

# Untersuchungen zur Bildung von porösen Membranen aus Cellulosederivaten nach dem Verdunstungsverfahren

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften,

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Michael Metze

geboren am 15.07.1985 in Heilbad Heiligenstadt

2014

**Referent:** Professor Dr. Thomas Scheper, Leibniz-Universität Hannover

**Korreferent:** Professor Dr. Detlef W. Bahnemann, Leibniz-Universität Hannover

**Tag der Promotion:** 30.09.2014

## Danksagung

Ich möchte mir an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die mich auf dem Weg zur Erstellung dieser Arbeit unterstützten.

Zuerst möchte ich mich bei Frau Dr. Annette Reiche, Prof. Dr. Stephan Barbe und Prof. Dr. Thomas Scheper dafür bedanken, dass sie mir die Bearbeitung dieses Themas ermöglicht haben und mir während der Erstellung der Arbeit stets zur Seite standen.

Bei Prof. Dr. Detlef W. Bahnemann bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats.

Weiterhin bedanke ich mich bei Jakob Tolk und Christian Lorek für die im Rahmen Ihrer von mir betreuten Abschlussarbeiten durchgeführten Messungen, die in die vorliegende Arbeit eingeflossen sind.

Auch möchte ich Herrn Prof. Dr. Götz Eckold meinen Dank für die Unterstützung bei den Kleinwinkelneutronenstreuversuchen in Grenoble aussprechen.

Bei meinen Kollegen möchte ich mich für das schöne Arbeitsklima und die kreativen und anregenden Diskussionen bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei Alfons Kesting für die Unterstützung bei der Konstruktion der Durchflussmesszelle für die Kleinwinkelneutronenstreuversuche sowie der Erstellung der 3D-Phasendiagramme mittels professioneller CAD-Zeichnungen.

Außerdem möchte ich mich bei all jenen bedanken, die sich die Mühe gemacht haben diese Arbeit Korrektur zu lesen.

## **Zusammenfassung**

Die vorliegende Arbeit untersucht die physikalisch-chemischen Grundlagen der Herstellung von porösen Membranen auf Basis von Cellulosederivaten nach dem Verdunstungsverfahren. Diese Membranen sind Ausgangspunkt der Herstellung verschiedener Filterprodukte für die Biotechnologie, wie z.B. Sterilfilter, Keimsammelfilter für die Mikrobiologie und Membranen für diagnostische Anwendungen.

Zentrale Aufgabe ist die Beschreibung der quaternären Phasendiagramme verschiedener Gießlösungssysteme bestehend aus einem Lösungsmittel, Alkohol, Wasser und Polymer sowohl experimentell als auch mittels mathematischer Modellierung. Weitere Aspekte der Arbeit sind Untersuchungen zur Strukturbildung von Membranen und zur Kinetik von Entmischungsprozessen.

Die quaternären Phasendiagramme werden ausgehend von Trübungstitrationen experimentell bestimmt. Die untersuchten Gießlösungssysteme können neben der polymerbedingten Mischungslücke eine Mischungslücke der verdampfbaren Komponenten aufweisen, wobei deutliche Unterschiede hinsichtlich der Größe und der Lage dieser Mischungslücken im Phasendiagramm bestehen.

Die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung der entmischten Phasen erfolgte auf Grundlage der Flory-Huggins-Theorie. Die Ergebnisse zeigen, dass die Übereinstimmungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten umso besser sind, je weniger Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen der Polymerlösung gebildet werden können.

Im Ergebnis der Untersuchungen zur Strukturbildung kann festgestellt werden, dass die Art der gebildeten Membranstruktur hauptsächlich abhängt von der Zusammensetzung des Gießlösungssystems bei Eintritt in die Mischungslücke und der verfügbaren Verweilzeit für die Membranbildung. Membranstrukturparameter wie Membrandicke, Porengröße, Porenvolumen, Durchfluss und Berstdruck sind maßgeblich von der gebildeten Struktur abhängig und weniger von der chemischen Natur des verwendeten Polymers.

Die Kinetik und die Art des ablaufenden Entmischungsprozesses kann erfolgreich mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht werden. Erste Ergebnisse zeigen, dass das Größenwachstum in der polymerhaltigen Lösung innerhalb von 10 min nach der Entmischung stattfindet und dass bis zur Einstellung des Zusammensetzungsgleichgewichts bis zu 40 min vergehen können. Weiterhin wurden die experimentellen Bedingungen für weiterführende Untersuchungen erarbeitet.

### **Schlüsselworte:**

Poröse Membran, Cellulosederivate, Strukturbildung, Phasendiagramm, Verdunstungsverfahren

## **Abstract**

The present work examines the physico-chemical principles that underly the manufacturing of porous membranes based on cellulose derivatives via the evaporation process. These membranes are used in the production of various products for biotechnological applications, such as sterile filtration, germ collection and growth template as well as for diagnostic tests.

In order to describe the underlying principles, we have analyzed the quaternary phase diagrams of various casting systems consisting of a solvent, an alcohol, water and a polymer both experimentally and by means of mathematical modeling. Other aspects of the work are studies on the membrane structure formation and the kinetics of the demixing process.

The quaternary phase diagrams are determined experimentally from turbidimetric titrations. The tested casting systems have in addition to the polymer induced miscibility gap a miscibility gap of the vaporizable components, wherein significant differences in the size and location of these gaps exist.

The calculation of the equilibrium composition of the demixed phases was based on the Flory-Huggins theory. The data show that the best fit between the calculated and experimentally determined values is obtained when the hydrogen bond interactions between the molecules of the polymer solution is kept as limited as possible.

According to the analysis of the membrane structure formation, the membrane structure depends mainly on the composition of the casting system upon entry into the miscibility gap and the available residence time for the membrane formation. Membrane structure parameters such as membrane thickness, pore size, pore volume, flow rate and bursting pressure are highly dependent on the formed structure and less on the chemical nature of the used polymer.

The kinetics and the type of the demixing process can be successfully examined by small angle neutron scattering. Initial results show that the growth in the polymer solution takes place within 10 min after demixing and the equilibration of the composition between the phases take up to 40 min. Furthermore, the experimental conditions for future investigation have been developed.

## **Keywords:**

Porous membranes, cellulose derivatives, structure formation, phase diagram, evaporation process

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b><u>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</u></b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b><u>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</u></b> .....	<b>2</b>
<b>2.1</b>	<b>DIE MEMBRAN</b> .....	<b>2</b>
2.1.1	DEFINITION UND FUNKTION .....	2
2.1.2	VERWENDETE CELLULOSEDERIVATE .....	3
2.1.3	HERSTELLUNGSVERFAHREN VERDUNSTUNG .....	4
2.1.4	VERLAUF DER MEMBRANBILDUNG .....	5
2.1.5	DARSTELLUNG IM PHASENDIAGRAMM .....	6
2.1.6	ENERGIE- UND MASSEBILANZ DER MEMBRANBILDUNG .....	8
<b>2.2</b>	<b>DIE POLYMERLÖSUNG</b> .....	<b>10</b>
2.2.1	CELLULOSEDERIVATE IN LÖSUNG .....	10
2.2.2	MATHEMATISCHE BESCHREIBUNG DER POLYMERLÖSUNG NACH DER FLORY-HUGGINS THEORIE .....	13
2.2.3	BERECHNUNGSALGORITHMEN .....	15
<b>2.3</b>	<b>DIE STRUKTURBILDENDEN MECHANISMEN</b> .....	<b>16</b>
2.3.1	ENTMISCHUNGSMECHANISMEN .....	17
2.3.2	VERGRÖßERUNGSMECHANISMEN .....	21
2.3.3	KOMBINATION DER ENTMISCHUNGS- UND VERGRÖßERUNGSMECHANISMEN BEI DER STRUKTURBILDUNG IM GIEBLÖSUNGSFILM .....	22
2.3.4	KLEINWINKELNEUTRONENSTREUUNG ZUR UNTERSUCHUNG DES ENTMISCHUNGSMECHANISMUS UND DER KEIMWACHSTUMSGESCHWINDIGKEIT .....	24
<b>2.4</b>	<b>VORARBEITEN</b> .....	<b>25</b>
<b>3</b>	<b><u>MATERIALIEN UND METHODEN</u></b> .....	<b>29</b>
<b>3.1</b>	<b>ROHSTOFFE</b> .....	<b>29</b>
<b>3.2</b>	<b>HERSTELLUNG DER GIEBLÖSUNGEN</b> .....	<b>30</b>
<b>3.3</b>	<b>EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DER MISCHUNGLÜCKE (LLE) UND DARSTELLUNG IM PHASENDIAGRAMM</b> .....	<b>30</b>
3.3.1	TRÜBUNGSTITRATIONEN .....	32

3.3.2	PHASENTRENNUNG.....	35
<b>3.4</b>	<b>BESTIMMEN DER FLORY-HUGGINS-WECHSELWIRKUNGSPARAMETER <math>\chi_u</math>.....</b>	<b>35</b>
3.4.1	EXZESSENTHALPIE.....	35
3.4.2	OSMOMETRIE UND LICHTSTREUUNG.....	36
3.4.3	QUELLUNGSMESSUNGEN.....	36
<b>3.5</b>	<b>DIE EXPERIMENTELLE HERSTELLUNG VON MEMBRANEN.....</b>	<b>37</b>
3.5.1	DURCHFÜHRUNG.....	37
3.5.2	VALIDIERUNG DES TECHNIKUMSZIEHERS.....	39
<b>3.6</b>	<b>CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN FÜR GIEBLÖSUNGEN UND MEMBRANEN.....</b>	<b>41</b>
3.6.1	GIEBLÖSUNGEN.....	41
3.6.2	MEMBRANEN.....	42
<b>3.7</b>	<b>NEUTRONENKLEINWINKELSTREUUNG (SANS).....</b>	<b>43</b>
3.7.1	DAS SANS-MESSGERÄT AM ILL IN GRENOBLE (D11).....	43
3.7.2	DAS MESSEQUIPMENT ZUR MESSUNG VON SANS IN GIEBLÖSUNGEN.....	44
<b>4</b>	<b><u>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</u></b>	<b>48</b>
<b>4.1</b>	<b>DAS QUATERNÄRE PHASENDIAGRAMM.....</b>	<b>48</b>
<b>4.2</b>	<b>EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DER MISCHUNGSLÜCKE (LLE) UND DARSTELLUNG IM QUATERNÄREN PHASENDIAGRAMM.....</b>	<b>49</b>
4.2.1	DAS PHASENDIAGRAMM DES GIEBLÖSUNGSSYSTEMS CA/AC/ETOH/H <sub>2</sub> O.....	50
4.2.2	DAS PHASENDIAGRAMM DES GIEBLÖSUNGSSYSTEMS (CDA/CTA)/MECL <sub>2</sub> /ETOH/H <sub>2</sub> O.....	54
4.2.3	DAS PHASENDIAGRAMM DES GIEBLÖSUNGSSYSTEMS CN/MA/IPA/H <sub>2</sub> O.....	61
4.2.4	EINFLUSS VON POLYMER-ROHSTOFFCHARGEN AUF DIE LAGE DER MISCHUNGSLÜCKE (LLE) IM PHASENDIAGRAMM.....	66
4.2.5	KAPITELZUSAMMENFASSUNG.....	68
<b>4.3</b>	<b>BERECHNUNG DER MISCHUNGSLÜCKE (LLE) UND DARSTELLUNG IM QUATERNÄREN PHASENDIAGRAMM.....</b>	<b>70</b>
4.3.1	GLEICHUNGSSYSTEM FÜR DIE BERECHNUNG DER MISCHUNGSLÜCKE (LLE).....	70
4.3.2	BERECHNUNGEN UND DARSTELLUNG IM QUATERNÄREN PHASENDIAGRAMM.....	72
4.3.3	NOTWENDIGE KONSTANTEN UND PARAMETER FÜR DIE BERECHNUNG.....	73

4.3.4	ERGEBNISSE DER BERECHNUNG .....	81
4.3.5	KAPITELZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION .....	89
<b>4.4</b>	<b>MEMBRANSTRUKTURBILDUNG IN ABHÄNGIGKEIT VOM EINTRITTS-PUNKT IN DIE MISCHEUNGSLÜCKE (LLE).....</b>	<b>91</b>
4.4.1	AUSWAHL GEEIGNETER GIEBLÖSUNGZUSAMMENSETZUNGEN.....	91
4.4.2	ERGEBNISSE DER GIEBLÖSUNGSCHEKTERISIERUNG .....	92
4.4.3	EINTEILUNG DER MEMBRANSTRUKTUREN IN KATEGORIEN .....	97
4.4.4	ERGEBNISSE DER MEMBRANCHARAKTERISIERUNG .....	101
4.4.5	ERGEBNISSE DER STRUKTURUNTERSUCHUNGEN.....	106
4.4.6	KAPITELZUSAMMENFASSUNG.....	116
<b>4.5</b>	<b>KINETIK VON ENTMISCHEUNGSPROZESSEN .....</b>	<b>117</b>
4.5.1	AUSWAHL DER ZUSAMMENSETZUNGEN UND ABLAUF DER MESSUNG .....	117
4.5.2	ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	118
4.5.3	KAPITELZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	123
<b>5</b>	<b><u>ZUSAMMENFASSUNG.....</u></b>	<b>124</b>
	<b><u>LITERATURVERZEICHNIS.....</u></b>	<b>128</b>
	<b><u>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....</u></b>	<b>132</b>
	<b><u>ANHANG .....</u></b>	<b>133</b>
	<b>HERLEITUNG DER FLORY-HUGGINS-GLEICHUNG .....</b>	<b>133</b>
	FLORY-HUGGINS-GLEICHUNG FÜR EIN BINÄRES SYSTEM (FLORY, 1953), (LECHNER ET AL., 2010).....	133
	FLORY-HUGGINS-GLEICHUNG FÜR EIN TERNÄRES SYSTEM .....	140
	FLORY-HUGGINS-GLEICHUNG FÜR EIN QUATERNÄRES SYSTEM .....	144
	ERWEITERUNG DER FLORY-HUGGINS-GLEICHUNG AUF KOMPONENTEN MIT UNTERSCHIEDLICHER MOLEKÜLGRÖÖE .....	147
	<b>BEISPIELCODE FÜR DIE BERECHNUNG DER MISCHEUNGSLÜCKE (LLE) .....</b>	<b>158</b>
	GENETISCHER ALGORITHMUS.....	158
	TRUST-REGION-VERFAHREN .....	162
	DICHTE DER VERWENDETEN NICHTLÖSUNGSMITTEL BEI RAUMTEMPERATUR.....	166



## 1 Einleitung und Zielsetzung

Membranen werden zur mechanischen Trennung von Stoffgemischen verwendet. Der besondere Vorteil von Membranen besteht darin, dass die Trennung des Stoffgemisches mit diesen energetisch günstiger abläuft, als mit den üblichen thermischen Trennverfahren, wie z.B. der Destillation. Die Separation mittels Membranen wird beispielsweise bei der Trinkwassergewinnung, der Abwasserdesinfektion, bei Filtrationen in der Nahrungsmittel- und Pharmaindustrie sowie bei der medizinischen Dialyse angewendet.

Die Herstellung von Membranen aus Cellulosederivaten geht zurück auf den Chemie-Nobelpreisträger Richard Zsigmondy in den 1920er Jahren. Cellulosederivate werden ausgehend vom nachwachsenden Rohstoff Cellulose hergestellt.

Betrachtet man die mit Zsigmondy beginnende Geschichte der Membrantechnik, so ist festzustellen, dass sich deren Verwendung in den verschiedenen Einsatzgebieten bis heute kontinuierlich gesteigert hat. Mittlerweile beginnen Membrantrennverfahren etablierte thermische Trennverfahren, wie z.B. die Meerwasserentsalzung durch Destillation, zu ersetzen.

Vor dem Hintergrund der wachsenden Nachfrage, der gestiegenen Anforderungen an die Produktqualität und der Entwicklung neuer Produkte werden höhere Anforderungen an die Leistungsfähigkeit der Produktionsverfahren und an die Prozessstabilität gestellt. Deswegen unterliegt die Membranproduktion einer kontinuierlichen Weiterentwicklung, wobei in der Vergangenheit hauptsächlich von empirischen Zusammenhängen ausgegangen wurde.

Die Ablösung dieses empirischen Ansatzes ist Voraussetzung für die weitere Technologieentwicklung und erfordert eine verbesserte Kenntnis der dem Verfahren zugrunde liegenden Mischphasen-thermodynamik. Ausgehend vom Entmischungsverhalten der Gießlösung sollen Massenstrom und Energieeintrag in der Maschine gezielt auf die Herstellung einer Membran abgestimmt werden. Dazu leistet die vorliegende Arbeit einen Beitrag, wobei folgende Schwerpunkte bearbeitet werden:

1. Entwicklung von Methoden für die experimentelle und mathematische Beschreibung von flüssig-flüssig Gleichgewichten und die Bestimmung der Phasendiagramme verschiedener Gießlösungssysteme auf Basis von Cellulosederivaten
2. Untersuchung der Membranstrukturbildung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gießlösungssystems und damit vom Eintrittspunkt in die Mischungslücke (LLE)
3. Entwicklung einer Methode zur Untersuchung der Kinetik einer flüssig-flüssig Entmischung.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Die Membran

#### 2.1.1 Definition und Funktion

Bei einer Membran handelt es sich um eine selektive Barriere zwischen zwei Phasen (Mulder, 2003). Membranen können aus Polymeren, Keramiken oder Metallen hergestellt werden (Zeman und Zydney, 1996). Durch die Flexibilität in der Materialwahl können Membranen in eine Vielzahl von Prozessen integriert werden. Nach Mulder werden synthetische Membranen im Hinblick auf ihre Struktur folgendermaßen klassifiziert (Abbildung 1):

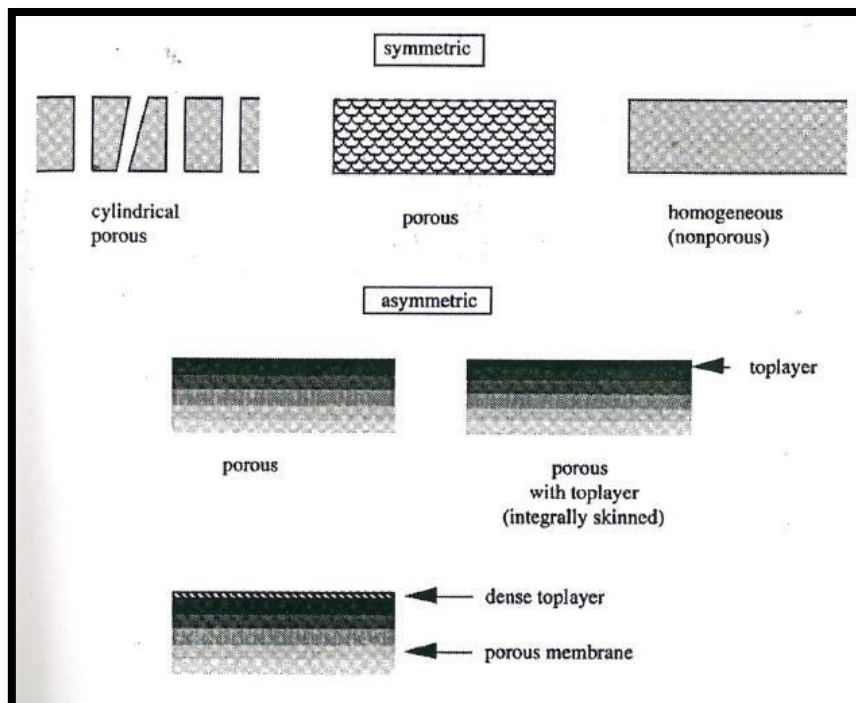


Abbildung 1: Schematische Darstellung verschiedener Membranquerschnitte - Strukturelle Klassifizierung (Mulder, 2003).

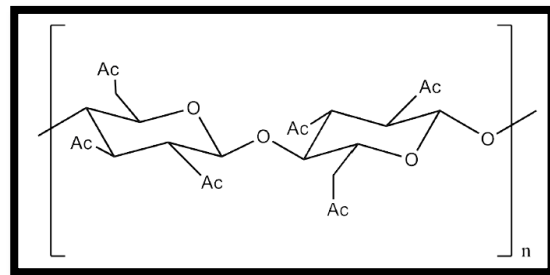
Hierbei wird zwischen symmetrischen und asymmetrischen Membranen unterschieden. Zu den symmetrischen Membranen zählen die nichtporösen Membranen sowie Membranen mit durchgängigen zylindrischen Poren und poröse Membranen mit durchgehend homogener Porosität (vgl. Abbildung 1). Asymmetrische Membranen zeigen dagegen morphologische Unterschiede zwischen Ober- und Unterseite. Die Symmetrie der Membran beeinflusst maßgeblich deren Leistungsfähigkeit (Mulder, 2003).

Die für Membrantrennverfahren verwendeten Membranen zählen in der Regel zu den asymmetrischen Membranen. Je nachdem, für welche Anwendung die Membran verwendet werden soll, kann diese eine durchgehend poröse Struktur oder eine dichte Oberseite besitzen.

Die Selektivität von Membranen, bei der die Teilchen aufgrund Ihrer Größe voneinander getrennt werden, ist abhängig von der Porengröße der verwendeten Membran. Durch diese wird festgelegt, welche Teilchen die Membran passieren können. Die Möglichkeit zwischen Teilchen unterschiedlicher Größe zu selektieren, ist die Grundlage der Membranverfahren Mikro-, Ultra- und Nanofiltration sowie der Umkehrosmose (Melin und Rautenbach, 2007). Die Selektivität nichtporöser Membranen wird durch das verwendete Material bestimmt, da sich die Teilchen in der dichten Schicht auf der Oberseite lösen müssen um diese zu passieren. Membranverfahren mit diesem Mechanismus als Grundlage sind die Pervaporation zur Trennung von Gas- Flüssigkeitsgemischen sowie die Gaspermeation zur Trennung von Gasgemischen (Melin und Rautenbach, 2007).

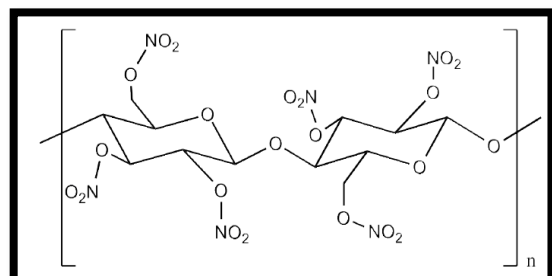
## 2.1.2 Verwendete Cellulosederivate

Im Rahmen dieser Arbeit wurden als Rohstoffe für die gebildeten Membranen Cellulosedi- und triacetat (Abbildung 2) sowie Cellulosenitrat (Abbildung 3) verwendet. Celluloseacetat wurde erstmals 1885 von *P. Schützenberger* durch Erhitzen von Cellulose in Essigsäureanhydrid unter Druck synthetisiert. Die so synthetisierten Triacetate (vgl. Abbildung 2) besitzen einen Substituierungsgrad ( $D_s$ ) zwischen 2.8 und 2.9. Diese sind in Lösungsmitteln wie Chloroform und Dichlormethan löslich (Balsler et al., 1986). Der industrielle Durchbruch gelang 1904 durch die Synthese des in Aceton löslichen Cellulosediacetats ( $D_s = 2.0-2.5$ ) durch *F.D. Miles* und *A. Eichengrün* über die saure partielle Verseifung von Cellulosetriacetat (Balsler et al., 1986).



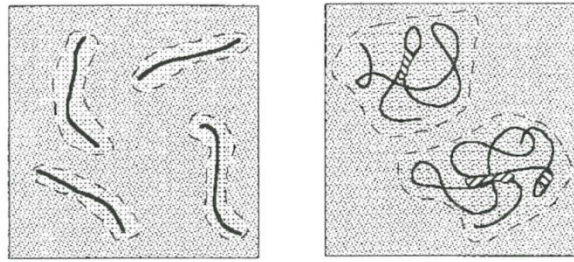
**Abbildung 2: Struktur der Wiederholungseinheit eines vollständig substituierten Celluloseacetats ( $D_s = 3$ ).**

Cellulosenitrat (vgl. Abbildung 3) wurde erstmals 1845 durch *C.F. Schönbein* durch Umsetzen von Cellulose mit Nitriersäure synthetisiert. Die für die Membranproduktion verwendeten Cellulosenitrate besitzen einen Stickstoffgehalt zwischen 11 und 12.5 %. Als Lösungsmittel können bei diesem Rohstoff Ketone und Ester verwendet werden (Balsler et al., 1986). Aus diesem Rohstoff werden bevorzugt Membranen für diagnostische Anwendungen hergestellt.



**Abbildung 3: Struktur der Wiederholungseinheit eines vollständig substituierten Cellulosenitrats ( $D_s = 3$ ).**

Beide Cellulosederivate sind lineare Polymere, deren monomere Einheiten durch Einfachbindungen miteinander verbunden sind. Solche Polymere bilden nach *Elias* „wegen der mehr oder minder leichten Rotation um die Kettenverbindungen niemals Stäbchenmoleküle, sondern wurmartige Ketten, deren Segmenten man stäbchenartigen Charakter zuordnen kann“ (Elias, 1990). Dies ist in Abbildung 4 schematisch für Cellulose mit geringer (links) bzw. hoher molarer Masse (rechts) dargestellt (Zugenmaier, 2008).



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung von Cellulosederivaten in Lösung, rechts - Kette mit geringer Molmasse, links - Kette mit hoher Molmasse (Zugenmaier, 2008).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Cellulosederivate mit mittleren Molmassen von 200.000 bis 500.000 g/mol eingesetzt (ermittelt über Größenausschlusschromatographie (SEC), [Daten aus (SSB, 2012)]).

### 2.1.3 Herstellungsverfahren Verdunstung

Es gibt eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Polymermembranen. Für Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen haben sich in der industriellen Produktion das Fällbadverfahren, die temperaturinduzierte Phasenseparation (TIPS) sowie das Verdunstungsverfahren durchgesetzt (Zeman und Zydney, 1996), (Mulder, 2003). Physikalisch-chemische Grundlage dieser Verfahren ist die Mischphasenthermodynamik. Die poröse Struktur wird durch Durchlaufen eines Phaseninversionsprozesses erzeugt, bei dem eine Polymerlösung (die sog. Gießlösung) kontrolliert in einen festen Zustand überführt wird (Mulder, 2003). Im Folgenden wird ausschließlich auf das Verdunstungsverfahren näher eingegangen, da alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Membranen mit diesem Verfahren hergestellt wurden.

Beim Verdunstungsverfahren wird die Strukturbildung im Gießlösungsfilm durch das Senken der Lösungsmittelstärke eingeleitet. Entsprechende Gießlösungen enthalten ein komplexes System aus verdampfbaren Komponenten, bestehend aus einem flüchtigen Lösungsmittel und einem oder mehreren weniger flüchtigen Nichtlösungsmitteln (bezogen auf das Polymer). Bei der Verdunstung der Lösungsmittel aus dem Gießlösungsfilm sinkt der Anteil des flüchtigen Löser- und der Nichtlöser- und Polymergehalt steigt. Dies führt zu einer Phasenseparation in zwei flüssige Phasen, wobei eine Phase polymerreich und eine polymerarm ist. Im einfachsten Fall wird dann bei weiterer Trocknung die Membranmatrix durch die polymerreiche Phase gebildet und die Poren durch die polymerarme Phase (Maier und Scheuermann, 1960), (Altinkaya, 2005). Die Membranbildungsmechanismen, die bei der

Phaseninversion stattfinden können, werden im Abschnitt 2.1.4 behandelt. Die industrielle Membranproduktion durch das Verdunstungsverfahren erfolgt in einem kontinuierlichen Fertigungsprozess auf einer sogenannten Ziehmaschine (vgl. Abbildung 5).

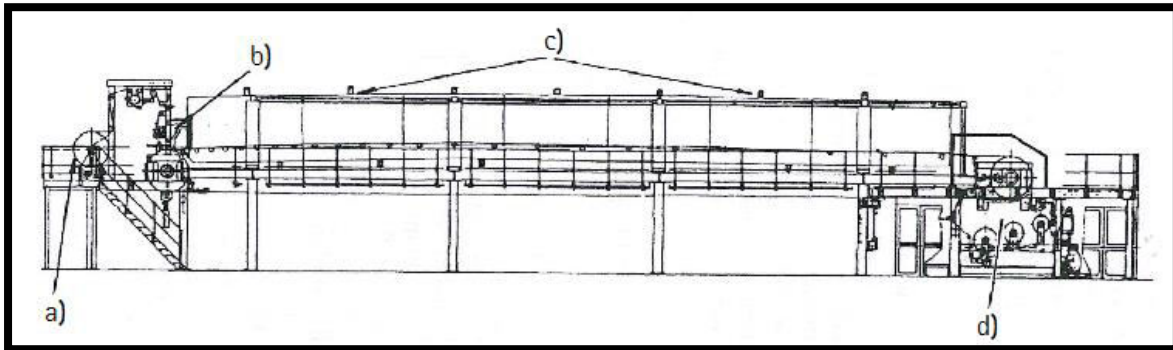


Abbildung 5: Prinzipieller Aufbau einer industriellen Ziehmaschine für den Verdunstungsprozess (Zeman und Zydney, 1996), ca. 30 m lang, a) Stahlband, b) Auftragswerk, c) Trocknerkammern, d) Aufwicklung.

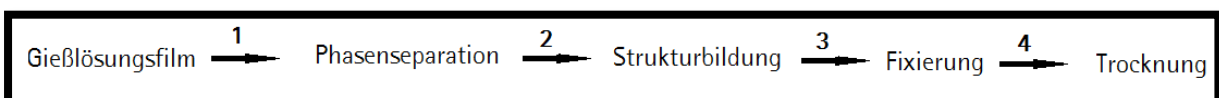
Die wesentlichen Komponenten der Ziehmaschine sind ein Stahlband (a), ein Auftragswerk für Gießlösungen (b), ein Trocknungsbereich (c) und eine Aufwicklung (d).

Über das Auftragswerk wird das Stahlband mit der Gießlösung beschichtet. Das Stahlband dient dem Transport des Gießlösungsfilms durch die Trocknerkammern. Beim Durchlaufen der Trocknerkammern werden dem Gießlösungsfilm die Lösungsmittel entzogen und der Membranbildungsprozess findet statt. Am Ende der Maschine wird die Membran vom Stahlband abgelöst und zu Rollen aufgewickelt.

Parameter, die einen starken Einfluss auf die Struktur der Membran haben, sind die Zusammensetzung der Gießlösung, die Temperatur der Gasphase, die Temperatur des Stahlbands, die Zusammensetzung der Gasphase im Trockner sowie die Strömungsverhältnisse und die Verweilzeit des Gießlösungsfilms in den jeweiligen Trocknerkammern.

#### 2.1.4 Verlauf der Membranbildung

Die Prozessschritte, die im Verlauf der Membranbildung vom flüssigen, homogenen Gießlösungsfilm zur festen, porösen Membran führen, sollen nachfolgend genauer betrachtet werden. Die Membranbildung kann wie folgt in vier Prozessschritte unterteilt werden:



Der Ausgangspunkt der Membranbildung nach dem Verdunstungsverfahren ist in jedem Fall eine homogene Polymerlösung, bestehend aus einem Löser, einem oder mehreren Nichtlösern und einem Polymer. Diese wird als Gießlösung bezeichnet. Davon ausgehend ist der erste Schritt die Desolvatation

(Zeman und Zydney, 1996). Dies bezeichnet den Übergang des homogenen Films zur Phasenseparation. Im Verdunstungsprozess wird die Desolvatation durch den Entzug des Lösungsmittels, also dem Senken der Lösungsmittelstärke erreicht. Bei der Phasenseparation entmischt der Gießlösungsfilm in eine polymerreiche und eine polymerarme Phase. Durch die Separation startet der Prozessschritt der Strukturbildung. Diese kann über den Keimbildungs- und Wachstums-Mechanismus oder durch spinodale Entmischung erfolgen (vgl. Abschnitt 2.3). Die gebildete Struktur ist maßgeblich von dem ablaufenden Mechanismus abhängig. Der dritte Schritt ist das Beenden der Strukturbildung durch Fixierung. Dabei wird durch fortlaufende Verdunstung des Löser und des Nichtlöser der Polymergehalt und damit die Viskosität der polymerreichen Phase so stark erhöht, dass die polymerreiche Phase geliert. Nach Beendigung der Fixierung kann die Struktur als fertig ausgebildet angesehen werden. Anschließend erfolgt der Schritt der Trocknung, bei der die verbliebenen Lösungs- und Nichtlösungsmittel verdunsten.

### 2.1.5 Darstellung im Phasendiagramm

In einem Phasendiagramm lässt sich das Verhalten einer Mischung bei Änderung von Temperatur und Zusammensetzung sowie bei konstantem Druck beschreiben (Vause und Walker, 1987). Eine Polymerlösung, bestehend aus einem Polymer, einem Lösungsmittel und einem Nichtlösungsmittel, kann demnach bei konstanter Temperatur und konstantem Druck in einem ternären Phasendiagramm beschrieben (vgl. Abbildung 6) werden.

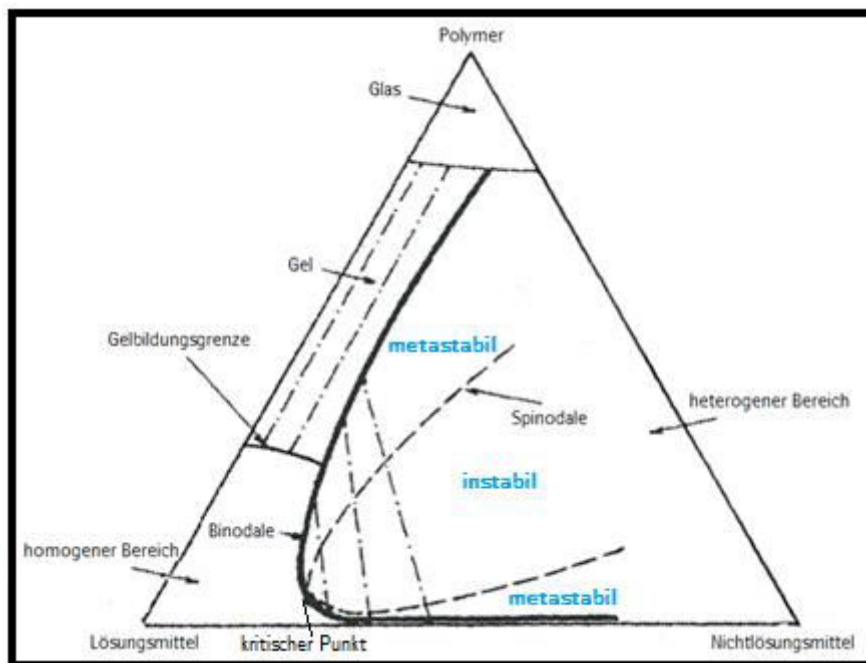


Abbildung 6: Phasendiagramm einer ternären Polymerlösung (Zeman und Zydney, 1996).

Die Ecken des ternären Diagramms repräsentieren die reinen Komponenten, die Schenkel die binären Mischungen. Der Anteil einer Komponente ist auf einer Geraden, die parallel zum gegenüberliegenden Schenkel liegt, konstant. Auf einer Geraden, die durch einen Eckpunkt läuft, liegen die Zusammensetzungen aller Systeme, bei denen das Verhältnis der nicht durch diesen Eckpunkt charakterisierten Komponenten konstant ist (Wedler, 2004).

Im gezeigten ternären Phasendiagramm (Abbildung 6) sind die Binodale, die Konoden, die Spinodale und die Gelbildungsgrenze eingezeichnet. Die Binodale bildet die Grenze zwischen dem homogenen und dem heterogenen Bereich. Bei Überschreiten der Binodale entmischt die Polymerlösung in zwei koexistierende Phasen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht miteinander befinden. Dies liegt daran, dass die Funktion der freien Enthalpie der Polymerlösung im heterogenen Bereich zwei Minima (siehe Abbildung 7) besitzt. Die Minima repräsentieren die Zusammensetzungen, die die beiden koexistierenden Phasen im Gleichgewicht annehmen.

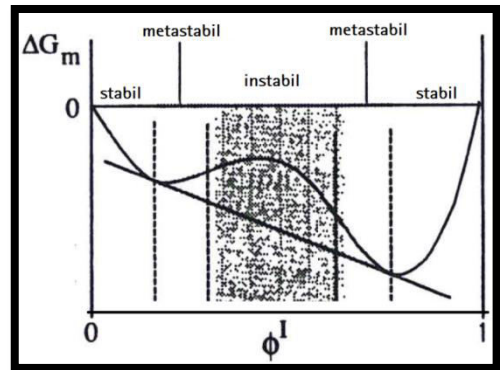


Abbildung 7: Verlauf der freien Mischungsenthalpie im Phasendiagramm, (Mulder, 2003).

Die Konoden sind die Verbindungslinien zwischen den beiden Phasen. Die Binodale ist die Verbindungslinie aller Minima der Funktion der freien Enthalpie der Polymerlösung im gesamten Zusammensetzungsbereich und umschließt damit das Zweiphasengebiet (vgl. Abbildung 8). Dieses Gebiet wird synonym auch als Mischungslücke oder als Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (eng. Liquid-Liquid-Equilibrium (LLE)) bezeichnet.

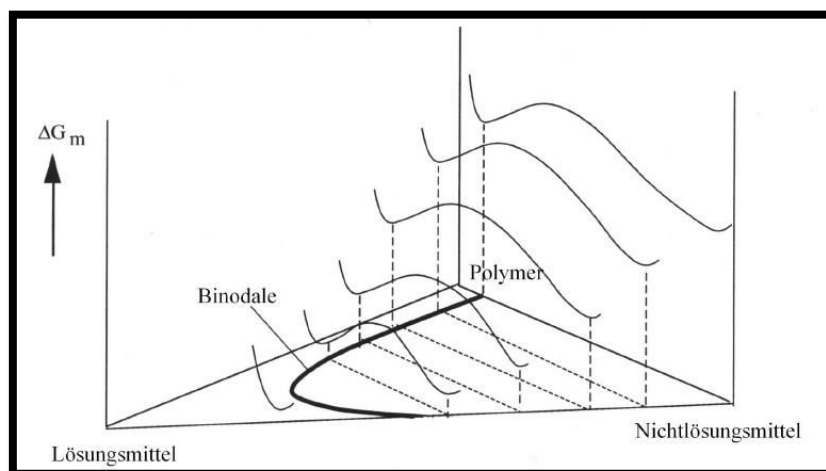
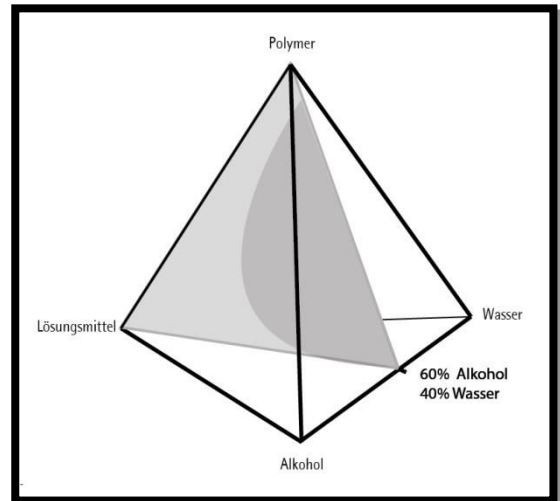


Abbildung 8: Darstellung der Binodale als Verbindungslinie der Minima der Funktion der freien Enthalpie einer Polymerlösung (Mulder, 2003).

Die Spinodale bildet die Grenze zwischen dem metastabilen Bereich und dem instabilen Bereich (Wendepunkte der Funktion der freien Enthalpie, Abbildung 7). Der metastabile Bereich befindet sich

zwischen Binodale und Spinodale, der instabile Bereich wird von der Spinodalen eingehüllt. Der Punkt, an dem sich die Binodale und die Spinodale berühren, wird *kritischer Punkt* genannt. Die Gelbildungsgrenze trennt den homogenen Bereich von dem Bereich im Phasendiagramm ab, in dem sich aus der Polymerlösung ein homogenes Gel bildet.

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten quaternären Gießlösungen, bestehend aus einem Polymer, einem Lösungsmittel und zwei Nichtlösungsmitteln, musste das ternäre Phasendiagramm um eine Komponente, zu einem Tetraeder erweitert werden (Abbildung 9). Dabei wird die Grundfläche durch die flüssigen Komponenten der Gießlösung aufgespannt und das Polymer bildet die Spitze. Die zuvor beschriebenen ternären Diagramme finden sich im Tetraeder als Schnitte mit definiertem Nichtlöserverhältnis wieder (graue Fläche).



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung eines quaternären Phasendiagramms mit eingezeichneter ternärer Schnittfläche für ein definiertes Nichtlöser Verhältnis und darauf lokalisierter Mischungslücke.

Durch diese Überführung in die räumliche Darstellung werden aus den Grenzlinien des ternären Phasendiagramms, d.h. der Binodale, der Spinodale und der Gelbildungsgrenze, Grenzflächen im quaternären Phasendiagramm (3D).

### 2.1.6 Energie- und Massebilanz der Membranbildung

Zur mathematischen Beschreibung der Membranbildung ist die Kenntnis der Energie- und Massebilanz im Gießlösungsfilm während der Trocknung notwendig. Aus diesem Grund werden die Energie- und Masseflüsse, die während der Trocknung auftreten, im Folgenden erläutert.

