeben. Eine Darstellung der Ergebnisse der Untersuchungen liefert Abbildung 7-17.

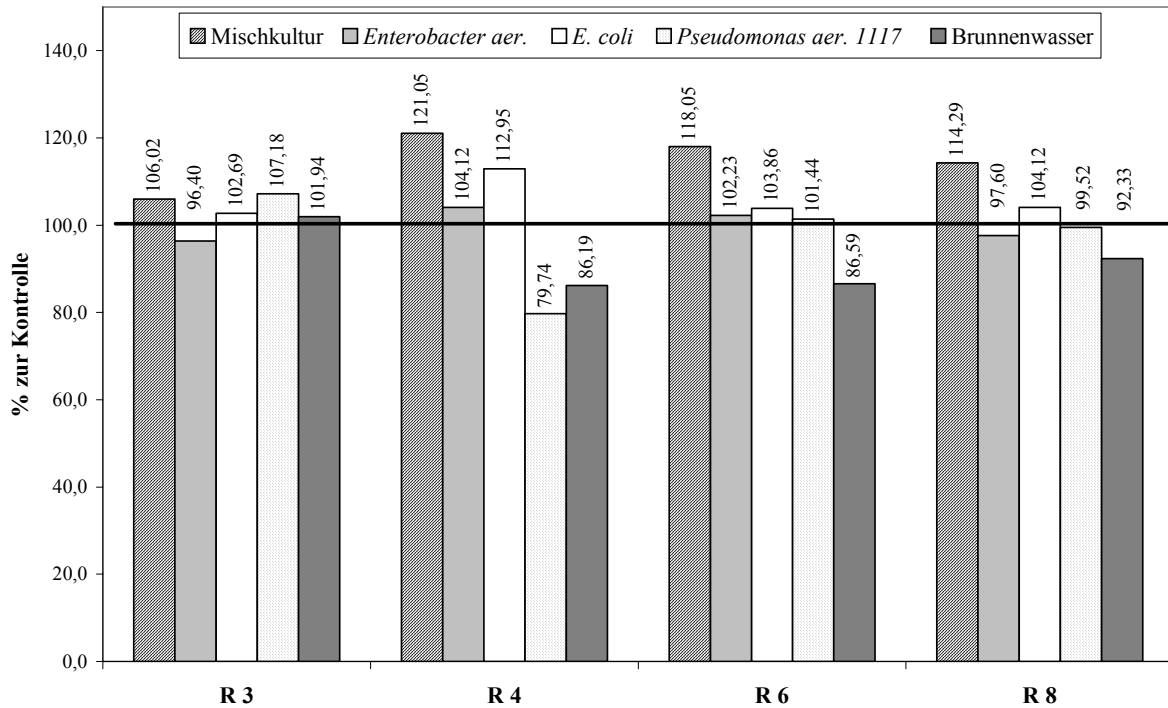


Abbildung 7-17: Keimwachstum auf asymmetrischen CN-Membranen

Die asymmetrischen Membranen zeigen für die Keime *Enterobacter* und *E.coli* ein Wachstum, das dem auf der Kontrollmembran entspricht. Das Wachstum von *Pseudomonas aer.* und den Keimen des Brunnenwassers liegt dagegen niedriger. Für die Mischkultur zeigen die asymmetrischen Membranen ein Wachstum, das sogar höher liegt als das auf der Kontrollmembran.

Es wird der Einfluss der Anströmseite bei asymmetrischen Membranen auf das Bakterienwachstum getestet. Dazu wird eine Hälfte der Proben von der Bandseite, die andere von der Luftseite mit einer Suspension von *E.coli* durchströmt. Die gewachsenen Kolonien werden quantifiziert und das Verhältnis der auf den beiden Seiten gewachsenen Keime in Abbildung 7-18 dargestellt.

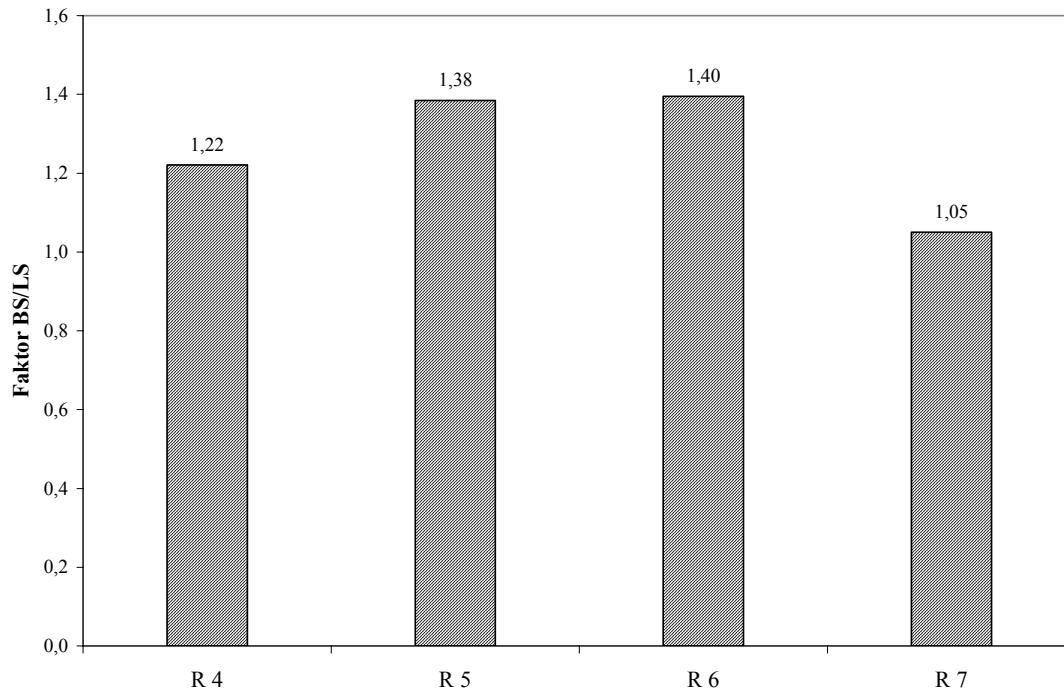


Abbildung 7-18: Darstellung des Verhältnisses des Keimwachstum von *E.coli* auf asymmetrischen Membranen nach Anströmung von unterschiedlichen Seiten

Das Wachstum der Bakterien ist bei Anströmung von der Bandseite höher als bei Anströmung von der Luftseite der Membranen. Im letzteren Fall dringen die Bakterien in die grobe Schicht ein, während sie bei Anströmung von der Bandseite auf der Oberfläche der Membran verbleiben. Das Wachstum auf der Oberfläche findet ungehindert statt, während die Bakterien im Inneren der Membran durch die Stege der Struktur in ihrer Ausdehnung gehemmt sind. Die visuelle Erscheinung des Keimwachstums ist für beide Seiten unterschiedlich, wie in Abbildung 7-19 dargestellt.

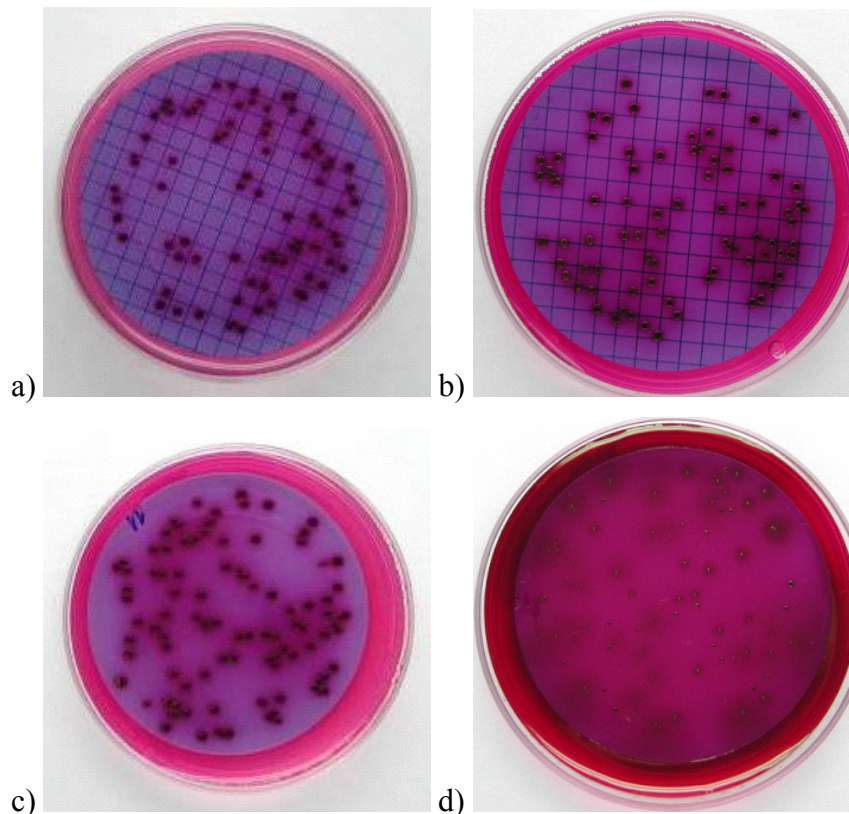


Abbildung 7-19: Darstellung des Wachstums von *E.coli* auf CN-Membranen nach Anströmung von unterschiedlichen Seiten a) Kontrolle Bandseite b) Kontrolle Luftseite c) asymmetrische Membran Bandseite d) asymmetrische Membran Luftseite