In Abbildung 10 ist die Modellvorstellung der Trocknung eines Gießlösungsfilms als eindimensionales Schema gezeigt (Dabral, 1999). Dargestellt ist ein Substrat (Metall, Glas, etc.), auf dem eine Schicht Gießlösung mit der Dicke  $L(t)$  aufgetragen ist. Substrat und Gießlösungsfilm sind von einer Gasphase umgeben. Die Angabe  $z = 0$  gibt die Lage der Grenzschicht zwischen Gießlösungsfilm und Substrat (Bandseite) an, die Angabe  $z = L(t)$  die zeitabhängige Lage der Grenzschicht zwischen Gießlösungsfilm und Gasphase (Luftseite) und  $z = -H$  die Lage der Grenzschicht zwischen Substrat und Gasphase.

Die Bandseite ist per Definition vollständig undurchlässig für alle Bestandteile des Gießlösungsfilms. Die Luftseite ist durchlässig für alle verdampfenden Komponenten. Aus diesem Grund findet die Verdunstung bzw. der Massefluss nur über die Luftseite statt. Der Transport der Teilchen innerhalb des Films erfolgt durch Diffusion. Die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen soll unabhängig von der Position im Film sein (Dabral, 1999). Der Massefluss ist abhängig vom Dampfdruck der zu



verdampfenden Komponenten, von der Zusammensetzung der Gasphase und vom Energiefluss in den Gießlösungsfilm hinein.

Der Energieeintrag in den Gießlösungsfilm kann über die Luft- und über die Bandseite erfolgen. Die in den Gießlösungsfilm übertragene Energiemenge ist abhängig vom Wärmeübergangskoeffizienten an den jeweiligen Grenzschichten ( $h^G$  und  $h^{SG}$ ) sowie von der Überströmgeschwindigkeit des Gasstroms (Dabral, 1999). Der Energiefluss innerhalb des Films ist von der Filmdicke und der Wärmeleitfähigkeit der Gießlösung abhängig.

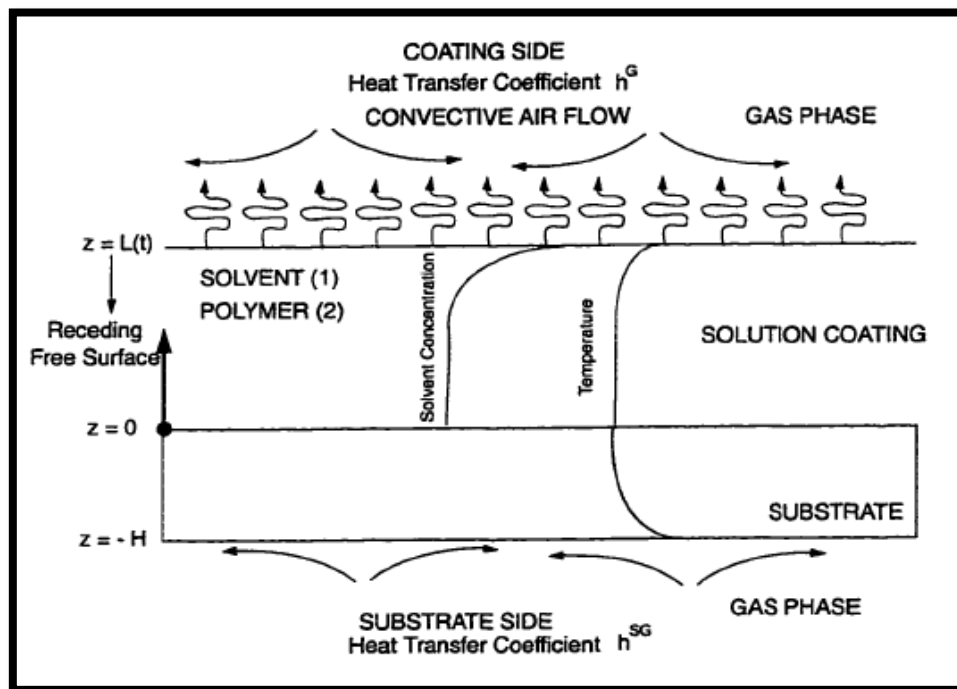


Abbildung 10: Schematische Darstellung der eindimensionalen Trocknung eines Gießlösungsfilms (Dabral, 1999).

Die aus dem Modell resultierenden Temperatur- und Zusammensetzungsgradienten im Gießlösungsfilm, sind in Abbildung 10 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Luftseite des Films an Lösungsmittel verarmt und dass dort die Temperatur abnimmt. Dieser Verlauf entsteht, da die Verdunstung nur an der Luftseite stattfinden kann und die Diffusion des Lösungsmittels durch den Gießlösungsfilm der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den Massefluss ist. Dieser ist in der Regel langsamer, als der Übergang von der Luftseite in die Gasphase.

In einem System mit mehreren verdampfenden Komponenten, deren Dampfdrücke sich unterscheiden, kommt es neben der Verarmung der Luftseite an der Komponente mit höherem Dampfdruck zur Anreicherung der Komponenten mit niedrigerem Dampfdruck. Dadurch steigt deren Konzentration und es bildet sich ein Gradient zwischen Luft- und Bandseite des Films. Aufgrund dessen beginnt die Komponente mit niedrigerem Dampfdruck in Richtung der Bandseite zu diffundieren und es kommt im

Vergleich zur Startkonzentration zu einem Anstieg der Konzentration der Komponente mit niedrigerem Dampfdruck auf der Bandseite.

Ausgehend von den hier vorgestellten Überlegungen kann der Zusammensetzungsverlauf des Gießlösungsfilms während der Trocknung – die sogenannte Trocknungskurve – berechnet werden. (Dabral, 1999). Bei der Interpretation der berechneten Werte muss darauf geachtet werden, dass der Film stets als homogen angesehen wird. Daraus folgt, dass Einflüsse aufgrund der sich bildenden Porosität sowie Grenzflächeneffekte, die während der Phasenseparation auftreten können, nicht berücksichtigt werden.

Das dargestellte Modell erklärt darüber hinaus die strukturellen Besonderheiten bei der Membranstrukturbildung, die durch die inhomogene Änderung der Zusammensetzung des Gießlösungsfilms an Luft- und Bandseite entstehen. Entsprechende Zusammenhänge sind in Abschnitt 2.3 beschrieben

## 2.2 Die Polymerlösung

### 2.2.1 Cellulosederivate in Lösung

Das Verhalten der Cellulosederivate in Lösung ist abhängig von deren Konzentration in der Lösung. Für die Membranherstellung werden konzentrierte Lösungen mit ca. 5-10 % (w/w) eingesetzt. In Abbildung 11 ist das Verhalten von knäuelartigen Polymeren, zu denen auch die Cellulosederivate gehören, in verschiedenen Konzentrationsbereichen schematisch dargestellt.

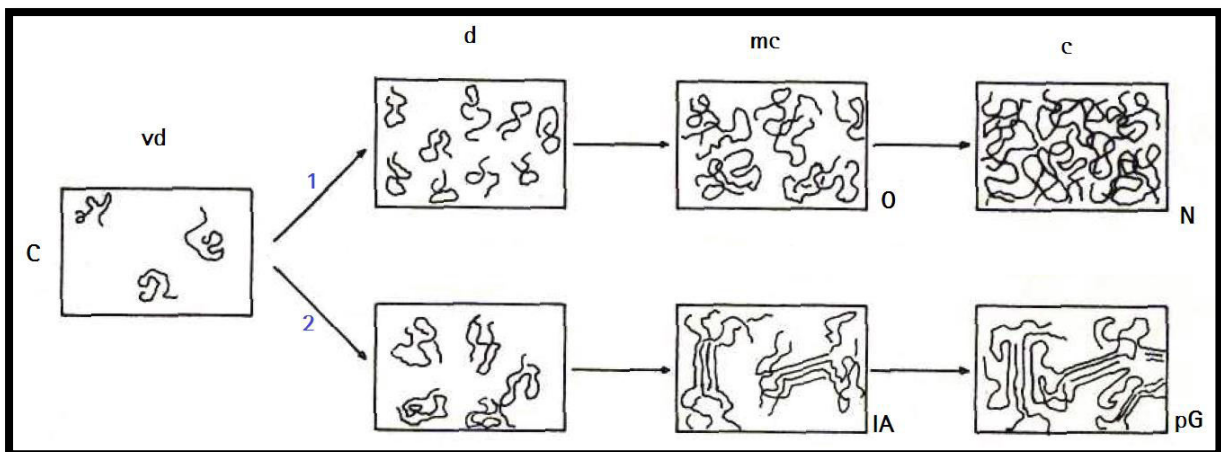


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Molekülanordnungen von knäuelartigen (C) Polymermolekülen in sehr verdünnten (vd), verdünnten (d), mäßig konzentrierten (mc) und konzentrierten Lösungen (c), O = Überlappung der äußeren Polymersegmente verschiedener Knäuelmoleküle, N = Netzwerkbildung durch Überlappung und Verhakung, IA = laterale Assoziation, pG = physikalisch vernetzte Gele (Elias, 1990).

In sehr verdünnten Lösungen (**vd**) liegen die Moleküle isoliert voneinander vor. Sie können als Kugeln angenommen werden, die isotrop mit Polymersegmenten und Lösungsmitteln gefüllt sind. Bei steigender Konzentration ist das weitere Verhalten davon abhängig, ob die Moleküle die Fähigkeit besitzen, spezifische intermolekulare Wechselwirkungen auszubilden oder nicht.

Weg 1 zeigt die Gestalt der Polymere in Lösung bei steigender Konzentration, wenn keine spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen ausgebildet werden. In verdünnten Lösungen (**d**) sind die Moleküle weiterhin isoliert und können auch in diesen als isotrop angenommen werden. Bei mäßig konzentrierten Lösungen (**mc**) wird von den Molekülen das Maximalvolumen der Lösung fast vollständig ausgefüllt und die Moleküle beginnen sich zu überlappen (**O**). Bei weiter steigender Konzentration (**c**) verhaken sich die Moleküle untereinander und die Lösung erscheint als physikalisches Netzwerk (**N**) (Elias, 1990).

Weg 2 zeigt die Gestalt der Polymere in Lösung bei steigender Konzentration, wenn spezifische intermolekulare Wechselwirkungen vorhanden sind. Bei steigender Konzentration (**d** --> **mc**) können die Polymermoleküle lateral oder über die Endgruppen assoziieren (**IA**), je nachdem, an welcher Stelle die Wechselwirkungen ausgebildet werden. Bei hohen Konzentrationen (**c**) führen diese Assoziationen zu physikalischen Netzwerken, wodurch sich die Lösung wie ein hochgequollenes Gel (**pG**) verhält (Elias, 1990).

Untersuchungen an Cellulosenitrat (Krusche, 2009) haben gezeigt, dass dieses Polymer in Lösung Aggregate ausbildet (vgl. Weg 2 in Abbildung 11). Diese bilden sich aufgrund starker attraktiver Wechselwirkungen zwischen den Cellulosenitratmolekülen (Miles, 1955).

Die Eigenschaften von Celluloseacetat wurden von *G.C. Berry* in verdünnten Lösungen (Berry und Tanner, 1974) sowie in Gelen (Berry und Goebel, 1977) untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass sich in verdünnten Lösungen Aggregate bilden, die je nach Lösungsmittel verschiedene Konfigurationen annehmen können. Außerdem konnte gezeigt werden, dass ein Celluloseacetatgel die Gestalt eines nichtzufälligen Netzwerkes annimmt, das aus vernetzten Knoten von aggregierten Ketten besteht.

In Abbildung 12 ist das Verhalten der verwendeten Polymere Cellulose-triacetat (CTA), Cellulose-diacetat (CDA) und Cellulosenitrat (CN) in verdünnter und konzentrierter Lösung dargestellt. Das Verhalten in verdünnter Lösung wird dabei durch die reduzierte Viskosität ( $\alpha$ -Achse) beschrieben. Diese wird in einer verdünnten DMSO-Polymerlösung bestimmt ( $c = 1 \text{ g/L}$ ), da in verdünnter Lösung davon ausgegangen werden kann, dass die Polymermoleküle voneinander isoliert vorliegen (vgl. Abbildung 11, d). Damit ist die Viskosität nur von der Kettenlänge der Polymere abhängig. Aus diesem Teil der Auftragung geht hervor, dass die Polymere eine ähnliche Kettenlänge aufweisen. Dies ist insofern erwartbar, da alle Polymere, von natürlich gewachsener Cellulose ausgehend, hergestellt werden.

Somit ist eine maximale Kettenlänge vorgegeben. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Kettenlänge mit jedem Verarbeitungsschritt abnimmt (vgl. Abbildung 12, CTA > CDA)

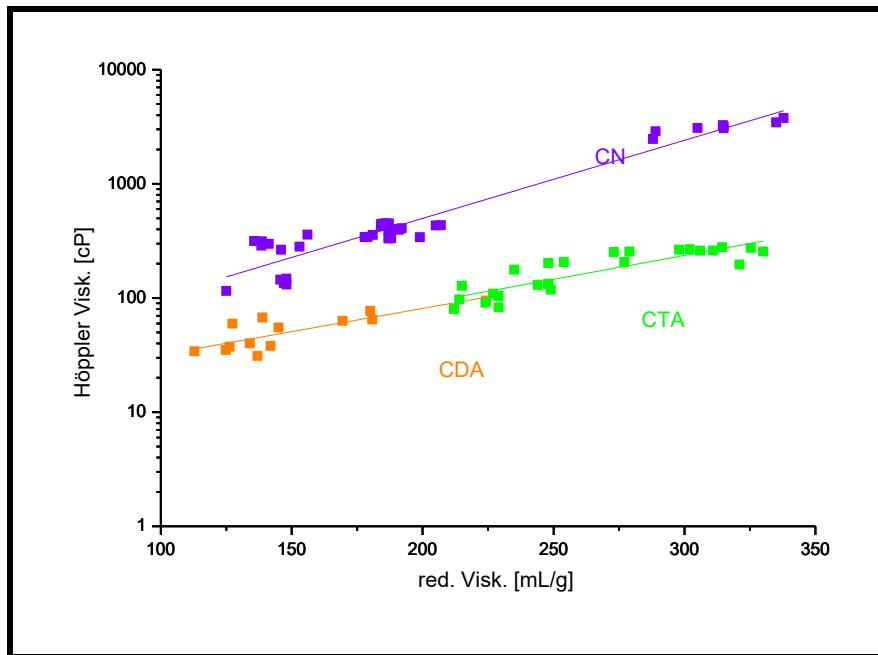


Abbildung 12: Viskosität der verwendeten Polymere in verdünnter und konzentrierter Lösung (1 cP = 1 mPa\*s).

Die auf der y-Achse aufgetragene Höppler-Viskosität zeigt die Viskosität, die eine konzentrierte Lösung der Polymere mit den dazugehörigen Lösungsmitteln besitzt (Gießlösung mit 4.5 % (w/w) Polymer). In diesen Lösungen ist die Viskosität vom Solvationsvermögen des Lösungsmittelgemisches abhängig. Dabei zeigt eine hohe Viskosität, dass die einzelnen Polymere miteinander über spezifische Wechselwirkungen oder Verhakungen assoziiert sind (vgl. Abbildung 11 mc\_O und mc\_IA). Dies erfolgt immer dann, wenn das Lösungsmittel die Fähigkeit besitzt, die Polymerkette gut zu solvatisieren, d. h. zu entfalten. Demnach zeigt eine hohe Viskosität der Lösung eine gute Solvataion des Polymers an. Im Fall der verwendeten Polymere fällt auf, dass die Cellulosenitrat-Lösungen eine signifikant höhere Viskosität aufweisen als die Celluloseacetat-Lösungen. Daraus folgt, dass das Lösungsmittelgemisch des Cellulosenitrat-Systems ein besseres Solvationsvermögen aufweist als das der Celluloseacetate. Der Unterschied in der Viskosität zwischen den Lösungen der Cellulosedi- und triacetate ist auf den Kettenlängenunterschied dieser Cellulosederivate zurückzuführen.

### 2.2.2 Mathematische Beschreibung der Polymerlösung nach der Flory-Huggins Theorie

Die Flory-Huggins-Theorie wurde von *P.L. Flory* und *M.L. Huggins* entwickelt und dient der Beschreibung der freien Enthalpie einer Mischung aus einem Polymer und einem Lösungsmittel (Flory, 1953), (Huggins, 1941), (Flory, 1941). In dieser Theorie wird die Polymerlösung als Gitter (Abbildung 13) beschrieben und es werden folgende Annahmen getroffen:

Das Gitter ist aus  $N$  gleichen Zellen aufgebaut.

1. Das Volumen einer Zelle  $V_z$  ist genau so groß, dass ein Lösungsmittelmolekül darin Platz findet.
2. Die Polymermoleküle besitzen alle die gleiche molekulare Masse und sind nicht unterscheidbar.
3. Die Polymermoleküle werden so in  $P$  Segmente geteilt, dass diese das Volumen  $V_z$  besitzen.
4. Die möglichen Verteilungen der Polymermoleküle im Gitter sind alle gleich wahrscheinlich.
5. Das System ist athermisch, d. h. die Wechselwirkungen zwischen den Gitterplätzen sind in jedem Fall gleich.

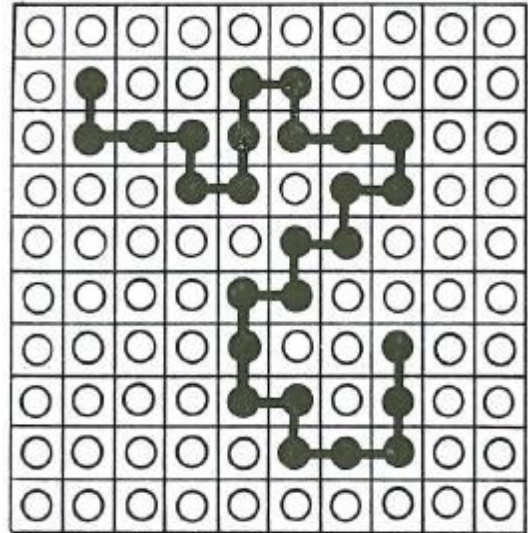


Abbildung 13: Gittermodell, Polymerkette umgeben von Lösungsmittelmolekülen, (Flory, 1953).

Für die Herleitung der Flory-Huggins-Gleichung sind folgende Schritte nötig: Begonnen wird mit dem Herleiten der mikrokanonischen Zustandssumme  $\Omega$  des Systems. Aus dieser kann dann über die Boltzmann'sche Definition der Entropie ein Ausdruck für die Mischungsentropie  $\Delta S_m$  bestimmt werden. Anschließend muss die Wechselwirkung der Komponenten untereinander betrachtet werden. Daraus wird ein Ausdruck für die Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  erhalten. Durch Zusammenfassen der Ausdrücke von Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  und Mischungsentropie  $\Delta S_m$  wird die Flory-Huggins-Gleichung erhalten mit der dann die freie Gibb'sche Enthalpie  $\Delta G_m$  der Polymerlösung berechnet werden kann. Diese Vorgehensweise ist unabhängig von der Anzahl an Komponenten in der Polymerlösung. Die ausführlichen Herleitungen für die binäre, ternäre und quaternäre Polymerlösung sind im Anhang zu finden. Die Flory-Huggins-Gleichungen für eine binäre (1) und ternäre (2) Polymerlösung sind im Folgenden aufgeführt:

$$\Delta G_{m\_binär} = RT \cdot (n_L \ln \phi_L + n_P \ln \phi_P + \phi_P \cdot n_L \cdot \chi_{LP}) \quad (1)$$

$$\Delta G_{m\_ternär} = RT \cdot \left( n_P \ln \phi_P + n_L \ln \phi_L + n_{NL} \ln \phi_{NL} + \phi_P \cdot n_L \cdot \chi_{L/P} + \phi_{NL} \cdot n_L \cdot \chi_{L/NL} + \phi_P \cdot n_{NL} \cdot \chi_{NL/P} \right) \quad (2)$$

Dabei beschreibt  $n$  die Stoffmenge und  $\phi$  den Volumenbruch der jeweiligen Komponente in der Polymerlösung.  $\chi$  ist der binäre Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter,  $R$  die ideale Gaskonstante und  $T$  die Temperatur der Lösung in Kelvin.

Unter Zuhilfenahme der Flory-Huggins-Gleichung kann die Binodale der Gießlösung berechnet werden. Dafür wird die Flory-Huggins-Gleichung für das zu betrachtende System nach der Stoffmenge der beteiligten Komponenten abgeleitet und so eine mathematische Beschreibung des chemischen Potentials ( $\Delta\mu_i$ ) der jeweiligen Komponente erhalten. Die Berechnung erfolgt unter der Bedingung, dass das chemische Potential einer Komponente in zwei miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehenden Phasen gleich ist ( $\Delta\mu_{i,A} = \Delta\mu_{i,B}$ ) (Atkins, 1990).

Im Rahmen dieser Arbeit werden über die so erhaltenden Gleichungen unter Zuhilfenahme eines genetischen Algorithmus (Chipperfield et al., 1995) sowie des Trust-Region-Verfahrens (Coleman und Li, 1996) die Mischungslücken der zu untersuchenden Gießlösungssysteme mit dem Programm *Matlab R2010b* berechnet.

Die verwendete Gleichung, das verwendete Gleichungssystem sowie die genaue Vorgehensweise bei der Berechnung sind in Abschnitt 4.3 beschrieben. Der verwendete Matlab-Code ist im Anhang zu finden.

### 2.2.2.1 Grenzen der Flory-Huggins-Theorie

Bei Verwendung der Flory-Huggins-Gleichung muss bedacht werden, dass das Modell nur den Teil der Entropie beschreibt, der aufgrund der Anordnung der Teilchen im Gitter entsteht. Mögliche weitere Beiträge zur Mischungsentropie, zum Beispiel durch die Änderung der Konfiguration der beteiligten Komponenten oder durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den Komponenten, werden nicht betrachtet. *W. J. C. Orr* und *E. A. Guggenheim* haben die attraktiven Wechselwirkungen in das Gittermodell für binäre Polymerlösungen eingerechnet, dadurch aber nur wenig signifikante Verbesserungen erreicht (Orr, 1944), (Guggenheim, 1944).

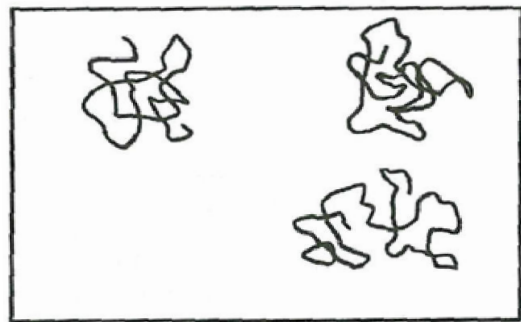


Abbildung 14: Schematische Zeichnung von Polymermolekülen in verdünnter Lösung (Flory, 1953).

Flory sieht prinzipiell eine Limitierung des Gittermodells in der Annahme, dass die Umgebung des freien Gitterplatzes keine Rolle bei der Besetzung spielt und somit die Komponenten zufällig auf das Gitter verteilt werden können (Flory, 1953). Für die Besetzung des Polymers ist diese Annahme nur bei konzentrierten Lösungen gültig. Bei verdünnten Lösungen hingegen bilden sich zwei voneinander unterscheidbare Regionen aus (vgl. Abbildung 14): Eine Region, in der sich keine Polymermoleküle

befinden und eine, mit einer kleinen mittleren Polymersegmentkonzentration. Wenn ein weiteres Polymermolekül hinzugefügt wird, dann wird sich dieses bevorzugt in der polymerfreien Region einordnen (Flory, 1953).

Bei ternären und quaternären Lösungen werden bei der Bestimmung der Mischungsentropie die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zwischen Polymer, Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel (Alkohol und Wasser) vom Gittermodell nicht berücksichtigt. Eine Berücksichtigung hätte zur Folge, dass um die Moleküle Zonen definiert werden müssten, in denen bestimmte Molekülsorten bevorzugt Platz finden. Dieses Vorgehen würde den berechneten Beitrag der Mischungsentropie zur freien Enthalpie der Lösung verkleinern.

Auch die unterschiedlichen Größen des Lösungsmittels, des Alkohols und des Wassers finden im Gittermodell keine Berücksichtigung. Eine Berücksichtigung hätte eine größere berechnete Mischungsentropie zur Folge.

### 2.2.3 Berechnungsalgorithmen

#### 2.2.3.1 *Der Genetische Algorithmus*

Beim *Genetischen Algorithmus (GA)* handelt es sich um ein stochastisches, globales Suchverfahren (Chipperfield et al., 1995). Der GA gehört zu den *Evolutionären Algorithmen* (Reeves und Rowe, 2002).

Beim Genetischen Algorithmus wird das Prinzip *Survival of the Fittest* auf das Lösen einer objektiven Funktion angewendet. Dafür wird eine Population von Individuen (potentieller Lösungen) generiert (Generation 1) und den Individuen, je nach Nähe zur gesuchten Lösung, ein Fitnesswert zugeordnet (Chipperfield et al., 1995). Entsprechend der Fitnesswerte werden die Individuen selektiert und die fittesten Individuen miteinander rekombiniert. Dadurch entsteht eine neue Population von Individuen (Generation 2). Ein Teil der neuen Individuen wird im weiteren Verlauf durch Punktmutationen weiter verändert (Chipperfield et al., 1995), um eine größere Diversität in den potentiellen Lösungen zu erreichen.

Der vorgestellte Ablauf aus Rekombination der fittesten Individuen zu einer neuen Population sowie von Punktmutationen in der selbigen führt zu einem evolutionsähnlichen Prozess, in dem die neuen Individuen besser an die objektive Funktion angepasst sind, als die Individuen aus denen sie hervorgegangen sind.

Der Vorteil des Genetischen Algorithmus für die Berechnung ternärer und quaternärer Phasendiagramme liegt darin, dass für die Initialisierung der Berechnung keine Startwerte benötigt werden.

Nachteil des GA im Vergleich zu anderen Minimierungsverfahren ist, dass viel Zeit bis zur abgeschlossenen Berechnung benötigt wird, bedingt durch die große Zahl an Generationen.

Für nähere Erläuterungen zur Anwendung des GA auf individuelle Aufgabenstellungen sei auf die Literatur verwiesen (Reeves und Rowe, 2002), (Chipperfield et al., 1995).

### **2.2.3.2 Das Trust-Region-Verfahren**

Das Trust-Region-Verfahren (Coleman und Li, 1996) ist ein Näherungsverfahren und ermöglicht die Berechnung von lokalen Minima einer objektiven Funktion. Das lokale Minimum wird dabei durch eine lokale Approximation erreicht. Unter einer lokalen Approximation versteht man eine Näherung, die nur in der unmittelbaren Umgebung des betrachteten Punktes hinreichend genau ist (Harzheim, 2007). Die lokalen Approximationen an die objektive Funktion dienen dem Zerlegen der Funktion in Einzelprobleme, die einzeln einfacher zu lösen sind. Im einfachsten Fall werden lineare Näherungen verwendet.

Der Ablauf der Minimierung mit dem Trust-Region-Verfahren kann wie folgt beschrieben werden:

Zuerst wird ein Startpunkt festgelegt, von dem aus die Minimierung begonnen werden soll. Vom Startpunkt hängt ab, wie effektiv die Optimierung der objektiven Funktion erfolgen kann. Je näher der Startpunkt am gesuchten Minimum liegt, desto besser funktioniert die Minimierung. Anschließend startet der Optimierungsalgorithmus. Dieser löst das Optimierungsproblem und gibt den gefundenen Punkt aus. Anschließend wird der gefundene Punkt analysiert und je nach Ergebnis der Analyse weiter verfahren. Wenn die Konvergenzkriterien erfüllt sind, wird die Optimierung beendet und ein Ergebnis wird ausgegeben. Wenn die Kriterien nicht erfüllt sind, wird die Optimierung mit dem berechneten Wert als neuer Startwert wiederholt, bis eine maximal erlaubte Zahl an Iterationen erreicht wird.

## **2.3 Die strukturbildenden Mechanismen**

Bei der industriellen Membranproduktion liegt die größte Herausforderung darin, einen Nicht-Gleichgewichtszustand, der während der Entmischung auftritt, reproduzierbar zu konservieren, um eine Membran mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Die Strukturbildung ist dabei abhängig von den thermodynamischen Eigenschaften des Gießlösungsfilms (Zusammensetzung und Temperatur) und der Geschwindigkeit der Verdunstung der Lösungsmittel, die wiederum von den eingestellten Prozessparametern abhängt. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass die Prozessparameter und der Zustand des Gießlösungsfilms zueinanderpassen. Um eine effektive Einstellung des Prozesses gewährleisten zu können ist die Visualisierung der Zusammensetzungsänderung des Gießlösungsfilms im Phasendiagramm und gleichzeitige Kombination mit den Koordinaten der Ziehmaschine eine vielversprechende Herangehensweise (vgl. Abschnitt 2.1.6). Anhand der so erhaltenen Trocknungskurve kann auf einen Blick der Startpunkt der Membranbildung, der Eintrittspunkt in die Mischungslücke



und der Weg durch die Mischungslücke in der Ziehmaschine erkannt werden. Die Wichtigkeit dieser Punkte wird im Folgenden erläutert.

### 2.3.1 Entmischungsmechanismen

Wie sich die Struktur der Membran während der Trocknung entwickelt, hängt vom Mechanismus der Strukturbildung und von der Trocknungskinetik ab. In Abbildung 15 sind entsprechende Zusammenhänge schematisch dargestellt.

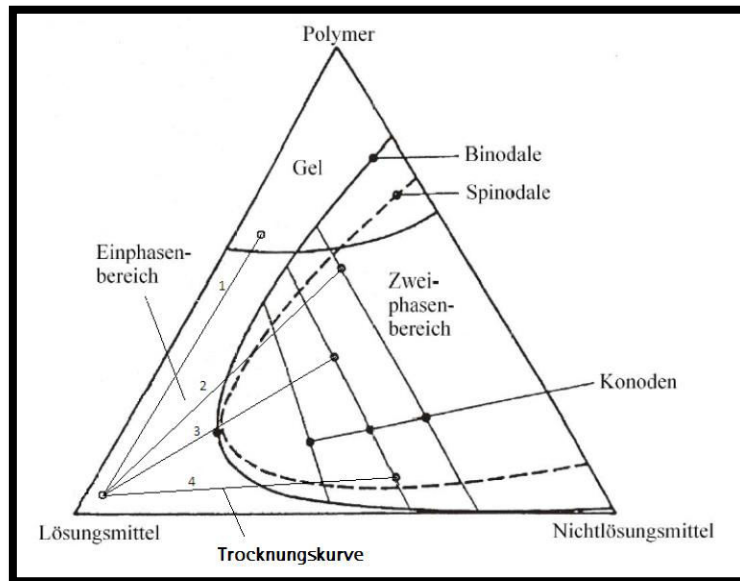


Abbildung 15: Mögliche Änderungen der Zusammensetzung des Gießlösungsfilms - visualisiert im ternären Phasendiagramm in Anlehnung an Stopnik und Germik (Stopnik und Germik, 1996).

Trocknungskurve 1 passiert die Mischungslücke nicht. Dadurch kommt es zur Gelierung des homogenen Films und es entsteht schlussendlich eine Folie.

Die Trocknungskurven 2 und 4 bewegen sich durch den metastabilen Bereich. Bei diesem Verlauf entsteht die Struktur über den Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus. Dabei entstehen bei der Phasenseparation Keime der *einen* Phase in der Matrix der *anderen* Phase (vgl. Abbildung 16). Eine Zusammensetzungsänderung nach Trocknungskurve 3 schneidet die Binodale in der Nähe des kritischen Punktes, wobei eine spinodale Entmischung stattfindet.

Die nach der Entmischung einsetzende Vergrößerung der Struktur findet, unabhängig vom Entmischungsmechanismus, durch Koaleszenz und Ostwaldreifung statt.

#### 2.3.1.1 Der Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus

Der Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus findet statt, da die Polymerlösung im metastabilen Zustand gegenüber kleinen Zusammensetzungsfluktuationen stabil ist. Nur große Fluktuationen führen durch Bildung von stabilen Keimen zur Entmischung in zwei Phasen (Eckold, 1992). Die Keime

sind dann stabil, wenn durch sie die freie Enthalpie der Polymerlösung gesenkt wird (Mulder, 2003). Wie groß ein Keim mindestens sein muss, um stabil zu sein (*kritischer Keimbildungsradius  $r^*$* ) hängt von seiner Oberflächenenergie  $\sigma$  und von der Änderung der freien Enthalpie der Polymerlösung pro Volumeneinheit der Produktphase  $\Delta g$  ab und kann über folgende Formel berechnet werden (Eckold, 1992):

$$r^* = -\frac{2 \cdot \sigma}{\Delta g} \quad (3)$$

Wie schnell sich ein stabiler Keim in einer metastabilen Lösung bilden kann, ist abhängig von der Anzahl an Keimen, die bereits den kritischen Keimbildungsradius erreicht haben und der Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Keim ein weiteres Teilchen aufnimmt und damit überkritisch, d. h. stabil wird (Eckold, 1992).

Außerdem ist der Grad der Übersättigung der metastabilen Phase von Bedeutung für die Keimbildungsrate, da diese mit steigender Übersättigung exponentiell ansteigt (Nyvlt, 1968). Es kann also für die Keimbildungsrate keine konstante Abhängigkeit von der Zeit gefunden werden, da sie je nach Umgebungsbedingungen unterschiedlich schnell verläuft. Das Wachstum der Keime erfolgt nach der Keimbildung durch Koaleszenz und Ostwaldreifung. Bei

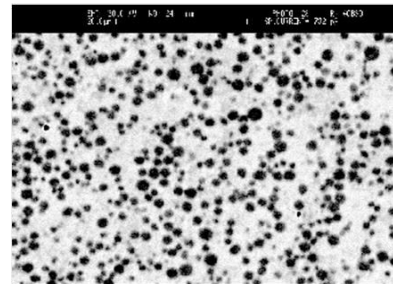


Abbildung 16: Probe einer Co-Cu-Legierung, erstarrt während der Keimbildung (Herlach, 2012).

diesen Prozessen ist das Keimwachstum proportional zur dritten Wurzel der Zeit ( $t^{1/3}$ ) (Matsuyama et al., 1999). Diese beiden Prozesse sind in Abschnitt 2.3.2 näher erläutert. In Abbildung 17 ist schematisch dargestellt, wie sich die Struktur nach dem Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus auf dem Weg durch die Mischungslücke entwickelt.

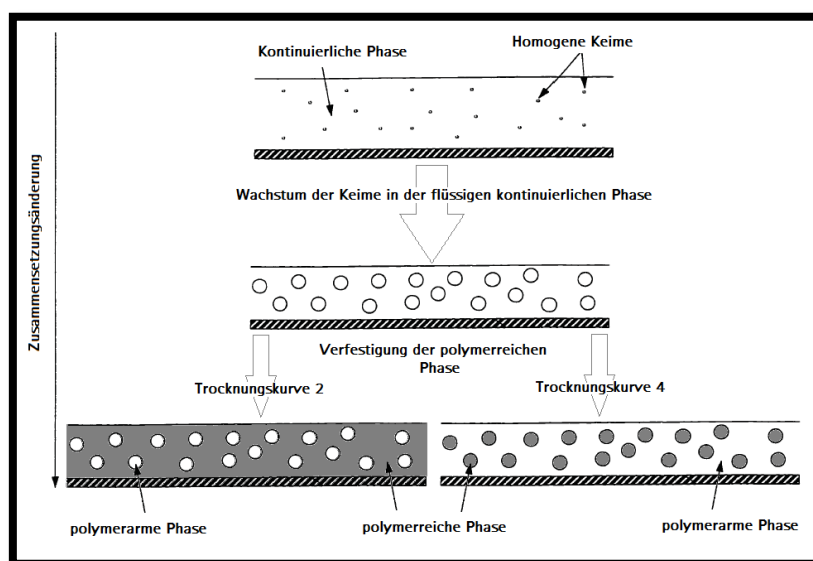


Abbildung 17: Entwicklung der Membranstruktur nach dem Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus in Anlehnung an Dabral (Dabral, 1999) mit Bezug zu Abbildung 15.

Ab dem Moment, an dem die Zusammensetzung des Gießlösungsfilms die Binodale überschreitet, bilden sich im Film homogene Keime (Peinemann und Nunes, 2006). Diese wachsen durch Koaleszenz und Ostwaldreifung so lange, bis sich die polymerreiche Phase verfestigt (Zeman und Zydney, 1996). Nach Trocknungskurve 2 wird die Binodale oberhalb des kritischen Punktes geschnitten. Dabei bilden sich polymerarme Keime in einer polymerreichen kontinuierlichen Phase, wodurch poröse Strukturen entstehen (vgl. Abbildung 19).

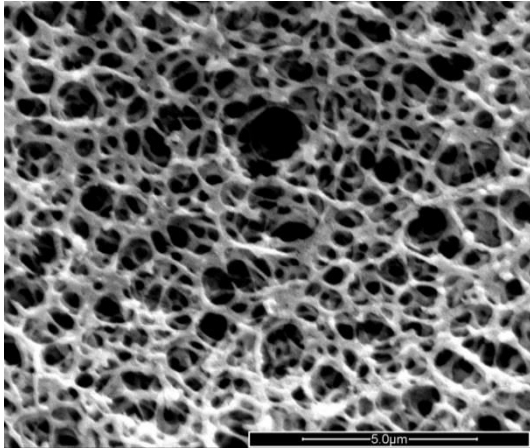


Abbildung 19: Typische Membranstruktur für Trocknungskurve 2 aus Abbildung 15 (Metze, 2010).

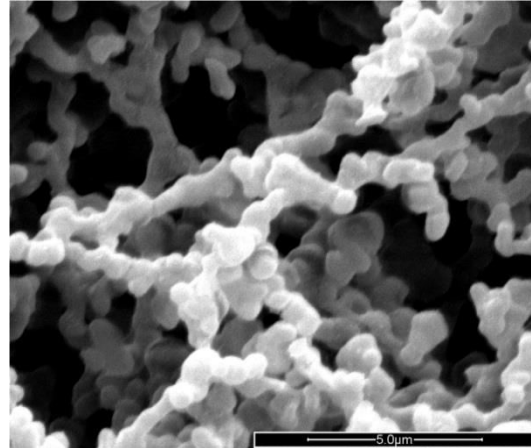


Abbildung 18: Typische Membranstrukturen für Trocknungskurve 4 aus Abbildung 15 (Metze, 2010).

Nach Trocknungskurve 4 wird die Binodale unterhalb des kritischen Punktes geschnitten. Dabei bilden sich polymerreiche Keime in einer polymerarmen kontinuierlichen Phase. Infolge dessen bilden sich je nach Trocknungsbedingungen und Größe der Keime Staub, Granulate oder poröse Membranen mit einer hohen spezifischen Oberfläche.

### 2.3.1.2 Die spinodale Entmischung

Die spinodale Entmischung findet im instabilen Bereich der Mischungslücke statt. In diesem führen bereits kleine Zusammensetzungsfluktuationen zu einer Senkung der freien Enthalpie der Polymerlösung (Eckold, 1992). Die Fluktuationen sind am Anfang klein, deren Amplitude nimmt mit der Zeit zu (vgl. Abbildung 21).

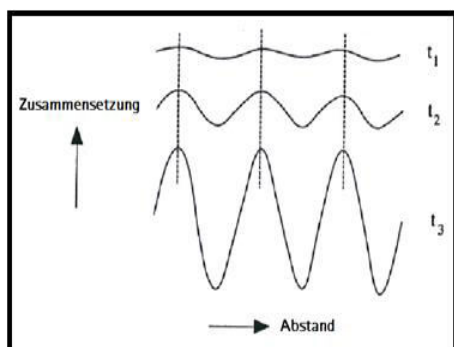


Abbildung 21: Spinodale Entmischung, Vergrößerung der Amplitude mit zunehmender Zeit, aus (Mulder, 2003).

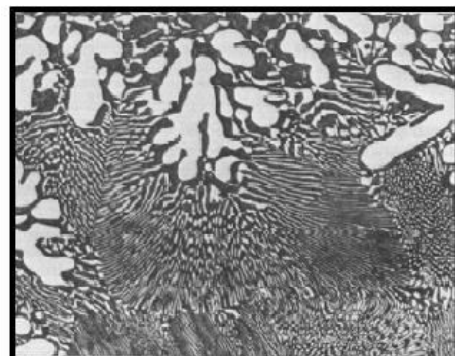


Abbildung 20: spinodal entmischtes System (Universität Göttingen, 2012), Mitte: wellenförmige Fluktuationen, oben: weiter fortgeschrittene Entmischung.

Die Kinetik der spinodalen Entmischung wurde durch *Khanna et al.* mit Hilfe von Simulationen über die „*Thin-Film-Equation*“ untersucht (Khanna et al., 2010). Dadurch wurde die spinodale Entmischung in drei Stufen unterteilt, wobei jede Stufe eine andere Geschwindigkeit aufweist. Die genannten Stufen sind die frühe Stufe, die Zwischenstufe und die späte Stufe der Entmischung (vgl. Abbildung 22).

Die frühe Stufe der spinodalen Entmischung setzt beim Überschreiten der Binodale in der Nähe des kritischen Punktes ein (vgl. Abbildung 15, Pfad 3). Bei dieser Stufe entstehen kleine Zusammensetzungsfluktuationen verschiedener Wellenlängen, die sich dann mit fortschreitender Zeit der stabilsten Wellenlänge des Systems annähern (vgl. Abbildung 22, „early stage“). Diese Annäherung führt zu einem Strukturwachstum, das proportional zu  $t^{1/4}$  verläuft (vgl. Abbildung 22, Mitte „early stage“). Wird die Wellenlänge der berechneten dominanten spinodalen Welle erreicht, dann beginnt die Zwischenstufe der spinodalen Entmischung. In dieser ist kein weiteres Strukturwachstum beobachtbar (vgl. Abbildung 22, Mitte: „intermediate stage“, Anstieg  $\approx 0 \rightarrow$  Geschwindigkeit gleich 0). Aus diesem Grund kann beim Erreichen dieser Stufe davon ausgegangen werden, dass die eigentliche spinodale Entmischung beendet ist.