Die Aufnahmen verdeutlichen den Unterschied des Bakterienwachstums in Abhängigkeit von der Anströmseite. Während sich die Bakterienkolonien in ihrem Aussehen bei der symmetrischen Kontrollmembran nicht unterscheiden, ist für die asymmetrische Membran ein erheblicher Unterschied zu erkennen. Die von der BS angeströmte Membran entspricht in ihrem Aussehen und der Koloniezahl der Kontrolle. Für die Membran, die von der Luftseite angeströmt wurde, ist hingegen die Quantifizierung der Koloniezahl sehr schwierig, da die Morphologie der Kolonien nicht deutlich wird. Im Inneren der Membran können zwar dunkle Flecken erkannt werden, die allerdings keine Zuordnung in einzelne Kolonien zulassen. Dies wird dem gestörten Wachstum der Bakterien im Inneren der Membran zugeschrieben. Durch Ausdehnung entlang der Membranstruktur kann es zur Vereinigung mehrerer Kolonien kommen, wodurch die Auswertung erschwert wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die asymmetrischen Membranen einen gegenüber den symmetrischen Standard CN-Membranen verbesserten Fluss bei gleichem Bubble Point aufweisen. Das Wachstum von Keimen als mikrobiologische Nachweismethode ist bei diesen Membranen erheblich davon abhängig, von welcher Seite die Membran mit der Bakterien-suspension durchströmt wird.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Vorgänge bei der Herstellung von Evaporationsmembranen untersucht, die zur Ausbildung einer asymmetrischen Struktur führen. Asymmetrische Membranen bieten im Allgemeinen den Vorteil, dass die Endfilterschicht nicht die komplette Dicke der Membran ausmacht. Dadurch können mit diesen Membranen höhere Flussleistungen erzielt werden, als mit symmetrischen Membranen, bei denen die gesamte Membran für den Flusswiderstand verantwortlich ist. Ein Einsatz solcher Membranen ist insbesondere dort ökonomisch sinnvoll, wo große Filtratmengen anfallen, wie z.B. bei der Abwasserbehandlung.

Bei Membranen aus Celluloseacetat ist die Wahl des verwendeten Lösungsmittelsystems von entscheidender Bedeutung für die resultierende Membranstruktur. Bei Einsatz von MF als Lösungsmittel konnten asymmetrische Membranen erzeugt werden, während der Einsatz des konventionellen Standard-Systems zu symmetrischen Strukturen führte. Die Porengröße der asymmetrischen Membranen konnte durch Variation der Umgebungsparameter gezielt verändert werden. So führte die Anreicherung der Atmosphäre oberhalb des Gießlösungsfilms mit den Komponenten des Nichtlösers zu geringeren Porendurchmessern der Membran. Der gleiche Effekt trat bei einer Erhöhung der Glasplattentemperatur zu Beginn der Ziehung ein. Der Einsatz der asymmetrischen Membranen ist im gleichen pH-Bereich wie bei symmetrischen Membranen, die mit einem konventionellen Lösungsmittel hergestellt werden, möglich.

Durch Aufeinanderschichten zweier Gießlösungen aus Cellulosenitrat konnten Einzelmembranen hergestellt werden, die aus zwei isotropen Schichten bestehen. Dabei ließen sich die Leistungsdaten der Membranen durch Veränderung der Spalthöhe für den Auftrag der beiden Schichten und unterschiedliche Wartezeiten zwischen der Auftragung gezielt steuern. Für diese Membranen ließ sich ein verbesserter Fluss gegenüber Standardmembranen mit gleichem Bubble Point feststellen.

Die Herstellung der asymmetrischen Cellulosenitrat-Membranen wurde zunächst im Technikumsmaßstab durchgeführt. Auf Grundlage der erhaltenen Ergebnisse fand eine Überführung in die Produktion statt, wobei eine neuartige Methode für den Auftrag der zweiten Schicht gewählt wurde. Der Einsatz des Schlitzgießers für den Auftrag der zweiten Gießlösung führte zu Membranen, deren Eigenschaften für Keimwachstum den Standardmembranen entsprechen.

Die orts- und zeitaufgelöste Messung der Transmission lieferte bereits gute Ergebnisse. Durch Einsatz weiterer Messeinheiten auf dem Schlitten und Verwendung eines größeren Spiegels könnte ein erheblich größerer Bereich der Membranfläche untersucht werden.

Für die Aufnahmen der Membranen mittels konfokaler Laserscanning Mikroskopie ist der Einsatz verschiedener Fluorophore denkbar. Bei gleichzeitiger Optimierung der Aufnahmeparameter des Gerätes ließe sich die Bildaufnahme weiter verbessern. Die optischen Schnitte der Membranen könnten dann zu einem dreidimensionalen Abbild zusammengesetzt werden. Dieses ermöglicht eine Betrachtung der einzelnen Porenkanäle und lässt Schnitte in jeder beliebigen optischen Achse zu.

Die Leistungsdaten der Cellulosenitrat-Doppelschicht-Membranen aus der Produktion zeigen einen höheren Durchfluss gegenüber Einzelschichtmembranen mit vergleichbarem Bubble Point-Wert. Das Keimwachstum ist sehr ähnlich. Durch Einsatz unterschiedlicher Gießlösungen könnten Cellulosenitrat-Membranen beliebiger Porengröße hergestellt werden. Die Herstellung von sterilfiltrierenden Membranen ist im Technikumsmaßstab bereits erfolgreich durchgeführt worden.

9. Literatur

M. Ahmed und D. Pyle

Investigation of single protein adsorption on ion exchangers using confocal laser scanning microscopy

Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74 (1999) 193-198

S.A. Altinkaya und B. Ozbas

Modelling of asymmetric membrane formation by dry-casting method

Journal of Membrane Science, 230 (2004) 71-89

S.A. Altinkaya, H. Yenil und B. Ozbas

Membrane formation by dry-cast process: Model validation through morphological studies

Journal of Membrane Science, 249 (2005) 163-172

P.M. Atkinson und D.R. Lloyd

Anisotropic flat sheet membrane formation via TIPS: thermal effects

Journal of Membrane Science, 171 (2000) 1-18

K. Balsler, L. Hoppe, T. Eichler et al.

Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry

6. Edition (2003) Wiley-VCH, Weinheim

K. Beltsios, E. Athanasiou, C. Aidinis et al.

Microstructure formation phenomena in phase inversion membranes

Journal of Macromolecular Science and Physics, B38 (1999) 1-25

M. Bobbert

Sartorius AG, Persönliche Mitteilung: *Ergebnisse bei der Anreicherung der Atmosphäre mit Lösungsmittel* (2004)

W. Bohl

Technische Strömungslehre

9. Auflage (1991) Vogel Verlag, Würzburg

H. Bokhorst, F.W. Altena und C.A. Smolders

Formation of Asymmetric Cellulose-Acetate Membranes

Desalination, 38 (1981) 349-360

C. Charcosset und J.C. Bernengo

Characterization of microporous membranes using confocal scanning laser microscopy in fluorescence mode

European Physical Journal of Applied Physics, 12 (2000) 195-199

C. Charcosset und J.C. Bernengo

Comparison of microporous membrane morphologies using confocal scanning laser microscopy

Journal of Membrane Science, 168 (2000) 53-62

C. Charcosset, A. Cherfi und J.C. Bernengo

Characterization of microporous membrane morphology using confocal scanning laser microscopy

Chemical Engineering Science, 55 (2000) 5351-5358

C. Charcosset, F. Yousefian, J.F. Thovert et al.

Calculation of flow and solute deposition through three-dimensional reconstructed model of microporous membranes

Desalination, 145 (2002) 133-138

T.R. Crawford und B.J. Stevens

Tow for use in the production of tobacco smoke filters

USP 2,794,239 (1957) Eastman Kodak Company

P.J. Degen

Gestützte mikroporöse Filtrationsmembran und Verfahren ihrer Herstellung

DE 4424482C2 (1997) Pall Corporation

J. Eckelt, S. Loske, M.C. Goncalves et al.

Formation of micro- and nano-spheric particles (filter dust) during the preparation of cellulose acetate membranes

Journal of Membrane Science, 212 (2003) 69-74

J. Eichler und H.J. Eichler

Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen

3. Auflage (1998) Springer, Berlin, Heidelberg, New York

K. Farahbakhsh und D.W. Smith

Estimating air diffusion contribution to pressure decay during membrane integrity tests

Journal of Membrane Science, 237 (2004) 203-212

M. Ferrando, A. Rozek, M. Zator et al.

An approach to membrane fouling characterization by confocal scanning laser microscopy

Journal of Membrane Science, 250 (2005) 283-293

H. Haferkorn

Optik

3. Auflage (1994) Barth Verlagsgesellschaft mbH, Leipzig, Berlin, Heidelberg

T. Heinze und T. Liebert

Characteristics of Cellulose Acetates-Chemical Characteristics of Cellulose Acetates

Macromolecular Symposia, 208 (2004) 167-237

N. Hilal, H. Al-Zoubi, N.A. Darwish et al.

Characterisation of nanofiltration membranes using atomic force microscopy

Desalination, 177 (2005) 187-199

M. Hollas und R. Klötzer

Mikroporöse Membran auf Cellulosebasis

DE 10326741 A1 (2004) Sartorius AG

U. Holzki, H.-J. Müller und T. Renner

Mehrschichtige Mikrofiltrationsmembran mit integrierter Vorfilterschicht und Verfahren zu ihrer Herstellung

EP 0689863B1 (1996) Seitz-Filterwerke

F. Howlett und A.R. Urquhart

The Solubility and Structure of Cellulose Acetates

Chemistry and Industry - London (1951) 82-87

R.Y.M. Huang und X.S. Feng

Studies on Solvent Evaporation and Polymer Precipitation Pertinent to the Formation of Asymmetric Polyetherimide Membranes

Journal of Applied Polymer Science, 57 (1995) 613-621

A. Hummel

Acetate Manufacturing

Process and Technology-Industrial Processes, 208 (2004)

A.F. Ismail und L.P. Yean

Review on the development of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric membranes for gas separation through manipulation of phase inversion and rheological factors

Journal of Applied Polymer Science, 88 (2003) 442-451

Y.S. Kang, H.J. Kim, Y.H. Kim et al.