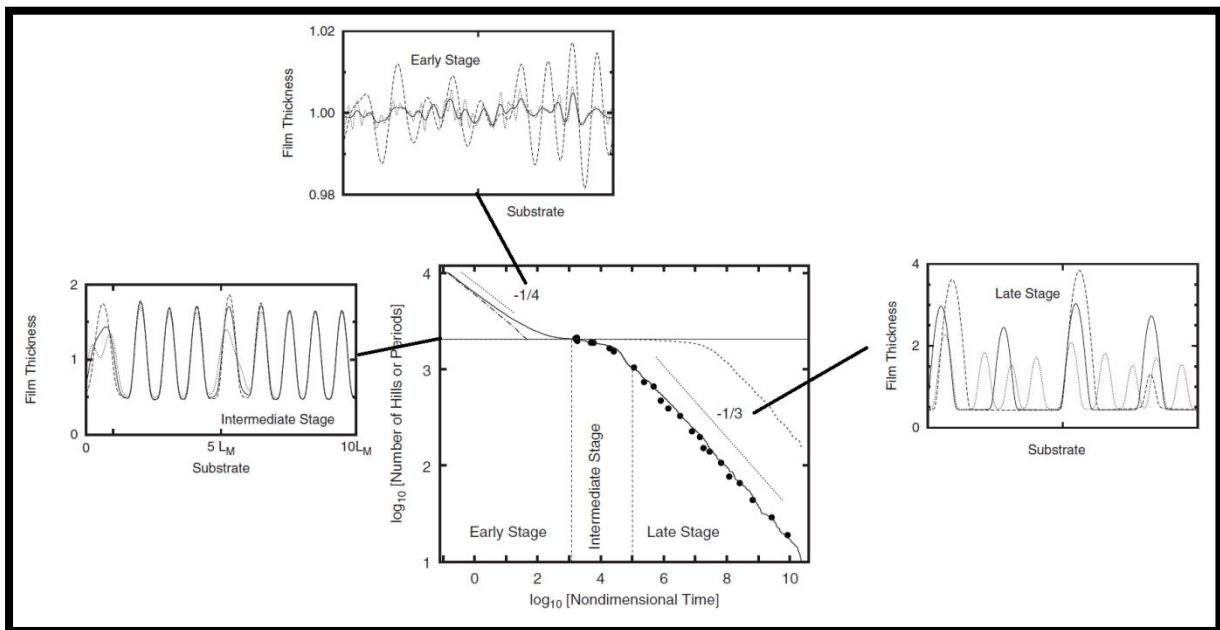


Abbildung 22: Frühe, Zwischen- und späte Phase der spinodalen Entmischung und Änderung der Anzahl an Perioden im Verlauf der Zeit. Die gepunktete, durchgezogene und gestrichelte Linie zeigen die Entwicklung im Zeitlichen Verlauf bei der jeweiligen Entmischungsphase (früh  $\rightarrow$  mittel  $\rightarrow$  spät = gepunktet  $\rightarrow$  durchgezogen  $\rightarrow$  gestrichelt) (Khanna et al., 2010).

Das weitere Strukturwachstum erfolgt dann in der späten Stufe der Entmischung durch Ostwald-Reifung und Koaleszenz. Bei diesen Prozessen ist das Strukturwachstum typischerweise proportional zu  $t^{1/3}$  (vgl. Abbildung 22, Mitte: „late stage“). Das Ergebnis dieses Strukturwachstumsprozesses ist nicht mehr von dem des Keimbildungs- und Wachstumsprozesses unterscheidbar (Eckold, 1992).

Die bei der spinodalen Entmischung auftretenden Strukturen sind in Abbildung 23 schematisch dargestellt. Ab dem Moment, an dem der Gießlösungsfilm eine Zusammensetzung im instabilen Bereich des Phasendiagramms einnimmt, entstehen die zuvor beschriebenen wellenförmigen Fluktuationen (vgl. Abbildung 20 und Abbildung 23, Mitte). Diese Struktur kann bewahrt werden, wenn sich die polymerreiche Phase schnell verfestigt. Bei einer späteren Verfestigung ist das Ergebnis der Strukturbildung nicht mehr von dem des Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus unterscheidbar (vgl. Abbildung 20, oberer Bereich und Abbildung 23, unten) (Eckold, 1992). Das liegt daran, dass sich die ausgedehnten, verbundenen Domänen - ausreichende Beweglichkeit vorausgesetzt - zu kugelförmigen Domänen zusammenlagern, um die Grenzfläche zwischen den zwei Phasen zu verkleinern.

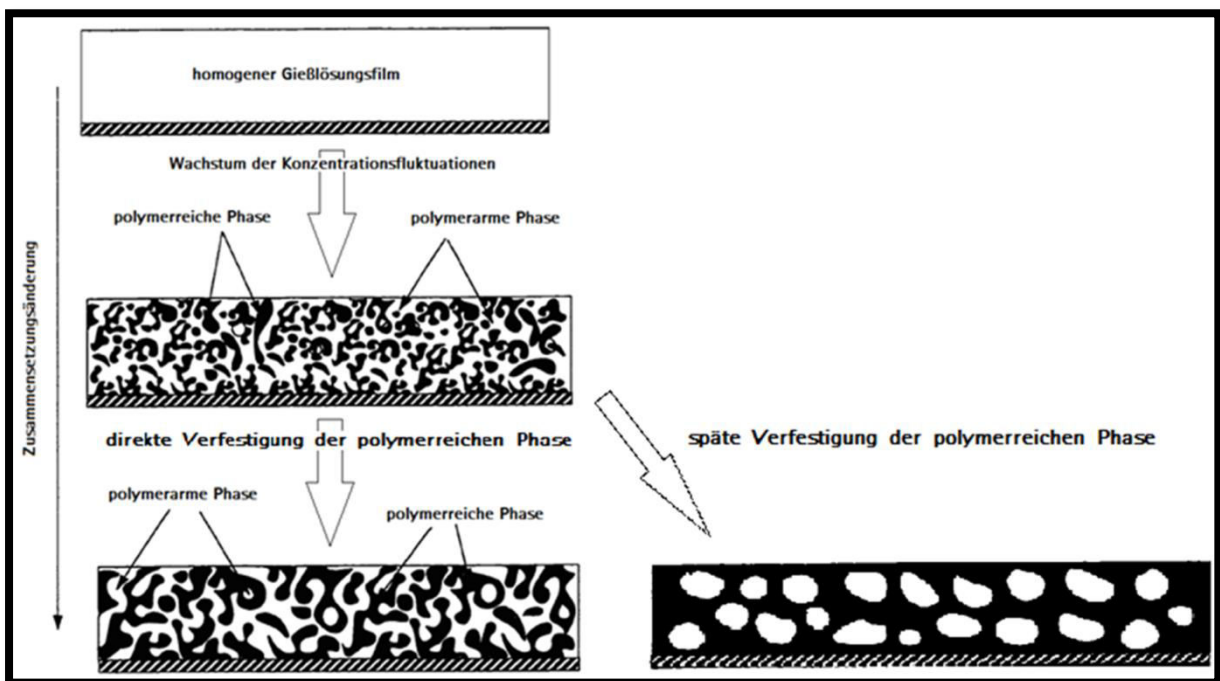


Abbildung 23: Entwicklung einer Membranstruktur nach dem Mechanismus der Spinodalen Entmischung in Anlehnung an Dabral (Dabral, 1999), Trocknungskurve 3 aus Abbildung 15.

## 2.3.2 Vergrößerungsmechanismen

### 2.3.2.1 Koaleszenz

Als Koaleszenz wird ein Prozess bezeichnet, bei dem tropfenförmige Keime beim Aufeinandertreffen zusammenfließen. Die Triebkraft dieses Prozesses ist dabei die Verringerung der Grenzflächenspannung zwischen der keimbildenden und -umgebenden Phase (Zeman und Zydney, 1996).

Das Keimwachstum durch Koaleszenz kann wie folgt mathematisch beschrieben werden (Matsuyama, 1999):

$$r^3 = \frac{64 \cdot k \cdot T \cdot \phi}{\pi \cdot \mu} \cdot t \quad (4)$$

Dabei ist  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur in Kelvin,  $\phi$  ist der Volumenbruch der Keime,  $\mu$  die Viskosität des Mediums,  $\pi$  die Kreiszahl und  $t$  die Zeit.

### 2.3.2.2 Ostwaldreifung

Die Ostwaldreifung ist ein Wachstumsprozess, bei dem kleine Keime zu Gunsten von großen Keimen schrumpfen. Dieser Effekt tritt auf, weil die Konzentration der keimbildenden Phase über der Oberfläche von kleinen Keimen größer ist, als über großen Keimen. Dies kommt zustande, da die Oberfläche von kleineren Keimen stärker gekrümmt ist als die von großen Keimen. Dadurch ist der Druck im inneren der kleinen Keime größer, wodurch ein Übergang eines Teilchens in die keimungebene Phase bei den kleinen Keimen erleichtert wird. Durch eine höhere Konzentration der keimbildenden Komponente über den kleineren Keimen, kommt es zur Diffusion dieser Komponente in Richtung der großen Keime. Dabei schrumpfen die kleinen Keime bis sie, nach unterschreiten des kritischen Keimbildungsradius (vgl. Abschnitt 2.3.1.1), ganz verschwinden.

Die Ostwaldreifung kann wie folgt mathematisch beschrieben werden (Matsuyama et al., 1999):

$$r^3 = \frac{512 \cdot \sigma \cdot D \cdot x \cdot V_m}{RT} \cdot t \quad (5)$$

$\sigma$  ist dabei die Grenzflächenenergie zwischen den Phasen,  $D$  der Diffusionskoeffizient der keimbildenden Komponente,  $V_m$  das molare Volumen der keimbildenden Phase,  $x$  der Molenbruch der keimbildenden Phase in der Matrix,  $R$  die ideale Gaskonstante und  $T$  die Temperatur in Kelvin. Die Zeit, die seit dem Beginn des Wachstumsprozesses vergangen ist, wird durch  $t$  beschrieben.

### 2.3.3 Kombination der Entmischungs- und Vergrößerungsmechanismen bei der Strukturbildung im Gießlösungsfilm

Membranen, die durch das Verdunstungsverfahren hergestellt werden, besitzen in der Regel eine leicht asymmetrische Struktur. Diese bildet sich, da sich die Zusammensetzung innerhalb der Schichten des Gießlösungsfilms während der Verdunstung nicht homogen ändert (vgl. Abschnitt 2.1.6).

Wie zuvor beschrieben, liegt die Ursache dafür in der Bedingung, dass die Verdunstung des Lösungsmittels nur an der Grenzfläche zwischen Gießlösungsfilm und Luft erfolgen kann. Somit müssen alle Lösungsmittelmoleküle dorthin transportiert werden (Dabral, 1999). Da der Verdunstungsprozess unter normalen Prozessbedingungen schneller verläuft als die Diffusion, verarmt die oberste Schicht (Luftseite) an Lösungsmittel und die Konzentration der Nichtlösungsmittel steigt. Dadurch kommt es zu einer Rückdiffusion der Nichtlösungsmittel in Richtung der Bandseite (TFT Karlsruhe, 2011). Aus diesem Grund muss jeder Schicht im Gießlösungsfilm eine eigene Zusammensetzung bei der Entmischung zugeordnet werden, was in jeder Schicht zu unterschiedlichen

Membranbildungsbedingungen führt. Dies kann visualisiert werden, indem jeder Schicht eine eigene Trocknungskurve zugeordnet wird (vgl. Abbildung 24).

In Abbildung 24 ist ein im Phasendiagramm visualisierter Strukturbildungsprozess dargestellt (Dabral, 1999). Es ist zu erkennen, dass die Trocknungskurve der Bandseite (0) unterhalb des kritischen Punktes durch den metastabilen Bereich läuft. Dabei bilden sich die Strukturen nach dem Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus in der Art, dass sich polymerreiche Tröpfchen in einer polymerarmen Matrix bilden (vgl. Abbildung 17).

Die Trocknungskurve der Schicht 0.44 tritt am kritischen Punkt in die Mischungslücke und somit auch direkt in den instabilen Bereich ein. Somit bildet sich die Struktur dieser Schicht durch spinodale Entmischung (vgl. Abbildung 23).

Die Trocknungskurven darüber (0.62 – 1) gehen durch den metastabilen Bereich oberhalb des kritischen Punktes. Somit wird sich die Struktur hier über den Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus so bilden, dass polymerarme Tröpfchen in einer polymerreichen Matrix entstehen (vgl. Abbildung 17).

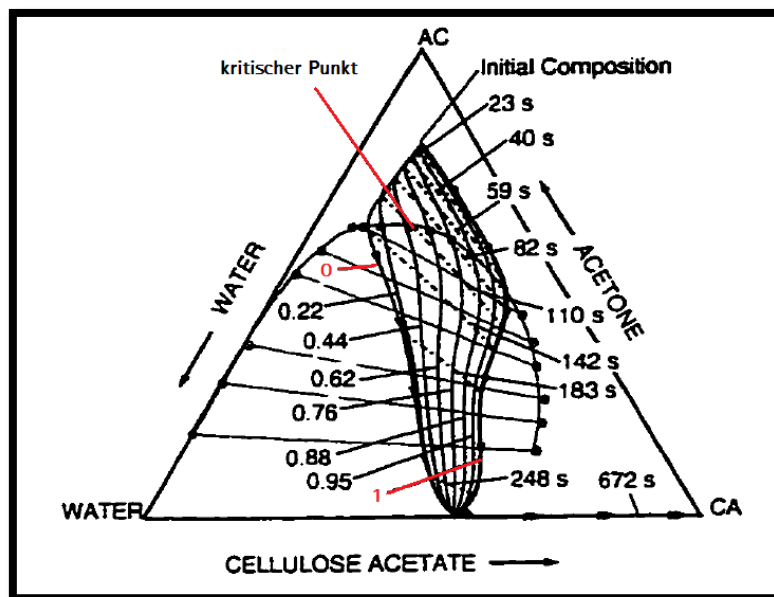


Abbildung 24: Trocknungskurven im Gießlösungsfilm in Abhängigkeit von der Eindringtiefe (Dabral, 1999).

Die nach der Entmischung einsetzende Vergrößerung der Struktur findet dann über die Mechanismen der Koaleszenz und der Ostwaldreifung statt, bis die Struktur fixiert ist.

### 2.3.4 Kleinwinkelneutronenstreuung zur Untersuchung des Entmischungsmechanismus und der Keimwachstumsgeschwindigkeit

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Entmischungs- und Vergrößerungsprozess in einer quaternären Gieblösung zeitaufgelöst untersucht. Dafür wird die Methode der Kleinwinkelneutronenstreuung (Small Angle Neutron Scattering (SANS)) verwendet. Mit dieser Methode können Strukturen von 1 – 1000 nm untersucht werden (Glinka, NIST). Zu den möglichen Anwendungsgebieten dieser Methode zählen z.B. die Untersuchung von Phasenumwandlungen in Kristallen (Eckold, 2001) und Block-Copolymeren (Hammouda, 2010), die Untersuchung der Struktur von Mizellen in Emulsionen (Hammouda, 2010) oder auch die Orientierung von Peptiden in Membranen (Glinka, NIST). In Bezug auf die Membranbildung kann damit gerade die wenig erforschte Anfangsphase der Membranbildung (Entmischung und einsetzende Vergrößerung) untersucht werden.

Durch die zeitaufgelösten Messungen können Aussagen darüber getroffen werden, wie schnell die Strukturen in der Lösung wachsen. Dabei charakterisiert der Streuwinkel  $\Theta$  den Durchmesser des streuenden Teilchens  $d$  insofern, dass bei bekannter Wellenlänge  $\lambda$  aus dem Streuwinkel  $\Theta$  der Durchmesser des Teilchen nach Formel 6 berechenbar ist (Glinka, NIST).

$$d \approx \frac{2\pi}{Q} \quad \text{mit} \quad Q = \left( \frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin \Theta \quad (6)$$

Da sich im Verlauf der Messung der Streuwinkel durch das Wachstum der Teilchen ändert, kann daraus die Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen bestimmt werden.

Mit dieser Methode ist es außerdem möglich, bei gleicher Strukturgröße Unterschiede in der inneren Oberfläche des Systems aufzudecken sowie die Vergrößerung der Struktur bis zur genannten Obergrenze zu verfolgen (Glinka, NIST).

Die Intensität der Streuung ( $I(Q)$ ) hängt wie folgt von der Volumenfraktion der streuenden Phase ( $\phi$ ), vom Kontrast zwischen umgebener und streuender Phase ( $\Delta\rho$ ), vom Volumen des streuenden Objekts ( $V_p$ ), von der Form des einzelnen streuenden Objekts (Formfaktor  $P(Q)$ ) sowie von der Struktur zwischen den streuenden Objekten (Strukturfaktor  $S(Q)$ ) ab (Hammouda, 2010).

$$I(Q) = \phi \cdot \Delta\rho^2 \cdot V_p \cdot P(Q) \cdot S(Q) \quad (7)$$

Aus Formel 7 folgt, dass aus dem Verlauf der Streuintensität bei ansteigendem Betrag des Streuvektors  $Q$  Rückschlüsse auf den Entmischungsmechanismus gezogen werden können. Das Auftreten eines Peaks im Spektrum zeigt, dass eine räumlich korrelierte Struktur entstanden ist. D. h. die Strukturen sind in einem kleinen Abstand voneinander lokalisiert. Dadurch können die Streuzentren miteinander interferieren und die Lösung selbst weist eine Struktur auf (Teubner und Strey, 1987), (Sammel, 2004). Das Auftreten eines Peaks im Spektrum einer entmischten Polymerlösung ist ein Hinweis auf einen



spinodalen Entmischungsprozess. Bei der Entmischung durch einen Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus entstehen definierte Streuobjekte, die im Vergleich zu ihrer Größe einen großen Abstand voneinander aufweisen. Durch die Beugung der Neutronen an diesen Objekten entstehen für die jeweilige Objektform charakteristische Beugungsmuster, deren Streuintensität mit charakteristischer Abhängigkeit vom Q-Wert abfällt (z.B. Kugel  $I(Q) \sim 1/Q^{-4}$  für große Werte von Q) (Hammouda, 2010). Für Informationen zur Funktionsweise der eingesetzten Messapparatur, zum Mess-equipment und zur Vorgehensweise bei der Messung sei auf Abschnitt 3.7 verwiesen.

## 2.4 Vorarbeiten

J. Schaper untersuchte im Rahmen seiner Dissertation den Einfluss der Nichtlösungsmittelstärke auf die Strukturbildung am Gießlösungssystem bestehend aus Celluloseacetat, Methylformiat, Isopropanol und Wasser. Außerdem berechnete er ternäre Diagramme mit Hilfe der Flory-Huggins-Theorie (vgl. Abbildung 25) (Schaper, 2002) und bestimmte Eintrübungspunkte in Abhängigkeit von der Nichtlösungsmittelzusammensetzung mit Hilfe von Trübungstitrationen.

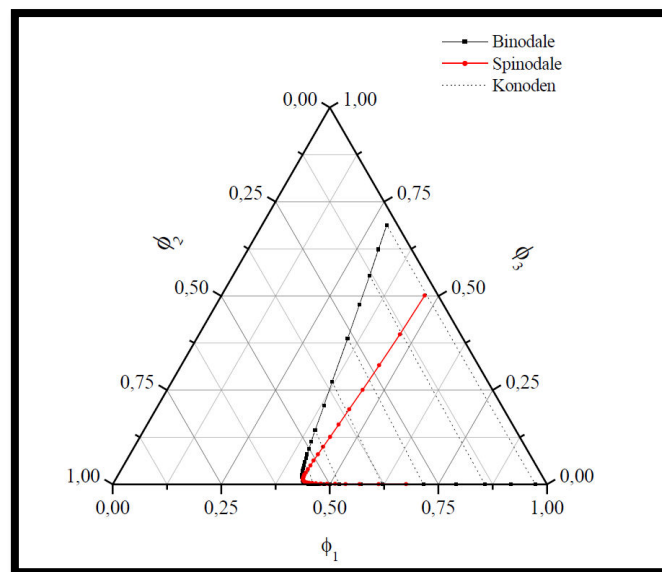


Abbildung 25: Berechnete ternäre Phasendiagramme des Systems Celluloseacetat / Methylformiat / Isopropanol / Wasser (Schaper, 2002).

Die Mischungslücke eines, bei der Membranproduktion verwendeten Gießlösungssystems, bestehend aus Cellulosenitrat, einem Lösungsmittel (L1) und einem Alkohol/Wasser-Gemisch (L2), wurde durch die Analyse der Zusammensetzung der, bei der Phasenseparation entstehenden Phasen bestimmt (vgl. Abbildung 26). Dafür wurden Proben eines Gießlösungsfilms während der Verdunstung in flüssigem Stickstoff eingefroren, um dann die Phasen durch Zentrifugation voneinander zu trennen (Metze, 2010). Der kritische Punkt dieses Gemisches liegt bei ca. 6 % Polymer, 41 % L1 und 51 % L2.

## Theoretische Grundlagen

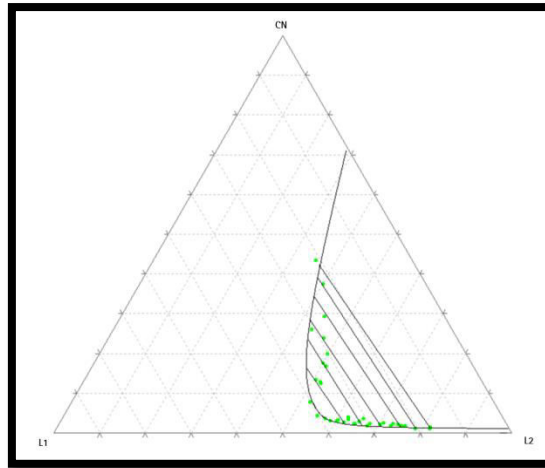


Abbildung 26: Ternäres Phasendiagramm eines Gießlösungssystems (Metze, 2010).

Die Entwicklung der Struktur unter Laborbedingungen wurde mit dem Kryo-REM-Verfahren (Matsuyama et al., 1999) verfolgt. Außerdem konnten die finalen Membranstrukturen mit dem Eintrittspunkt in die Mischungslücke korreliert werden (vgl. Abbildung 27) (Metze, 2010). Größere Strukturen erfordern einen Eintrittspunkt in der Nähe bzw. unterhalb des kritischen Punktes.

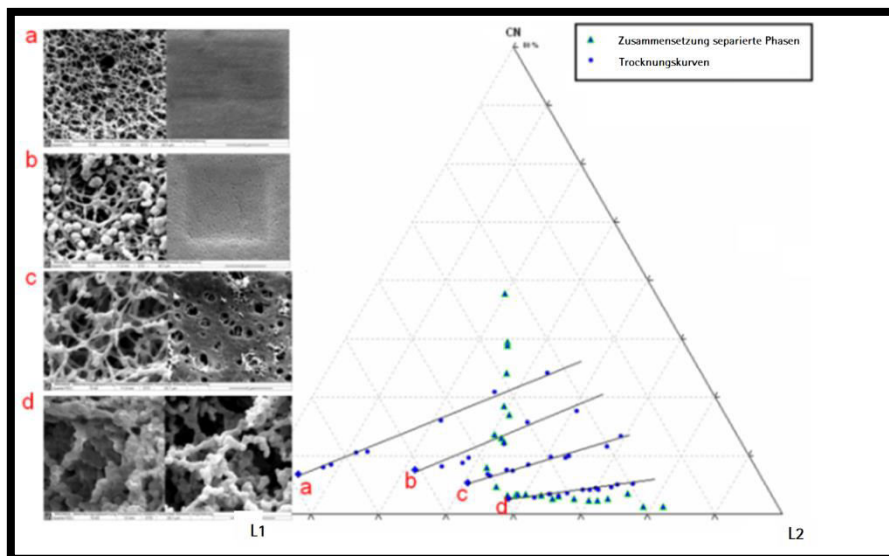
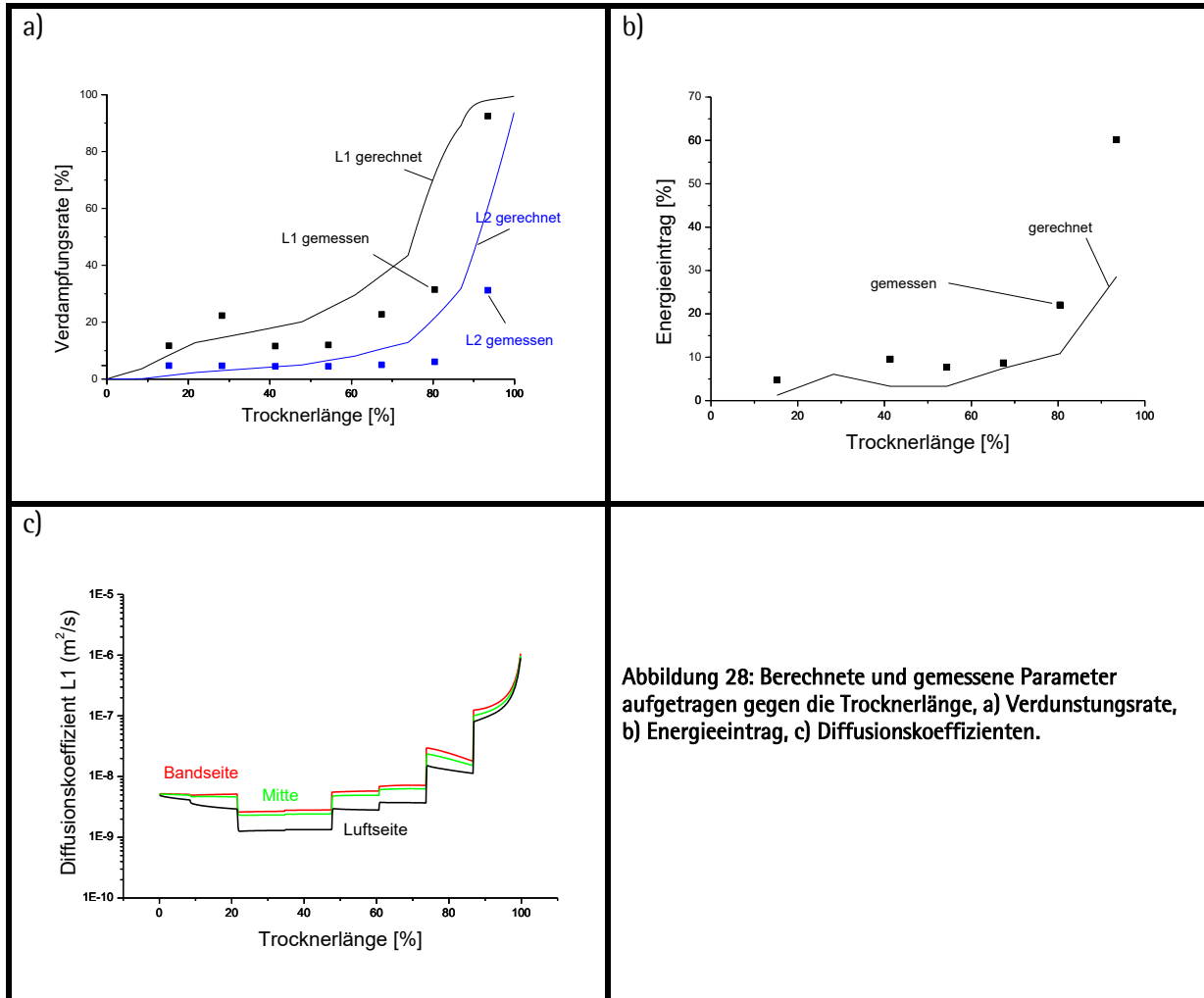


Abbildung 27: Membranstrukturen in Abhängigkeit vom Eintrittspunkt in die Mischungslücke: Je niedriger der Polymergehalt beim Eintrittspunkt, desto offener ist die Struktur (Metze, 2010).

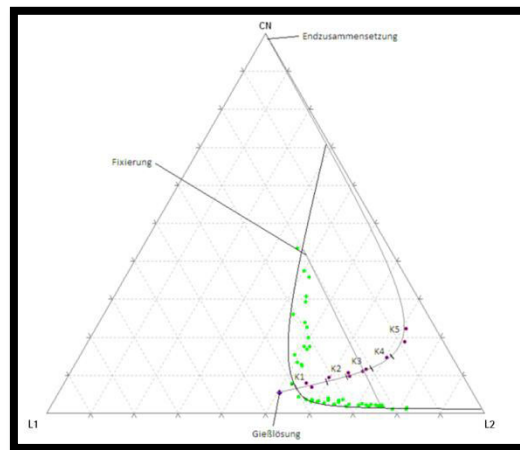
Die Stoff- und Energieströme in der Ziehmaschine wurden durch mathematische Modellierung berechnet (vgl. Abbildung 28). Bei dieser Berechnung wurde der Film als stets homogen betrachtet. Für die Mischung der verdampfenden Komponenten wurde ideales Verhalten angenommen und die Berechnung der Dampfdrücke erfolgte mit Hilfe des Raoult'schen Gesetzes. Die attraktiven bzw. repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Komponenten wurden nicht berücksichtigt. Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten erfolgt über die Theorie des Freien Volumens. Die binären

Wechselwirkungen der Komponenten untereinander wurden mit den, im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparametern beschrieben.



In Abbildung 28 sind beispielhaft Ergebnisse einer solchen Berechnung im Vergleich zu experimentellen Werten gezeigt. Dabei ist auf der x-Achse jeweils die Trocknerlänge angegeben. Abbildung 28 *a* zeigt z.B. die berechnete Verdunstungsrate der verwendeten Lösungs- und Nichtlösungsmittel im Verlauf der Membranziehung, Auftragung *b* zeigt den Energieeintrag in die Ziehmaschine. Es ist zu erkennen, dass die Berechnung die Messung mit hinreichender Genauigkeit wiedergeben kann. Auftragung *c* zeigt die berechneten Diffusionskoeffizienten des Lösungsmittels L1 im Verlauf der Membranziehung, die den zuvor genannten Berechnungen zugrunde liegen. Es ist zu erkennen, dass die Diffusionskoeffizienten innerhalb des Gießlösungsfilms große Differenzen aufweisen. Auch dies spiegelt die zuvor beschriebenen unterschiedlichen Strukturwachstumsbedingungen in den jeweiligen Schichten des Gießlösungsfilms wieder. Mit Hilfe dieser Berechnungen kann der Trocknungspfad durch das Phasendiagramm abgeschätzt werden.

Abbildung 29 zeigt den Zusammensetzungsverlauf des Gießlösungsfilms (Trocknungskurve) während der Membranbildung in der Ziehmaschine (Metze, 2010). Dafür wurden in den einzelnen Kammern der Ziehmaschine Proben entnommen und deren Zusammensetzung bestimmt. In Abbildung 29 ist der Zusammensetzungsverlauf und die Einteilung, in welcher Kammer welche Zusammensetzung erreicht wird, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Membranbildung bereits kurz nach dem Aufbringen des Gießlösungsfilms auf das Stahlband einsetzt und bis Kammer 3 andauert. Anschließend erfolgen die Fixierung der Struktur und die Trocknung der gebildeten Membran.



**Abbildung 29:** Trocknungskurve eines CN-Gießlösungsfilms auf der Ziehmaschine mit der Einteilung, in welcher Kammer welche Zusammensetzung erreicht wird (Metze, 2010).

Ein Produktionsproblem bei der Herstellung von Membranen ist die Bildung von Staub auf der Membranoberfläche. Dabei ist zwischen luft- und bandseitigem Staub zu unterscheiden. Untersuchungen aus dem Jahr 2009 zeigen, dass sich der luftseitige Staub aus der Synäreserflüssigkeit bildet. Bei dieser handelt es sich um eine Flüssigkeit, die sich während der Membranbildung auf der Membran sammelt. Die durchschnittliche Zusammensetzung beträgt 2 % CN, 23 % L1 und 75 % L2 [Daten aus (SSB, 2009)]. In weiteren Untersuchungen stellte sich heraus, dass dies der Zusammensetzung der polymerarmen Phase nach der Fixierung der polymerreichen Phase entspricht (Metze, 2010). SEC- Untersuchungen des Polymeranteils der Synäreserflüssigkeit haben gezeigt, dass sich darin die niedermolekulare Polymerfraktion des eingesetzten Rohstoffs sammelt (Krusche, 2009). Bei SEC-Untersuchungen von bandseitigem Staub wurden mittleren Molmassen erhalten, die den Molmassen der eingesetzten Polymere entsprechen (Krusche, 2009). Hier handelt es sich also um Strukturen, die durch den Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus erklärbar sind (vgl. Abschnitt 2.3.3).

### 3 Materialien und Methoden

#### 3.1 Rohstoffe

Für die Herstellung von Gießlösungen werden diverse Lösungsmittel und Polymere benötigt. In Tabelle 1 und Tabelle 2 sind die in dieser Arbeit verwendeten Rohstoffe, deren Hersteller sowie der Reinheitsgrad aufgelistet.

Tabelle 1: Verwendete Lösungsmittel.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit laut Hersteller [%]
Methylenchlorid	Lil Europe GmbH	≥ 97.5 %
Methylacetat	Celanese Corporation	≥ 99.5 %
Aceton	Merck KGaA	≥ 99.9 %
Ethanol	Kraul und Wilkening u. Stelling GmbH	≥ 97.5 %
	Merck KGaA	≥ 99.9 %
Isopropanol	Sasol Solvents Germany GmbH	≥ 99.8 %
	Carl Roth GmbH	≥ 99.9 %
Dioxan	Merck KGaA	≥ 99.5 %

Tabelle 2: Verwendete Polymere.

Polymer	Hersteller	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	Acetyl-/ Stickstoff-Gehalt
CTA	Daicel Corporation	204.000 ± 3.200	450.000 ± 13.000	44 %
CDA	Acetati S.P.A.	88.000 ± 8.800	200.000 ± 5.000	39 %
CN	Dow Wolff Cellulosics GmbH	104.000 ± 9.000	328.000 ± 13.800	12%

Die Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gießlösungen aus den aufgelisteten Rohstoffen wird im folgenden Kapitel beschrieben.

### 3.2 Herstellung der Gießlösungen

Die Herstellung der verwendeten CN-Gießlösungen erfolgte nach der internen Vorschrift BFA-0208-000. Dabei wird Cellulosenitrat für 3 h bei 90 °C getrocknet, da es mit 30 %Isopropanol phlegmatisiert ist und anschließend die benötigte Menge eingewogen. Das Polymer wird dann in ca. 75 % der zu verwendenden Lösungs- und Nichtlösungsmittel unter stetigem Rühren gelöst. Zu der dabei entstehenden Vorlagelösung werden anschließend die restlichen Lösungs- und Nichtlösungsmittel sowie eventuell benötigte Additive zugegeben und gelöst. Nachdem alle Luftblasen entfernt sind, kann die Gießlösung verwendet werden.

Zur Herstellung der verwendeten CA-Gießlösungen auf Basis von Methylenchlorid werden alle Komponenten eingewogen und anschließend so lange gerührt, bis die Lösung homogen ist. Auch hier kann die Lösung nach Entfernen aller Luftblasen für Versuche verwendet werden.

Zur Herstellung von CA-Gießlösungen auf Basis von Aceton wird die benötigte Menge Polymer eingewogen, mit der benötigten Menge Aceton versetzt und unter stetigem Rühren gelöst. Anschließend werden die benötigten Mengen der Nichtlösungsmittel hinzugegeben und die Mischung so lange gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Die Lösung ist nach Entfernen aller Luftblasen verwendbar.

Für die Herstellung von Folien werden binäre Lösungen hergestellt, die 7.5 % des zu verwendenden Polymers und das entsprechende Lösungsmittel enthalten. Die jeweiligen Polymere sowie die zugehörigen Lösungsmittel sind in Tabelle 3 aufgelistet.

**Tabelle 3: Lösungsmittel zur Herstellung von Polymerfolien.**

<b>Polymer</b>	<b>Lösungsmittel</b>
Cellulosenitrat (CN)	Methylacetat (MA)
Cellulosediacetat (CDA)	Aceton (Ac)
Cellulosetriacetat (CTA)	Methylenchlorid (MeCl)
CDA/CTA – Mischung	Dioxan

### 3.3 Experimentelle Bestimmung der Mischungslücke (LLE) und Darstellung im Phasendiagramm

Die Phasendiagramme, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden, wurden experimentell über Trübungstitrations und über die Analyse der Zusammensetzung der Phasen nach der Entmischung bestimmt.

Bei einer Trübungstitration handelt es sich um ein visuelles Verfahren zur Bestimmung der Binodalen eines Gießlösungssystems. Dabei wird durch kontinuierliche Zugabe eines Nichtlösungsmittels zu einer homogenen Polymerlösung der Punkt bestimmt, an dem sich die Lösung entmischt. Dieser Punkt wird Trübungspunkt genannt und ist definiert als der Wendepunkt der Auftragung der Transmission gegen das zudosierte Volumen an Nichtlöser (Schaper, 2002).

Nach *Friedel und Klein* besitzen Trübungstitrationen den systematischen Fehler, dass es nach Überschreiten der Binodale zu einem verzögerten Eintreten der Eintrübung kommen kann (kinetische Hemmung). Außerdem muss eine Mindestmenge an disperser Phase gebildet sein, um detektiert werden zu können (Friedel und Klein, 1969). Um diesem Fehler zu begegnen, entwickelten *Friedel und Klein* zwei Extrapolationsmethoden die auf der Annahme beruhen, dass der Betrag der Verzögerung der Entmischung umso kleiner wird, je langsamer die Titration durchgeführt wird. Für eine genauere Beschreibung der Durchführung der Methoden sei auf die Literatur verwiesen (Friedel und Klein, 1969).

Bezugnehmend auf diesen Ansatz, wurden die Trübungstitrationen im Rahmen dieser Arbeit so gestaltet, dass das Nichtlösungsmittel langsam über Nacht (ca. 15 h) zugegeben wurde, um dadurch den Betrag der Verzögerung der Entmischung zu minimieren (vgl. Abschnitt 3.3.1).

Ein weiteres Problem der Trübungstitrationen ist, dass hochkonzentrierte Polymerlösungen nicht verarbeitet werden können. Aus diesem Grund entwickelten Smolders et al. eine linearisierte Gleichung, mit der der Binodalverlauf aus wenigen Messpunkten extrapoliert werden kann (vgl. Gleichung 8) (Smolders et al., 1993).

$$\ln \frac{\phi_{NL}}{\phi_P} = b \cdot \ln \frac{\phi_L}{\phi_P} + a \quad (8)$$

Eine weitere Methode zum Bestimmen von Binodalpunkten bei hohen Polymerkonzentrationen ist die Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung der entmischten Phasen nach der Trübungstitration. Dadurch kann außerdem ermittelt werden, welche Zusammensetzung die Phasen besitzen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Somit kann die Lage der Konoden experimentell bestimmt werden (Metze, 2010).

Bei dieser Methode werden die polymerreiche und die polymerarme Phase durch Zentrifugation voneinander getrennt. Die Bestimmung der Zusammensetzung erfolgt dann durch Entnahme von Proben der jeweiligen Phasen. Die Zusammensetzung der polymerarmen Phase kann dabei sehr präzise bestimmt werden. Bei der Bestimmung der Zusammensetzung der polymerreichen Phase muss vor und bei der Probenentnahme darauf geachtet werden, dass die polymerreiche Phase nicht durch polymerarme Phase verunreinigt ist.

### 3.3.1 Trübungstitrationen

#### 3.3.1.1 Durchführung

Ausgehend von den im Abschnitt 3.3 beschriebenen Überlegungen, wurde der vorhandene Versuchsaufbau weiterentwickelt. Die Apparatur ist schematisch in Abbildung 30 dargestellt und die verwendeten Geräte sind in Tabelle 4 aufgelistet.

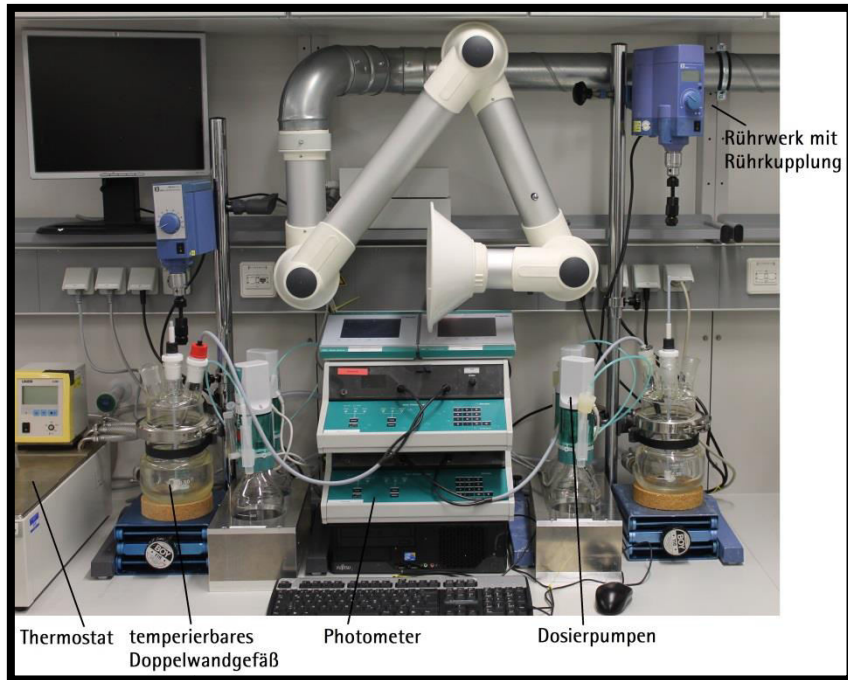


Abbildung 30: Experimentelles Equipment für die Trübungstitrations.

Tabelle 4: Liste der für die Trübungstitrations verwendeten Geräte.