The Mechanism of Asymmetric Membrane Formation via Phase Inversion Process

Polymer (Korea), 12 (1988) 279-287

R.E. Kesting

Concerning microstructure of dry-RO membranes

Journal of Applied Polymer Science, 17 (1973) 1771-1785

R.E. Kesting

Synthetic polymer membranes

(1985) McGraw-Hill Book Company, New York

M. Khayet, K.C. Khulbe und T. Matsuura

Characterization of membranes for membrane distillation by atomic force microscopy and estimation of their water vapor transfer coefficients in vacuum membrane distillation process

Journal of Membrane Science, 238 (2004) 199-211

M. Khayet und T. Matsuura

Determination of surface and bulk pore sizes of flat-sheet and hollow-fiber membranes by atomic force microscopy, gas permeation and solute transport methods

Desalination, 158 (2003) 57-64

J.Y. Kim, Y.D. Kim, T. Kanamori et al.

Vitrification phenomena in polysulfone/NMP/water system

Journal of Applied Polymer Science, 71 (1999) 431-438

K.J. Kim, M.R. Dickson, A.G. Fane et al.

Electron microscopy in synthetic polymer membrane research

Journal of Microscopy, 162 (1991) 403-413

K.J. Kim, A.G. Fane und C.J.D. Fell

Quantitative microscopic study of surface characteristics of ultrafiltration membranes

Journal of Membrane Science, 54 (1990) 89-102

W. Kleppmann

Taschenbuch Versuchsplanung

(1998) Carl Hanser Verlag, München

T.M. Klewitz

Entwicklung eines quantitativen Lateral-Flow-Immunoassays zum Nachweis von Analyten in geringsten Konzentrationen

Dissertation (2004) Universität Hannover

S. Kühne

Zur Kenntnis der Nitrocellulosen

Dissertation (1933) Technische Hochschule Hannover

R.C. Law

Cellulose Acetate in Textile Applications

Macromolecular Symposia, 208 (2004) 255-265

T.J. Leahy und M.J. Sullivan

Validation of bacterial-retention capabilities of membrane filters

Pharmaceutical Technology, November (1978) 65-75

N. Leblanc, D. Le Cerf, C. Chappey et al.

Influence of solvent and non-solvent on polyimide asymmetric membranes formation in relation to gas permeation

Separation and Purification Technology, 22-23 (2001) 277-285

H.J. Lee, B. Jung, Y.S. Kang et al.

Phase separation of polymer casting solution by nonsolvent vapor

Journal of Membrane Science, 245 (2004) 103-112

T. Linden, A. Ljunglöf, M.R. Kula et al.

Visualizing two-component protein diffusion in porous adsorbents by confocal scanning laser microscopy

Biotechnology and Bioengineering, 65 (1999) 622-630

S. Loeb und S. Sourirajan

Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane

Advanced Chemistry, 38 (1963) 117

S. Loske, M.D.C. Goncalves und B.A. Wolf

Fractionation of cellulose acetate for the investigation of molecular weight influences on the morphology of membranes

Journal of Membrane Science, 214 (2003) 223-228

Z. Lu, G. Liu und S. Duncan

Morphology and permeability of membranes of polysulfone-graft-poly(tert-butyl acrylate) and derivatives

Journal of Membrane Science, 250 (2005) 17-28

C. Macroric und S. Freoman

Proceedings of the World Filtration Congress (2000) 525

S.S. Madaeni und A. Rahimpour

Effect of type of solvent and non-solvents on morphology and performance of polysulfone and polyethersulfone ultrafiltration membranes for milk concentration

Polymers for Advanced Technology, 16 (2005) 717-724

K.H. Maier und E.A. Scheuermann

Über die Bildungsweise teildurchlässiger Membranen

Kolloid-Zeitschrift, 171 (1960) 122-134

H. Mark

Three-Dimensional Confocal Microscopy: Volume Investigation

(1994) Academic Press, San Diego, New York

H. Matsuyama, M. Nishiguchi und Y. Kitamura

Phase separation mechanism during membrane formation by dry-cast process

Journal of Applied Polymer Science, 77 (2000) 776-783

H. Matsuyama, M. Teramoto und T. Uesaka

Membrane formation and structure development by dry-cast process

Journal of Membrane Science, 135 (1997) 271-288

H. Matsuyama, M. Teramoto, T. Uesaka et al.

Kinetics of droplet growth in the metastable region in cellulose acetate/acetone/nonsolvent system

Journal of Membrane Science, 152 (1999) 227-234

K.S. McGuire, A. Laxminarayan und D.R. Lloyd

Kinetics of droplet growth in liquid-liquid phase separation of polymer-diluent systems: experimental results

Polymer, 36 (1995) 4951-4960

D.C. Montgomery

Design and Analysis of Experiments

(2005) John Wiley & Sons, Inc., Hoboken

H.C. Mouwen und T.H. Meltzer

Sterilizing Filters: Pore-Size Distribution and the $1 \times 10^7/cm^2$ Challenge

Pharmaceutical Technology, July (1993) 28-32

M. Mulder

Basic Principles of Membrane Technology

(1996) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London

S. Nakao

Determination of pore size and pore size distribution 3. Filtration membranes

Journal of Membrane Science, 96 (1994) 131-165

M.R. Pekny, A.R. Greenberg, V. Khare et al.

Macrovoid pore formation in dry-cast cellulose acetate membranes: buoyancy studies

Journal of Membrane Science, 205 (2002) 11-21

M.R. Pekny, J. Zartman, W.B. Krantz et al.

Flow-visualization during macrovoid pore formation in dry-cast cellulose acetate membranes

Journal of Membrane Science, 211 (2003) 71-90

H.F. Pierce

Nitrocellulose Membranes of Graded Permeability

Dissertation (1927) Columbia University

J.W. Qian, Q.F. An, L.N. Wang et al.

Influence of the Dilute-Solution Properties of Cellulose Acetate on Solvent Mixtures on the Morphology and Pervaporation Performance of Their Membranes

Journal of Applied Polymer Science, 97 (2005) 1891-1898

U. Reichert, T. Linden, G. Belfort et al.

Visualising protein adsorption to ion-exchange membranes by confocal microscopy

Journal of Membrane Science, 199 (2002) 161-166

L. Reimer

Transmission electron microscopy

(1993) Springer, Berlin

L. Reimer

Scanning electron microscopy

(1997) Springer, Berlin

A.J. Reuvers und C.A. Smolders

Formation of Membranes by Means of Immersion Precipitation.2. The Mechanism of Formation of Membranes Prepared from the System Cellulose-Acetate Acetone Water

Journal of Membrane Science, 34 (1987) 67-86

S. Ripperger

Mikrofiltration mit Membranen

(1992) VCH, Weinheim, New York, Basel

D.G. Robinson

Präparationsmethodik in der Elektronenmikroskopie

(1985) Springer, Berlin

H.-W. Rösler

Membrantechnologie in der Prozessindustrie-Polymere Membranwerkstoffe

Chemie Ingenieur Technik, 77 (2005) 487-503

P. Rustemeyer

CA Filter Tow for Cigarette Filters

Macromolecular Symposia, 208 (2004) 267-291

P. Rustemeyer

History of CA and Evolution of the Markets

Macromolecular Symposia, 208 (2004) 1-6

S. Saka

The Raw Materials of CA-Cotton Fibers as Natural Raw Materials for Cellulose Acetate Production

Macromolecular Symposia, 208 (2004) 29-35

S. Saka

The Raw Materials of CA-Wood as Natural Materials for Cellulose Acetate Production

Macromolecular Symposia, 208 (2004) 7-28

H. Sata, M. Murayama und S. Shimamoto

Properties and Application of Cellulose Triacetate Film

Macromolecular Symposia, 208 (2004) 323-333

J. Schaper

Untersuchungen zur Herstellung von Lösungen und Membranen aus Celluloseacetat

Dissertation (2002) Universität Hannover

M. Schossig-Tiedemann

Präparationsverfahren und Untersuchungen von synthetischen Membranen mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop

Elektronenmikroskopische Direktabbildung und Analyse von Oberflächen, 27 (1994) 209-219

M. Schossig-Tiedemann und D. Paul

Improved preparation of membrane surfaces for field-emission scanning electron microscopy