	Geräte	Hersteller	Beschreibung
A	Doppelwandgefäß	HWS	Planschliffgefäß, zylindrisch, DN 100, 500 mL
	Rührwerk	IKA Labortechnik	RW 16 Basic
	Propellerrührer	Bola	PTFE, Ø 5 cm
	Rührkupplung	Bola	Globus Rührkupplung, Ø 6,5 und 10 mm
	Rührhülse	Bola	GL 18
	Thermostat	Julabo	SL-6
B	Dosiersystem	Metrohm	900 Touch Control
		Metrohm	846 Dosing Interface
		Metrohm	807 Dosing Unit 50 mL
		Metrohm	800 Dosino
C	Photometer (VIS)	Metrohm	662 Photometer
	Computer	Fujitsu	Windows XP Professional, Excel 2003
	A/D Wandler	Measurement Computing	miniLAB 1008



Zum Starten der Trübungstiteration werden ca. 200 mL der zu titrierenden Lösung in das Doppelwandgefäß vorgelegt und das Gefäß verschlossen. Die Zusammensetzung der im Rahmen dieser Arbeit für die Trübungstiterationen verwendeten Ausgangslösungen sind in Tabelle 5 aufgelistet. Titriert wurden jeweils die Ausgangslösungen sowie drei weitere Lösungen mit geringerer Polymerkonzentration, welche durch Verdünnen der Ausgangslösung gewonnen wurden. Um aus einer Ausgangslösung das quaternäre Phasendiagramm zu bestimmen, wurde die Lösungen mit verschiedenen Nichtlösungsmittelgemischen titriert, deren Alkohol/Wasser - Verhältnis schrittweise von 0 auf 1 anstieg. Nachdem die zu titrierende Lösung eingefüllt wurde, werden die Temperierung und der Rührer gestartet. Im Anschluss daran (nach ca. 15 min) wird mit der Trübungstiteration begonnen. Die dabei verwendeten Dosiergeschwindigkeiten sind ebenfalls in Tabelle 5 zu finden. Die Messung ist beendet, wenn sich die Transmission nach der Eintrübung nicht mehr ändert.

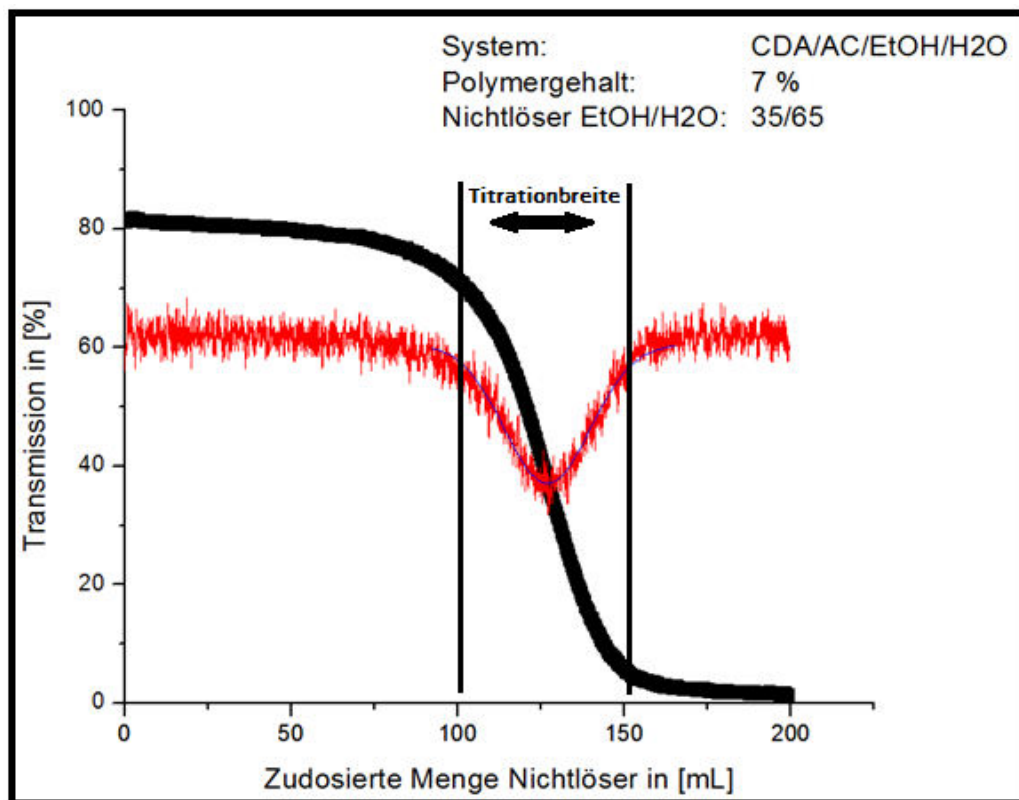


Abbildung 31: Beispiel für die Auswertung einer Trübungstiteration, gezeigt ist die Auftragung der Messwerte (schwarz), deren erste Ableitung (rot) und der Gaus-Fit zur Bestimmung des Trübungspunktes (blau) sowie die Titrationsbreite.

Die Auswertung der Trübungstiteration erfolgt mit dem Programm *Origin 7.5*. Wie in Abbildung 31 zu sehen ist, wird mit diesem Programm die Trübung gegen die zudosierte Menge an Nichtlöser aufgetragen (schwarze Kurve). Anschließend wird die Kurve abgeleitet und geglättet (rote Kurve). Um den Wert des Minimums zu erhalten wird dann die Kurve mit einer Gauß-Funktion gefittet. Der Wert im Minimum der Kurve entspricht der zudosierten Menge Nichtlösungsmittel am Trübungspunkt. Aus diesem Wert kann bei Kenntnis der Dichte des Nichtlösers (Anhang, Abbildung 97 und Abbildung 98)

die Zusammensetzung der Lösung am Trübungspunkt berechnet werden. Mit den vier Punkten auf der Binodale, die so für jedes Nichtlösergemisch ermittelt werden, kann dann die Binodale nach Gleichung 8 gefittet werden. Die dargestellte Titrationsbreite ist definiert durch die Änderung des prozentualen Nichtlösergehalts in der Gieblösung zwischen 90 und 10 % Transmission. Dieser Wert charakterisiert den Zusammensetzungsbereich, in dem die Entmischung stattfindet.

Tabelle 5: Zusammensetzung der verwendeten Polymerlösungen und Dosiergeschwindigkeiten.

Gieblösungssystem	Polymerkonzentration [% (w/w)]	Lösungsmittel	Dosiergeschwindigkeit [mL/min]
CDA/Ac/EtOH/H <sub>2</sub> O	10	Ac	0.5
(CTA/CDA)/MeCl <sub>2</sub> /EtOH/H <sub>2</sub> O	10	MeCl <sub>2</sub> /EtOH (95/5 % (w/w))	0.03 – 0.5
CN/MA/IPA/H <sub>2</sub> O	7	MA	0.5

### 3.3.1.2 Validierung

Um die Messgenauigkeit der Trübungstiteration zu validieren, wurde eine Gieblösung achtmal titriert. Nach jeweils drei Messungen wurde neues Fällmittel eingesetzt. In Abbildung 32 ist das Ergebnis der Untersuchung als Säulendiagramm dargestellt. Der ermittelte Wert für die jeweilige Komponente ist in die Säulen eingetragen.

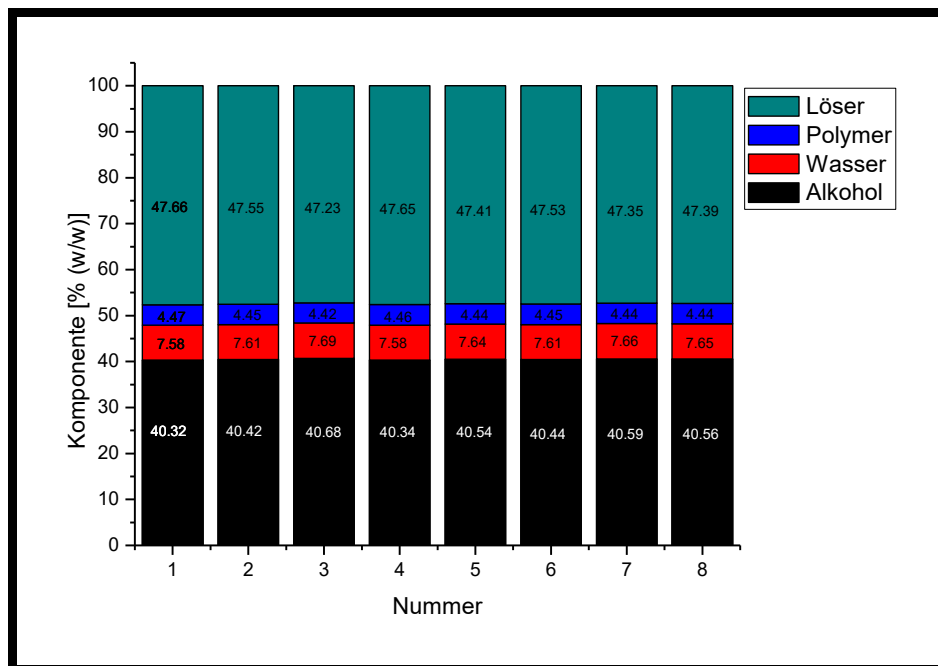


Abbildung 32: Zusammensetzung der Gieblösung am Trübungspunkt für acht Messungen.

Es ist zu erkennen, dass zwischen den Messungen nur geringe Unterschiede auftreten. Die relative Standardabweichung (Kromidas, 2003) liegt bei den Komponenten Löser, Polymer und Alkohol bei 0.3 %. Bei der Komponente Wasser tritt eine relative Standardabweichung von 0.5 % auf.

Aus diesen sehr kleinen Abweichungen folgt, dass es sich bei der Trübungstiteration um eine valide Methode zum Bestimmen des Trübungspunktes einer Gießlösung handelt.

### 3.3.2 Phasentrennung

Um die Gleichgewichtszusammensetzung der entmischten Phasen nach der Trübungstiteration zu bestimmen, werden Proben der entmischten Lösung zu je 35 mL aus dem Doppelwandgefäß entnommen und in Falcon-Tubes gegeben. Diese werden zusätzlich mit Parafilm verschlossen und mindestens 2 Tage bei konstanter Temperatur gelagert. Anschließend werden diese bei konstanter Temperatur zentrifugiert (4500 rpm), um die Phasen voneinander zu trennen. Die getrennten Phasen werden anschließend mittels GC- und Feststoffanalyse auf deren Zusammensetzung hin untersucht. Die detaillierte Beschreibung der Methode ist in (Metze, 2010) zu finden.

## 3.4 Bestimmen der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{ij}$

### 3.4.1 Exzessenthalpie

Der Flory-Huggins-Wechselwirkungs-Parameter  $\chi_{ij}$  zwischen den flüssigen Komponenten wird über die Exzessenthalpie  $g^E$  der binären Lösungen berechnet (Flory, 1953), (Altena und Smolders, 1982). Wie in Gleichung 9 zu erkennen ist, wird dafür neben der Exzessenthalpie nur die Zusammensetzung der Lösung benötigt (Molenbruch  $x_{ij}$  und der Volumenbruch  $\phi_{ij}$  der Komponenten i und j = L, Alk, H<sub>2</sub>O).

$$\chi_{ij} = \frac{1}{x_i \cdot \phi_j} \cdot \left[ x_i \cdot \ln \frac{x_i}{\phi_i} + x_j \cdot \ln \frac{x_j}{\phi_j} + \frac{g^E}{RT} \right] \quad (9)$$

Die Exzessenthalpie  $g^E$  der binären Lösung kann wiederum über Gleichung 10 aus dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  bestimmt werden (Abrams und Prausnitz, 1975), (Prausnitz et al., 1999).

$$g^E = RT \sum_{i=1}^2 x_i \cdot \ln \gamma_i \quad (10)$$

Die Berechnung der benötigten Aktivitätskoeffizienten erfolgte im Rahmen dieser Arbeit anhand der UNIFAC-Methode (Prausnitz und Oishi, 1978), im gesamten Zusammensetzungsbereich der flüssigen Komponenten und bei Temperaturen zwischen 10 °C und 40 °C. Bei der UNIFAC-Methode handelt es sich um eine Gruppenbeitragsmethode zum Berechnen von Phasengleichgewichten und Exzessenthalpien. Berechnet wurden die Exzessenthalpien von Strube et al. an der Universität

Clausthal-Zellerfeld. Durch diese Daten ist es möglich, die Abhängigkeit von  $\chi_{ij}$  von der Zusammensetzung und der Temperatur zu bestimmen.

### 3.4.2 Osmometrie und Lichtstreuung

Der Flory-Huggins-Wechselwirkungs-Parameter  $\chi_{LP}$  zwischen dem Löser und dem Polymer kann über die Methode der Osmometrie und die Methode der Lichtstreuung ermittelt werden.

Bei der Osmometrie wird aus dem osmotischen Druck von verschiedenen konzentrierten Polymerlösungen der zweite Virialkoeffizient bestimmt. Aus diesem wird dann  $\chi_{LP}$  berechnet (Schröder et al., 1989). Bei der Lichtstreuung wird der zweite Virialkoeffizient aus den Streuwinkeln von verschiedenen konzentrierten Lösungen bestimmt und aus diesen dann  $\chi_{LP}$  (Schröder et al., 1989). Für weiterführende Informationen zu diesen Charakterisierungsmethoden sei auf die genannte Literatur verwiesen.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter von Polymer und Lösungsmittel ( $\chi_{LP}$ ) sind aus der Literatur entnommen (Mark, 1999), (Orwoll, 1996).

### 3.4.3 Quellungsmessungen

Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zwischen einem Polymer und einem Nichtlösungsmittel ( $\chi_{NLP}$ ) wird über die Methode der Quellungsmessung bestimmt. Dabei wird die Menge Nichtlösungsmittel bestimmt, die eine Polymerfolie bei konstanter Temperatur im Gleichgewicht aufgenommen hat. Aus dem Verhältnis der Massen ( $m$ ) von der ungequollenen zur gequollenen Folie und der Dichte ( $\rho$ ) des Polymers und des Nichtlösers wird der Volumenanteil des Polymers in der Folie  $V_p$  (Gleichung 11) bestimmt. Aus diesem kann dann  $\chi_{NLP}$  berechnet werden (Gleichung 12), (Flory, 1953).

$$V_p = \left[ \frac{\left( \frac{m_{ungequollen}}{m_{gequollen}} \right)}{\left( \frac{m_{ungequollen}}{m_{gequollen}} \right) \frac{1}{\rho_P} + \frac{1 - \left( \frac{m_{ungequollen}}{m_{gequollen}} \right)}{\rho_{NL}}} \right] \quad (11)$$

$$\chi_{NL/P} = - \frac{\ln(1 - V_p) + V_p}{V_p^3} \quad (12)$$

Bei der Durchführung der Quellungsmessung muss auf die Integrität der Polymerfolie sowie auf die Reinheit der Folienoberfläche und des jeweiligen Nichtlösungsmittels geachtet werden. Außerdem muss sichergestellt werden, dass in der Folie kein Lösungsmittel verblieben ist. Aus diesem Grund wird die Folie im Vakuumtrockenschrank bei 10 mbar und 95 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Da der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter temperaturabhängig ist, müssen die Proben bis zur Gleichgewichtseinstellung konstant temperiert werden. Dies erfolgt durch Temperierung der Probengefäße im Wasserbad eines Thermostaten zwischen 10 und 40 °C. Um zu überprüfen, ob die Probe im thermodynamischen Gleichgewicht ist, wird gequollene Polymerfolie aus dem Probengefäß entnommen, mit einem Papiertuch gründlich abgetrocknet, die Masse bestimmt und anschließend wieder in den Nichtlöser zurückgegeben und weiter temperiert. Dies wird so lange wiederholt, bis die Masse als konstant angenommen werden kann.

Um den großen systematischen Fehler dieser Methode zu minimieren (5-50 %, je nach Quellmittel), werden von jedem Polymer – Nichtlöser – Paar drei Proben vermessen und das Gewicht der gequollenen Folie ab der Massekonstanz fünfmal bestimmt.

### ***3.4.3.1 Die experimentelle Herstellung von Folien***

Das Herstellen von Folien im Labor erfolgt auf dem in Abbildung 33 gezeigten Metallkörper. Dabei handelt es sich um einen, mit einer Metallwendel durchzogenen Aluminiumkörper, auf den eine polierte Edelstahlplatte aufgelegt ist. Der Metallkörper ist in einem Abzug aufgebaut und über einen Kryostaten temperierbar.



**Abbildung 33: Temperierbare Platte für die Herstellung von Folien und Membranen im Labor.**

Zur Herstellung von Folien im Labor wird auf diesen Metallkörper die jeweilige Gießlösung (Abschnitt 3.2) mit einem Rakel auf eine Nassdicke von 1000 µm verzogen und anschließend getrocknet. Zum Ablösen der fertigen Folien werden diese mit Wasser benetzt und dann von der Edelstahlplatte abgelöst. Die endgültige Trocknung erfolgt im Trockenschrank bei 90 °C für 1 h.

## **3.5 Die experimentelle Herstellung von Membranen**

### **3.5.1 Durchführung**

Da eine reproduzierbare Membranbildung maßgeblich von der präzisen Einstellbarkeit der Umgebungsbedingungen abhängt, wurde im Vorfeld der vorliegenden Arbeit eine Ziehmaschine im Technikumsmaßstab entworfen und gebaut. In dieser können die Temperatur von Band und Luftseite, die Gasbeladung und die Überströmungsgeschwindigkeit der Gasphase eingestellt werden. Der

sogenannte *Technikumszieher* wurde bereits im Rahmen anderer Arbeiten verwendet (Schaper, 2002), (Sossna, 2005) und ist in Abbildung 34 schematisch dargestellt.

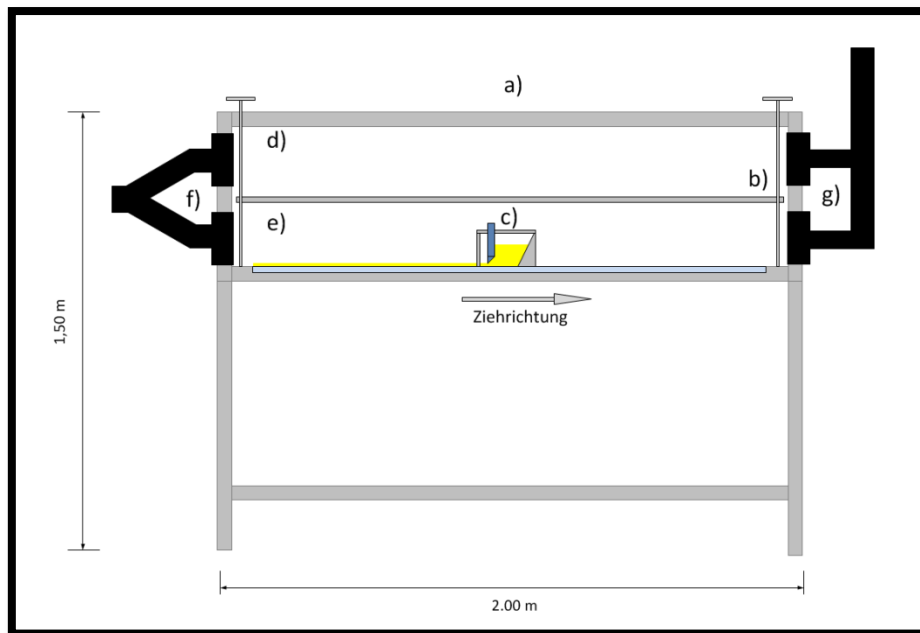


Abbildung 34: Schematische Darstellung des Technikumsziehers, L x B x H: 2 x 0,8 x 1,5 m. Aufbau: a) Edelstahlgehäuse, b) höhenverstellbarer Rahmen für Diffusionsmedium, c) Ziehschlitten mit Rakel, d) oberer Strömungsraum, e) unterer Strömungsraum, f) Eingang für konditioniertes Gas, g) Gasausgang, blau) Glasplatte, gelb) Gießlösung.

Der Technikumszieher besitzt eine Abmessung von ca. 2 x 0,8 x 1,5 m (L x B x H). Dabei ist der Raum, in dem die Membran hergestellt wird, in einen oberen und einen unteren Strömungsraum eingeteilt (d und e). An jeden Strömungsraum sind Gaseingang und Gasausgang (f und g) angeschlossen, so dass die Strömungsräume separat voneinander durchströmt werden können. Die Trennung der Räume erfolgt durch einen höhenverstellbaren Rahmen, in den verschiedene Diffusionsmedien eingesetzt werden können (b). Die Ziehung der Membran erfolgt auf der in blau dargestellten Glasplatte (vgl. Abbildung 34). Für die Auftragung der Gießlösung auf die Glasplatte wird ein Ziehschlitten verwendet, der mit konstanter Geschwindigkeit durch den Technikumszieher bewegt wird (c).

Die Konditionierung der Gasphase erfolgt in einer, in Abbildung 35 schematisch dargestellten Gaskonditionierungsanlage.

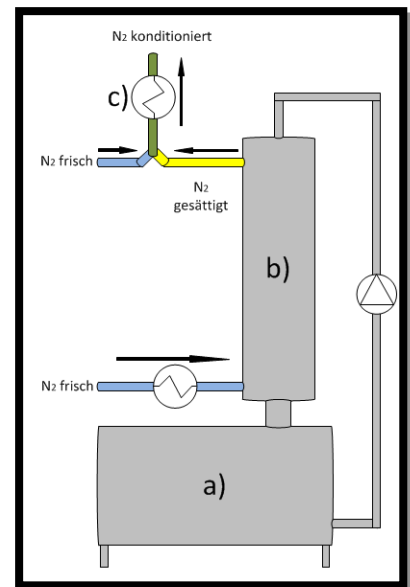


Abbildung 35: Schematische Darstellung der Gas-Konditionierungsanlage, a) Vorratstank, b) Waschkolonne, c) Wärmetauscher).

Die Anlage besteht aus einem Vorratstank (a), einer Waschkolonne (b) sowie zwei Wärmetauschern (c). Das zu konditionierende Lösungsmittel wird während der Konditionierung vom Vorratstank in die Kolonne gepumpt und läuft von dort in den Vorratstank zurück. Die Konditionierung des Gases

erfolgt, indem unbeladener, temperierter Stickstoff im Gegenstrom durch die Waschkolonne geleitet wird. Dabei wird das Gas bei der am Wärmetauscher eingestellten Temperatur gesättigt. Das gesättigte Gas kann dann mit unbeladenem Stickstoff gemischt werden, um die gewünschte Endzusammensetzung des Gases zu erhalten. Nach dem Mischen der beiden Gasströme, kann das Gas über einen weiteren Wärmetauscher ein weiteres Mal temperiert werden.

Die Einstellungen des Technikumsziehers unter denen die in dieser Arbeit beschriebenen Membranen gebildet wurden, sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Einstellung des Technikumsziehers für das jeweilige Gießlösungssystem.

	CA/MeCl <sub>2</sub> /EtOH/H <sub>2</sub> O	CA/Ac/EtOH/H <sub>2</sub> O	CN/MA/IPA/H <sub>2</sub> O
<b>Auftragsdicke</b>	800 µm	800 µm	800 µm
<b>Volumenstrom</b>	45 m <sup>3</sup> /h	45 m <sup>3</sup> /h	45 m <sup>3</sup> /h
<b>Feuchtegehalt Gas Membranbildungsphase</b>	54 % r.F.	54 % r.F.	80 % r.F.
<b>Feuchtegehalt Gas Trocknungsphase</b>	100 % r.F.*	100 % r.F.*	100 % r.F.*
<b>Starttemperatur Glasplatte</b>	23 °C	23 °C	23 °C

\*r.F. = relative Feuchte

### 3.5.2 Validierung des Technikumsziehers

#### 3.5.2.1 Strömungsprofil des Technikumsziehers

Da für den Ablauf des Verdunstungsprozesses die Überströmungsgeschwindigkeit über dem Gießlösungsfilm von großer Bedeutung ist, wurde das Strömungsprofil im Technikumszieher gemessen. Dafür wurden drei Messebenen definiert (vgl. Abbildung 36). Auf jeder Ebene liegen 13 Messpunkte, an denen der senkrechte und der waagerechte Strömungsanteil mit einem Hitzdraht-Anemometer (*Multifunktionsmessgerät 435 der Firma Testo*) gemessen wurden. Die so bestimmten Strömungen sind in der Abbildung als Vektoren eingetragen. Der Gaseinlass ist in der Abbildung hinten (graue Punkte), der Gasauslass vorn (graue gepunktete Linie) abgebildet. Der Gießlösungsfilm befindet sich auf der Grundfläche (orange Fläche).

Die Entnahme der Membranproben erfolgte immer in dem grau hinterlegten Bereich. Es ist zu erkennen, dass das Strömungsprofil über dem Entnahmebereich als homogen angesehen werden kann. Bei Betrachtung des vollen Strömungsprofils zeigt sich, dass die Strömungsgeschwindigkeit in der Mitte des Technikumsziehers am größten ist und sich die Geschwindigkeit zu den Seiten hin verringert. Daraus folgt, dass der Gasstrom vor dem Einspeisen in den Technikumszieher nicht ausreichend homogenisiert wird. Da die Messung in ausreichendem Abstand zur Seitenwand erfolgte, kann Reibung zwischen Gasstrom und Wand vernachlässigt werden.

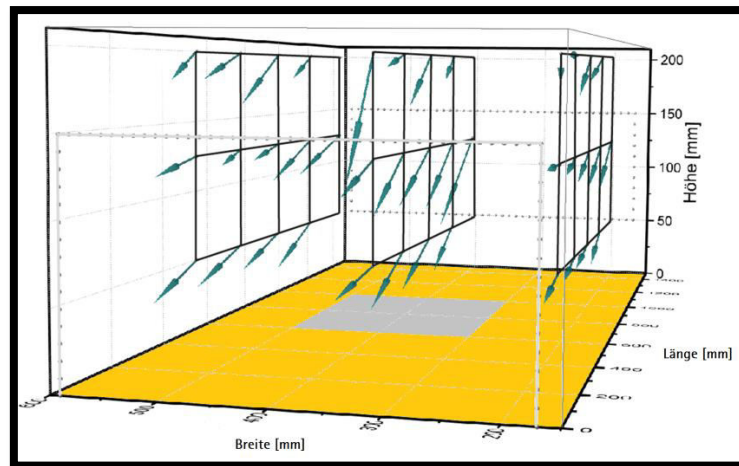


Abbildung 36: Strömungsprofil im Technikumszieher, graue Punkte: Gaseinlass, graue gepunktete Linie: Gasauslass (vgl.: Abbildung 34). Die Gitter stellen die Messebenen dar. Die Pfeile (cyan) zeigen den Vektor der Strömungsgeschwindigkeit, die orange Fläche zeigt die Gießlösung, die graue Fläche die Probenentnahmestelle.

### 3.5.2.2 Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Membranbildung im Technikumszieher

Um die Reproduzierbarkeit der Membranbildung im Technikumszieher zu bewerten, wurden von jedem Gießlösungssystem drei Gießlösungen gleicher Zusammensetzung erstellt (CN: 4, MA: 55, IPA: 36, H<sub>2</sub>O: 5 % (w/w)) und aus diesen Membranen unter den angegebenen Bedingungen hergestellt. Anschließend wurden bei den Proben die Membranstrukturparameter Porengröße, Dicke, Berstdruck und Durchfluss bestimmt sowie die Struktur visualisiert. Das Ergebnis dieser Untersuchung, am Beispiel des Gießlösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O, ist in Abbildung 37 und in Tabelle 7 zu finden.

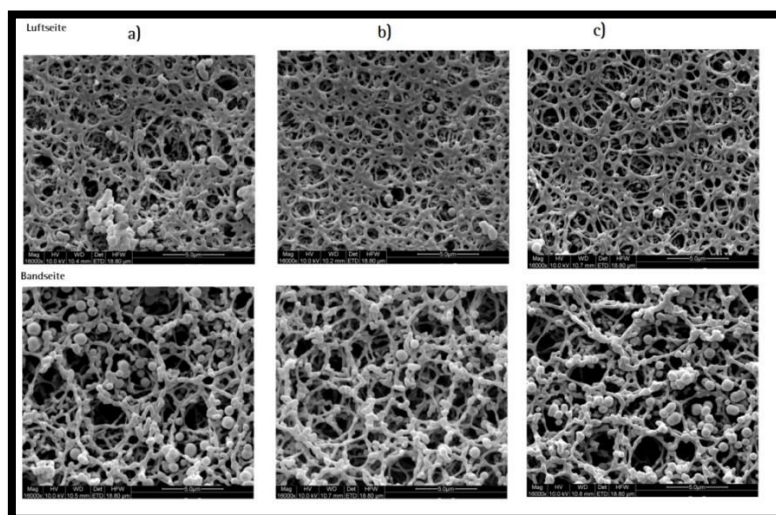


Abbildung 37: Reproduzierbarkeit der Membranstrukturbildung im Technikumszieher am Beispiel des Gießlösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O, REM-Aufnahmen von Membranstrukturen gebildet mit drei Gießlösungen gleicher Zusammensetzung.

Die Bilder a), b) und c) zeigen die REM-Aufnahmen der erstellten Membranen. Es ist zu erkennen, dass sich die Strukturen gleichen. Die Luftseiten (oben) zeigen bei allen Proben eine siebähnliche Struktur,



die Bandseiten zeigen Stegstrukturen mit darauf lokalisierten Globuli. Auch die bestimmten Membranstrukturparameter (Tabelle 7) zeigen, dass bei den Ziehungen in der Technikumsziehmaschine vergleichbare Proben entstehen. Die Mittelwerte der bestimmten Porengrößen von Bandseite (BS) und Luftseite (LS) sind bei allen Proben gleich. Bei den Werten für Berstdruck, Wasserdurchfluss und Dicke gibt es nur kleine Unterschiede.

Tabelle 7: Ermittelte Membranstrukturparameter der Membranen a), b) und c).

	Porengröße BS [ $\mu\text{m}$ ]	Porengröße LS [ $\mu\text{m}$ ]	Berstdruck [ $\text{Pa}/\mu\text{m}$ ]	Durchfluss H <sub>2</sub> O [ $\text{L}/\text{s}\cdot\text{m}^2$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]
a)	1.8	1.2	680	5.6	60
b)	1.8	1.2	630	5.9	63
c)	1.8	1.2	650	6.0	60

Die Vergleichbarkeit der Struktur und der Membranstrukturparameter ist auch bei den anderen Gießlösungssystemen gegeben. Somit kann festgehalten werden, dass die Ziehungen im Technikumszieher reproduzierbar sind.

### 3.6 Charakterisierungsmethoden für Gießlösungen und Membranen

#### 3.6.1 Gießlösungen

##### 3.6.1.1 Oberflächenspannung [ $\text{mN}/\text{m}$ ]

Die Oberflächenspannungen der Gießlösungsproben wurden am Messgerät *OCA 15pro* der Firma *dataphysics* über die Pendant Drop-Methode bestimmt. Bei dieser Methode wird an einer Kanüle mit bekanntem Durchmesser ein Tropfen erzeugt. Über die Form des Tropfens kann, bei bekannter Dichte der Probe, deren Oberflächenspannung bestimmt werden. Um die Verdunstung des Tropfens während der Messung zu verhindern, wurde der Tropfen in einer verschlossenen Küvette erzeugt, in der bereits eine kleine Menge Gießlösung vorgelegt war.

##### 3.6.1.2 Dichte [ $\text{g}/\text{mL}$ ]

Die Dichtebestimmung der Gießlösung und der Fällmittel erfolgt nach der internen Vorschrift BPA-0045-001 am Dichtemessgerät DMA 38 der Anton Paar GmbH bei 20 °C. Bei diesem Gerät handelt es sich um einen Biegeschwinger, der so gebaut wurde, dass das eingefüllte Volumen konstant ist. Die Dichte der Probe wird dann über die masseabhängige Eigenfrequenz des Biegeschwingers bestimmt (Stabinger, 1994).

### 3.6.1.3 Trübung [NTU]

Die jeweilige Trübung der erstellten Gießlösungen wurde mit einem *Hach 2100AN IS Turbidimeter* gemessen ( $\lambda = 860 \text{ nm}$ ,  $90^\circ$  Messwinkel). Für jede Messung wurden 10 mL Gießlösung in eine Küvette gefüllt, diese fest verschlossen und dann die Oberfläche der Küvette mit einem Mikrofasertuch gereinigt. Nachdem die Küvette in den Messschacht des Turbidimeters gestellt wurde, wird der Wert für die Trübung in NTU (Nephelometric-Turbidity-Unit) direkt angezeigt.

### 3.6.1.4 Viskosität [mPa\*s]

Die Viskosität der Gießlösungen wurde nach *Höppler* mit einem Kugelfallviskosimeter bestimmt. Bei dieser Methode wird die dynamische Viskosität der Probe bestimmt. Für die Messung wurde das Kugelfallrohr mit 50 mL Gießlösung befüllt (luftblasenfrei) und eine geeignete Kugel eingesetzt. Nachdem die Lösung auf  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  temperiert ist, wird die Messung durch Drehen des Fallrohrs um  $180^\circ$  gestartet und anschließend die Fallzeit der Kugel bestimmt. Die Messung wurde dreimal wiederholt. Aus dem Fallzeitmittelwert wurde die dynamische Viskosität der Gießlösung über das Stokes'sche Sedimentationsgesetz berechnet.

## 3.6.2 Membranen

### 3.6.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)/Porengröße

Die REM-Aufnahmen erfolgten an einem *FEI Quanta 200F REM-System*. Für die Messungen wurden die Membranproben auf leitfähige Halterungen geklebt, im Sputter-System *Emitec K550* mit Gold gesputtert und anschließend in das Rasterelektronenmikroskop eingebaut. Bei allen Messungen wurde der Probenhalter in einem Abstand von ca. 10 mm vom Sensor positioniert. Von allen Proben wurden Bilder bei einer Messspannung von 10 kV in den Vergrößerungen 500x, 1000x, 2000x und 4000x aufgenommen. Die so erstellten Bilder wurden dann hinsichtlich der Größe der oberflächlich erkennbaren Poren über das Programm *Scandium 5.2* ausgewertet. Dafür wurde der Durchmesser von 100 Poren gemessen und aus diesen der Mittelwert bestimmt.

### 3.6.2.2 Durchflussmessung [L/(min\*m<sup>2</sup>)]

Bei der Durchflussmessung wird die Zeit bestimmt, die ein definiertes Volumen einer Wasser-Isopropanol-Mischung (95/5 % (w/w)) benötigt, um durch eine wasserbenetzte, unterstützte Membranprobe bei 50 mbar Absolut-Druck zu fließen. Mit dieser Methode können Durchflüsse zwischen 0 und  $60 \text{ L/(s*m}^2\text{)}$  bestimmt werden.

### 3.6.2.3 Berstdruck [ $\text{Pa}/\mu\text{m}$ ]

Der Berstdruck ist der Druck, der benötigt wird, um eine nicht unterstützte, wasserbenetzte Membran zum Bersten zu bringen. Der Berstdruck wird nach der internen Vorschrift BPA-0377-001 gemessen. Da der Berstdruck u.a. von der Dicke der Membranprobe abhängt, wird dieser im Rahmen dieser Arbeit auf einen Mikrometer normiert.

### 3.6.2.4 Dicke [ $\mu\text{m}$ ]

Die Dickenbestimmung erfolgte mit dem Dickenmessgerät T-Form der Firma *Hahn und Kolb*. Dafür wird die Membranprobe in das Gerät eingelegt und der Wert für die Dicke der Probe abgelesen.

### 3.6.2.5 Porenvolumen [ $\text{mL}/\text{m}^2$ ]

Das Porenvolumen ist ein Maß für die innere Oberfläche einer Membran. Zum Bestimmen des Porenvolumens muss die Masse der trockenen Membranprobe bekannt sein. Die Probe wird mit einer definierten Flüssigkeit benetzt und anschließend das Nassgewicht ermittelt. Aus der Differenz von Trocken- und Nassgewicht kann das Porenvolumen der durchgehenden Poren über die Dichte der eingesetzten Flüssigkeit berechnet werden. Die Messungen wurden im Vorfeld der Durchflussmessungen durchgeführt (Abschnitt 3.6.2.2).

## 3.7 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

### 3.7.1 Das SANS-Messgerät am ILL in Grenoble (D11)

Das für die Neutronenkleinwinkelstreuung verwendete Messgerät steht in Grenoble (Frankreich) am *Institut Laue-Langevin (ILL)* und wird dort als *Instrument D11* bezeichnet. Der Aufbau dieses Messgeräts ist in Abbildung 38 schematisch dargestellt.

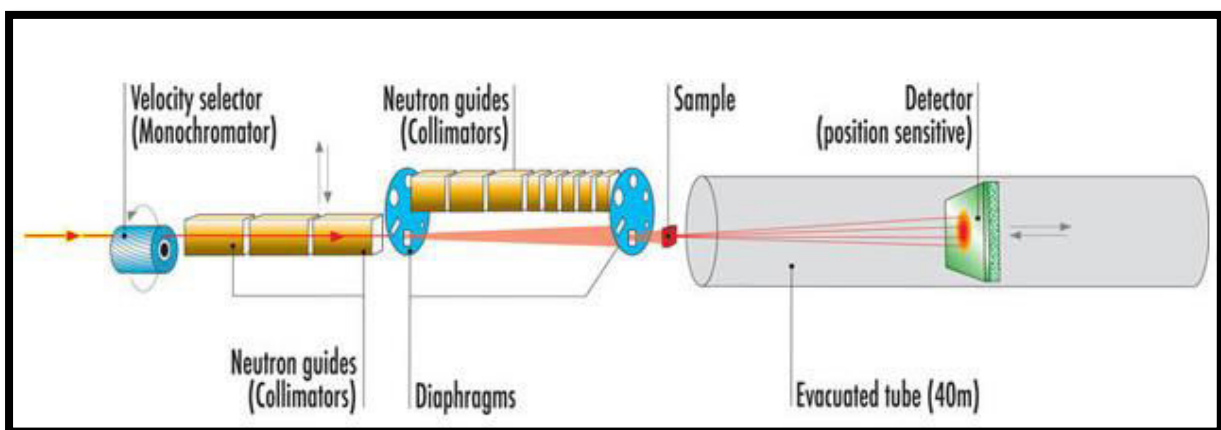


Abbildung 38: Schematischer Aufbau des SANS-Messgeräts (ILL-1, 2013).

Das Messgerät besteht prinzipiell aus vier Bestandteilen: der Neutronenquelle, dem Monochromator, dem Kollimator und dem Detektor. Die zu messende Probe ist zwischen Kollimator und Detektor lokalisiert (vgl. Abbildung 38).

Am ILL dient ein Hochflusskernreaktor als Neutronenquelle (ILL-2, 2013). Die aus dem Reaktor geschleusten kalten Neutronen werden im Monochromator nach ihrer Geschwindigkeit und damit ihrer Wellenlänge selektiert. Dies erfolgt mit einer Verteilung um die eingestellte Wellenlänge von ca.  $\pm 9\%$ . Beim hier verwendeten Monochromator handelt es sich um einen *EADS Astrium MVS* (ILL-2, 2013). Dies ist eine helikal strukturierte, drehbare Trommel, die in Abhängigkeit von der Drehzahl nur Neutronen mit der passenden Geschwindigkeit passieren können (ILL-2, 2013).

Der auf den Monochromator folgende Kollimator dient dem Erzeugen eines parallelen Neutronenstrahls. Der Kollimator ist aus Glas aufgebaut, in das definierte, parallelverlaufende Kanäle eingebracht sind. Wenn der Neutronenstrahl auf den Kollimator trifft, können nur Neutronen, deren Bahnen parallel zu den Kanälen verlaufen, diesen passieren. Alle anderen werden vom Glas absorbiert (ILL-2, 2013).

Durch den Monochromator und den Kollimator entsteht so ein Neutronenstrahl, in dem alle Neutronen die gleiche Geschwindigkeit besitzen und eine parallele Flugbahn aufweisen. Mit den in Abbildung 38 abgebildeten Diaphragmen wird der Neutronenstrahl anschließend auf eine passende Größe für die entsprechende Probe beschnitten, damit sichergestellt ist, dass das resultierende Beugungsmuster nur von der Probe erzeugt wird.

Nachdem der Neutronenstrahl die Probe passiert hat, werden die gebeugten Neutronen mit dem Detektor aufgefangen. Der Detektor zählt dabei ortsabhängig die Anzahl an ankommenden Neutronen. Bei flüssigen Proben werden, aufgrund der zufälligen Orientierung der Teilchen, ringförmige Beugungsbilder erhalten. Aus dem Abstand zwischen Beam-Zentrum und Beugungsring kann dann die Größe der in der Lösung enthaltenen Teilchen bestimmt werden. Aus der Änderung des Beugungsmusters über die Zeit kann auf die Wachstumskinetik geschlossen werden.

### **3.7.2 Das Messequipment zur Messung von SANS in Gieblösungen**

#### ***3.7.2.1 Die Mischapparatur***

Die in Abbildung 39 dargestellte Apparatur dient dem schnellen Durchführen einer Zusammensetzungsänderung einer homogenen Gieblösung durch eine schlagartige Zugabe von Nichtlösungsmittel. Die homogene Gieblösung wird dabei zur Entmischung gebracht. Die Apparatur wurde ausgehend von der für Trübungstitrationen verwendeten Ausrüstung aufgebaut. Die Apparatur besteht aus einem temperierbaren Rührbehälter mit Bodenablauf, einem Dosiersystem, einer Rührvorrichtung, einem Trübungsmessgerät sowie einer Zahnradpumpe.