Journal of Membrane Science, 187 (2001) 85-91

J.M. Sheldon

The fine-structure of ultrafiltration membranes. I. Clean membranes

Journal of Membrane Science, 62 (1991) 75-86

C.J.R. Sheppard und D.M. Shotton

Confocal scanning electron microscopy

(1997) BIOS Scientific Publishers, Oxford

T. Shibata

Cellulose Acetate in Separation Technology

Macromolecular Symposia, 208 (2004) 353-369

S.S. Shojaie, W.B. Krantz und A.R. Greenberg

Dense Polymer Film and Membrane Formation Via the Dry-Cast Process.1. Model Development

Journal of Membrane Science, 94 (1994) 255-280

S.S. Shojaie, W.B. Krantz und A.R. Greenberg

Dense Polymer Film and Membrane Formation Via the Dry-Cast Process.2. Model Validation and Morphological-Studies

Journal of Membrane Science, 94 (1994) 281-298

S. Singh, K.C. Khulbe, T. Matsuura et al.

Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy

Journal of Membrane Science, 142 (1998) 111-127

E. Staude

Membranen und Membranprozesse

(1992) VCH, Weinheim

H. Steinmeier

Acetate Manufacturing, Process and Technology-Chemistry of Cellulose Acetylation

Macromolecular Symposia, 208 (2004) 49-60

K. Stephan und F. Mayinger

Thermodynamik (Band 2) 12. Auflage

(1988) Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York

H. Strathmann, K. Kock, P. Amar et al.

The formation mechanism of asymmetric membranes

Desalination, 16 (1975) 179-203

C. Stropnik und L. Germič

Some Aspects of Polymeric Asymmetric Porous Membrane Formation by Phase Inversion

Polimeri, 17 (1996) 137-142

C. Stropnik, V. Musil und M. Brumen

Polymeric membrane formation by wet-phase separation; turbidity and shrinkage phenomena as evidence for the elementary processes

Polymer, 41 (2000) 9227-9237

G.B. Tanny, D.K. Strong, W.G. Presswood et al.

Adsorptive Retention of Pseudomonas diminuta by Membrane Filters

Journal of Parental Drug Association, 33 (1979) 40-51

T. Vandenboomgaard, R.M. Boom und C.A. Smolders

Diffusion and Phase-Separation in Polymer-Solution During Asymmetric Membrane Formation

Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia, 39 (1990) 271-281

I.M. Watt

The principles and practice of electron microscopy 2. edition

(1997) Cambridge Univ. Press, Cambridge

T.H. Young, J.H. Huang und W.Y. Chuang

Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process

European Polymer Journal, 38 (2002) 63-72

T.H. Young, Y.H. Huang und L.Y. Chen

Effect of solvent evaporation on the formation of asymmetric and symmetric membranes with crystallizable EVAL polymer

Journal of Membrane Science, 164 (2000) 111-120

L. Zeman

Characterization of microfiltration membranes by image analysis of electron micrographs.

Part II. Functional and morphological parameters

Journal of Membrane Science, 71 (1992) 233-246

L. Zeman und L. Denault

Characterization of microfiltration membranes by image analysis of electron micrographs.

Part I. Method development

Journal of Membrane Science, 71 (1992) 221-231

L. Zeman und T. Fraser

Formation of Air-Cast Cellulose-Acetate Membranes.1. Study of Macrovoid Formation

Journal of Membrane Science, 84 (1993) 93-106

L. Zeman und T. Fraser

Formation of Air-Cast Cellulose-Acetate Membranes.2. Kinetics of Demixing and Microvoid

Growth

Journal of Membrane Science, 87 (1994) 267-279

R. Zsigmondy und W. Bachmann

Über neue Filter

Zeitschrift für anorganische allgemeine Chemie, 103 (1918) 119-128

P. Zugenmaier

Characteristics of Cellulose Acetates-Characterization and Physical Properties of Cellulose

Macromolecular Symposia, 208 (2004) 81-166

10. Anhang

10.1 Verwendete Formelzeichen und Abkürzungen

A	Fläche
A/D	Analog/Digital
AFM	Atomic force microscopy
ASTM	american society for testing and materials
ATCC	american type culture collection
BC	Bacteria challenge
B_i	Anzahl der Bakterien in Lösung i
BP	Bubble Point
BS	Bandseite einer Membran
CA	Celluloseacetat
CFU	colony forming unit
CLSM	konfokale Laserscanning Mikroskopie
CN	Cellulosenitrat
DIN	Deutsches Institut für Normung
d_M	Durchmesser der Membran
d_p	Porendurchmesser
DS	Substitutionsgrad
F	Freiheitsgrade
h	Stunden
J	Fluss durch eine Membran
K	Komponenten
LM	Lösungsmittel
LRV	log reduction value
LS	Luftseite einer Membran
MF	Methylformiat
MV	Macrovoid
n	Brechungsindex
NA	Numerische Apertur
NG	Nucleation and growth
NL	Nichtlösungsmittel
P	Phasen
p_{Berst}	Berstdruck

Δp	Druckdifferenz
QS	Querschnitt einer Membran
R^2	Bestimmtheitsmaß
REM	Rasterelektronenmikroskopie
r_p	Porenradius
t	Zeit
t_{norm}	Normierte Durchflusszeit
U_{max}	maximale Spannung
U_t	Spannung zur Zeit t
V	Volumen
W	Gewichtsanteil
W_t	Gewicht zur Zeit t
x_i	Molenbruch der Komponente i
Δx	Membrandicke
θ	Kontaktwinkel
α	Eintrittswinkel des Lichtes
ε	Porosität
ϕ_i	Volumenanteil der Komponente i
η	Dynamische Viskosität
λ	Wellenlänge
σ	Oberflächenspannung des Benetzungsmediums
χ_{13}	Polymer-Nichtlösungsmittel Parameter
δ	Hansen-Parameter (Löslichkeitsparameter)

10.2 Mikroskopische Betrachtungen

Tabelle 10-1: Für die Aufnahme der CLSM-Bilder verwendeten Geräteeinstellungen

	CA	CN
Objektiv	HC PL APO CS	HCX PL APO CS 63,0x1,32
Numerische Apertur des Objektivs	0,7	1,32
Benetzungsmedium	Wasser	Öl ($n_D=1,515$)
Anzahl der Schnitte	130	85
Abstand der Schnitte	0,3663 μm	0,4827 μm
Zoomfaktor	2,42654	14,787
Größe des Bildausschnitts	512x512pixel	512x512pixel
Lichtquelle	Argon-Laser 543nm	Argon-Laser 543nm
Modus	Reflexion	Reflexion

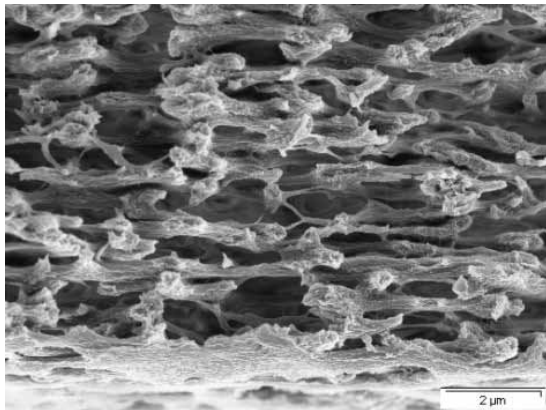


Abbildung 10-1: REM-Aufnahme des Teils der CA-Membran (nominelle Porengröße 0,2 μm), die zusätzlich mittels CLSM betrachtet wurde

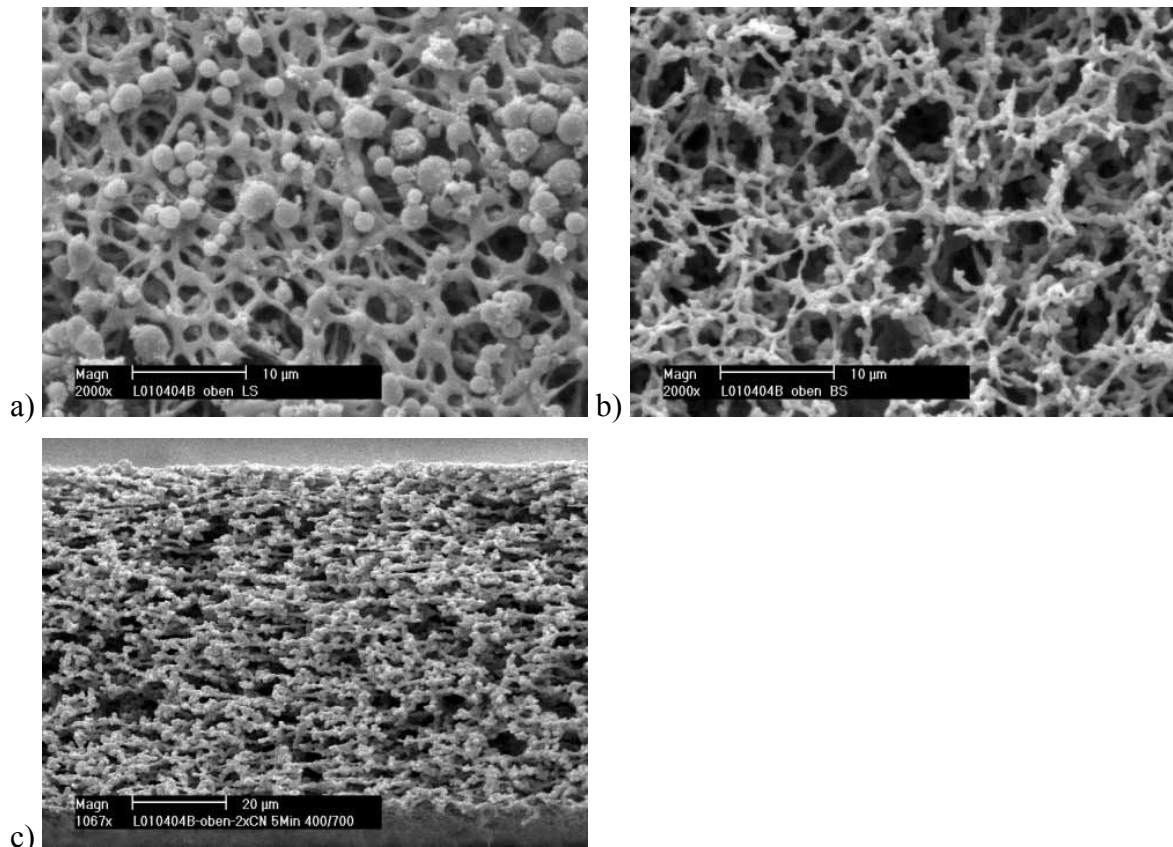


Abbildung 10-2: REM-Aufnahmen der CN-Membran mit nomineller Porengröße von $0,8\mu\text{m}$, die zusätzlich mittels CLSM betrachtet wurden: a) Luftseite b) Bandseite c) Querschnitt

10.3 Pareto Charts der statistischen Versuchsplanung

Die Werte für den Fluss und den Berstdruck wurden vor der Auswertung auf $120\mu\text{m}$ Dicke normiert.

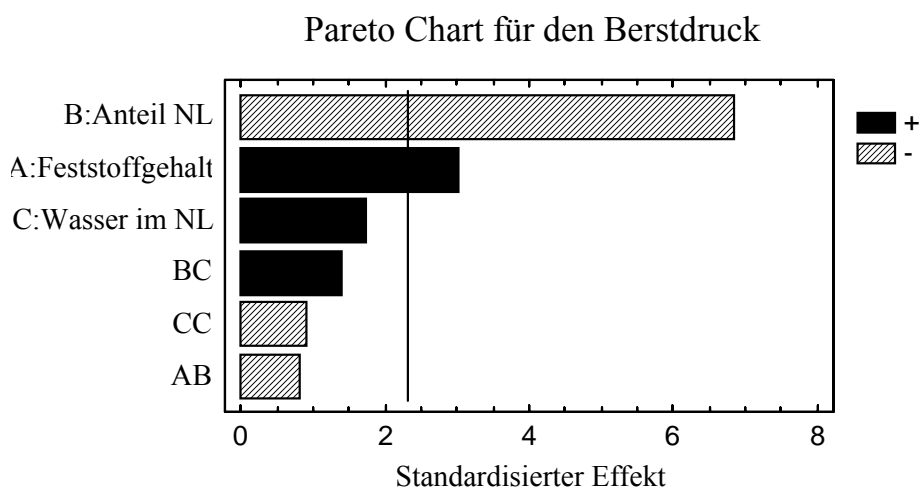


Abbildung 10-3: Pareto Chart für den Berstdruck

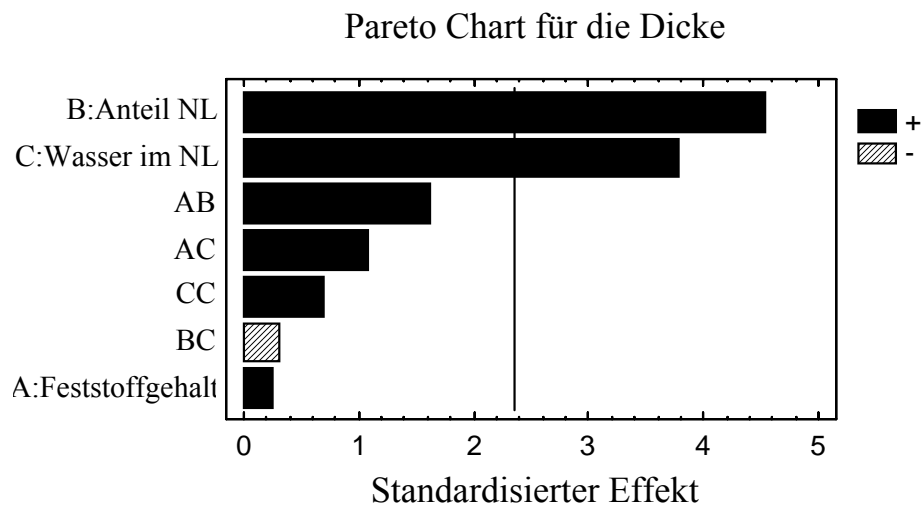


Abbildung 10-4: Pareto Chart für die Dicke

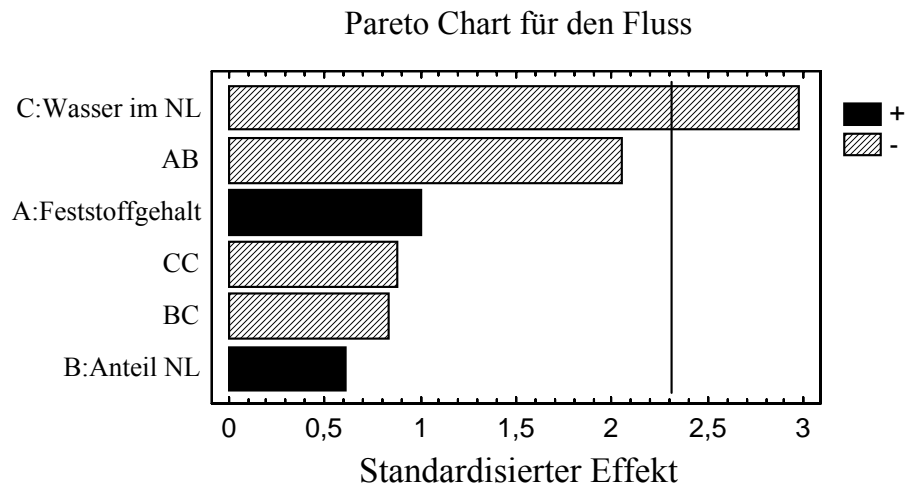


Abbildung 10-5: Pareto Chart für den Fluss

10.4 Gießlösungsrezepturen der verwendeten Celluloseacetat-Lösungen

Tabelle 10-2: Rezepturen der für die Herstellung von asymmetrischen CA-Membranen verwendeten Gießlösungen

Ziehungsnummer	Feststoffgehalt CA [%]	Anteil Nichtlöser [%]	Anteil 2-Propanol [%]	Anteil Wasser [%]	Anteil Lösungsmittel [%]
II	6,91	27,11	14,52	12,59	65,99
III	6,91	27,11	14,52	12,59	65,99
IV	6,6	30	16,5	13,5	63,4
V	6,91	27,11	14,52	12,59	65,99
VI	6,91	27,11	14,52	12,59	65,99