Der Rührbehälter besitzt einen Innendurchmesser von 5 cm bei einer Höhe von 30 cm. Die Maße wurden so gewählt, dass auf der einen Seite bereits 150 g vorgelegte Gieblösung ausreichen, um ein luftblasenfreies Rühren zu ermöglichen. Durch diese Maßnahme kann der Versuch mit einer geringen

Vorlagemenge gestartet werden. Auf der anderen Seite können aufgrund der großen Höhe des Behälters mehrere Zusammensetzungsänderungen nacheinander durchgeführt werden, wodurch die Vor- und Nachbereitungszeit erheblich minimiert wird. Über den Bodenablauf wird die Lösung zur Zahnradpumpe geleitet und mit dieser zur Messzelle gepumpt. Der Rücklauf erfolgt durch den Deckel des Rührbehälters. Die Temperierung des Rührbehälters erfolgt über einen Kryostaten (nicht im Bild).

Die Durchmischung der Gießlösung wird durch die Rührvorrichtung gewährleistet. Diese besteht aus einem Teflon-Propellerrührer, der über eine Rührkupplung an ein externes Rührwerk angeschlossen ist (vgl. Abbildung 39).

Das Dosiersystem besteht aus 4 Dosierpumpen (*800 Dosino*) mit 50 mL Fassungsvermögen sowie einem Steuergerät (*900 Touch Control und 846 Dosing Interface*) von der Firma Metrohm (vgl. Abbildung 39; zwei Dosinos sind nicht im Bild). Mit diesem konnten sowohl das Nichtlösungsmittel als auch das Lösungsmittel präzise in den Rührbehälter gegeben werden. Dabei werden jeweils zwei Dosierpumpen für eine Komponente verwendet, um eine Tandemdosierung durchführen zu können. Dadurch wird eine lückenlose Dosierung während des Versuchs gewährleistet.

Die Änderung der Trübung der Gießlösung wurde entsprechend der zuvor beschriebenen Trübungstitrationen verfolgt und aufgezeichnet (vgl. Abschnitt 3.3.1).

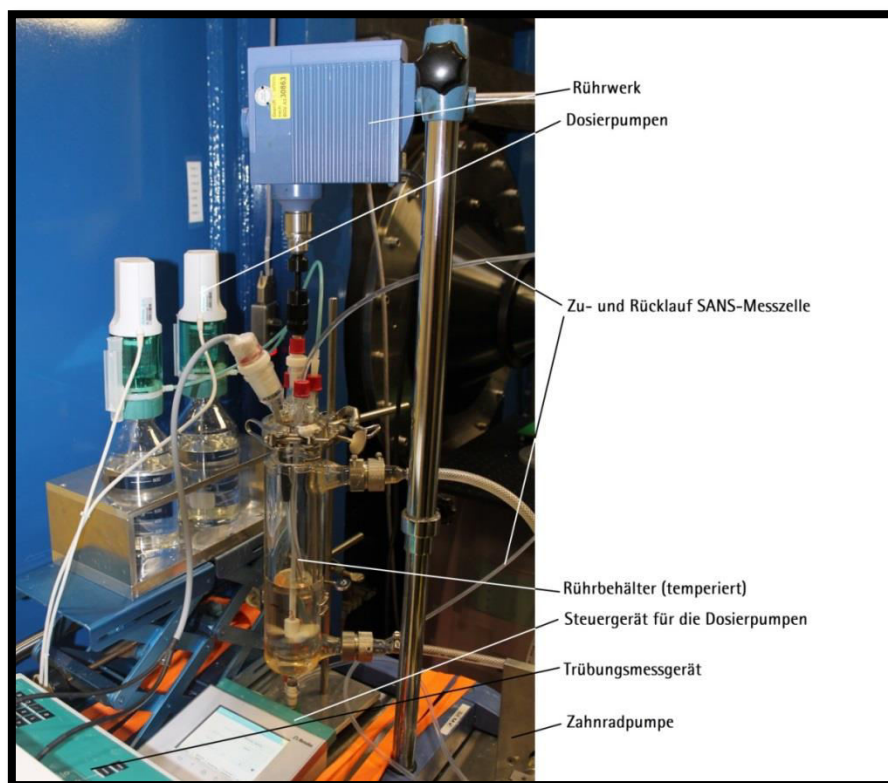


Abbildung 39: Apparatur zur Einstellung der Gießlösungszusammensetzung im Zuge einer SANS-Messung. Die Apparatur besteht aus einem temperierbaren Rührbehälter mit Bodenablauf, einem Dosiersystem, einer Rührvorrichtung, einem Trübungsmessgerät und einer Zahnradpumpe.

### 3.7.2.2 Die SANS-Messzelle

Um die Messung mit Neutronen durchführen zu können, wurde eine Messzelle entworfen, durch die der Neutronenstrahl ungehindert hindurchgehen kann und in der die Probe im gesamten Messbereich homogen ist. Die Explosionszeichnung dieser Messzelle ist in Abbildung 40 dargestellt. Die Zelle ist symmetrisch aufgebaut und besteht aus 4 Bestandteilen, die beim Zusammenbau der Messzelle jeweils in doppelter Ausführung benötigt werden. Diese sind eine 5 mm starke Deckplatte mit Fenster, ein 0.5 mm starkes Aluminiumblech, ein Schlauchanschluss sowie ein speziell entworfenes Bauteil, das einen sich öffnenden Kanal in der Messzelle bildet. Dabei sind alle Teile aus Aluminium gefertigt, da dünne Schichten aus Aluminium für Neutronen durchlässig sind.

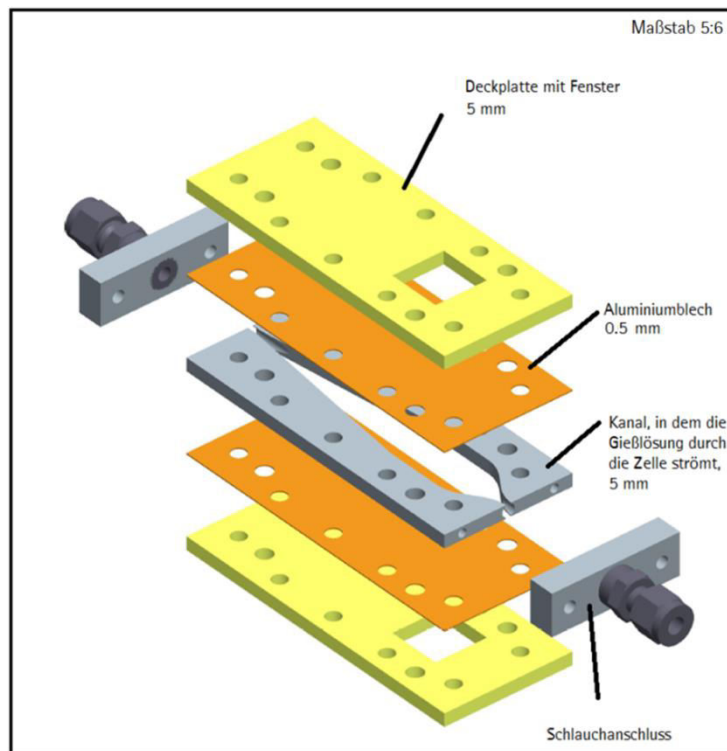


Abbildung 40: Explosionszeichnung der Messzelle für die SANS-Messung.

Die 5 mm starken Deckplatten dienen zur Stabilisierung der Messzelle. Da eine Messung durch eine solch dicke Aluminiumschicht nicht möglich ist, wurden die Platten mit Fenstern ausgestattet. Dadurch kann der Neutronenstrahl durch das 0.5 mm starke Aluminiumblech auf die Probe treffen. Außerdem sorgt das Aluminiumblech für die Abdichtung des darunterliegenden Kanals. Es wird in diesem Bereich keine weitere Dichtung benötigt.

Die Kanalteile sind so gefertigt, dass sich die von der Mischapparatur kommende Rohrströmung allmählich erweitern kann. Dadurch wird im Bereich des Messfensters eine homogene Probe erhalten. Außerdem wurde darauf geachtet, dass bei den Übergängen von den Schlauchanschlussstücken in den Kanal keine Kanten verbleiben damit in der Messzelle keine Toträume entstehen.

Die Schlauchanschlussstücke werden in die kanalbildenden Bauteile eingeschraubt. Zur Abdichtung der Stirnseiten wird eine Silikondichtung verwendet. Die zusammengesetzte Messzelle wird dann so im Neutronenstrahl positioniert, dass der Neutronenstrahl direkt auf das Messfenster trifft (vgl. Abbildung 41). Die Gießlösung wird von der Mischapparatur aus, von unten nach oben durch die Messzelle gepumpt. Wie in Abbildung 41 außerdem zu erkennen ist, wurde kurz vor der Messzelle noch ein zweiter Trübungssensor installiert. Mit diesem wurde die Zeit bestimmt, die zwischen der Zusammensetzungsänderung in der Mischapparatur und deren Detektierbarkeit in der Messzelle vergeht. Diese beträgt im Durchschnitt zwei Minuten.

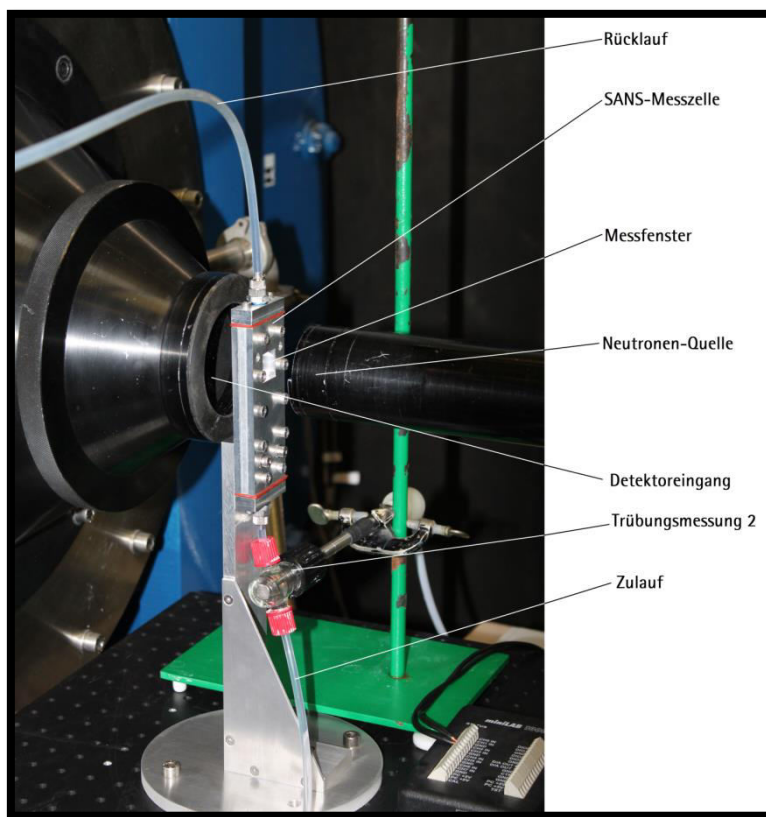


Abbildung 41: Darstellung der in den Neutronenstrahl eingebauten Messzelle.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Das quaternäre Phasendiagramm

Produktionsrelevante Gießlösungen für den Verdunstungsprozess bestehen aus vier Komponenten. Diese sind ein Lösungsmittel, ein Polymer und zwei Nichtlösungsmittel mit unterschiedlicher Polarität. Die zwei Nichtlösungsmittel dienen dabei der Feintuning des Produktionsprozesses, da durch die Änderung der Nichtlöserzusammensetzung Veränderungen in der Membranstruktur herbeigeführt werden. Diese Vorgehensweise ist empirisch entstanden.

Eine Literaturbasis zum Thema Membranbildung nach dem Verdunstungsverfahren ist nahezu nicht vorhanden. In der Regel werden nur ternäre Systeme behandelt (z.B. (Prakash et al., 2006), (Altena, 1992)). Dabei besteht das gängige System auf Basis von Cellulosederivaten aus Cellulosediacetat, Aceton und Ethanol. Wie oben erwähnt, wird bei der Produktion von Membranen auf Basis von Cellulosederivaten ein zweites Nichtlösungsmittel benötigt. An dieser Stelle gibt es keine Daten zur Lage der Mischungslücke (LLE) im Phasendiagramm bei sich ändernder Nichtlöserzusammensetzung.

Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte im Rahmen dieser Arbeit auf vier Komponenten und damit auf quaternäre Phasendiagramme erweitert. Ein solches quaternäres Phasendiagramm ist in Abbildung 42 schematisch dargestellt. Bei der nachfolgenden Darstellung der Ergebnisse werden folgende Auftragungen genutzt:

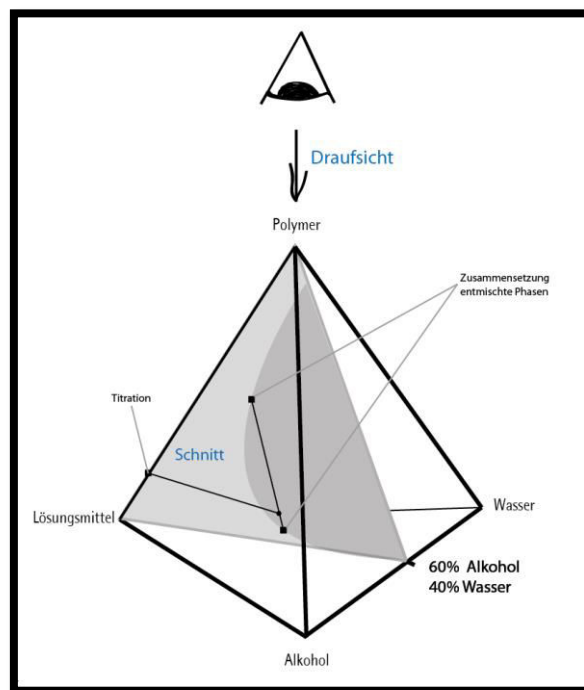


Abbildung 42: Phasendiagramm mit allen drei in dieser Arbeit verwendeten Darstellungsvarianten, 1. Quaternäres Diagramm (3D), 2. Ternärer Schnitt für definierte Nichtlöserzusammensetzung, 3. Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm.



Die erste Auftragung ist ein Schnitt durch das quaternäre Phasendiagramm (vgl. Abbildung 42). Sie entspricht den gängigen ternären Diagrammen. Die verwendeten Nichtlöser werden dabei zu einer Komponente zusammengefasst. Man kann in diesen Diagrammen den Verlauf der Binodale bei steigendem Polymergehalt für eine bestimmte Nichtlöserzusammensetzung verfolgen. Der Vorteil dieser Diagramme ist, dass sie leicht mit Standardprogrammen erstellt werden können.

Die zweite Darstellungsmethode ist die Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm (vgl. Abbildung 42). Dabei handelt es sich um die Projektion der Binodalfläche auf die Grundfläche des Tetraeders bei einem konstanten Polymergehalt. Auf den Ecken des ternären Phasendiagramms werden nur die flüssigen Komponenten aufgetragen. Mit dieser Darstellungsform kann die Änderung der Lage der Mischungslücke im Phasendiagramm bei Veränderung der Nichtlöserzusammensetzung anschaulich verfolgt werden. Da es sich auch hier um ein ternäres Diagramm handelt, kann es mit Standardprogrammen erstellt werden.

Die dritte mögliche Darstellungsform ist die Auftragung der Binodalfläche im Tetraeder (3D) (vgl. Abbildung 42). Dabei werden auf den Ecken die vier Komponenten Löser, Alkohol, Wasser und Polymer aufgetragen, wobei das Polymer üblicherweise die Spitze des Tetraeders bildet. Mit dieser Auftragung kann der Einfluss aller Komponenten auf die Lage der Binodalfläche dargestellt werden. Die Erstellung der dreidimensionalen quaternären Phasendiagramme ist relativ aufwendig, da es dafür keine Standardprogramme gibt.

### **4.2 Experimentelle Bestimmung der Mischungslücke (LLE) und Darstellung im quaternären Phasendiagramm**

Die quaternären Phasendiagramme der drei bearbeiteten Gießlösungssysteme wurden mit den in Abschnitt 3.3 vorgestellten Methoden der Trübungstitration sowie der Phasentrennung bestimmt. Dabei wurde wie folgt vorgegangen.

Begonnen wurde mit der Herstellung möglichst konzentrierter Gießlösungen von jedem der drei Gießlösungssysteme (vgl. Tabelle 5). Für die Ausgangslösungen sowie für drei weitere Lösungen mit geringerer Polymerkonzentration, welche durch Verdünnen der Ausgangslösung gewonnen wurden, wurden Trübungstitrations durchgeführt. Dabei wurden Nichtlösungsmittelgemische verwendet, deren Alkohol/Wasser-Verhältnis schrittweise von 0 auf 1 anstieg. Im Ergebnis werden für jedes Nichtlösungsmittelgemisch 4 Punkte auf der Binodale bestimmt, worüber diese mit der Methode nach Smolders (Smolders et al., 1993) gefittet werden konnte (vgl. Abschnitt 3.3). Die entmischten Phasen in den titrierten Lösungen wurden anschließend getrennt und die Zusammensetzung der Teilphasen analysiert (vgl. Abschnitt 3.3.2). Die Ergebnisse dieser Messungen wurden für jedes Nichtlösungsmittelgemisch in einem ternären Diagramm dargestellt (vgl. Abbildung 43, Abbildung 49 und Abbildung 55). Diese repräsentieren Schnitte durch das quaternäre Phasendiagramm (vgl.

Abbildung 42). Die dreidimensionalen quaternären Diagramme ergeben sich durch Zusammenfügen der ternären Schnitte mit dem Programm *Pro Engineer Wildfire 4*. Diese sind in Abbildung 46, Abbildung 52 und Abbildung 58 gezeigt. Die jeweiligen Draufsichten auf die quaternären Phasendiagramme sind in Abbildung 45, Abbildung 50 und Abbildung 56 dargestellt.

### 4.2.1 Das Phasendiagramm des Gießlösungssystems CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O

In Abbildung 43 (a-g) sind die ternären Schnitte des Gießlösungssystems CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O gezeigt. Aufgetragen sind der Celluloseacetatanteil (CDA), der Lösungsmittelanteil (Ac) und der Nichtlösungsmittelanteil (EtOH/H<sub>2</sub>O) in Gewichtsprozent [% (w/w)]. Die Zusammensetzung des Nichtlösungsmittels, mit dem der Schnitt erzeugt wurde, ist in der linken, oberen Ecke jeder Auftragung angegeben.

Die durch Trübungstitrations erhaltenen Entmischungszusammensetzungen sind in den ternären Diagrammen als schwarze Punkte zu finden. Die bestimmten Zusammensetzungen der getrennten Phasen sind als blaue Punkte im Diagramm eingetragen. Dabei sind korrespondierende Punkte durch schwarze Linien verbunden. Der Bereich in dem die Gießlösung homogen ist, ist weiß dargestellt. Die Mischungslücke ist im Diagramm als orange Fläche zu finden. Die Grenze zwischen den beiden Bereichen ist die Binodale (schwarzer Bogen).

In diesem Gießlösungssystem konnten im gesamten Zusammensetzungsbereich des Nichtlösers (0 – 100 % (w/w)) Wasser im Nichtlöser) ternäre Schnitte erhalten werden. Bei allen Schnitten wird bei steigendem Polymergehalt weniger Nichtlösungsmittel bis zur Entmischung benötigt (vgl. Abbildung 43, Trübungspunkte bei steigendem Polymergehalt).

In Abbildung 45 ist die Draufsicht auf das Phasendiagramm des Gießlösungssystems CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O gezeigt (vgl. Abbildung 42). Mit dieser Auftragung ist die Veränderung der Lage der Binodalfläche bei Änderung des Alkohol/Wasser-Verhältnisses verfolgbar. Auf den Ecken des Diagramms sind der Lösungsmittelanteil (Ac), der Alkoholanteil (EtOH) und der Wasseranteil (H<sub>2</sub>O) in der Gießlösung, jeweils in Gewichtsprozent aufgetragen. Die weiße Fläche zeigt den homogenen Zusammensetzungsbereich des Gießlösungssystems. Die orange Fläche verdeutlicht die polymerbedingte Mischungslücke. Die Linien (rot, blau, cyan) zeigen die Grenze zwischen diesen beiden Bereichen bei verschiedenen Polymergehalten. In Abbildung 45 sind die Nichtlösermenge gegen den darin enthaltenen Wassergehalt bei der Entmischung in der Lösung aufgetragen.

## Ergebnisse und Diskussion

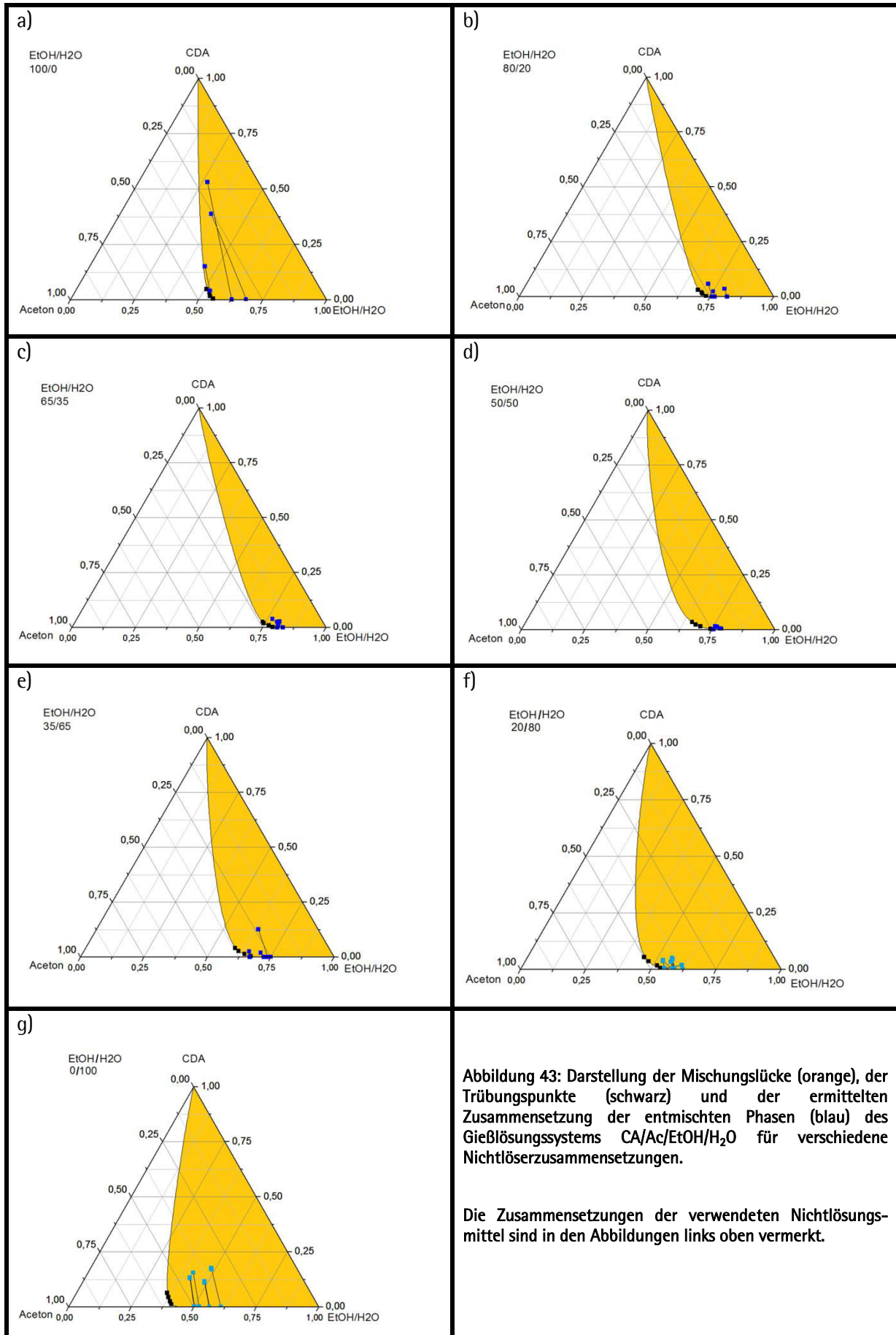


Abbildung 43: Darstellung der Mischungslücke (orange), der Trübungspunkte (schwarz) und der ermittelten Zusammensetzung der entmischten Phasen (blau) des Gießlösungssystems CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O für verschiedene Nichtlöserzusammensetzungen.

Die Zusammensetzungen der verwendeten Nichtlösungsmittel sind in den Abbildungen links oben vermerkt.

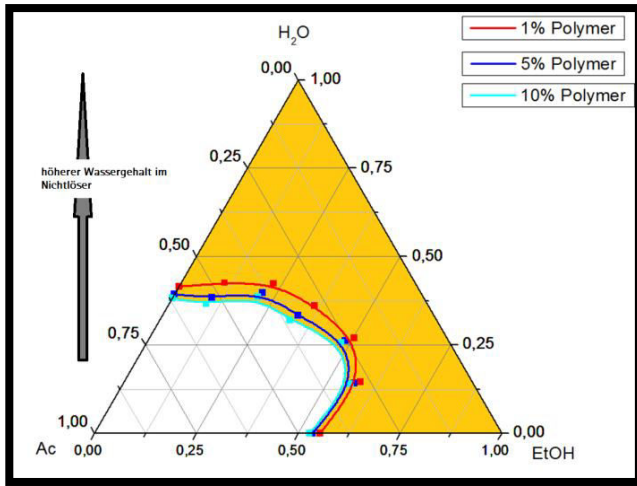


Abbildung 45: Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm des Gießlösungssystems CDA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O. Dargestellt ist die Mischungslücke (orange). Die Linien (rot, blau, cyan) zeigen die Grenzen zwischen dem homogenen Bereich (weiß) und dem polymerbedingten heterogenen Bereich (orange) bei verschiedenen Polymergehalten.

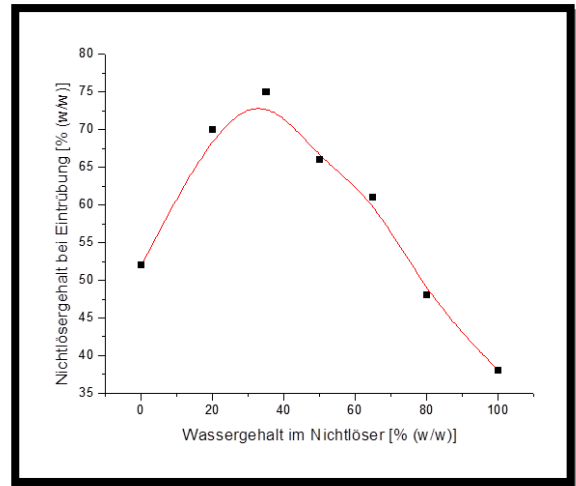


Abbildung 45: Abhängigkeit des Nichtlöseranteils am Gesamtsystem vom Wassergehalt im Nichtlöser zum Zeitpunkt der Eintrübung, 5 % (w/w) Polymer.

In beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass sich die Mischungslücke bis zu einem Wassergehalt von ca. 35 % (w/w) im Nichtlöser verkleinert und dann wieder größer wird.

Dieser experimentelle Befund kann über eine Betrachtung der energetischen Verhältnisse in der Mischung erklärt werden. Ausgehend vom ternären Gießlösungssystem, bestehend aus Cellulosediacetat, Aceton und Ethanol, wird durch die Zugabe von Wasser die Mischungsentropie ( $\Delta S_m$ ) und die Mischungsenthalpie ( $\Delta H_m$ ) der Lösung erhöht. Die Erhöhung der Entropie erfolgt durch die Vergrößerung der Summe an Zuständen, die die Mischung nach Wasserzugabe einnehmen kann (vgl. quaternärer Flory-Huggins-Gleichung, Abschnitt 4.3.1). Die Erhöhung der Enthalpie erfolgt aufgrund von repulsiven Wechselwirkungen des Wassers mit den anderen Komponenten. Beide Zustandsgrößen haben wie folgt Einfluss auf die freie Enthalpie der Mischung ( $\Delta G_m$ ), wobei diese für freiwillig ablaufende Prozesse negativ sein muss.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (13)$$

Nach Formel 13 führt eine Erhöhung der Mischungsentropie ( $\Delta S_m$ ) zu einer Verkleinerung der freien Enthalpie und eine Erhöhung der Mischungsenthalpie ( $\Delta H_m$ ) ruft eine Vergrößerung der freien Enthalpie hervor. Der Verlauf der Binodalfläche lässt sich daher so erklären, dass die Mischungsentropie ( $\Delta S_m$ ) bis zu einem Wassergehalt von ca. 35 % (w/w) im Nichtlöser stärker ansteigt als die Mischungsenthalpie ( $\Delta H_m$ ). Somit kommt es zur Verkleinerung der Mischungslücke, da die freie Mischungsenthalpie ( $\Delta G_m$ ) kleiner wird (vgl. Gleichung 13). Nach überschreiten von 35 % (w/w) Wasser im Nichtlöser kehrt sich der Effekt um und die Mischungsenthalpie ( $\Delta H_m$ ) vergrößert sich durch die Wasserzugabe stärker als die Entropie der Mischung. Die freie Mischungsenthalpie ( $\Delta G_m$ ) wird dadurch

wieder größer. Entsprechend vergrößert sich auch die Mischungslücke (vgl. Gleichung 13). Der Punkt an dem die Umkehr der Mischungslückengröße stattfindet, kann als eine *kritische Nichtlöser-Wasserkonzentration* aufgefasst werden.

Abbildung 46 zeigt das quaternäre Phasendiagramm des Gießlösungssystem CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O als dreidimensionaler Körper.

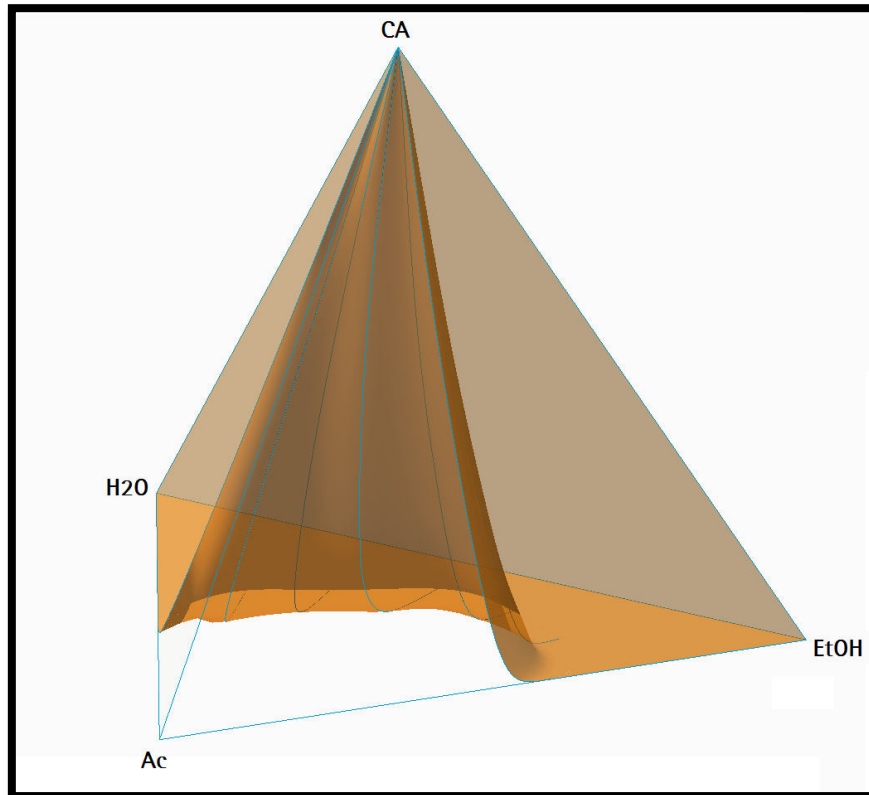
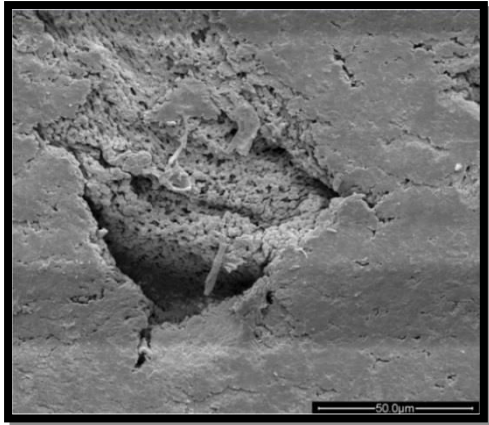


Abbildung 46: Quaternäres Phasendiagramm des Gießlösungssystems CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O. transparent: homogener Bereich, orange: Mischungslücke des Systems, Fläche zwischen den beiden Bereichen ist die Binodalfläche, blauen Linien auf der Binodalfläche verdeutlichen die Lage der gemessenen ternären Schnitte.

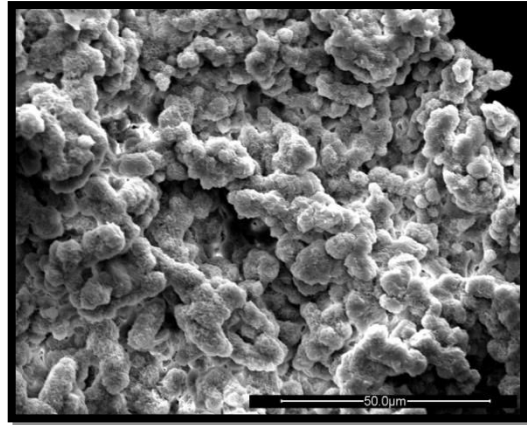
Der orange Bereich zeigt die polymerbedingte Mischungslücke und der transparente Bereich die Zusammensetzungen, bei denen die Gießlösung homogen ist. Die trennende Fläche zwischen diesen beiden Bereichen ist die Binodalfläche (dunkelorange). Die blauen Linien auf der Fläche zeigen die Lage der gemessenen Schnitte.

Wie Abbildung 43 zeigt, konnte nur im Fall des wasserfreien Gießlösungssystems die Zusammensetzung der polymerreichen und der polymerarmen Phase hinreichend genau bestimmt werden. REM-Aufnahmen der polymerreichen Phase nach deren Trocknung zeigen, dass diese Probe weitgehend homogen ist (vgl. Abbildung 47). REM-Untersuchungen der getrockneten polymerreichen Phasen von Proben die Wasser im Nichtlösungsmittel enthielten zeigen, dass diese eine schwammartige Struktur aufweisen (vgl.: Abbildung 48). Daraus folgt, dass bei diesen Proben die polymerreiche

Phase mit polymerarmer Phase verunreinigt ist. Die Phasen konnten durch die Zentrifugation nicht hinreichend getrennt werden.



**Abbildung 47:** Kompakte Struktur der polymerreichen Phase bei den Versuchen zur Phasenseparation des Systems CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O (0 w% Wasser im Nichtlöser).



**Abbildung 48:** Schwammartige Struktur der polymerreichen Phase bei den Versuchen zur Phasenseparation des Systems CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O (20 w% bis 80 w% Wasser im Nichtlöser).

## 4.2.2 Das Phasendiagramm des Gießlösungssystems (CDA/CTA)/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O

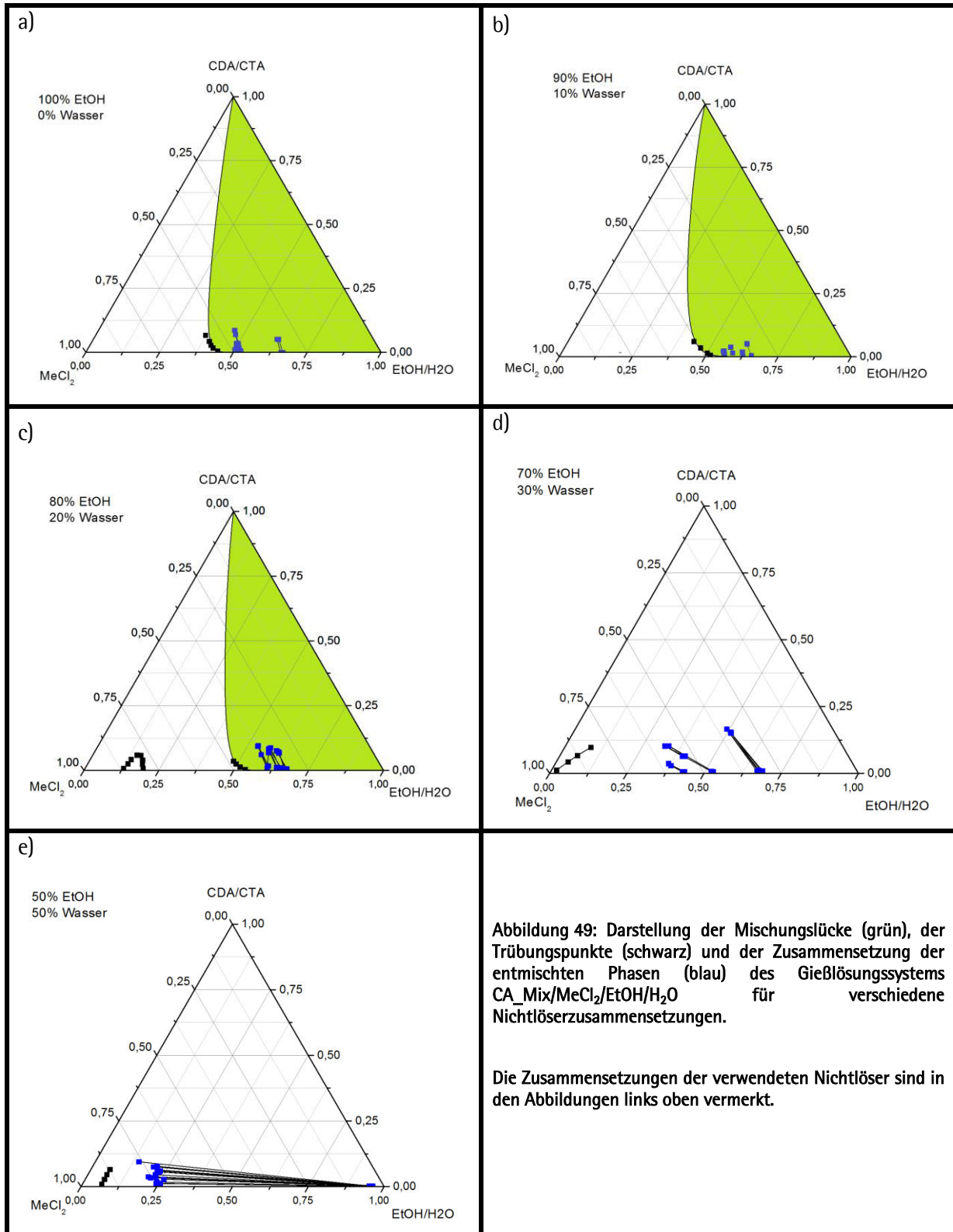
### 4.2.2.1 Trübungstitrationen

In Abbildung 49 sind die ternären Schnitte des quaternären Systems (CDA/CTA)/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O dargestellt. Aufgetragen sind der Polymeranteil (CDA/CTA), der Lösungsmittelanteil (MeCl<sub>2</sub>) sowie der Anteil der Nichtlösungsmittel (EtOH/H<sub>2</sub>O) an der Gießlösung in Gewichtsprozent [% (w/w)]. Die Zusammensetzung des Nichtlösungsmittels, mit dem der dargestellte ternäre Schnitt erzeugt wurde, entspricht der jeweiligen Angabe oben links in der Abbildung.

Die schwarzen Punkte in den ternären Diagrammen zeigen die Zusammensetzungen der Gießlösung bei der Entmischung. Diese wurden durch Trübungstiteration erhalten. Die blauen Punkte sind die Ergebnisse, die aus den Phasenseparationsexperimenten gewonnen wurden. Die jeweiligen zueinander gehörenden polymerarmen und polymerreichen Phasen sind miteinander durch schwarze Linien verbunden (Konoden). Der weiße Bereich stellt den homogenen Bereich dar, in dem die Komponenten miteinander mischbar sind. Der grüne Bereich veranschaulicht die Mischungslücke. Die Grenze zwischen den beiden Bereichen ist die Binodale (schwarzer Bogen).

In den gezeigten ternären Schnitten reicht der Wassergehalt in den Nichtlösungsmitteln von 0 – 50 % (w/w). Darüber hinaus konnten keine Trübungskurven aufgenommen werden, da sich bei einem höheren Wassergehalt im Nichtlösungsmittel dieses nicht mehr in der Polymerlösung löst und sich eine Emulsion bildet.

## Ergebnisse und Diskussion



Bei 50 und 30 % (w/w) Wasser im Nichtlösungsmittel (vgl. Abbildung 49, e und d) konnten Trübungspunkte nur durch eine sehr langsame Dosierung gemessen werden (0.03 ml/min), um eine gute Durchmischung des Nichtlösungsmittels mit der Polymerlösung zu gewährleisten. Es wurde bei jeder Titration ein Trübungspunkt detektiert. Die Menge Nichtlösungsmittel, die bis zum Erreichen des

Trübungspunktes benötigt wird, vergrößert sich mit steigendem Polymergehalt (vgl. Abbildung 49), was sich entgegengesetzt zum literaturbekannten Verlauf verhält (vgl. Abbildung 6).

Beim ternären Diagramm mit 20 % (w/w) Wasser im Nichtlösungsmittel (vgl. Abbildung 49, c) treten bei jeder Titration zwei Trübungspunkte und ein Enttrübungspunkt auf. Das bedeutet, dass die Polymerlösung im Verlauf der Titration entmischt, sich bei weiterer Nichtlösungsmittelzugabe wieder klärt und sich schließlich durch fortgesetzte Nichtlösungsmittelzugabe endgültig entmischt. Die Menge an Nichtlösungsmittel, die zwischen dem ersten Trübungspunkt und dem Eintrübungspunkt benötigt wird, sinkt mit steigendem Polymergehalt der zu titrierenden Lösung. Beim zweiten Trübungspunkt wird bei einem steigenden Polymergehalt in der zu titrierenden Lösung weniger Nichtlösungsmittel bis zur Eintrübung benötigt (vgl. Abbildung 49). Dieser Befund zeigt, dass sich die erstgenannten Punkte entgegengesetzt zum erwarteten Verlauf verhalten und der dritte Trübungspunkt den literaturbekannten Verlauf der Binodale abbildet (vgl. Abbildung 6).