10.5 Querschnitte der Membranen zum Netzmitteleinfluss

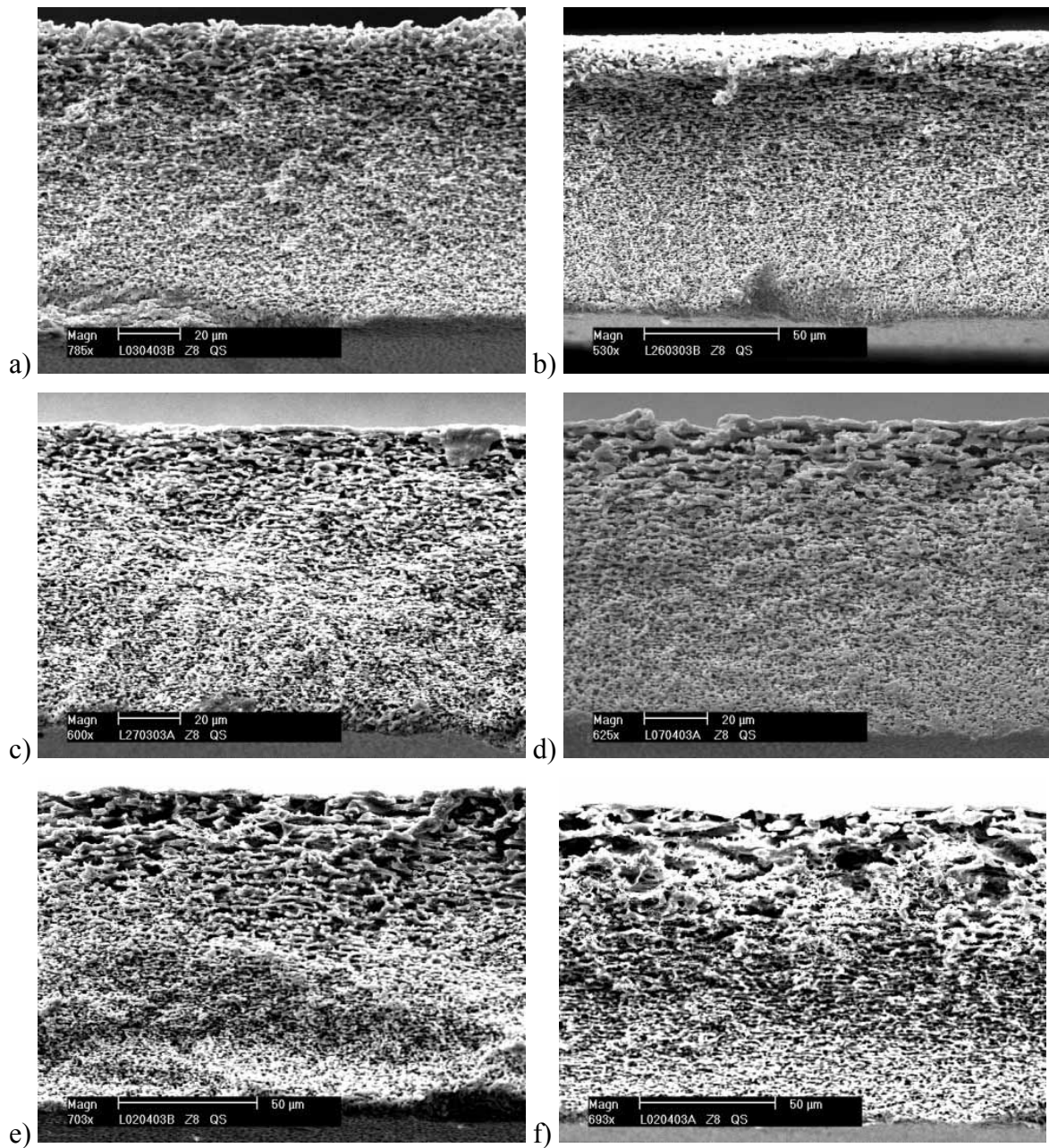


Abbildung 10-6: Querschnitte der Membranen, die mit unterschiedlichen Netzmittelanteilen in der Lösung verzogen wurden: a) 0,3% b) 0,4% c) 0,5% d) 0,6% e) 0,7% f) 0,8%

10.6 Charakterisierung der asymmetrischen Membranen mittels Pufferlösungen

Für jede Flussmessung wird eine neue Membran verwendet. Diese wird mit Wasser benetzt und der Fluss und Bubble Point gemessen. Danach wird das Testmedium gewechselt und die Membran zweimal direkt hintereinander mit der Pufferlösung vermessen. Anschließend wird diese Membran noch einmal mit Wasser als Testmedium vermessen. Es erfolgt für jede Pufferlösung eine Dreifachbestimmung.

Ansetzen der verwendeten Pufferlösungen

Kaliumphosphat-Puffer

Es werden jeweils die erforderlichen Mengen KH_2PO_4 bzw. K_2HPO_4 eingewogen (siehe Tabelle 10-3), mit Wasser auf 1000mL aufgefüllt und der pH-Wert gemessen.

Tabelle 10-3: Einzuwiegende Mengen Kaliumhydrogenphosphat zur Herstellung eines KPI-Puffers

pH-Wert	Konzentration [mol/L]	KH_2PO_4 [g]	K_2HPO_4 [g]
6,3	0,1	1,797	15,12
6,3	1,0	37,7	125,95
7,6	0,1	11,39	2,84
7,7	1,0	114,32	27,87

Citrat-Puffer

21,008g Citronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) werden in 200mL 1N NaOH gelöst und mit Wasser auf 1000mL aufgefüllt. 560mL dieser Lösung werden mit 440mL 0,1N HCl gemischt und der pH-Wert gemessen.

10.7 Ziehungen mit 2-Propanol-Anreicherung der Atmosphäre oberhalb der Membran

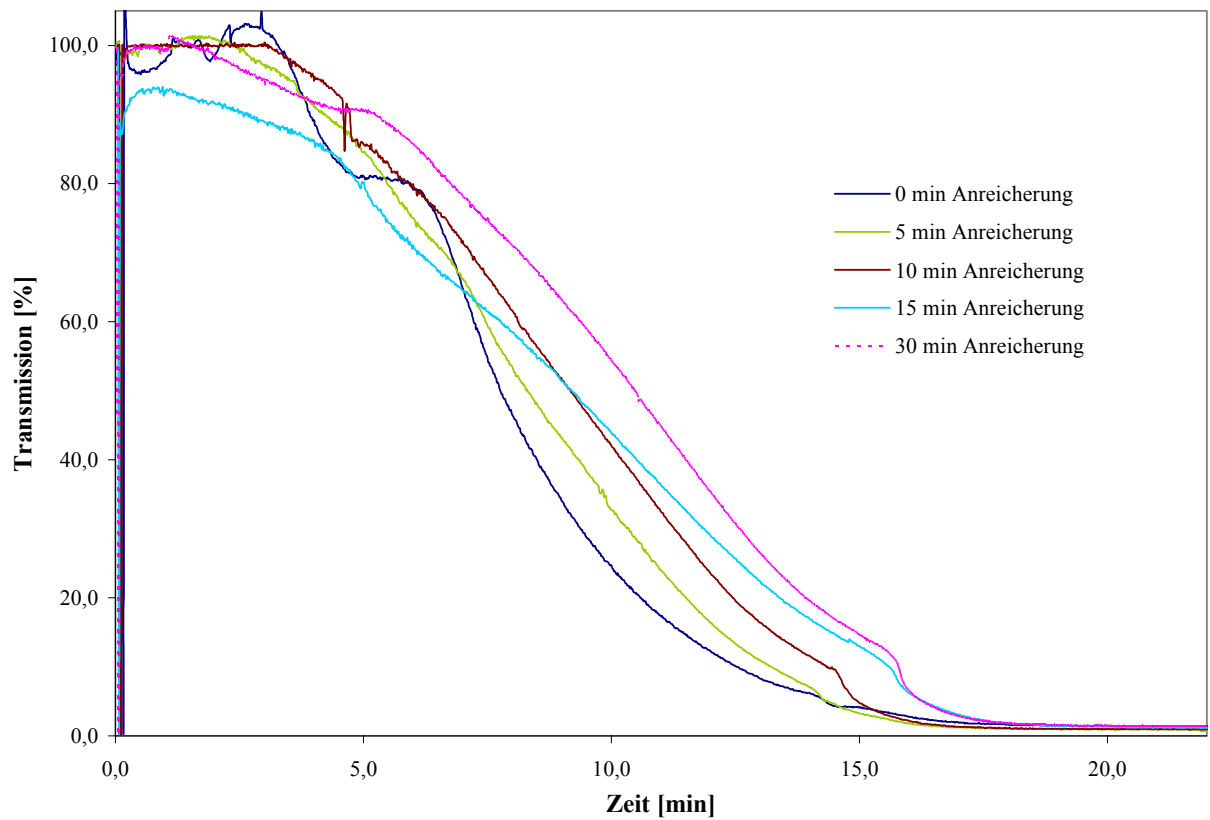


Abbildung 10-7: Transmissionskurven der Ziehungen mit unterschiedlicher Dauer der 2-Propanol-Anreicherung