Bei Titrationen mit Nichtlösungsmitteln die weniger als 20 % (w/w) Wasser im Nichtlöser enthalten (vgl. Abbildung 49, a und b), tritt bei jeder Titration nur ein Trübungspunkt auf. Dabei wird bei steigendem Polymergehalt in der zu titrierenden Lösung weniger Nichtlöser bis zur Entmischung benötigt. Damit zeigen diese Werte den erwarteten Verlauf der Trübungspunkte bei steigendem Polymergehalt.

Die beschriebenen experimentellen Befunde bei den jeweiligen Trübungstitrationen können mit Hilfe der Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm (vgl. Abbildung 42) erklärt werden (Abbildung 50). Aufgetragen sind der Lösungsmittelanteil ( $\text{MeCl}_2$ ), der Alkoholanteil ( $\text{EtOH}$ ) und der Wasseranteil ( $\text{H}_2\text{O}$ ) in Gewichtsprozent [% (w/w)].

In der in Abbildung 50 dargestellten Draufsicht sind drei Bereiche zu erkennen. Der weiße Bereich ist der Bereich, in dem die Gießlösung homogen ist. Der graue Bereich ist die Mischungslücke der verdampfbaren Komponenten Methylenchlorid, Ethanol und Wasser (VK-Mischungslücke). Dieser konnte aus den unkonventionell verlaufenden Trübungstitrationsdaten extrapoliert werden. Der grüne Bereich ist die polymerbedingte Mischungslücke. Die Linien (rot, blau, cyan) zeigen die Grenze zwischen dem homogenen Zusammensetzungsbereich und der polymerbedingten Mischungslücke bei verschiedenen Polymergehalten. Die eingetragenen Punkte wurden den gefitteten Kurven bei den angegebenen Polymergehalten entnommen. Die roten Linien zeigen die Titrationswege mit den angegebenen Nichtlösern.



## Ergebnisse und Diskussion

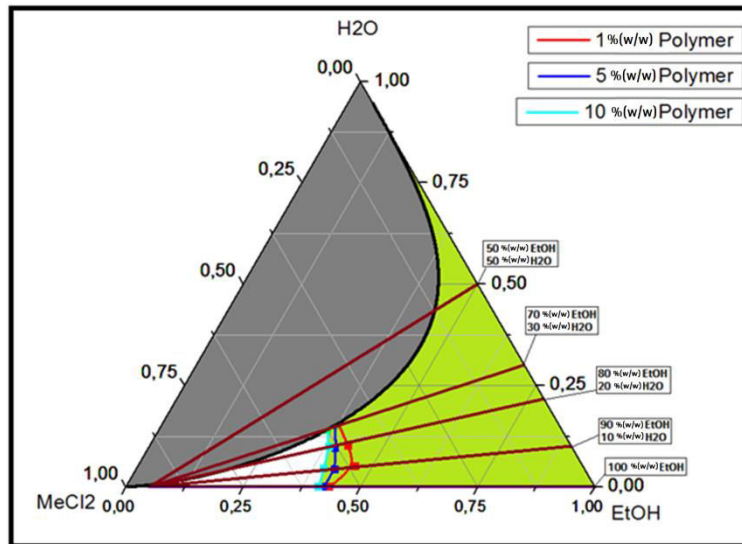


Abbildung 50: Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm des Gießlösungssystems (CDA/CTA)/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O. grün: polymerbedingte Mischungslücke, grau: Mischungslücke der verdampfenden Komponenten. rote, blaue und cyane Linien zeigen die Grenzen zwischen dem homogenen Bereich (weiß) und dem polymerbedingten heterogenen Bereich (grün) bei verschiedenen Polymergehalten. Rote Linien: Titrationswege mit verschiedenen Nichtlösungsmitteln.

Das bei den Trübungstitrations beobachtete Entmischungsverhalten kann ausgehend von Abbildung 50 wie folgt erklärt werden. Bei über 50 % (w/w) Wassergehalt im Nichtlösungsmittel wird bei der Zugabe des Nichtlösungsmittels sofort eine Zusammensetzung innerhalb der VK-Mischungslücke eingenommen. Aus diesem Grund bildet sich bei diesen Titrations sofort eine Emulsion.

Bei den Schnitten mit 50 und 30 % (w/w) Wasser im Nichtlösungsmittel wird die Löslichkeit in der Polymerlösung besser und kleine Mengen Nichtlösungsmittel sind im System löslich. Allerdings muss sehr langsam titriert werden, damit der Nichtlöser ausreichend Zeit hat, sich in der Polymerlösung zu lösen. Die Entmischung erfolgt bei diesen Schnitten beim Überschreiten der Binodale der VK-Mischungslücke. Dieses Ergebnis zeigt, wie wichtig die Methodenoptimierung ist, denn durch die automatische Dosierung lassen sich erst langsame Dosiergeschwindigkeiten realisieren.

Bei 20 % (w/w) Wasser im Nichtlösungsmittel erfolgt die erste Entmischung beim Überschreiten der Binodale der VK-Mischungslücke vom homogenen in den heterogenen Bereich. Bei weiterer Nichtlösungsmittelzugabe erfolgt dann eine Klärung der entmischten Lösung, da der Bereich der VK-Mischungslücke wieder verlassen wird und dabei wieder eine Zusammensetzung eingenommen wird, die im homogenen Bereich liegt. Die endgültige Entmischung erfolgt beim Überschreiten der Binodale der polymerbedingten Mischungslücke.

Unter 20 % (w/w) Wasser im Nichtlösungsmittel wird die VK-Mischungslücke nicht mehr touchiert. Aus diesem Grund erfolgt bei Nichtlösungsmittelzugabe nur eine Entmischung aufgrund der polymerbedingten Mischungslücke.

Die Beziehung zwischen der durchschnittlich notwendigen Nichtlösermenge bis zur Entmischung und dem Wassergehalt im Nichtlöser ist in Abbildung 51 gezeigt.

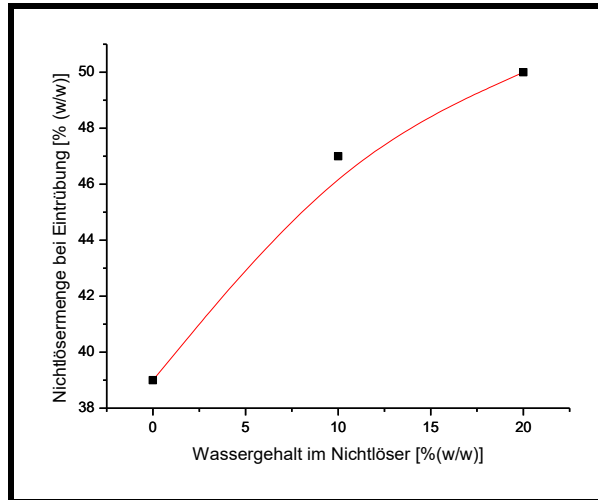


Abbildung 51: Abhängigkeit des Nichtlöseanteils am Gesamtsystem vom Wassergehalt im Nichtlöser zum Zeitpunkt der Eintrübung, 5 % (w/w) Polymer, (nur polymerbedingte Mischungslücke).

Wie in Abschnitt 4.2.1 dargestellt ist der Eintrübungspunkt ein Maß für die Ausdehnung der Mischungslücke. Je mehr Nichtlöser bis zur Eintrübung benötigt wird, desto kleiner ist die Mischungslücke. Die Verkleinerung der polymerbedingten Mischungslücke bei steigendem Wassergehalt im Nichtlöser kann über die Betrachtung der energetischen Zustände in der Gießlösung erklärt werden. Es gelten die gleichen Annahmen für die Änderung der Mischungsenthalpie und -entropie ( $\Delta H_m$  und  $\Delta S_m$ ) bei der Zugabe von Wasser, wie beim System CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O.

Abbildung 52 zeigt das quaternäre Phasendiagramm des Gießlösungssystems. Im quaternären Diagramm wird der homogene Zusammensetzungsbereich durch den transparenten Bereich beschrieben. Der graue Bereich zeigt den Verlauf der Mischungslücke der verdampfbaren Komponenten. Dessen 3D-Verlauf resultiert aus der Projektion der gemessenen Werte auf der Grundfläche hin zu 100 % (w/w) Polymergehalt. Der grüne Bereich verdeutlicht die polymerbedingte Mischungslücke des Gießlösungssystems und wurde durch Interpolation der Fläche zwischen den gemessenen Schnitten erhalten. Die blauen Linien auf der dunkelgrünen Binodalfläche geben die Lage der gemessenen ternären Schnitte an.

#### 4.2.2.2 Phasenseparation

Bei diesem Gießlösungssystem ergeben sich, abhängig vom Wassergehalt im Nichtlöser, sehr unterschiedliche Ergebnisse für die Zusammensetzung der beiden Phasen. In Abbildung 53 sind die Ergebnisse der Phasenseparationsversuche in der Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm eingetragen. Es ist zu erkennen, dass die unterschiedlichen Ergebnisse aufgrund der verschiedenen Entmischungsbereiche zustande kommen.

## Ergebnisse und Diskussion

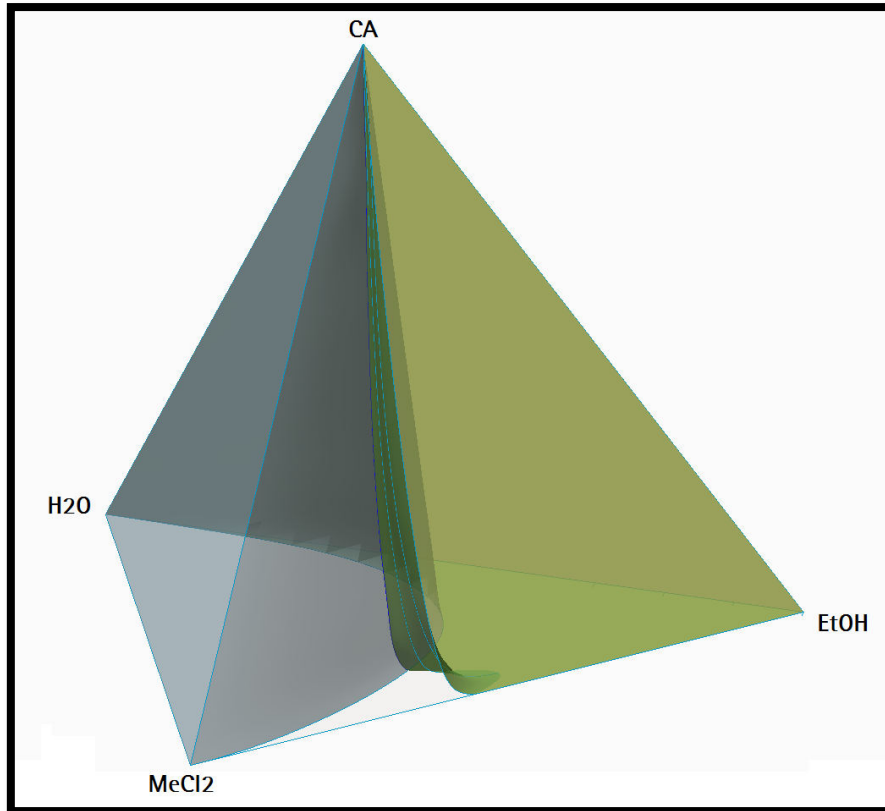


Abbildung 52: Quaternäres Phasendiagramm des Gießlösungssystems CA\_Mix/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O. Der graue Bereich zeigt die VK-Mischungslücke, der grüne Bereich die polymerbedingte Mischungslücke. Die dunkelgrüne Fläche ist die Binodalfäche. Die blauen Linien auf der Binodalfäche verdeutlichen die Lage der gemessenen Schnitte. Der homogene Bereich ist transparent dargestellt.

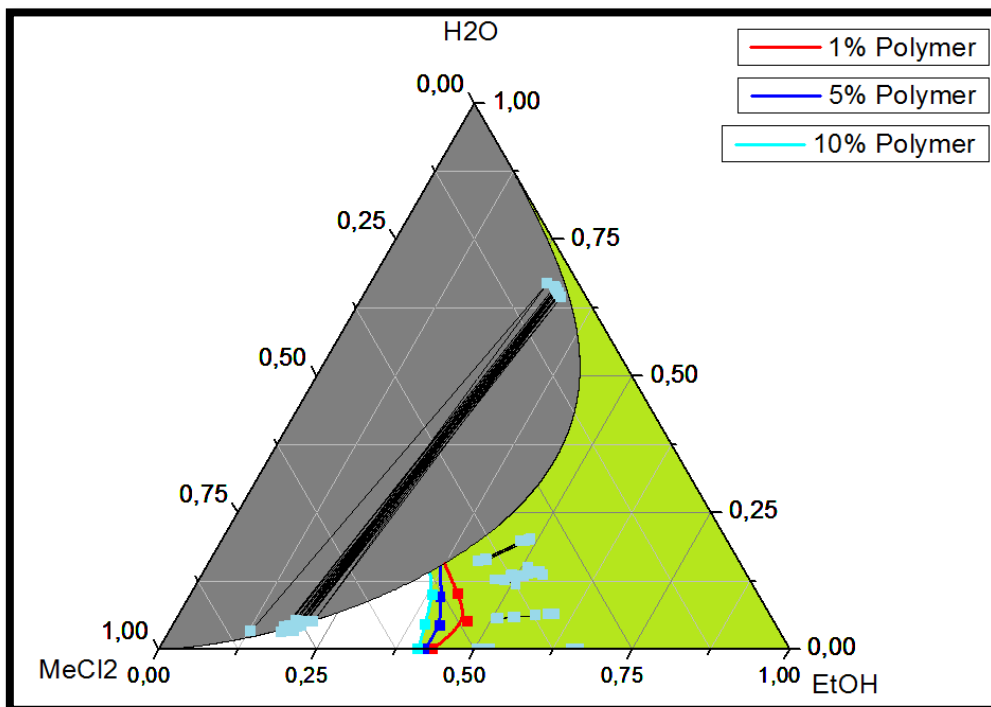


Abbildung 53: Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm des Gießlösungssystems (CDA/CTA)/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O. Eingezeichnet sind die ermittelten Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Proben mit mehr als 30 % (w/w) Wasser im Nichtlöser (Abbildung 49, d und e) liegen innerhalb der VK-Mischungslücke. Die bestimmten Zusammensetzungen der wasserreichen und der wasserarmen Phase liegen annähernd auf der gefitteten Kurve (vgl. Abbildung 53, grauer Bereich). Bei diesen Proben war die Phasentrennung sehr effizient, da nach der Zentrifugation zwei vollkommen homogene, transparente Phasen vorhanden waren. Es kann weiterhin festgestellt werden, dass sich der Polymergehalt der lösungsmittelreichen Phase kaum vom Polymergehalt der Gießlösung bei Eintritt in die Mischungslücke unterscheidet (vgl. Abbildung 49).

Bei allen anderen Systemen (Abbildung 49, a - c) wurde mittels Zentrifugation eine homogene, transparente polymerarme Phase und eine makroskopisch homogene, trübe polymereiche Phase erhalten. Die in Abbildung 49 (a - c) dargestellten Ergebnisse der Phasentrennversuche (blaue Punkte verbunden mit schwarzen Linien) zeigen allerdings, dass die bestimmten Zusammensetzungen sehr ähnlich sind, was darauf hinweist, dass die Trennung der beiden Phasen nicht effizient verlaufen ist und deshalb die polymerreiche Phase mit polymerarmer Phase verunreinigt ist.

REM-Aufnahmen der zentrifugierten polymerreichen Phase nach der Trocknung zeigen entsprechend eine schwammartige Struktur.

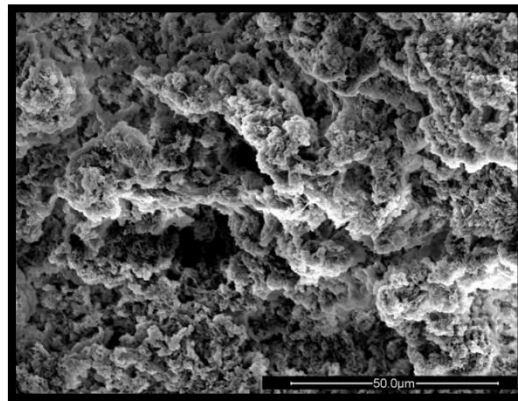


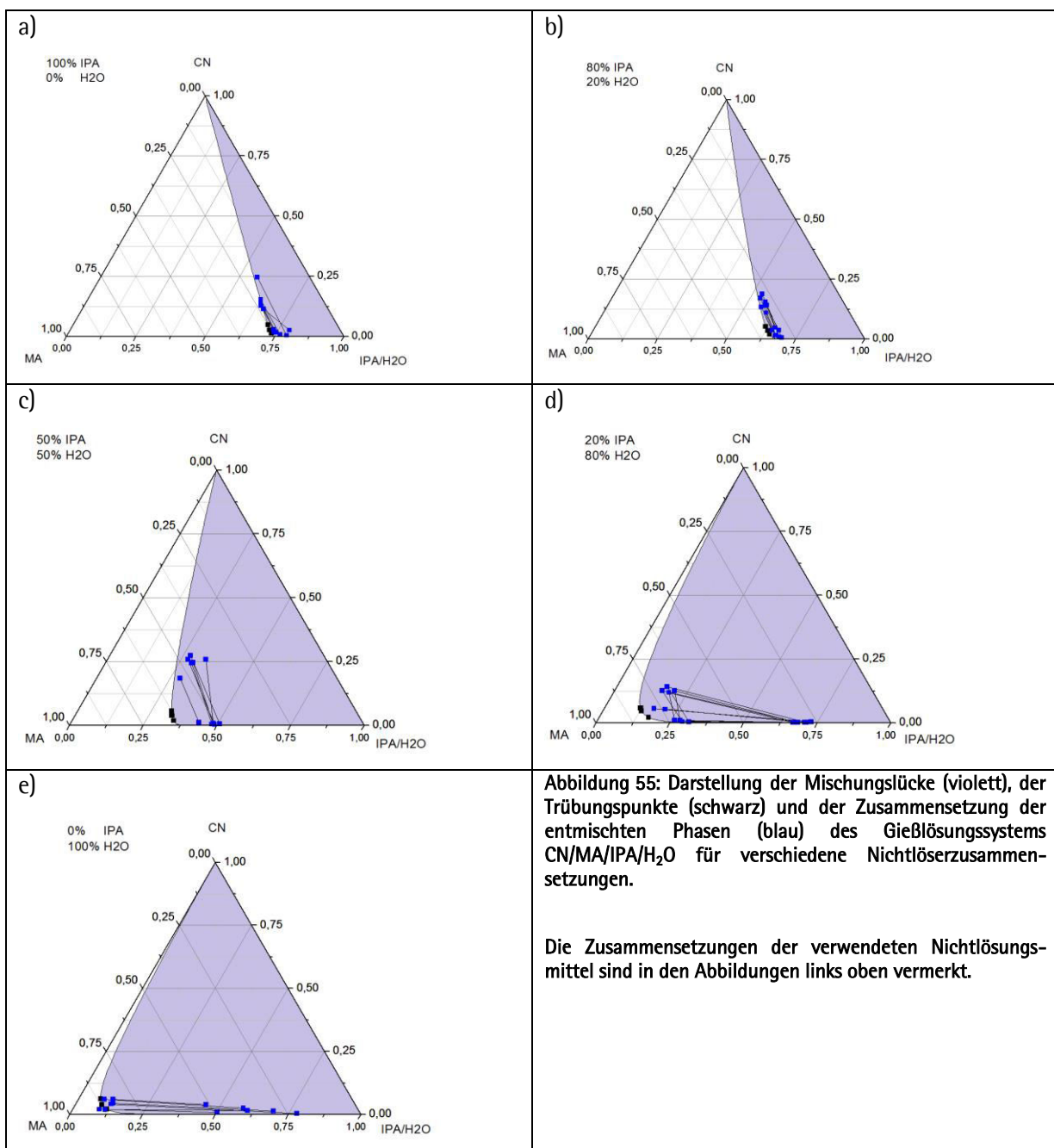
Abbildung 54: REM-Aufnahme der schwammartigen Struktur einer polymerreichen Phase nach Trocknung des Gießlösungsfilms beim Gießlösungssystem CA\_Mix/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O.

### 4.2.3 Das Phasendiagramm des Gieblösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O

Die in diesem Kapitel verarbeiteten Rohdaten (Trübungspunkte und Zusammensetzungen der separierten Phasen) wurden von Jakob Tolk im Rahmen seiner von mir betreuten Bachelorarbeit gemessen (Tolk, 2012).

#### 4.2.3.1 Trübungstitrationen

Abbildung 55 zeigt die ternären Schnitte des quaternären Systems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O. Aufgetragen sind der Polymeranteil (CN), der Lösungsmittelanteil (MA) und der Nichtlösungsmittelanteil (IPA/H<sub>2</sub>O) der Gieblösung in Gewichtsprozent [% (w/w)]. Das jeweils verwendete Nichtlösungsmittel ist in den dazugehörigen Abbildungen in der linken oberen Ecke angegeben. In den ternären Schnitten kann der Verlauf der Binodale bei steigendem Polymergehalt verfolgt werden.



## Ergebnisse und Diskussion

Die mit den Trübungstitrationen erhaltenen Punkte auf der Binodale sind durch die schwarzen Punkte veranschaulicht. Die Ergebnisse der Phasentrennversuche (Zusammensetzung der entmischten Phasen) werden durch die blauen Punkte verdeutlicht, welche über schwarze Linien miteinander verbunden sind. Der weiße Bereich veranschaulicht den homogenen Zusammensetzungsbereich. Der violette Bereich zeigt die Mischungslücke. Die Grenze zwischen den zwei Bereichen ist die Binodale (schwarzer Bogen).

Auch in diesem Gießlösungssystem konnten im gesamten Variationsbereich für die Nichtlöserzusammensetzung (0 – 100 % (w/w) Wasser im Nichtlöser) ternäre Schnitte erhalten werden. Die Trübungspunkte zeigen in jedem Fall den in der Literatur beschriebenen Verlauf. Daraus folgt, dass die Entmischung in diesem Gießlösungssystem bei allen Proben in der polymerbedingten Mischungslücke stattfindet.

In Abbildung 56 ist die Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm des Gießlösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O abgebildet. Aufgetragen sind die Gewichtsanteile der verdampfbaren Komponenten des Gießlösungssystems (MA, IPA, H<sub>2</sub>O).

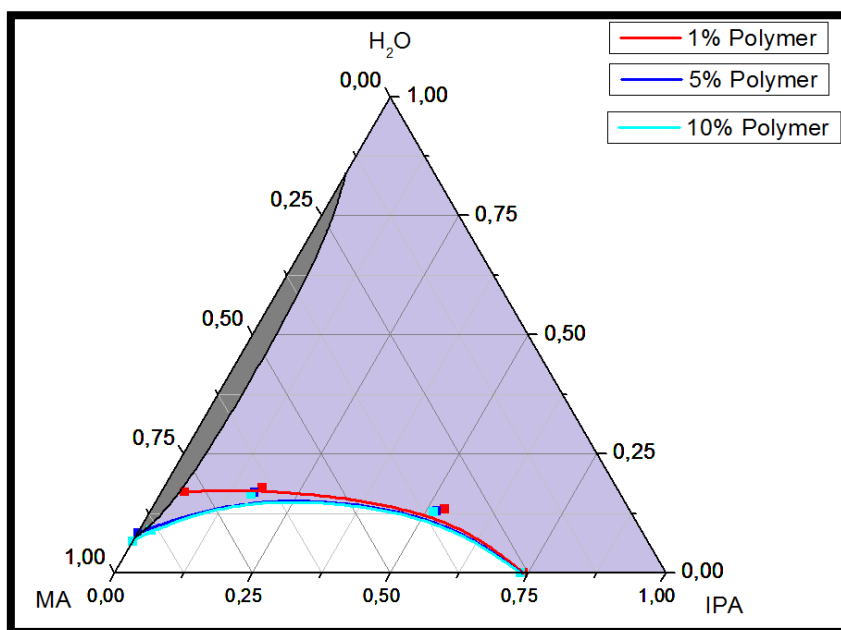


Abbildung 56: Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm des Gießlösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O. violett: Mischungslücke, rote, blaue und cyane Linie zeigen die Grenze zwischen dem homogenen Bereich (weiß) und dem polymerbedingten heterogenen Bereich (violett) bei verschiedenen Polymergehalten.

In der Abbildung sind auch bei diesem Gießlösungssystem drei Bereiche erkennbar. Im weiß dargestellten Bereich liegt die Gießlösung als homogene Lösung vor. Durch die violette Farbe wird die polymerbedingte Mischungslücke des Gießlösungssystems angezeigt. Der graue Bereich verdeutlicht die Mischungslücke der verdampfbaren Komponenten untereinander [Daten hierfür aus (SSB, 2013)].

Die drei dargestellten Linien (rot, blau, cyan) zeigen die Grenze zwischen dem homogenen Bereich und der polymerbedingten Mischungslücke bei verschiedenen Polymergehalten.

Bei Betrachtung der Draufsicht (Abbildung 56) ist zu erkennen, dass sich die Mischungslücke mit ansteigendem Wassergehalt im Nichtlösungsmittel vergrößert, bis sie fast den gesamten Zusammensetzungsbereich umfasst (von 70 auf 10 % (w/w) Nichtlöser bei der Entmischung). Die Vergrößerung verläuft nicht gleichmäßig. Es kommt vielmehr zu einer verstärkten Ausdehnung der Mischungslücke um 50 % (w/w) Wasser im Nichtlöser (vgl. Abbildung 57). Des Weiteren ist in der Auftragung zu erkennen, dass ab ca. 80 % (w/w) Wasser im Nichtlösungsmittel die polymerbedingte Mischungslücke mit der Mischungslücke der verdampfbaren Komponenten überlappt.

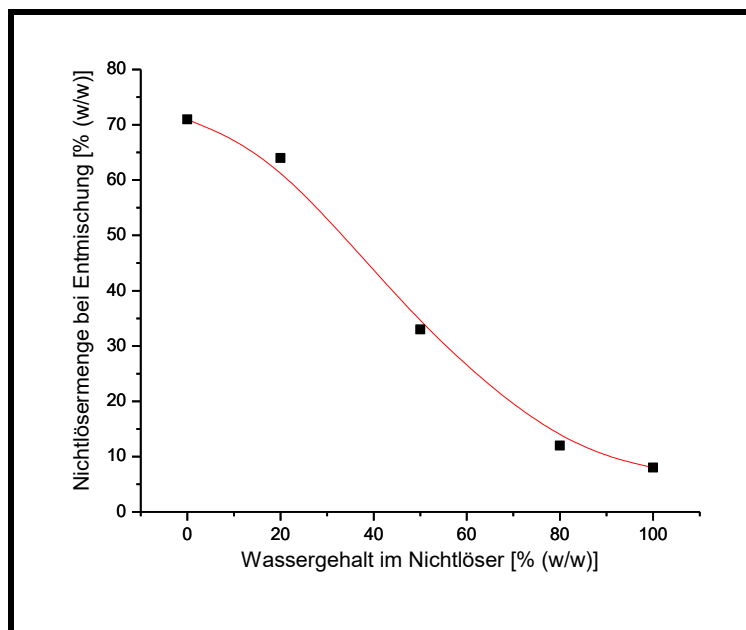


Abbildung 57: Abhängigkeit des Nichtlöseanteils am Gesamtsystem vom Wassergehalt im Nichtlöser zum Zeitpunkt der Eintrübung, (nur polymerbedingte Mischungslücke).

Aus dem Verlauf der Binodalfäche bei steigendem Wassergehalt kann konstatiert werden, dass bei diesem Gießlösungssystem durch die Zugabe von Wasser, die Mischungsenthalpie der Lösung stärker ansteigt, als die Mischungsentropie. Aus diesem Grund ist ein stetiges Anwachsen der Mischungslücke zu beobachten. Welcher Mechanismus den verstärkten Zuwachs der Mischungslücke um 50 % (w/w) Wasser hervorruft, ist noch nicht abschließend geklärt. Möglich ist, dass die Polymerkette ihre Konformation ändert, z.B. aus einer linearen in eine knäuelartige Konformation übergeht. Dies würde die Mischungsentropie senken und damit die Mischungslücke zusätzlich vergrößern.

Abbildung 58 zeigt das mit *Pro/Engineer Wildfire 4* erstellte quaternäre Phasendiagramm des Gießlösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O.

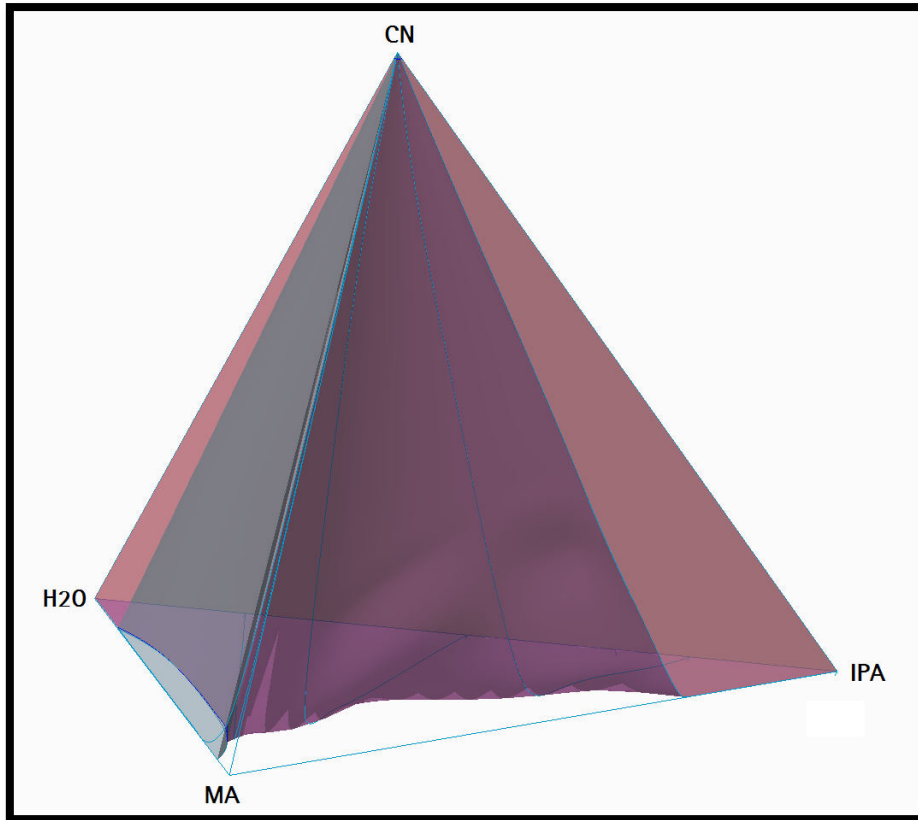


Abbildung 58: Quaternäres Phasendiagramm des Gießlösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O. grau: VK-Mischungslücke, violett: polymerbedingte Mischungslücke, transparent: homogener Bereich.

Bezugnehmend auf die ternären Auftragungen ist auch hier die Mischungslücke violett, der homogene Bereich transparent und die VK-Mischungslücke in grau dargestellt. Die Fläche zwischen dem homogenen Bereich und der polymerbedingten Mischungslücke ist die Binodalfäche. Die blauen Linien auf der Binodalfäche zeigen die Lage der gemessenen ternären Schnitte.

#### 4.2.3.2 Phasentrennung

In Abbildung 55 ist zu erkennen, dass sich je nach Wassergehalt im Nichtlöser die Ergebnisse der Phasenseparationsexperimente deutlich unterscheiden. Zwischen einem Wassergehalt von 0 und 50 % (w/w) im Nichtlöser (Abbildung 55, a - c) unterscheiden sich die Zusammensetzungen der polymerreichen und polymerarmen Phase hinsichtlich des Polymergehalts signifikant. Bei einem Wassergehalt von 80 % (w/w) im Nichtlöser (Abbildung 55, d) werden nach der Zentrifugation drei Phasen beobachtet, wobei eine trübe polymerreiche, eine transparente polymerarme und eine transparente wasserreiche Phase identifiziert werden konnten. Wenn nur Wasser als Nichtlöser verwendet wird (Abbildung 55, e), dann treten wieder zwei Phasen auf, wobei diese einen ähnlichen Polymergehalt aufweisen, sich aber im Wassergehalt deutlich unterscheiden.

In Abbildung 59 sind die Ergebnisse der Phasentrennung in die Draufsicht des quaternären Phasendiagramms eingetragen.



## Ergebnisse und Diskussion

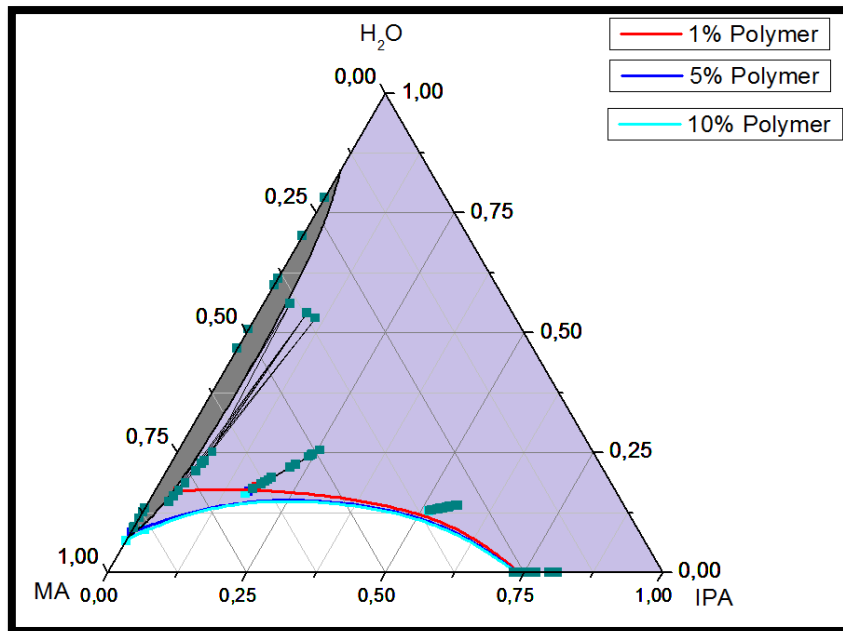


Abbildung 59: Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm des Gießlösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O. Eingezeichnet sind die ermittelten Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen.

In der Auftragung ist zu erkennen, dass die Proben zwischen 0 und 50 % (w/w) Wasser im Nichtlöser, im Bereich der polymerbedingten Mischungslücke entnommen wurden. Somit erfolgte die bekannte Entmischung in eine polymerarme und polymerreiche Phase. Die Ergebnisse liegen nahe an den durch die Trübungstitrations erhaltenen Binodalen. REM-Aufnahmen der getrockneten polymerreichen Phase (vgl. Abbildung 60), zeigen allerdings, dass die polymerreiche Phase eine schuppige Struktur aufweist und somit auch bei diesem System die Phasentrennung durch Zentrifugation nicht vollständig ist. Durch die Verunreinigung der polymerreichen Phase durch polymerarme Phase folgt, dass die wahren Konoden etwas steiler liegen müssen.

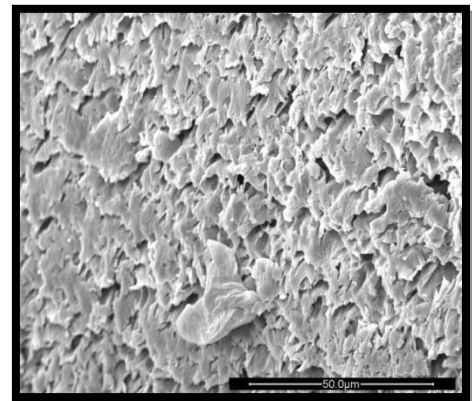


Abbildung 60: Schuppige Struktur der polymerreichen Phase bei den Versuchen zur Phasenseparation des Systems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O

In Abbildung 59 ist zu erkennen, dass die Proben mit 80 % (w/w) Wasser im Nichtlöser aus dem Übergangsbereich zwischen polymerbedingter Mischungslücke und VK-Mischungslücke entnommen wurden. In diesem Bereich stehen drei Phasen miteinander im Gleichgewicht. Diese entstehen durch die Entmischung der Lösung in eine wasserreiche Phase und eine methylacetatreiche Phase. Die methylacetatreiche Phase entmischt wiederum in eine polymerarme und eine polymerreiche Phase.

Wenn nur Wasser als Nichtlöser verwendet wurde, stehen eine methylacetatreiche Phase sowie eine wasserreiche Phase miteinander im Gleichgewicht. Eine signifikant ausgebildete dritte Phase konnte nicht beobachtet werden. Dieses Ergebnis ist allerdings fraglich, da die Trübungstitrations auf eine

polymerbedingte Entmischung hinweisen (vgl. Abbildung 55) und sich folglich auch hier die VK-Mischungslücke innerhalb der polymerbedingten Mischungslücke befindet. Dadurch sollten auch hier drei Phasen miteinander im Gleichgewicht sein. Da die methylacetatreiche Phase trüb war, ist es möglich, dass die Trennung der polymerarmen und der polymerreichen Phase bei der Zentrifugation nicht erfolgt ist.

Die bestimmten Zusammensetzungen der wasserreichen Phasen bei den Proben mit 80 und 100 % (w/w) Wasser im Nichtlösungsmittel zeigen große Schwankungen (vgl. Abbildung 59). Die Abweichungen kommen zustande, da die wasserreiche Phase eine höhere Dichte als die methylacetatreiche Phase aufweist. Dadurch kommt es bei der Entnahme der Proben zu Verunreinigungen der wasserreichen Phase mit der darüber stehenden Phase.

#### **4.2.4 Einfluss von Polymer-Rohstoffchargen auf die Lage der Mischungslücke (LE) im Phasendiagramm**

Rohstoffbedingte Prozessstörungen sind ein häufig auftretendes Problem bei der Membranherstellung. Rohstoffwechsel erfordern oft eine Anpassung der Rezeptur und/oder der Prozessbedingungen um eine definierte Membran herstellen zu können. Diese Anpassungen werden bisher empirisch durchgeführt.

Da bei der Membranproduktion ein Nicht-Gleichgewichtszustand, der während der Strukturbildung auftritt, bewahrt werden muss, können schon kleine Änderungen im Entmischungsverhalten zu Änderungen der Membranstruktur führen. Bezugnehmend zu diesem Problem wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht, ob mit der hier beschriebenen Trübungstitation (vgl. Abschnitt 3.3.1), Unterschiede im Entmischungsverhalten bei den verschiedenen verwendeten Rohstoffchargen aufgedeckt werden können. Dadurch soll eine Möglichkeit geschaffen werden, vor dem Produktionsprozess Korrekturmaßnahmen zur Anpassung der Gießlösung an den Prozess zu treffen.

In Abbildung 61 ist das Ergebnis dieser Untersuchung an fünf verschiedenen Cellulosediacetat-Rohstoffchargen (CDA\_1-5) dargestellt. Bei all diesen Polymeren werden vergleichbare Werte für den Acetylierungsgrad, das Molekulargewicht und den Reinheitsgrad erhalten [Daten aus (SSB, 2012)].

Es ist zu erkennen, dass die Entmischung bei allen Proben in einem ähnlichen Bereich einsetzt. Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass deutliche Unterschiede im Entmischungsverhalten vorhanden sind. Die Ausdehnung der Mischungslücke steigt in folgender Reihenfolge der Rohstoffchargen: CDA\_3 > CDA\_4 > CDA\_1 > CDA\_2 > CDA\_5.

## Ergebnisse und Diskussion

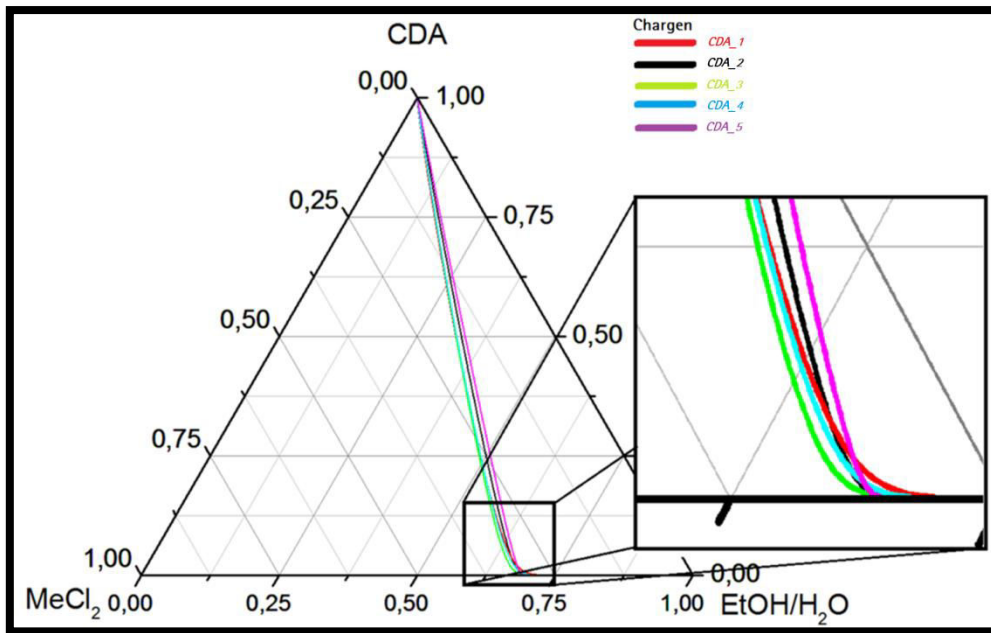


Abbildung 61: Änderung der Lage der Mischungslücke durch die Verwendung unterschiedlicher CDA-Rohstoffchargen am Beispiel des Schnitts mit einer Nichtlöserzusammensetzung von 80 % (w/w) Alkohol und 20 % (w/w) Wasser.