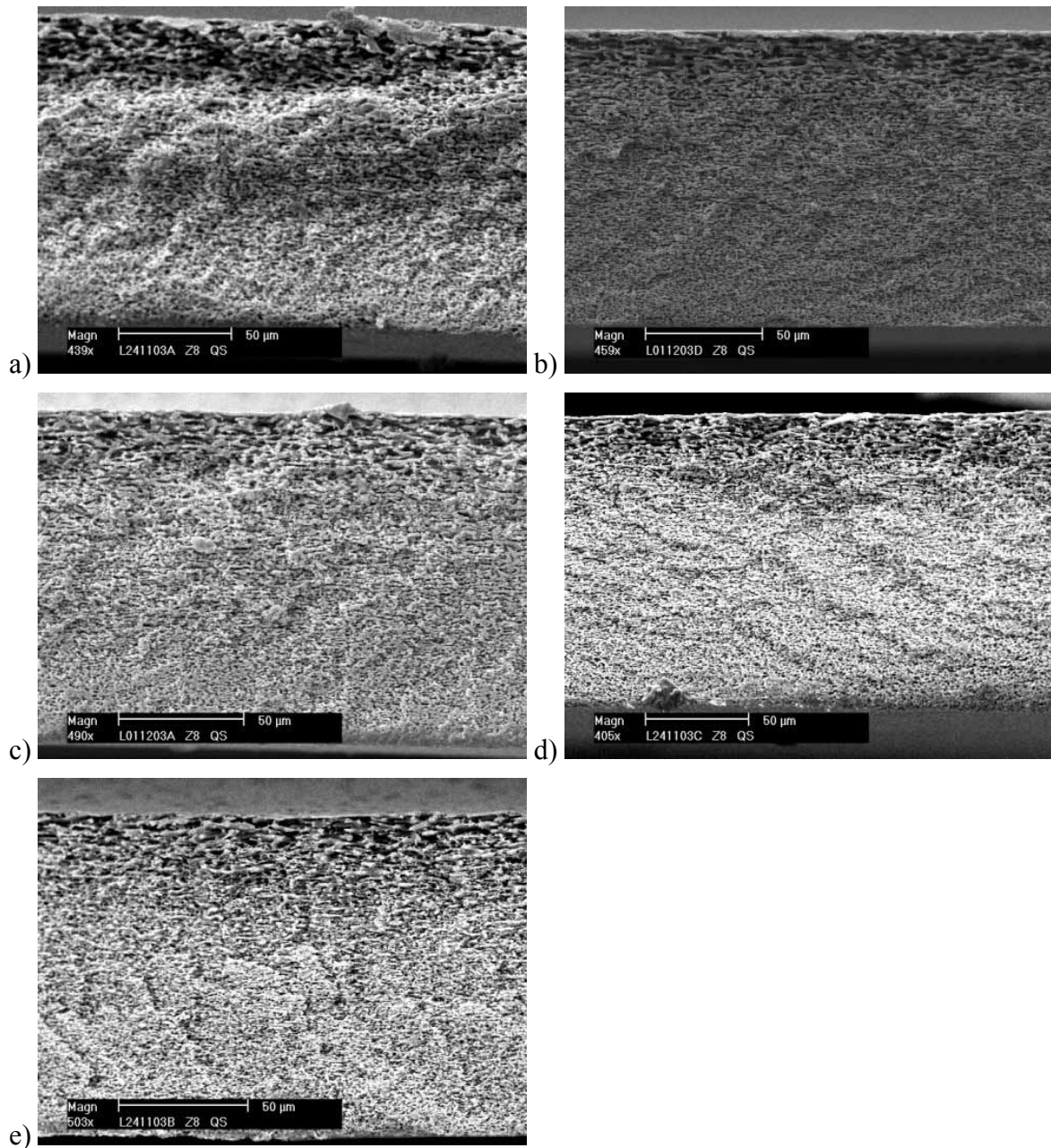


Abbildung 10-8: Querschnitte der Membranen der Ziehungen mit unterschiedlicher Dauer der 2-Propanol-Anreicherung: a) 0 Minuten b) 5 Minuten c) 10 Minuten d) 15 Minuten e) 30 Minuten

10.8 Variation der Glasplattentemperatur

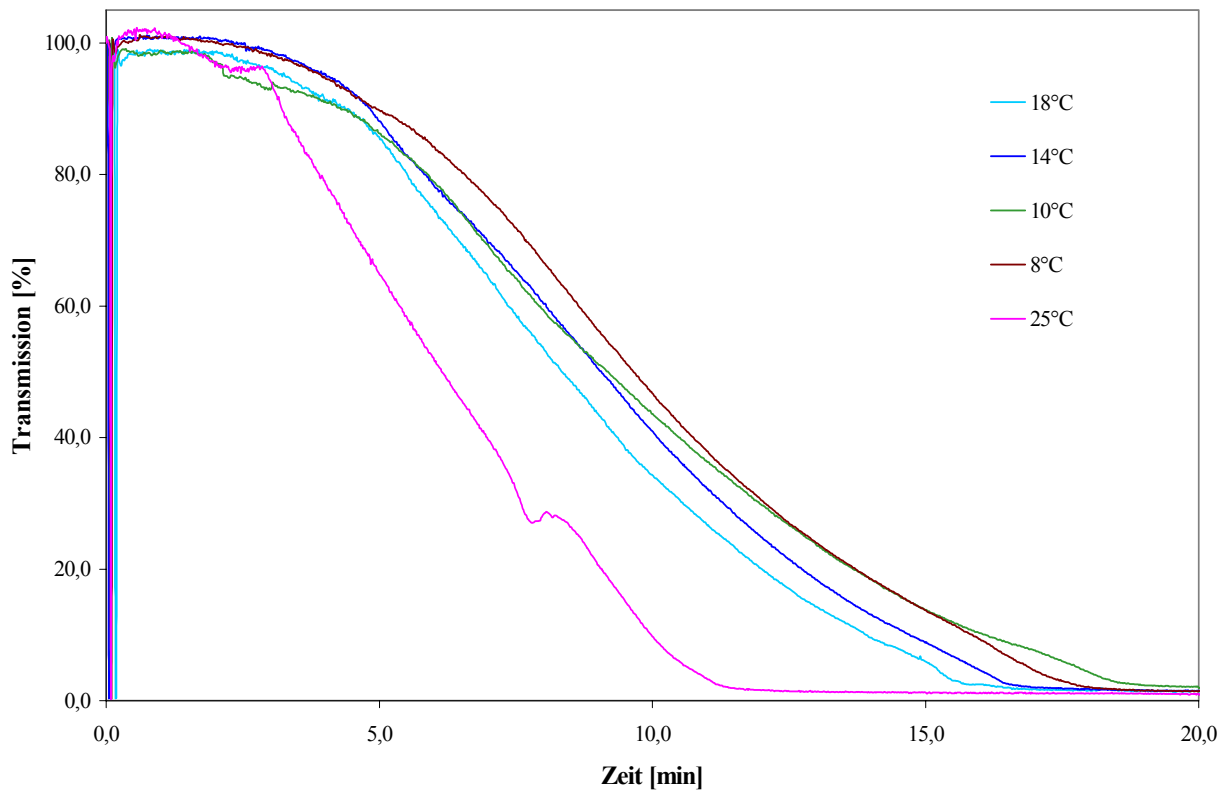


Abbildung 10-9: Transmissionskurven der Ziehungen mit unterschiedlicher Glasplattentemperatur zu Beginn der Ziehungen

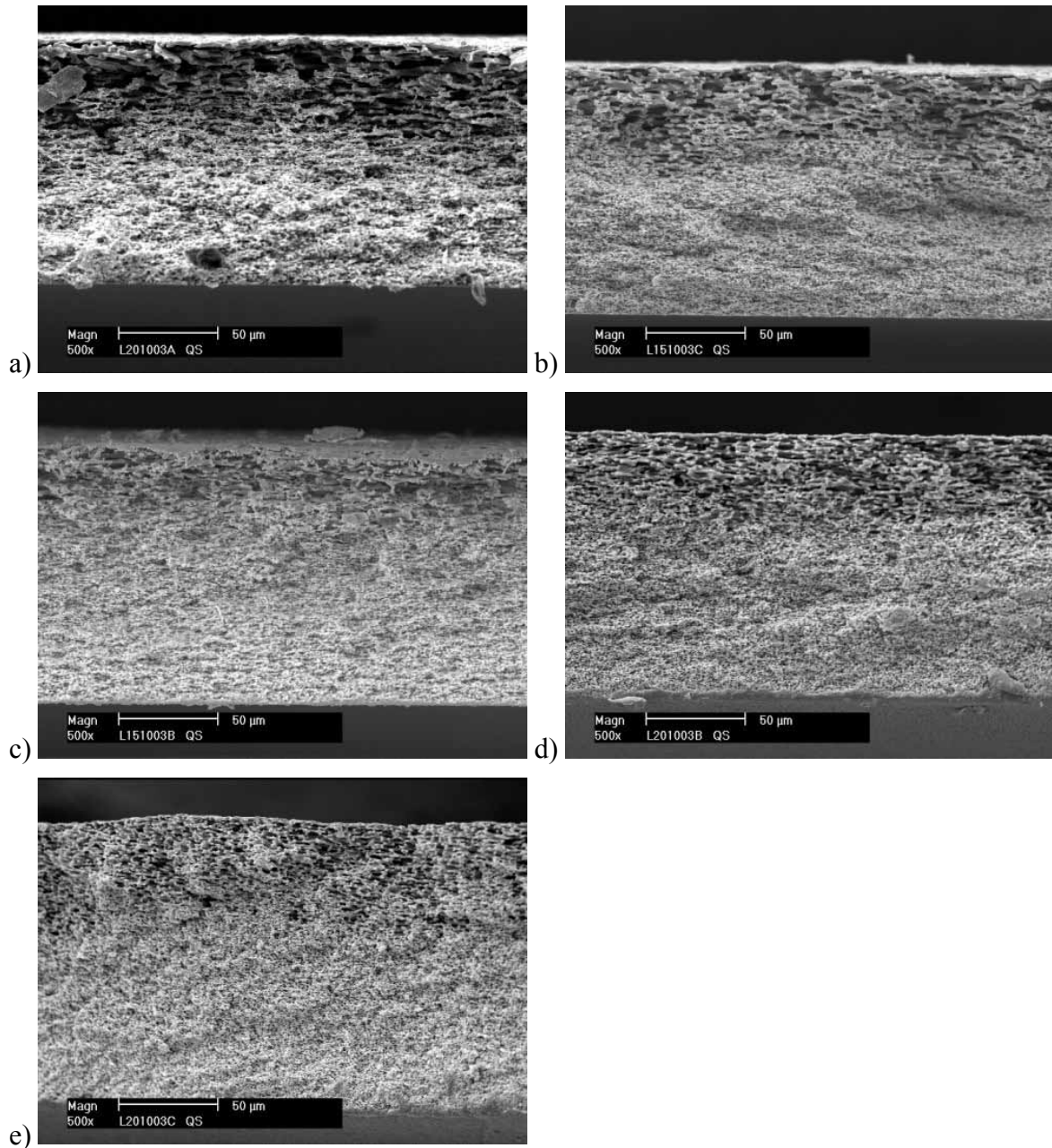


Abbildung 10-10: Querschnitte der Membranen der Ziehungen mit unterschiedlicher Glasplatten-temperatur zu Beginn der Ziehungen: a) 8°C b) 14°C c) 18°C d) 20°C e) 25°C