Auch der Einfluss von verschiedenen Cellulosenitrat-Rohstoffchargen wurde untersucht (vgl. Abbildung 62). Auch diese Chargen zeigen analytisch keinen Unterschied. Anhand der Trübungstitrations ist zu erkennen, dass bei diesem Polymertyp große Unterschiede im Entmischungsverhalten nachweisbar sind. Die Ausdehnung der Mischungslücke erfolgt dabei in folgender Reihenfolge: CN\_1 < CN\_2 < CN\_3.

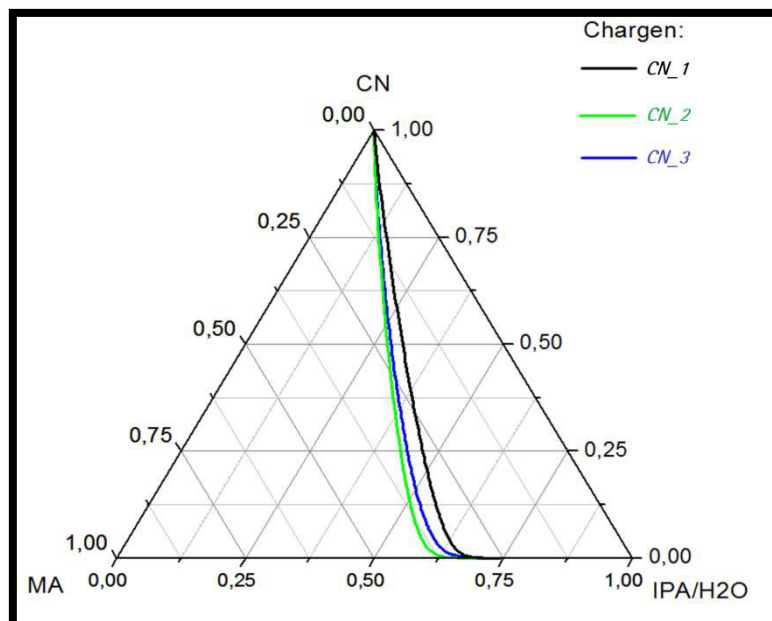


Abbildung 62: Änderung der Lage der Mischungslücke durch Verwendung unterschiedlicher CN-Rohstoffchargen am Beispiel des Schnitts mit einer Nichtlöserzusammensetzung von 80 % (w/w) Alkohol und 20 % (w/w) Wasser.

### 4.2.5 Kapitelzusammenfassung

Für alle zu untersuchenden Gießlösungssysteme konnten quaternäre Phasendiagramme bestimmt werden. Die Beschreibung der Mischungslücke (LLE) gelang ausgehend von Trübungstitrationen unter Variation des Polymergehaltes und des Alkohol/Wasser-Verhältnisses der Nichtlöserkomponente.

Die jeweiligen Binodalen wurden über die Trübungspunkte durch einen Fit nach Smolders (Smolders et al., 1993) erhalten. Damit wurden ternäre Schnitte erzeugt, die mit dem Programm *Pro/Engineer Wildfire 4* zu quaternären Phasendiagrammen (3D) für die zu untersuchenden Gießlösungssysteme zusammengesetzt wurden.

Zusätzlich zu den Trübungstitrationen wurden Phasentrennversuche mit Proben der entmischten Gießlösungen durchgeführt, um Daten über die Zusammensetzung der entmischten Phasen zu erhalten. In einigen Fällen können mit den resultierenden Werten die Lage der Binodale bestätigt werden. In der Mehrzahl der Fälle konnte nur die Zusammensetzung der polymerarmen Phase bestimmt werden. Die Zusammensetzung der polymerreichen Phase ist verfälscht durch Einschlüsse von polymerarmer Phase, bedingt durch eine unter den Versuchsbedingungen unvollständige Phasentrennung. Eine vollständige Trennung der Phasen erfordert den Einsatz einer leistungsfähigeren Zentrifuge.

Die Ergebnisse wurden in drei Graphiken dargestellt:

- Ternäre Schnitte durch das quaternäre Phasendiagramm für eine definierte Nichtlöserzusammensetzung
- Draufsicht auf die Grundfläche des quaternären Phasendiagramms bei konstantem Polymergehalt
- Quaternäres Phasendiagramm (3D)

Die notwendigen Arbeitsmethoden wurden im Verlauf der Arbeit entwickelt. Die erforderliche Genauigkeit bei der Ermittlung der Kenndaten wird durch Verwendung von präzise dosierenden automatischen Titriersystemen für Mikrolitervolumina und lange Titrationszeiten gewährleistet.

Die untersuchten Gießlösungssysteme unterscheiden sich hinsichtlich der auftretenden Mischungslücken und deren Größe, wobei zwei unterschiedliche Mischungslücken beobachtet werden: eine Mischungslücke der verdampfenden Komponenten und eine polymerbedingte Mischungslücke. Letztere ist wichtig für die Herstellung von Membranen nach dem Verdunstungsverfahren.

Die Verschiedenheit der Phasendiagramme hat thermodynamische Ursachen und kann mit einem unterschiedlichen Verlauf von Mischungsenthalpie und Mischungsentropie in Abhängigkeit von den verwendeten Komponenten des Systems und ihrer Zusammensetzung erklärt werden.

## Ergebnisse und Diskussion

Bei den Gießlösungssystemen CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O und CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O konnte die polymerbedingte Mischungslücke im gesamten Alkohol/Wasser-Zusammensetzungsbereich von 0 -100 % (w/w) Wasser im Nichtlöser bestimmt werden. Beim System CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O war die Bestimmung der polymerbedingten Mischungslücke bis 20 % (w/w) Wasser im Nichtlöser möglich. Bei höheren Wassergehalten erfolgte die Entmischung aufgrund der Unverträglichkeit der verdampfbaren Komponenten untereinander (VK-Mischungslücke). Eine solche Mischungslücke konnte auch im System CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O identifiziert werden und befindet sich bei hohen Wassergehalten im Nichtlöser innerhalb der polymerbedingten Mischungslücke.

Bei der Diskussion der Phasendiagramme ist zu beachten, dass Werte über 10 % (w/w) Polymergehalt ausschließlich durch Extrapolation der Ergebnisse der Trübungstiteration erhalten wurden. Letztlich ist aber insbesondere der Bereich des Phasendiagramms bei niedrigen Polymerkonzentrationen wichtig für die Membranbildung.

Die Kenntnis des Phasendiagrammes erlaubt eine genaue Abstimmung des Energie- und Masseflusses in der Ziehmaschine auf die einzelnen, nacheinander ablaufenden Membranbildungsschritte (vgl. Abschnitt 2.1.4) und damit eine gezielte Optimierung des Verfahrensablaufes.

### 4.3 Berechnung der Mischungslücke (LLE) und Darstellung im quaternären Phasendiagramm

Um Phasendiagramme von Gieblösungen, bestehend aus einem Polymer, einem Lösungsmittel sowie zwei Nichtlösungsmitteln auf Grundlage der Flory-Huggins-Theorie zu berechnen, müssen folgende Aspekte bearbeitet werden:

Als erstes muss ein Gleichungssystem erstellt werden, mit dem die Mischungslücke (LLE) iterativ berechnet werden kann (vgl. Abschnitt 2.2 und 4.3.1). Dafür müssen von der quaternären Flory-Huggins-Gleichung Ausdrücke für das chemische Potential jeder Komponente in den zwei Phasen abgeleitet werden. Als zweites müssen die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter der verschiedenen binären Mischungen bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3.3 und 4.3.3). Als drittes müssen noch stoffspezifische Daten bestimmt werden, um die Bestandteile der quaternären Gieblösung möglichst genau beschreiben zu können (vgl. Abschnitt 4.3.3).

Mit den stoffspezifischen Daten und abgeleiteten Gleichungen kann dann in einem geeigneten Programm das Phasendiagramm berechnet werden. Die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

#### 4.3.1 Gleichungssystem für die Berechnung der Mischungslücke (LLE)

Um die quaternären Phasendiagramme zu berechnen, müssen die Anteile des Polymers ( $P$ ), des Lösungsmittels ( $L$ ), des Alkohols ( $Alk$ ) und des Wassers ( $H_2O$ ) in der polymerarmen und der polymerreichen Phase (A und B) bestimmt werden. Dafür wird von der Bedingung ausgegangen, dass die chemischen Potentiale ( $\mu$ ) der polymerarmen und der polymerreichen Phase identisch sind, wenn sie miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen (Flory, 1953), (Atkins, 1990). Die ersten vier Gleichungen des Gleichungssystems ergeben sich damit wie folgt:

$$F_i = \left( \frac{\Delta\mu_{i\_A} - \Delta\mu_{i\_B}}{RT} \right) = 0; \quad i = P, L, Alk, H_2O \quad (14)$$

Des Weiteren wird die Stoffbilanz in der polymerreichen und der polymerarmen Phase zur Berechnung verwendet:

$$F_5 = 1 - \phi_{P\_A} - \phi_{L\_A} - \phi_{Alk\_A} - \phi_{H_2O\_A} = 0 \quad (15)$$

$$F_6 = 1 - \phi_{P\_B} - \phi_{L\_B} - \phi_{Alk\_B} - \phi_{H_2O\_B} = 0 \quad (16)$$

Es ist zu erkennen, dass zum Berechnen der acht Variablen, sechs Gleichungen zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund müssen zwei der Variablen vorgegeben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden der Polymergehalt und der Wassergehalt in der polymerarmen Phase vorgegeben und variiert (vgl. Tabelle 8):

## Ergebnisse und Diskussion

$$\Delta G_{m\_quaternär} = RT \cdot \left( \begin{array}{l} n_L \cdot \phi_P \cdot \chi_{L/P} + n_L \cdot \phi_{Alk} \cdot \chi_{L/Alk} + n_L \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{L/H_2O} + n_{Alk} \cdot \phi_P \cdot \chi_{Alk/P} \\ + n_{Alk} \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{Alk/H_2O} + n_{H_2O} \cdot \phi_P \cdot \chi_{H_2O/P} + n_P \cdot \ln \phi_P + n_L \cdot \ln \phi_L \\ + n_{Alk} \cdot \ln \phi_{Alk} + n_{H_2O} \cdot \ln \phi_{H_2O} \end{array} \right) \quad (17)$$

Die Gleichungen für das chemische Potential ( $\Delta\mu_{iA/B}$ ) der vier Komponenten werden aus der Ableitung der Flory-Huggins-Gleichung für das quaternäre System (vgl. Gleichung 17) nach der jeweiligen Stoffmenge wie folgt erhalten:

$$\Delta\mu_i = \frac{\partial \Delta G_{m\_quaternär}}{\partial n_i}; \quad i = P, L, Alk, H_2O \quad (18)$$

Entsprechend ergeben sich folgende Gleichungen für die jeweiligen Komponenten in der quaternären Polymerlösung. Diese gelten für beide Phasen. Um sie auf die jeweilige Phase zu beziehen, werden die Volumenbrüche der Komponenten ( $\phi$ ) jeweils mit dem Index **A** für die polymerreiche und **B** für die polymerarme Phase versehen:

$$\frac{\Delta\mu_P}{RT} = \left( \begin{array}{l} \ln \phi_P - \phi_L \frac{V_{mP}}{V_{mL}} - \phi_{Alk} \frac{V_{mP}}{V_{mAlk}} - \phi_{H_2O} \frac{V_{mP}}{V_{mH_2O}} + \\ (1 - \phi_P) \cdot \left( 1 + \frac{V_{mP}}{V_{mL}} \phi_L \chi_{L/P} + \frac{V_{mP}}{V_{mAlk}} \phi_{Alk} \chi_{Alk/P} + \frac{V_{mP}}{V_{mH_2O}} \phi_{H_2O} \chi_{H_2O/P} \right) - \phi_L \frac{V_{mP}}{V_{mL}} (\phi_{Alk} \chi_{L/Alk} + \phi_{H_2O} \chi_{L/H_2O}) - \phi_{Alk} \frac{V_{mP}}{V_{mAlk}} \phi_{H_2O} \chi_{Alk/H_2O} \end{array} \right) \quad (19)$$

$$\frac{\Delta\mu_L}{RT} = \left( \begin{array}{l} \ln \phi_L - \phi_P \frac{V_{mL}}{V_{mP}} - \phi_{Alk} \frac{V_{mL}}{V_{mAlk}} - \phi_{H_2O} \frac{V_{mL}}{V_{mH_2O}} + \\ (1 - \phi_L) \cdot \left( 1 + \phi_P \chi_{L/P} + \phi_{Alk} \chi_{L/Alk} + \phi_{H_2O} \chi_{L/H_2O} \right) - \phi_{Alk} \frac{V_{mL}}{V_{mAlk}} (\phi_P \chi_{Alk/P} + \phi_{H_2O} \chi_{Alk/H_2O}) - \phi_{H_2O} \frac{V_{mL}}{V_{mH_2O}} \phi_P \chi_{H_2O/P} \end{array} \right) \quad (20)$$

$$\frac{\Delta\mu_{Alk}}{RT} = \left( \begin{array}{l} \ln \phi_{Alk} - \phi_P \frac{V_{mAlk}}{V_{mP}} - \phi_L \frac{V_{mAlk}}{V_{mL}} - \phi_{H_2O} \frac{V_{mAlk}}{V_{mH_2O}} + \\ (1 - \phi_{Alk}) \cdot \left( 1 + \phi_P \chi_{Alk/P} + \frac{V_{mAlk}}{V_{mL}} \phi_L \chi_{L/Alk} + \phi_{H_2O} \chi_{Alk/H_2O} \right) - \phi_L \frac{V_{mAlk}}{V_{mL}} (\phi_P \chi_{L/P} + \phi_{H_2O} \chi_{L/H_2O}) - \phi_{H_2O} \frac{V_{mAlk}}{V_{mH_2O}} \phi_P \chi_{H_2O/P} \end{array} \right) \quad (21)$$

$$\frac{\Delta\mu_{H_2O}}{RT} = \left( \begin{array}{l} \ln \phi_{H_2O} - \phi_P \frac{V_{mH_2O}}{V_{mP}} - \phi_L \frac{V_{mH_2O}}{V_{mL}} - \phi_{Alk} \frac{V_{mH_2O}}{V_{mAlk}} + \\ (1 - \phi_{H_2O}) \cdot \left( 1 + \phi_P \chi_{H_2O/P} + \frac{V_{mH_2O}}{V_{mL}} \phi_L \chi_{L/H_2O} + \frac{V_{mH_2O}}{V_{mAlk}} \phi_{Alk} \chi_{Alk/H_2O} \right) - \phi_L \frac{V_{mH_2O}}{V_{mL}} (\phi_P \chi_{L/P} + \phi_{Alk} \chi_{L/Alk}) - \phi_{Alk} \frac{V_{mH_2O}}{V_{mAlk}} \phi_P \chi_{Alk/P} \end{array} \right) \quad (22)$$

Mit Hilfe dieses Gleichungssystems kann dann die Mischungslücke (LLE) durch die Kombination eines Genetischen Algorithmus (vgl. Abschnitt 2.2.3.1) und eines Trust Region Verfahrens (vgl. Abschnitt 2.2.3.2) mit dem Programm **Matlab R2010b** berechnet werden.

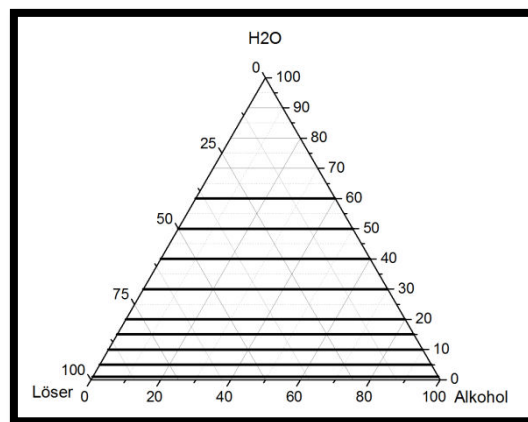
#### 4.3.2 Berechnungen und Darstellung im quaternären Phasendiagramm

Unter Verwendung des in Abschnitt 4.3.1 vorgestellten Gleichungssystems sowie der Konstanten und Parameter aus Abschnitt 4.3.3, werden die Startwerte für die Berechnung der quaternären Phasendiagramme für die Systeme (CDA/CTA)/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O, CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O und CDA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O mit dem genetischen Algorithmus (Abschnitt 2.2.3.1) berechnet. Dafür werden der Polymeranteil und der Wasseranteil der polymerarmen Phase wie folgt vorgegeben:

**Tabelle 8: Vorgegebene Anteile von Polymer und Wasser in der polymerarmen Phase.**

Polymer [% (w/w)]	$1 \cdot 10^{-28}$ ; $1 \cdot 10^{-26}$ ; $1 \cdot 10^{-24}$ ; $1 \cdot 10^{-22}$ ; $1 \cdot 10^{-20}$ ; $1 \cdot 10^{-18}$ ; $1 \cdot 10^{-16}$ ; $1 \cdot 10^{-14}$ ; $1 \cdot 10^{-12}$ ; $1 \cdot 10^{-10}$ ; $1 \cdot 10^{-8}$ ; $1 \cdot 10^{-6}$ ; $1 \cdot 10^{-4}$ ; $1 \cdot 10^{-3}$ ; $1 \cdot 10^{-2}$ ; $1 \cdot 10^{-1}$ ; 0.1 bis 3 (in 0.15er Schritten)
Wasser [% (w/w)]	1; 2; 5; 7; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 50; 55; 60

Mit diesen Startwerten wird dann so verfahren, dass pro Schleife der Wasseranteil konstant gehalten und der Polymeranteil variiert wird. Dabei wird bei jedem Wertepaar mit Hilfe von 200 Individuen über 250000 Generationen ein Wert für die Zusammensetzung der polymerreichen und der polymerarmen Phase berechnet. Nachdem alle Wertepaare berechnet wurden, erhält man Schnitte im quaternären Phasendiagramm bei den angegebenen absoluten Wassergehalten.



**Abbildung 63: Schematische Darstellung der Lage der berechneten Schnitte in der Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm.**

Da diese Wertepaare die Binodalfläche nicht genau abbilden können, werden sie als Startwerte für die Minimierung über ein Trust-Region-Verfahren (Abschnitt 2.2.3.2) verwendet. Damit können dann die Phasendiagramme der drei zu untersuchenden Systeme berechnet werden. Nach der Berechnung wurden die erhaltenen Wertepaare noch dahingehend bearbeitet, dass alle trivialen Lösungen entfernt wurden. Dafür wurden nur Werte in die Auswertung übernommen, deren Differenz im Polymergehalt von polymerreicher- und polymerarmer Phase größer als 0.1 war.

Ein Beispielcode für die Berechnung der Mischungslücke mit *Matlab R2010b* ist im Anhang aufgeführt.



### 4.3.3 Notwendige Konstanten und Parameter für die Berechnung

#### 4.3.3.1 Bestimmung der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{ij}$

##### 4.3.3.1.1 $\chi_{ij}$ Löser/Nichtlöser und Löser/Wasser sowie Nichtlöser/Wasser

Die Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter  $\chi_{ij}$  zwischen den verdampfbaren Komponenten wurden aus den Aktivitätskoeffizienten der Komponenten in den binären Mischungen berechnet. Für die genaue Vorgehensweise bei der Berechnung sei auf Abschnitt 3.4.1 verwiesen. Die für die Berechnung benötigten Aktivitätskoeffizienten der binären Mischungen wurden für den Temperaturbereich von 10 °C bis 40 °C an der technischen Universität Clausthal im Arbeitskreis von Jochen Strube über die UNIFAC Methode berechnet.

Die so erhaltenen Daten für die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter der binären Mischungen wurden gegen den Volumenbruch des jeweiligen polarsten Nichtlösungsmittels aufgetragen. Anschließend wurden die Wechselwirkungsparameter/Volumenbruch-Wertepaare mit einer Exponentialfunktion angenähert und so ein Ausdruck für die Abhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters vom Volumenbruch des jeweiligen Nichtlösungsmittels erzeugt (Tabelle 9).

In Abbildung 64 bis Abbildung 66 sind die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter der verdampfbaren Komponenten dargestellt. Bei der Untersuchung der Zusammensetzungsabhängigkeit des Flory-Huggins- Wechselwirkungsparameters ( $\chi_{ij}$ ) hat sich gezeigt, dass dieser umso kleiner ist, je besser die Komponenten miteinander mischbar sind. Bei allen Auftragungen kann eine Verkleinerung von  $\chi_{ij}$  bei steigendem Wasser- bzw. Alkoholgehalt beobachtet werden.

Es ist außerdem bei allen Systemen eine wenig ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters im untersuchten Temperaturbereich nachweisbar. Der Wechselwirkungsparameter nimmt mit steigender Temperatur ab. Da die Temperaturabhängigkeit im Vergleich zur Zusammensetzungsabhängigkeit im betrachteten Temperaturbereich klein ist (vgl. Abbildung 64 bis Abbildung 66) kann sie im weiteren Verlauf vernachlässigt werden.

## Ergebnisse und Diskussion

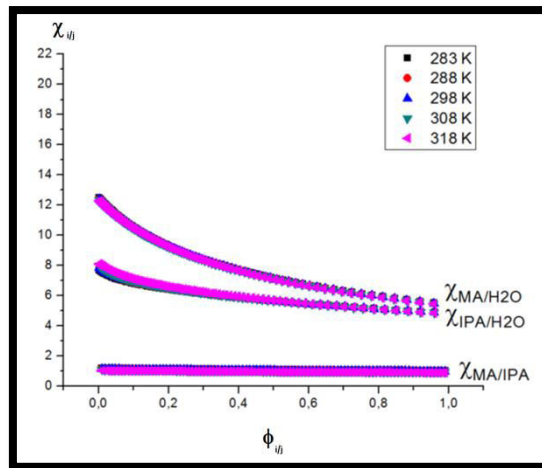


Abbildung 64: Abhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters  $\chi_{ij}$  vom Volumenbruch der Komponente  $j$  (polarere Komponente) im Temperaturbereich von 283 bis 318 K im System Methyleacetat (MA), Isopropanol (IPA) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

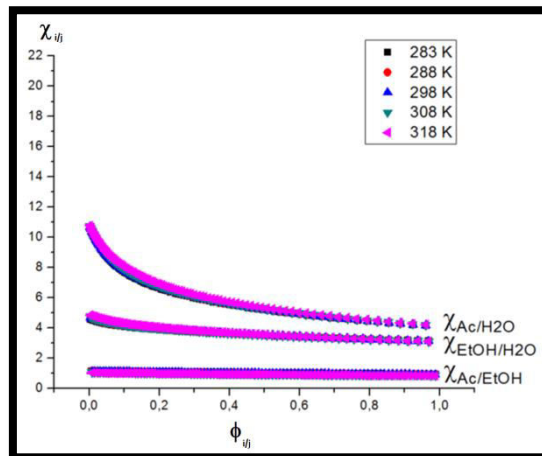


Abbildung 65: Abhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters  $\chi_{ij}$  vom Volumenbruch der Komponente  $j$  (polarere Komponente) im Temperaturbereich von 283 bis 318 K im System Aceton (Ac), Ethanol (EtOH) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

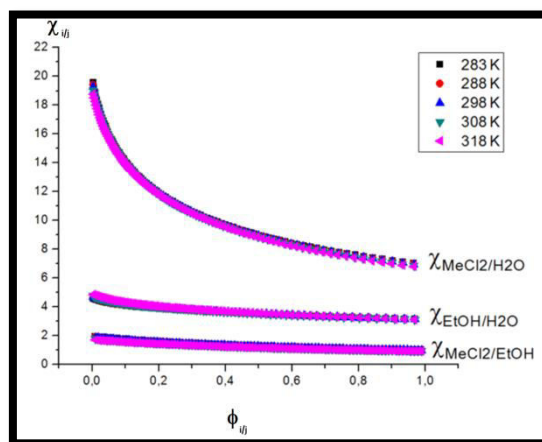


Abbildung 66: Abhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters  $\chi_{ij}$  vom Volumenbruch der Komponente  $j$  (polarere Komponente) im Temperaturbereich von 283 bis 318 K im System Methylendichlorid ( $\text{MeCl}_2$ ), Ethanol (EtOH) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

## Ergebnisse und Diskussion

Die Gemische der Lösungsmittel (MA, Ac, MeCl<sub>2</sub>) mit den Alkoholen (EtOH, IPA) besitzen die kleinsten Wechselwirkungsparameter mit Werten kleiner 2. Die Zusammensetzungsabhängigkeit ist kaum ausgebildet und liegt im Bereich der Temperaturabhängigkeit. Die betrachteten Mischungen sind über den gesamten Konzentrationsbereich miteinander mischbar. Solch kleine Werte kommen bei diesen Gemischen aufgrund des amphiphilen Charakters der Alkohole (Stryer et al., 2003) zustande. Aufgrund dieser Eigenschaft können die Alkohole sowohl über die unpolaren Molekülteile als auch über die polaren Gruppen wechselwirken (Van der Waals und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen), was eine effektive Wechselwirkung mit den Lösungsmitteln erlaubt.

Die Gemische aus den Alkoholen (EtOH, IPA) und Wasser besitzen Wechselwirkungsparameter mit Werten von 3 bis 8. Außerdem zeigen sie eine leichte Zusammensetzungsabhängigkeit. Auch diese Komponenten sind im gesamten Konzentrationsbereich miteinander mischbar. Die Alkohole sind, wie Wasser, protische, polare Lösungsmittel (Vollhardt, 2011) und können somit effizient miteinander über Wasserstoffbrücken wechselwirken. Der Wechselwirkungsparameter zwischen Ethanol und Wasser ist dabei kleiner, als der zwischen Isopropanol und Wasser. Dies kommt zustande, da Ethanol einen kleineren unpolaren Molekülteil besitzt, als Isopropanol.

Die Gemische aus den Lösungsmitteln (MA, Ac, MeCl<sub>2</sub>) und Wasser besitzen Wechselwirkungsparameter im Bereich zwischen 4 und 19. Außerdem zeigen diese Wechselwirkungsparameter eine starke Zusammensetzungsabhängigkeit. Der breite Bereich, in dem die Wechselwirkungsparameter der Lösungsmittel zu finden sind, entsteht, da die betrachteten Lösungsmittel sehr unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen. Methylenchlorid und Wasser sind nur in Spuren ineinander löslich (Mischungslücke von 0.6 und 98.7 % (mol/mol) MeCl<sub>2</sub> in Wasser (RT), (Lin et al., 1994). Bei Methylenchlorid handelt es sich um ein aprotisches, wenig polares Lösungsmittel. Zwischen Wasser und Methylenchlorid können neben Van-der-Vaals-Wechselwirkungen kaum weitere attraktive Wechselwirkungen auftreten. Bei Methylacetat und Aceton handelt es sich um aprotische, polare Lösungsmittel. Aceton und Wasser sind im gesamten Konzentrationsbereich miteinander mischbar. Methylacetat und Wasser besitzen eine Mischungslücke zwischen 24 und 94 % (w/w) MA in Wasser bei 20 °C (Skrzecz, 1980). Durch die polaren Eigenschaften der Lösungsmittel sind sie in der Lage, über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen attraktive Wechselwirkungen mit anderen polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Wasser, einzugehen. Die Fähigkeit von Methylacetat und Aceton, als Akzeptoren für Wasserstoffbrücken dienen zu können (Vollhardt, 2011), führt zu einem weiteren Beitrag zu den attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmitteln und Wasser.

Die in Abbildung 64 bis Abbildung 66 gezeigten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter können in Abhängigkeit von der Zusammensetzung über Gleichung 23 bzw. Gleichung 24 berechnet werden. Die für die jeweiligen binären Lösungsmittelgemische benötigten Faktoren ( $\gamma_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ) sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Faktoren zur Berechnung der zusammensetzungsabhängigen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

System	y0	A1	t1	A2	t2
Ac/H <sub>2</sub> O	3.61	4.63	0.48	2.53	0.06
Ac/EtOH	0.74	0.39	1.25	0	0
EtOH/H <sub>2</sub> O	2.60	0.43	0.06	1.68	0.84
MA/H <sub>2</sub> O	3.94	6.85	0.65	1.67	0.12
IPA/H <sub>2</sub> O	4.01	3.22	0.75	0.66	0.05
MeCl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	6.09	9.04	0.43	4.31	0.06
MeCl <sub>2</sub> /EtOH	0.82	1.05	0.56	0	0
	<b>A</b>	<b>B</b>			
MA/IPA	1.14	-0.15			

$$\chi_{ij} = y_0 + A1 \cdot e^{-\frac{\phi_j}{t1}} + A2 \cdot e^{-\frac{\phi_j}{t2}} \quad (23)$$

$$\chi_{MA/IPA} = A + B \cdot \phi_{IPA} \quad (24)$$

#### 4.3.3.1.2 $\chi_{ij}$ Polymer/Löser

Die, im Rahmen dieser Arbeit, für die Berechnung der Phasendiagramme verwendeten Polymer/Löser-Wechselwirkungsparameter wurden aus der Literatur entnommen (Mark, 1999), (Orwoll, 1996).

Tabelle 10: Polymer-Löser-Wechselwirkungsparameter.

$\chi_{CTA/MeCl_2}$	$\chi_{CDA/Ac}$	$\chi_{CN/MA}$
0.3*	0.3*	0.3*
0.3 - 0.5**	0.3 - 0.5**	0.3**

\*(Mark, 1999) und \*\* (Orwoll, 1996)

Wie Tabelle 10 zeigt, sind die Wechselwirkungsparameter für die betrachteten Polymer/Löser-Paare vergleichbar. Daraus folgt, dass die drei betrachteten Lösungsmittel für ihre jeweiligen Polymere etwa gleich gute Lösungsmittel sind.

Für das System Cellulosediacetat/Methylenchlorid konnte in der Literatur kein Wechselwirkungsparameter gefunden werden. Dies liegt daran, dass reines Methylenchlorid kein Lösungsmittel für Cellulosediacetat ist. Erst in Kombination mit ca. 5 % (w/w) Ethanol wird Cellulosediacetat von Methylenchlorid gelöst (Mark, 1999). Aus diesem Grund wurden in der Berechnung des Phasendiagramms vom Gießlösungssystem (CDA/CTA)/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O für die Mischung aus Cellulosediacetat- und -triacetat (CDA/CTA) der Wechselwirkungsparameter des Cellulosediacetat/Methylenchlorid-Paares verwendet.

#### 4.3.3.1.3 $\chi_{ij}$ Polymer/Nichtlösungsmittel

Die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{ij}$  zwischen den Polymeren und den Nichtlösern wurden durch Quellungsmessungen bestimmt (vgl. Abschnitt 3.4.3). Die Bestimmung erfolgte in einem Temperaturbereich von 10 bis 30 °C. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 67 zusammengefasst. Gezeigt sind die Ergebnisse mit den Polymeren Cellulosediacetat (CDA), Cellulosetriacetat (CTA), eine Mischung aus äquivalenten Anteilen der beiden Acetate (CDA/CTA) sowie Cellulosenitrat.

Die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zwischen den Celluloseacetaten und Ethanol liegen zwischen 1.2 und 1.3. Der Wechselwirkungsparameter zwischen Cellulosenitrat und Isopropanol liegt bei 1.0 (vgl. Abbildung 67, linke Seite). Damit liegen diese Wechselwirkungsparameter im gleichen Bereich, wie die zwischen den Lösungsmitteln und den Alkoholen (vgl. Abschnitt 4.3.3.1.1).

Die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zwischen Celluloseacetat und Wasser liegen im Mittel im Bereich von 1.7 bis 1.9, wobei der Wechselwirkungsparameter der Mischung (CDA/CTA) etwas höher liegt, als der der einzelnen Komponenten (CTA und CDA) (vgl. Abbildung 67, rechte Seite). Der Wechselwirkungsparameter von Cellulosenitrat und Wasser liegt beim Wert 2.

Eine Abhängigkeit des Wechselwirkungsparameters von der Temperatur kann nicht mit der nötigen Signifikanz festgestellt werden, da die beobachteten Verringerungen des Wechselwirkungsparameters bei Erhöhung der Temperatur im Bereich der Messfehler liegen (siehe Fehlerbalken in Abbildung 67).

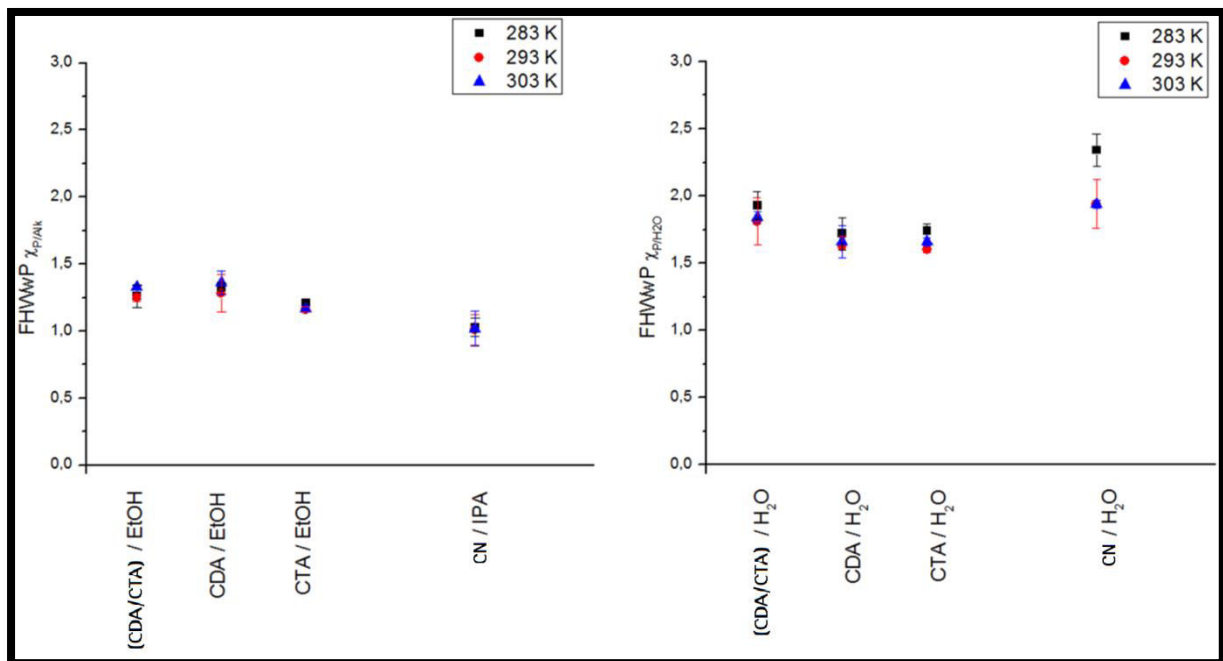


Abbildung 67: Erhaltene Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{ij}$  zwischen den eingesetzten Polymeren und den jeweiligen Nichtlösungsmitteln erhalten durch Quellungsmessungen.

#### 4.3.3.1.4 Diskussion der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

Bei der Methode der Quellungsmessung zum Bestimmen der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zwischen Polymeren und Nichtlösern ist ein hoher experimenteller und zeitlicher Aufwand nötig. Außerdem tritt bei der Bestimmung ein großer systematischer Fehler auf. Die Folienproben müssen nach der Entnahme aus dem Nichtlösungsmittel mit Laborpapier gründlich abgetrocknet werden, damit nur der Nichtlösungsmittelteil bestimmt wird, der in die Polymerfolie hinein gequollen ist. Dabei können Rückstände des Nichtlösers auf der Folie verbleiben, was zu Fehlern bei den bestimmten Massen führt.

Da die Proben sehr leicht sind (rund 0.2 g) und die hinein gequollene Nichtlösungsmittelmenge entsprechend klein ist (< 20 % (w/w)), können kleine Abweichungen in der bestimmten Masse große Fehler bei den Wechselwirkungsparametern verursachen.

Dieser systematische Fehler kommt bei den Polymer/Wasser-Paaren stärker zum Tragen, als bei den Polymer/Alkohol-Paaren (vgl. Abbildung 67, Fehlerbalken), da Wasser die Proben schwächer quillt als die Alkohole. Aus diesem Grund sind die zu bestimmenden Masseunterschiede zwischen der trockenen und der gequollenen Polymer/Wasser-Probe kleiner als bei den Polymer/Alkohol-Proben, wodurch sich der eben beschriebene Fehler stärker auf das Ergebnis der Polymer/Wasser-Wechselwirkungsparameter auswirkt.

Da aufgrund der großen Fehler die Temperaturabhängigkeit nicht zweifelsfrei bestimmt werden konnte, wurden für die Berechnung der Phasendiagramme Mittelwerte der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter der Polymer/Nichtlösungsmittelgemische verwendet (Tabelle 11).

**Tabelle 11: Bei der Berechnung verwendete Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zwischen den Polymeren und den Nichtlösungsmitteln (Mittelwerte über die untersuchten Temperaturen) sowie der durchschnittliche Fehler ( $\emptyset\Delta$ ).**

$\chi_{CA\_Mix/EtOH}$	$\chi_{CDA/EtOH}$	$\chi_{CTA/EtOH}$	$\chi_{CN/EtOH}$	$\emptyset\Delta$
1.3	1.3	1.2	1.0	5%
$\chi_{CA\_Mix/H2O}$	$\chi_{CDA/H2O}$	$\chi_{CTA/H2O}$	$\chi_{CN\_Mix/H2O}$	$\emptyset\Delta$
1.9	1.7	1.7	2.0	10%

Die Analyse der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zwischen den verdampfbaren Komponenten hat gezeigt, dass die berechneten Wechselwirkungsparameter die physikalischen Eigenschaften der jeweiligen Gemische widerspiegeln. Bei der Methode zur Bestimmung dieser Werte über den Aktivitätskoeffizienten handelt es sich um eine effiziente Methode, mit der die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter in einem breiten Zusammensetzungs- und Temperaturbereich bestimmt werden können. Darüber hinaus sind mit dieser Methode empirische Formeln zur Berechnung des Wechselwirkungsparameters im betrachteten Zusammensetzungs- und Temperaturbereich leicht zugänglich.

In Tabelle 12 sind die mit den verschiedenen Methoden bestimmten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter noch einmal nach Gemisch-Gruppen zusammengefasst. In den betrachteten Systemen ist die Wechselwirkung der Polymere mit den Lösungsmitteln am stärksten, gefolgt von den Lösungsmitteln mit den Alkoholen. Absteigend folgen dann die Polymer/Alkohol-, die Polymer/Wasser- und die Alkohol/Wasser-Wechselwirkungen. Am schlechtesten wechselwirken die Lösungsmittel/Wasser-Gemische.

Tabelle 12: Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{ij}$  sortiert nach Gemisch-Gruppen.

$\chi_{\text{Polymer\_Lösler}}$	$\chi_{\text{Polymer\_Alkohol}}$	$\chi_{\text{Polymer\_H2O}}$	$\chi_{\text{Lösler\_Alkohol}}$	$\chi_{\text{Alkohol\_H2O}}$	$\chi_{\text{Lösler\_H2O}}$
0.3 – 0.5	1 – 1.3	1.7 – 2	0.9 – 1.2	3 – 8	4 – 20

Anhand dieser Zusammenfassung ist erkennbar, dass die mit den verschiedenen Methoden bestimmten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Gemische plausibel wiedergeben können.

#### 4.3.3.2 Konstanten und Parameter

Bei der Berechnung der Phasendiagramme werden neben den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparametern eine Reihe weiterer Konstanten und Parametern zur Beschreibung der Polymerlösung benötigt. Diese sind in diesem Abschnitt zusammengefasst.

Tabelle 13: Konstanten für die Berechnung der Phasendiagramme.

Konstanten	Stoff	Wert
Ideale Gaskonstante* [J/mol K]	/	8.314
Molare Masse*	MeCl <sub>2</sub>	84.93
[g/mol]	MA	74.08
	Ac	58.08
	IPA	60.10
	EtOH	46.07
	H <sub>2</sub> O	18.01
Dichte Polymere**	CN	1.2
[g/cm <sup>3</sup> ]	CDA	1.3
	CDA/CTA	1.3

\*(Atkins,1990), \*\*(Mark, 1999)

Die Dichte der verwendeten Lösungs- und Nichtlösungsmittel, bei gegebener Temperatur, konnte über folgende empirische Formel berechnet werden (VDI-Gesellschaft, 2006). Die für die einzelnen Lösungs- und Nichtlösungsmittel geltenden Parameter (A, B1, B2, B3) sind in Tabelle 14 aufgeführt:

$$\rho = \frac{A}{B1 \left( 1 + \left( 1 - \frac{T}{B2} \right)^{B3} \right)} \quad \text{in} \quad [kg/m^3] \quad (25)$$

Tabelle 14: Parameter für die Berechnung der Dichte ( $\rho$ ) der Lösungs- und Nichtlösungsmittel.

	A	B1	B2	B3	Temperaturbereich
MeCl <sub>2</sub>	0,83	0,02	533	0,09	220-470 K
MA	1,18	0,03	526	0,10	220-470 K
Ac	1,41	0,04	529	0,11	220-470 K
IPA	1,69	0,04	523	0,09	220-520 K
EtOH	1,64	0,04	530	0,09	220-470 K
H <sub>2</sub> O	1,51	0,04	618	0,06	270-520 K

Die für die Berechnung benötigte molare Masse der jeweiligen Polymere ist in Tabelle 2 zu finden. Da der Entropieteil der Flory-Huggins-Gleichung über die Anzahl der Moleküle bzw. der Polymersegmente hergeleitet wird (vgl. Herleitung Flory-Huggins-Gleichung im Anhang), werden für die Berechnung der Phasendiagramme die zahlengemittelten Molmassen ( $M_n$ ) verwendet. Bei der Berechnung für das Gießlösungssystem, bei dem CDA und CTA als Mischung vorliegen, wurden die Molmassen der Polymere entsprechend dem Mischungsverhältnis gemittelt.