10.9 Versuche zum Einfluss des Nichtlösungsmittels auf die Symmetrie der Membranen

REM-Aufnahmen der Querschnitte

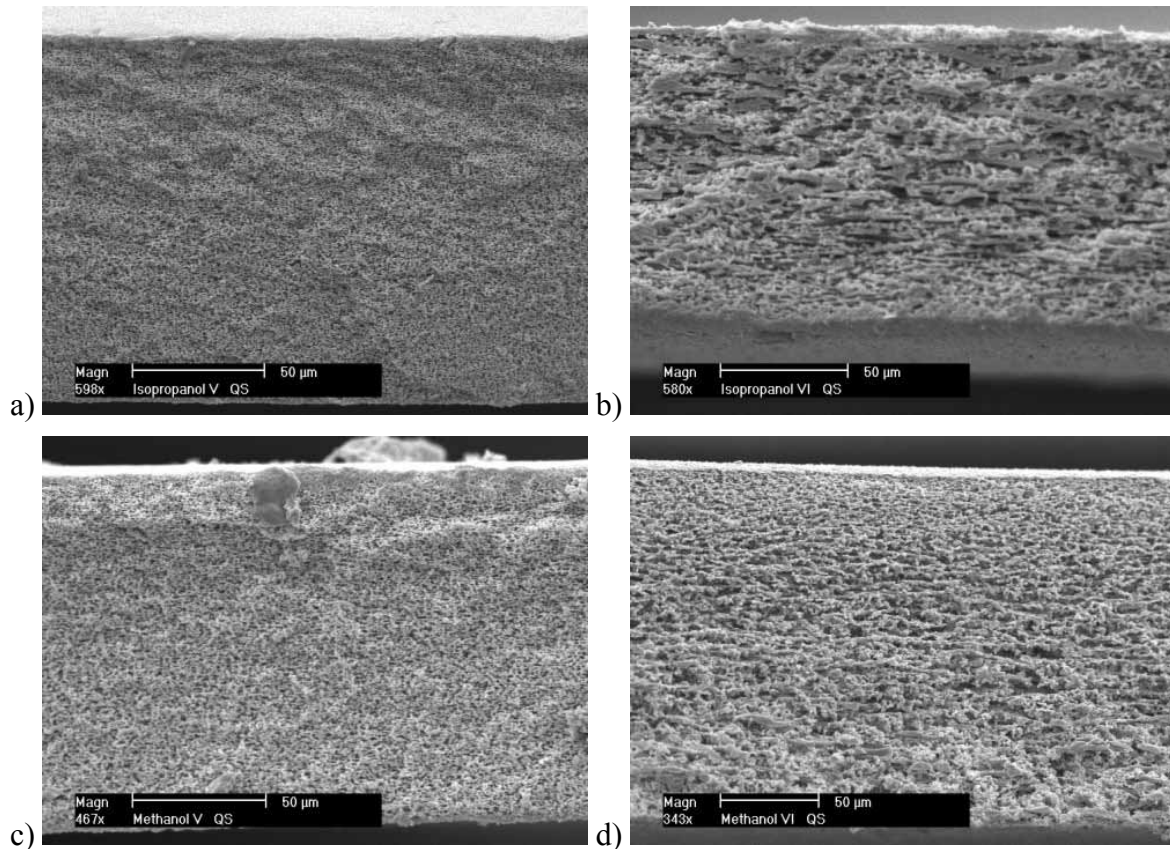


Abbildung 10-11: Querschnitte der Membranen zum Einfluss der Zusammensetzung des Nichtlösungsmittels auf die Symmetrie der Membranen: a) VII-1 b) VII-2 c) VII-3 d) VII-4

10.10 Membrandaten der Lösungen für die Doppelbeschichtung

Tabelle 10-4: Leistungsdaten der Einzelmembranen aus den für die Doppelschicht verwendeten Gießlösungen

Bezeichnung der Schicht	Dicke [µm]	Fluss [$10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	BP BS [bar]	Porosität [%]	Porendurchmesser [µm]	Verwendet in Versuchsreihe
Grob	160	652,01	0,55	82,3	2,565	VIII
Fein	120	43,47	3,8	80,8	0,668	VIII
Fein	122	45,96	2,44	82,0	0,682	IX
Grob	142	345,6	0,57	83,0	1,859	IX
Fein	102	22,59	4,83	77,8	0,491	X; XI
Grob	116	349,1	0,6	84,2	1,855	X; XI

Tabelle 10-5: Membrandaten der für die Doppelschichtversuche mit Cellulosenitrat verwendeten Lösungen

Porengröße [μm]	Dicke [μm]	Fluss [$10^{-9}\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$]	minimaler BP BS [bar]
0,45	130	50	2,4
8,0	130	540	0,3

10.11 Doppelbeschichtung in der Produktion

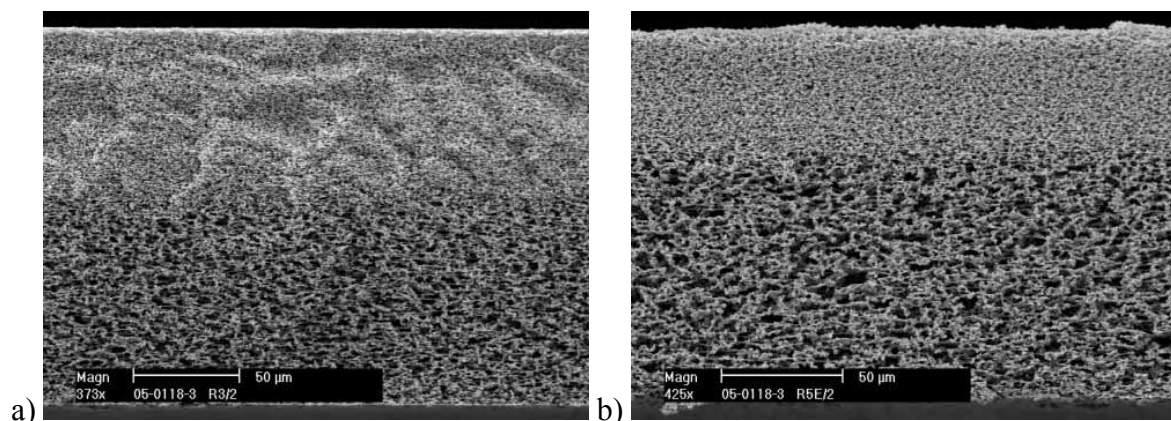


Abbildung 10-12: REM-Aufnahmen der Querschnitte der Doppelschichtmembranen aus der Produktion
a) R3 b) R5E

10.12 Mikrobiologische Methoden

10.12.1 Bacteria Challenge Test

Standarddurchführung für 0,2 μm Membranen

Die Testfilter werden in so genannte „Petermännchen“ eingelegt und darin bei 121°C und 1bar 40 Minuten autoklaviert. Bei 700mbar Unterdruck werden 30mL einer Suspension von *Brevundimonas Diminuta* mit 10^7 CFU/cm² filtriert (CFU=*colony forming units*) und die Filter verworfen. Das gesamte Filtrat wird über eine zuvor autoklavierte 0,45 μm Cellulosenitrat-Standard-Membran (11406, Sartorius AG) bei 700mbar Unterdruck filtriert, die anschließend auf Nähragar (14144, Sartorius AG) gelegt und bei 30°C 4 Tage im Brutschrank bebrütet wird. Danach erfolgt die Auszählung der Kolonien und die Berechnung des LRV.

Durchführung zur Messung des LRV der Doppelschichtmembranen

Wie bei der Standarddurchführung wird die Bakteriensuspension durch den Testfilter filtriert. Das Filtrat wird allerdings in drei Einheiten aufgeteilt. Damit auch bei hohen Keimbelastungen noch die Anzahl der Keime bestimmt werden kann, werden Verdünnungen vorgenommen.

10.12.2 Wachstumsversuche

Tabelle 10-6: Benutzte Testkeime und Wachstumsbedingungen für die Wachstumsversuche

Testkeim	Nähragar	Inkubationszeit [d]	Inkubations- temperatur [°C]
<i>Enterobacter aerogenes</i>	Tergito	1	37
<i>E.coli</i>	Tergitol	1	37
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Cetrimid	2	37
Mischkultur (<i>E.coli/Enterobacter</i>)	Tergitol	1	37
Brunnenwasser	SKZ-Agar	3	30

Lebenslauf

Name: Melanie Sossna
Geburtstag: 08. Juli 1976
Geburtsort: Northeim

Schulbildung

1983 - 1987 Grundschole Förste, Osterode
1987 - 1989 Orientierungsstufe Dreilinden, Osterode
1989 - 1996 Gymnasium Osterode
Juni 1996 Abitur

Studium

09/1996 - 12/2000 Studium der Pharmazeutischen Chemie an der FH Isny, Allgäu
03/2000 - 10/2000 Diplomarbeit bei der Ferring GmbH, Kiel
Thema: „Charakterisierung bioabbaubarer Polylactid-co-glycolide“ unter der Leitung von Prof. Dr. Ilg
12/2000 Abschluss als Dip.-Ing.(FH) Pharm. Chemie
04/2001 - 03/2002 Aufbaustudium Chemie an der Universität Hannover
Seit April 2002 Doktorandin am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Prof. Dr. Scheper

Kiel, 01. März 2006