Aus der Dichte ( $\rho$ ) des jeweiligen Lösungs- und Nichtlösungsmittels bei der gegebenen Temperatur ( $T$ ) und dessen molarer Masse ( $M$ ) kann dann das molare Volumen ( $V_m$ ) der Komponenten über folgende Formel bestimmt werden:

$$V_m(T) = \frac{M}{(\rho(T)/1000)} \quad \text{in} \quad [g/cm^3] \quad (26)$$



#### 4.3.4 Ergebnisse der Berechnung

##### 4.3.4.1 Berechnete Mischungslücke (LLE) des Gießlösungssystem CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O

Abbildung 68 zeigt die Auftragung des Ergebnisses der Berechnung der quaternären Mischungslücke des Gießlösungssystem CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O. Dargestellt sind diese als ternäre Schnitte durch das quaternäre Phasendiagramm. Die dafür verwendeten Startwerte für den Wasser- und Polymergehalt der polymerarmen Phase sind in Tabelle 8 aufgeführt. Der jeweils vorgegebene Wassergehalt ist in der linken oberen Ecke jeder Abbildung zu finden. Dabei handelt es sich um den absoluten Wassergehalt der polymerarmen Phase.

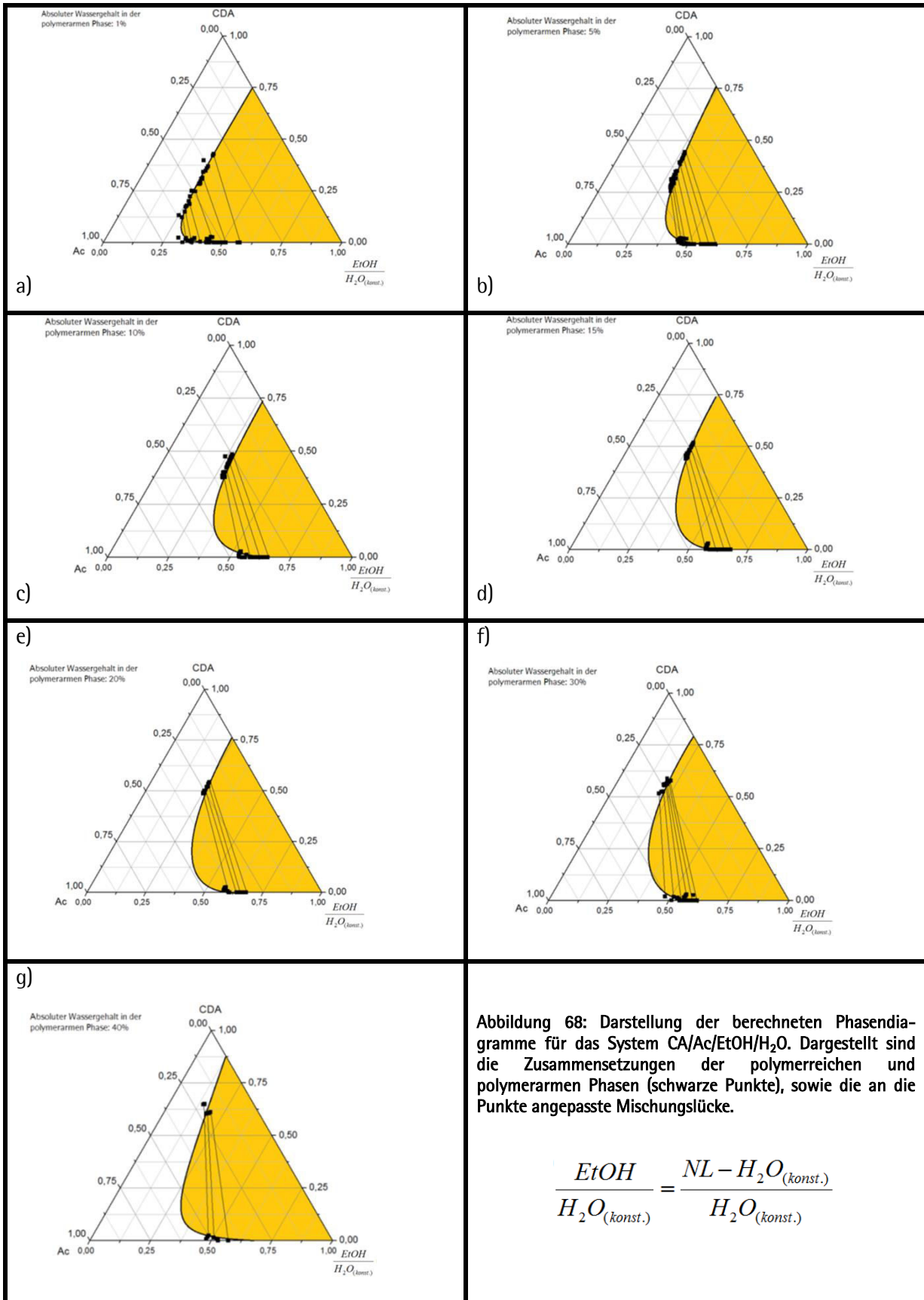
Die schwarzen Punkte zeigen die berechnete Zusammensetzung der polymerarmen und der polymerreichen Phase. Die schwarze Kurve ist die an die Punkte angepasste Binodale. Durch sie wird der homogene Bereich (weiß) vom heterogenen Bereich (orange) getrennt. Die schwarzen Linien zeigen die Konoden. Diese sind nur exemplarisch gezeigt, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen.

Bei diesem Gießlösungssystem führen Startwerte zwischen 1 und 40 % (w/w) Wasser (absolut) in der polymerarmen Phase zu sinnvollen Ergebnissen. Alle Werte mit höherem Wassergehalt wurden durch die beschriebene Datenvorbereitung entfernt (vgl. Abschnitt 4.3.2), da es sich bei diesen ausschließlich um triviale Lösungen handelte.

Bei diesen Berechnungen fällt auf, dass bei absoluten Wassergehalten in der polymerarmen Phase von 1 - 5 % (w/w) ein breiter Zusammensetzungsbereich der Mischungslücke rechnerisch erfassbar ist. (vgl. Abbildung 68, a und b). Bei weiter steigendem Wassergehalt wird dieser Bereich sukzessive kleiner. Eventuell kann der rechnerisch erfassbare Zusammensetzungsbereich durch eine angepasste Wahl der vorgegebenen Polymergehalte bei der Berechnung mit dem genetischen Algorithmus verbreitert werden.

In Abbildung 69 sind die aus den berechneten ternären Schnitten interpolierten Werte für die Lage der Binodale bei 5 % (w/w) Polymer sowie die experimentell bestimmten Werte bei diesem Polymergehalt aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sich die berechnete quaternäre Mischungslücke (schwarze Kurve) bis zu einem Wassergehalt im Nichtlöser von 28 % (w/w) verkleinert und anschließend wieder größer wird, also eine kritische Nichtlöser-Wasserkonzentration aufweist.

## Ergebnisse und Diskussion



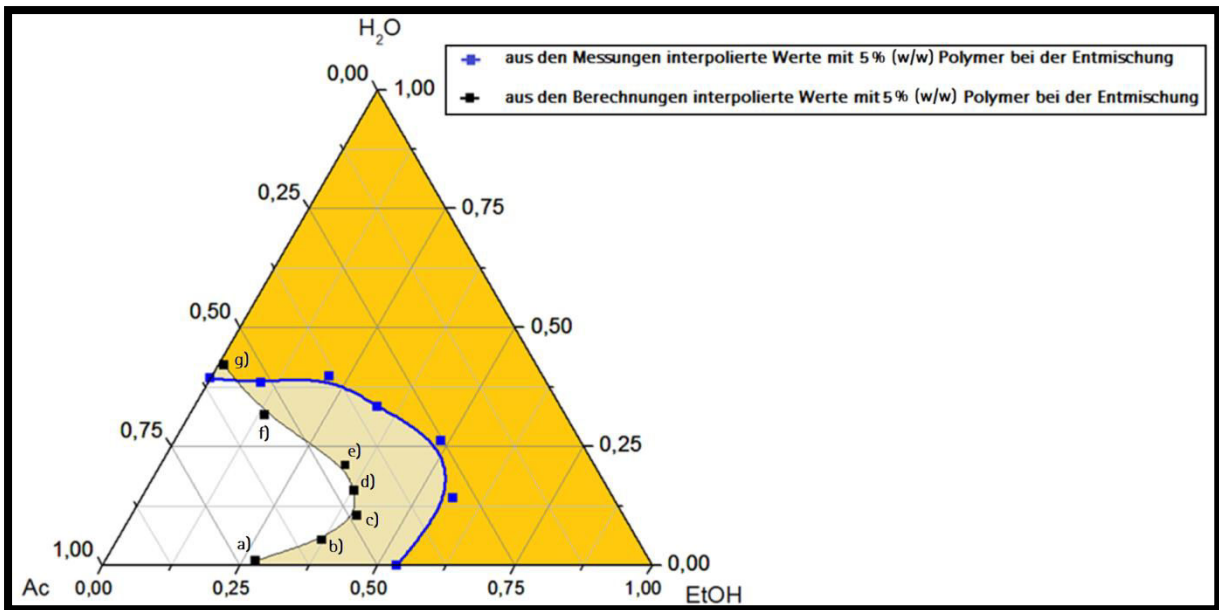


Abbildung 69: Vergleich der experimentell und rechnerisch ermittelten Lage der Binodalfäche bei 5 % (w/w) Polymergehalt in der Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm im Gieblösungssystem CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O. Orange: experimentell ermittelte Mischungslücke, beige: Überlappungsbereich Messung / Berechnung.

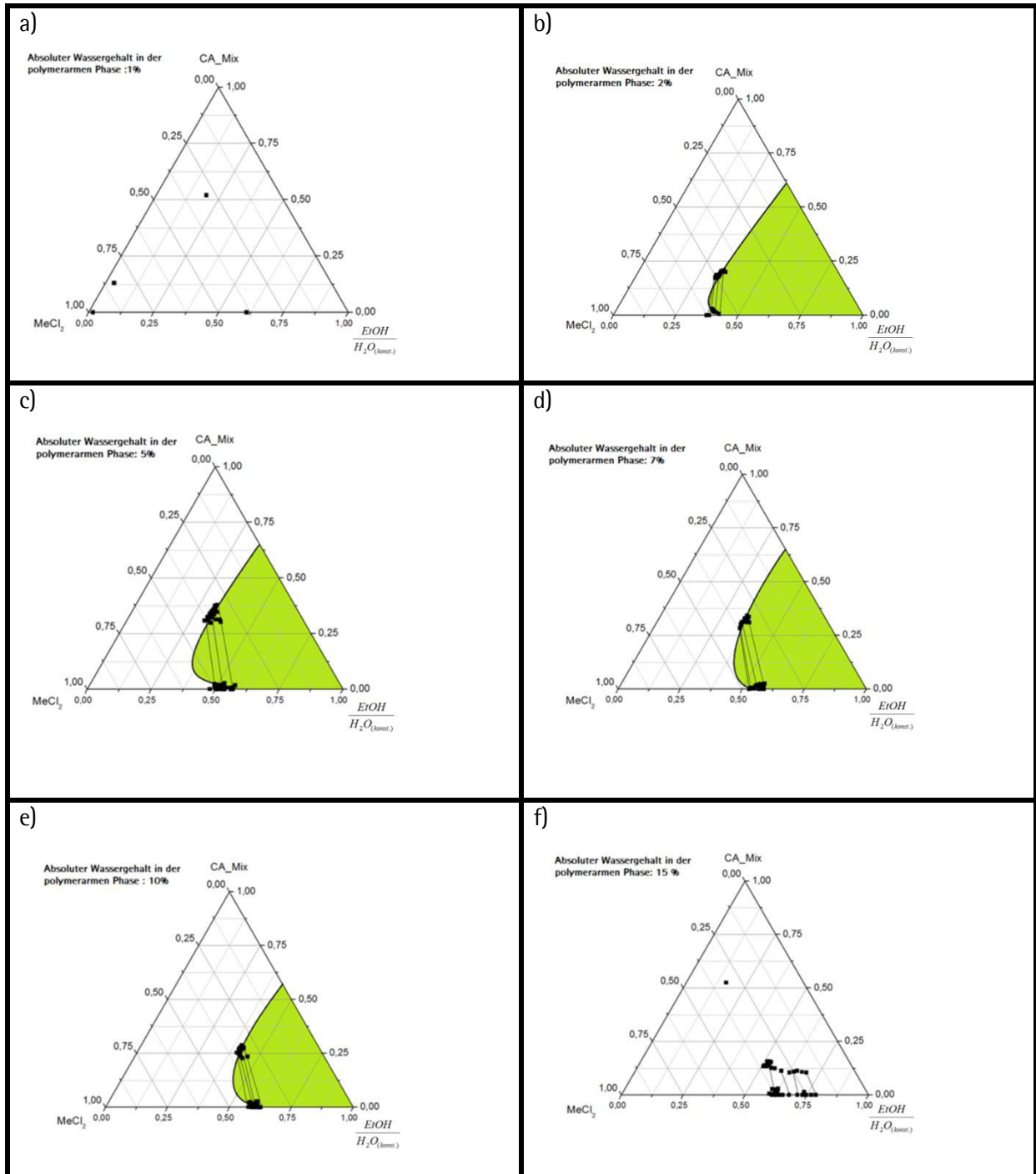
Beim Vergleich der Kurven fällt auf, dass die Gestalt der Mischungslücke durch die Berechnung richtig wiedergegeben wird. Allerdings ist die Lage der Mischungslücke im Phasendiagramm zu einem höheren Nichtlösergehalt bei der Entmischung verschoben. Auch die *kritische Nichtlöser-Wasserkonzentration* ist in einem ähnlichen Zusammensetzungsbereich lokalisiert. Eine gute Übereinstimmung der gemessenen und experimentell bestimmten Kurven tritt nur bei hohen Wassergehalten auf (ab 35 % (w/w)) Wasser absolut). Für Erklärungen, wie die beobachteten Abweichungen zustande kommen, sei auf Abschnitt 4.3.5 verwiesen.

#### 4.3.4.2 Berechnete Mischungslücke (LLE) des Gieblösungssystem (CDA/CTA)/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O

In Abbildung 70 sind die Ergebnisse der Berechnung für das Gieblösungssystem CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O als ternäre Schnitte durch das quaternäre Phasendiagramm dargestellt. Die dafür verwendeten Startwerte für den Wasser- und Polymergehalt der polymerarmen Phase sind die gleichen, wie beim vorherigen Gieblösungssystem (Tabelle 8). Der jeweils vorgegebene Wassergehalt ist auch hier in der linken oberen Ecke jeder Abbildung zu finden. Dabei handelt es sich um den absoluten Wassergehalt der polymerarmen Phase.

Die berechneten Zusammensetzungen der polymerarmen und der polymerreichen Phase sind als schwarze Punkte in den ternären Diagrammen eingetragen. Die dazugehörigen Konoden sind auch hier nur beispielhaft gezeigt. An die Punkte wurde eine Binodale angepasst (schwarze Linie). Der grüne Bereich zeigt die berechnete Mischungslücke.

## Ergebnisse und Diskussion



$$\frac{EtOH}{H_2O_{(konst.)}} = \frac{NL - H_2O_{(konst.)}}{H_2O_{(konst.)}}$$

Abbildung 70: Darstellung der berechneten Phasendiagramme für das System CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O. Dargestellt sind die Zusammensetzungen der polymerreichen und polymerarmen Phasen (schwarze Punkte, sowie die an die Punkte angepasste Mischungslücke.

Bei diesem Gießlösungssystem führten Berechnungen mit Startwerten zwischen 2 und 10 % (w/w) Wasser in der polymerarmen Phase zu sinnvollen Ergebnissen (vgl. Abbildung 70, b - e). Bei 1 und

## Ergebnisse und Diskussion

15 % (w/w) Wasser in der polymerarmen Phase, werden neben trivialen Lösungen nur solche bestimmt, die so in der Realität nicht beobachtbar sind (vgl. Abbildung 70, f). Ab 15 % (w/w) Wasser im Nichtlöser resultieren nur triviale Lösungen. Es fällt auf, dass mit den gegebenen Startwerten nur ein kleiner Bereich der Mischungslücke berechnet werden kann. Eventuell kann dies durch eine angepasste Auswahl der vorgegebenen Werte bei der Berechnung der Startwerte verbessert werden. Auf Basis der berechneten Mischungslücken mit 2 und 10 % (w/w) absolutem Wassergehalten in der polymerarmen Phase wurden anschließend Werte für die Lage der Binodale bei 5 % (w/w) Polymer interpoliert und diese in Abbildung 71 als Draufsicht aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Mischungslücke bei steigendem Wassergehalt in der polymerarmen Phase kleiner wird.

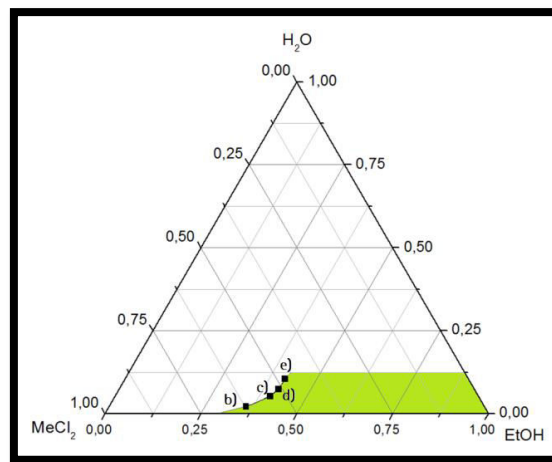


Abbildung 71: Berechnete Lage der Binodale in der Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm im Gießlösungssystem CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O bei 5 % (w/w) Polymer in der Gießlösung (Werte interpoliert).

In Abbildung 72 ist der Verlauf der berechneten (schwarz) und gemessenen (blau) Binodalfläche bei 5 % (w/w) Polymer aufgetragen. Außerdem ist die VK-Mischungslücke in die Draufsicht eingefügt (vgl. Abschnitt 4.2.2).

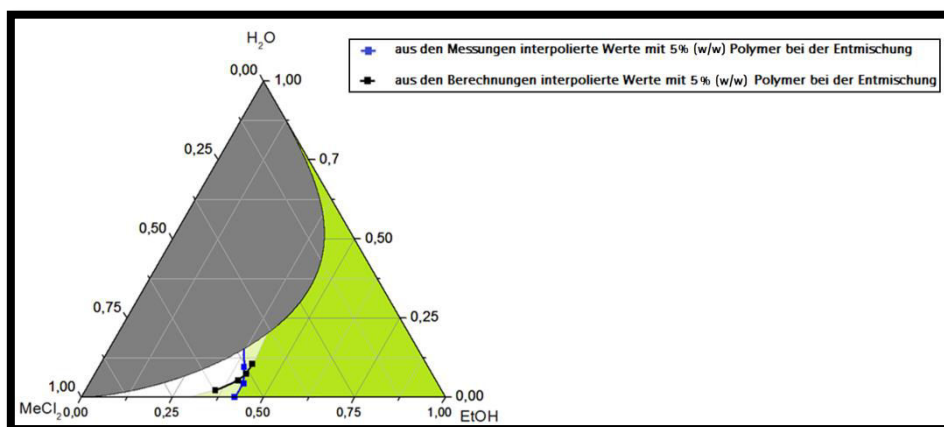


Abbildung 72: Vergleich der berechneten Werte mit dem durch Trübungstitrations erhaltenen Phasendiagramm im Gießlösungssystem CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O. Grau: gemessene VK-Mischungslücke, grün: gemessene polymerbedingte Mischungslücke, hellgrün: Überlappungsbereich Messung / Berechnung.

Es ist zu erkennen, dass bei diesem Gießlösungssystem die Berechnung die Lage der gemessenen polymerbedingten Mischungslücke richtig widerspiegelt. Bei kleinen Wassergehalten in der polymerarmen Phase ist die berechnete Mischungslücke etwas größer, als es die Messung zeigt. Zwischen 5 und 7 % (w/w) Wasser in der polymerarmen Phase überschneiden sich die Messung und die Berechnung. Von 7 bis 10 % (w/w) Wasser in der polymerarmen Phase ist die berechnete Mischungslücke etwas kleiner als die gemessene.

### 4.3.4.3 *Berechnete Mischungslücke (LLE) des Gießlösungssystem CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O*

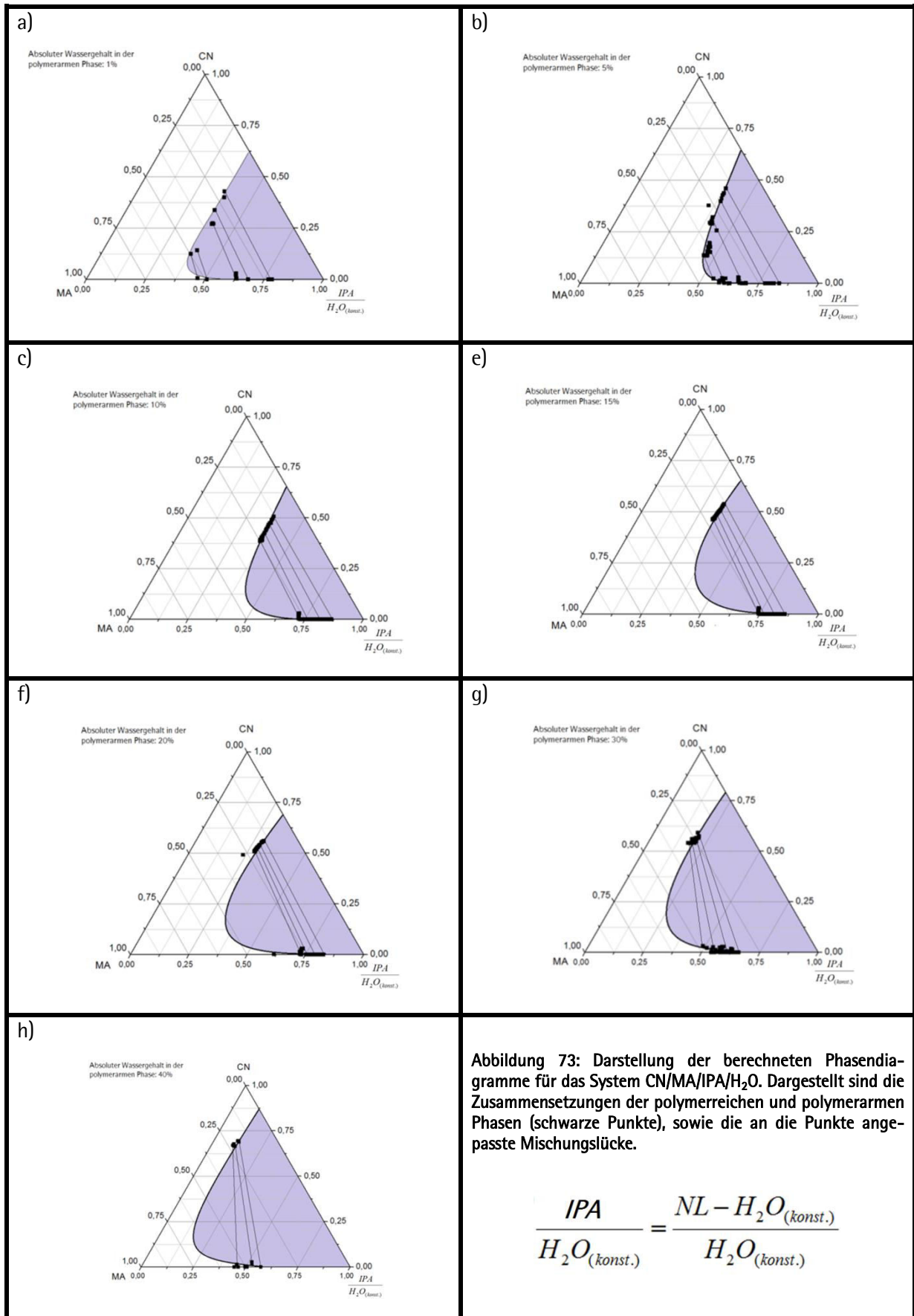
Abbildung 73 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen im Gießlösungssystem CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O dargestellt als ternäre Schnitte. Die schwarzen Punkte verdeutlichen auch hier die berechneten Zusammensetzungen der polymerarmen und der polymerreichen Phase. Die exemplarisch gezeigten Verbindungslinien zwischen den Punkten stellen die Konoden dar. Die an diese Punkte angepasste Kurve ist wieder die Binodale des ternären Schnitts. Die für die Berechnung verwendeten Startwerte sind wiederum in Tabelle 8 aufgeführt und der zum ternären Schnitt gehörende Wassergehalt in der polymerarmen Phase ist in der linken, oberen Ecke einer jeden Abbildung zu finden.

Bei diesem Gießlösungssystem werden bei der Verwendung von Startwerten zwischen 1 und 40 % (w/w) Wasser (absolut) in der polymerarmen Phase (a - h) sinnvolle Ergebnisse erhalten. Bei Verwendung eines höheren Wassergehalts resultierten nur triviale Lösungen, die aussortiert wurden (vgl. Abschnitt 4.3.2).

In Abbildung 73 (a - e) ist zu erkennen, dass bis zu einem Wassergehalt von 15 % (w/w) absolut in der polymerarmen Phase, Zusammensetzungen auf der Binodale in einem breiten Bereich berechnet werden können. Bei einer Erhöhung des vorgegebenen Wassergehalts (f - h), wird dieser Bereich schnell kleiner. Dies kann eventuell durch eine Anpassung der vorgegebenen Polymergehalte bei der Berechnung der Startwerte mit dem Genetischen Algorithmus verbessert werden, wodurch die Lage der Mischungslücke im Phasendiagramm mit einer größeren Genauigkeit bestimmt werden kann.

In Abbildung 74 sind die, aus den ternären Schnitten extrapolierten Werte mit 5 % (w/w) Polymer bei der Entmischung (schwarze Kurve) und die experimentell bestimmte Mischungslücke beim gleichen Polymergehalt aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die berechnete Mischungslücke eine **kritische Nichtlöser-Wasserkonzentration** bei 13 % (w/w) Wasser aufweist.

# Ergebnisse und Diskussion



## Ergebnisse und Diskussion

Vergleicht man das Ergebnis der Berechnung mit der experimentell bestimmten Mischungslücke zeigt sich, dass Berechnung und Messung eine unterschiedliche Gestalt haben (vgl. Abbildung 74). Bis zu einem absoluten Wassergehalt von ca. 15 % (w/w) umfasst die berechnete Mischungslücke einen größeren Bereich im quaternären Phasendiagramm, als die gemessene Mischungslücke. Bei weiter steigendem absolutem Wassergehalt in der Gießlösung ist der berechnete Bereich kleiner als der gemessene.

Auch der Verlauf der Binodalfläche bei steigendem Wassergehalt im Nichtlöser ist unterschiedlich. Die Berechnung zeigt eine *kritische Nichtlöser-Wasserkonzentration*. Bei der Messung tritt solch ein Punkt nicht auf. Es kommt bei der Messung vielmehr zu einer sukzessiven Vergrößerung der Mischungslücke bei steigendem Wassergehalt im Nichtlöser.

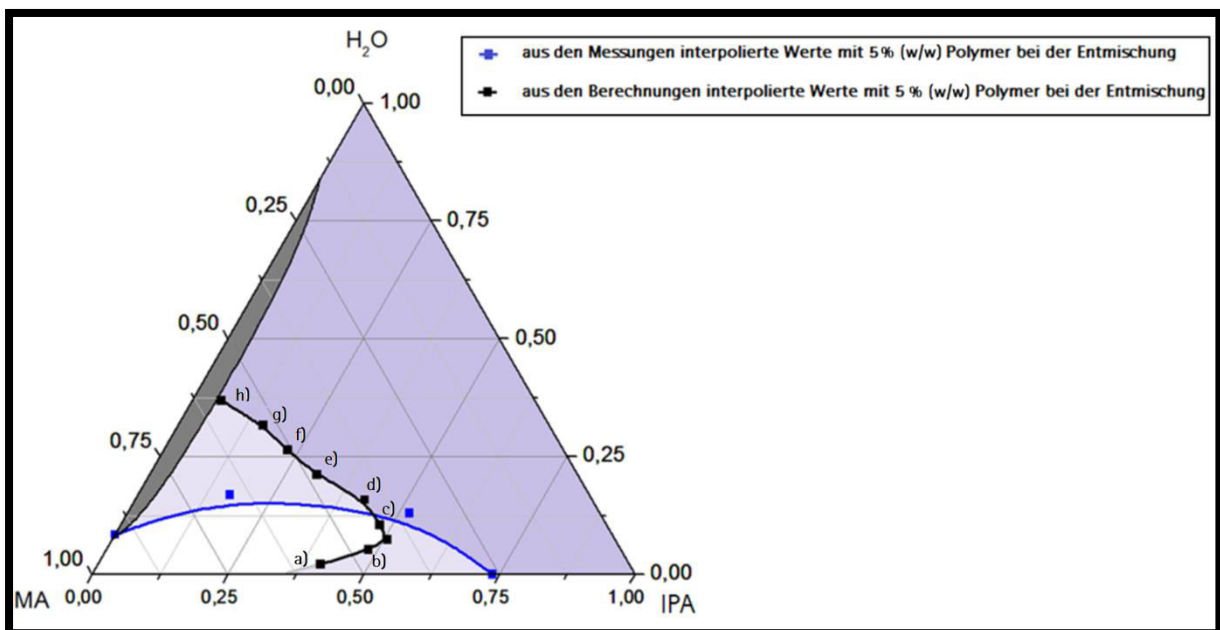


Abbildung 74: Vergleich der berechneten Werte mit dem durch Trübungstitrations erhaltenen Phasendiagramm des Gießlösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O bei 5 % (w/w) Polymer bei der Entmischung. Grau: gemessene VK-Mischungslücke, violett: gemessene polymerbedingte Mischungslücke, hellviolett: Überlappungsbereich Messung / Berechnung.



### 4.3.5 Kapitelzusammenfassung und Diskussion

Die Lage der polymerbedingten Mischungslücke im Phasendiagramm wurde für alle untersuchten Gießlösungssysteme berechnet.

Die Berechnung erfolgte auf Basis der Flory-Huggins-Gleichung. Diese konnte erfolgreich auf vier Komponenten erweitert werden. Daraus wurden die für die Berechnung des quaternären Phasendiagramms nötigen Gleichungen abgeleitet. Das für die Berechnung benötigte Gleichungssystem wurde ausgehend von der Bedingung aufgestellt, dass das chemische Potential der beiden Phasen im chemischen Gleichgewicht gleich ist. Die quaternären Phasendiagramme konnten durch die Kombination eines unprogrammierten Genetischen Algorithmus und eines Trust-Region-Verfahrens mit dem Programm *Matlab R2010b* berechnet werden. Dabei wurde so vorgegangen, dass mit dem Genetischen Algorithmus zunächst Startwerte erzeugt wurden, in deren Nähe die Binodalfäche lokalisiert ist. Diese Startwerte konnten dann mit dem Trust-Region-Verfahren weiter minimiert werden. Bei allen Berechnungen wurden der absolute Wasser- und Polymergehalt in der polymerarmen Phase vorgegeben. Die mathematische Vorgehensweise wurde im Rahmen der Arbeit entwickelt.

Für die Berechnung wurden die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zwischen den verwendeten Lösern und Nichtlösern sowie zwischen den Alkoholen und Wasser mit Hilfe der UNIFAC-Methode bestimmt. Diese Wechselwirkungsparameter liegen zwischen 0.8 und 20, wobei die Lösungsmittel/Alkohol- Wechselwirkungsparameter (0.8 – 2) deutlich niedrigere Werte annehmen als die Lösungsmittel/Wasser- und die Alkohol/Wasser-Wechselwirkungsparameter (8 – 20 bzw. 3 – 8). Die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zwischen dem Polymer und dem Nichtlöser wurden durch Quellungsmessungen erhalten. Dabei zeigte sich, unabhängig vom eingesetzten Cellulosederivat, dass die Polymer/Alkohol-Wechselwirkungsparameter Werte zwischen 1.0 und 1.3 annehmen und die Polymer/Wasser-Wechselwirkungsparameter zwischen 1.7 und 2.0 liegen.

Beim Vergleich der experimentell und rechnerisch ermittelten Mischungslücken der drei Gießlösungssysteme zeigt sich, dass nur beim System CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O gute Übereinstimmungen erhalten werden. Bei den anderen Systemen treten große Abweichungen auf, wobei beim System CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O noch die Form der Mischungslücke übereinstimmt.

Abweichungen bezüglich der Größe der Mischungslücke bedeuten, dass rechnerisch die Mischbarkeit der Komponenten in der Gießlösung geringer bewertet wird, als die reale Mischbarkeit. Ausgehend von Gleichung 13 ist entweder der Mischungsentropiebeitrag ( $\Delta S_m$ ) zu klein oder der Mischungsenthalpiebeitrag ( $\Delta H_m$ ) zu groß bestimmt.

Der Grund für die unvollständige Erfassung der Mischungsentropie ( $\Delta S_m$ ) bei der Berechnung liegt im verwendeten Gittermodell. Wie in Abschnitt 2.2.2.1 bereits erläutert, werden bei der Herleitung über das Gittermodell die unterschiedlichen Größen der flüssigen Komponenten nicht berücksichtigt. Ein Vorschlag zur Kompensation dieses Fehlers ist im Anhang zu finden. Aus diesem geht hervor, dass durch die Berücksichtigung der unterschiedlich großen flüssigen Moleküle die Anzahl der möglichen Zustände die die Komponenten in der Gießlösung einnehmen können, stark ansteigen. Berechnung mit dieser Erweiterung zeigen allerdings, dass so der Entropieteil zu groß ist, da auch bei der Erweiterung ein zufälliges Besetzungsmuster im Gitter angenommen wurde.

Um diesen Fehler zu beheben, müssen die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten mit ihrer direkten Umgebung auch bei der Herleitung des Entropieteils berücksichtigt werden. Dafür muss das Gittermodell um die Annahme erweitert werden, dass sich bevorzugte Besetzungsmuster im Gitter bilden. Dazu gehört z.B., dass die Gitterplätze, welche sich in direkter Nachbarschaft zum Polymer befinden, nur mit Lösungsmitteltelchen besetzt werden oder, dass die direkte Umgebung der Wassermoleküle bevorzugt mit Alkoholmolekülen besetzt sein muss.

Der Wert der Mischungsenthalpie, der rechnerisch Beachtung findet, ist abhängig vom verwendeten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter. Diese wurden experimentell bestimmt bzw. durch die UNIFAC-Methode berechnet. In beiden Fällen liegen reale Systeme zugrunde. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die binären Wechselwirkungen hinreichend gut beschrieben sind. Es ist allerdings fraglich, ob über die Kombination der binären Wechselwirkungen Effekte erfasst werden können, die zwischen mindestens drei Teilchen auftreten. Zu diesen gehört vor allem die Vermittlerrolle des Alkohols in der Gießlösung. Durch diese werden die repulsiven Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem Wasser abgeschwächt, was zu einer kleineren Mischungsenthalpie führt.

In diesem Zusammenhang ist interessant, dass insbesondere das Gießlösungssystem CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O durch die Berechnung gut beschrieben wird. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund ist, dass im Vergleich zu den beiden anderen Systemen Methylenchlorid kein Akzeptor für Wasserstoffbrücken ist, wohl aber Aceton und Methylacetat. Komplexe Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen können durch das Gittermodell nicht berücksichtigt werden.

Ein weiterer Unterschied zwischen Messung und Berechnung kommt durch die Molmasse des Polymerzustande. Bei der Berechnung wird das Polymer als monodispers angenommen. Im realen Gießlösungssystem wird allerdings ein polydisperser Rohstoff verwendet. Das hat zur Folge, dass die Eintrübung der Polymerlösung bei Zugabe von Nichtlöser nicht plötzlich passiert. Es zeigt sich vielmehr ein Entmischungsbereich, der die Polydispersität des Rohstoffes widerspiegelt. Somit ist an dieser Stelle bereits eine Abweichung der Berechnung von der Messung zu erwarten.

## 4.4 Membranstrukturbildung in Abhängigkeit vom Eintrittspunkt in die Mischungslücke (LLE)

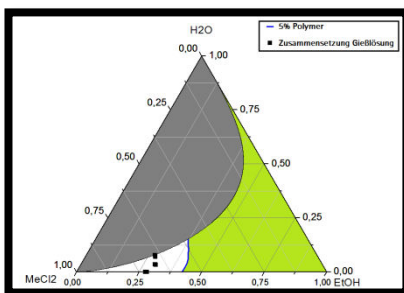
Die in diesem Kapitel verarbeiteten Rohdaten (Gießlösungscharakterisierung und Membranstrukturparameter) sowie die gezeigten REM-Aufnahmen wurden von Christian Lorek im Rahmen seiner von mir betreuten Masterarbeit erzeugt (Lorek, 2013).

### 4.4.1 Auswahl geeigneter Gießlösungszusammensetzungen

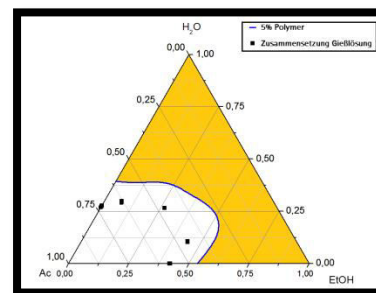
In diesem Arbeitspaket soll geklärt werden, inwiefern die Zusammensetzung des Nichtlösungsmittels Einfluss auf die Membranstruktur hat. In der einschlägigen Literatur sind nur Strukturveränderungen in Abhängigkeit vom Polymergehalt des Gießlösungssystems systematisch untersucht. Zur Untersuchung der Bildung von Membranstrukturen wurden Membranen in einem Labortrockner hergestellt, in dem wesentliche Prozessgrößen, wie Auftragsdicke, Strömungsgeschwindigkeit, Gasbeladung und Bandtemperatur hinreichend konstant gehalten werden können (vgl. Abschnitt 3.5).

Geeignete Gießlösungen wurden ausgehend von den vorausgehend ermittelten quaternären Phasendiagrammen (vgl. Abschnitt 4.2) ausgewählt. Dabei wurden Gießlösungszusammensetzungen entlang der Binodale der polymerbedingten Mischungslücke festgelegt, wobei das Wasser-Alkohol-Verhältnis des Nichtlösungsmittels sowie der Polymergehalt der Gießlösung variiert wurden. Die Zusammensetzungen der für die Untersuchungen erstellten Gießlösungen sind in Abbildung 75, in die jeweilige Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm, eingetragen. Eine detaillierte Auflistung der Gießlösungszusammensetzungen sind in Tabelle 18, Tabelle 19 und Tabelle 20 zu finden.

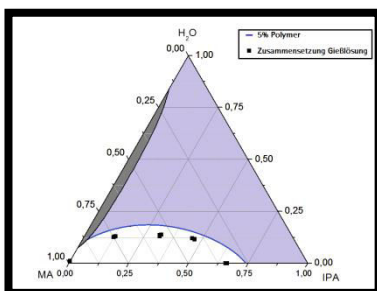
CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O



CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O



CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O



**Abbildung 75: Zusammensetzungen von Gießlösungen für Untersuchung zur Bildung der Membranstruktur in der Draufsicht der quaternären Phasendiagramme. Jeder Punkt repräsentiert drei Gießlösungen mit unterschiedlichem Polymergehalt (hoch, mittel, niedrig).**

Bei den präparierten Gießlösungen stieg der Wassergehalt im Nichtlöser von 0 % (w/w) auf den jeweils maximal möglichen Betrag. Die dabei erzeugten Schnitte durch das quaternäre Phasendiagramm wurden so gewählt, dass die Entmischung der Gießlösung im gesamten Bereich der polymerbedingten Mischungslücke stattfindet.

Zusätzlich wurden bei jedem Schnitt drei Polymergehalte untersucht (niedrig, mittel, hoch) Die Zusammensetzungen liegen äquidistant vor den Mischungslücken, so dass die Eintrittspunkte in die Mischungslücken auf der gleichen Polymerebene liegen. Insgesamt sollen durch dieses Vorgehen Hinweise auf verschiedene Strukturbildungsmechanismen erhalten werden. Die so präparierten Gießlösungen wurden mit den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Methoden und Geräten hergestellt. Die für die jeweiligen Gießlösungssysteme vorgenommenen Einstellungen am Technikumszieher sind in Tabelle 6 aufgelistet.

#### 4.4.2 Ergebnisse der Gießlösungscharakterisierung

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Gießlösungskomponenten Polymer, Löser, Nichtlöser und Wasser auf die Gießlösungsparameter Dichte, Viskosität, Trübung und Oberflächenspannung betrachtet werden. Abbildung 76 bis Abbildung 79 zeigen die beobachteten Abhängigkeiten.

##### 4.4.2.1 Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

Die Dichte der verschiedenen Gießlösungssysteme ist in Abbildung 76 dargestellt. Im Gießlösungssystem CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O (orange) liegt sie zwischen 0.8 und 0.9  $\text{g}/\text{cm}^3$ , im System CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O (grün) zwischen 1.1 und 1.2  $\text{g}/\text{cm}^3$  und im System CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O (violett) zwischen 0.85 und 0.98  $\text{g}/\text{cm}^3$ . In Tabelle 15 sind die Dichten der reinen Komponenten zu finden.

Tabelle 15: Dichte der reinen Komponenten der Gießlösung bei 20 °C.

	MeCl <sub>2</sub> *	Ac*	MA*	EtOH*	IPA*	H <sub>2</sub> O*	CA**	CN**
Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.33	0.79	0.94	0.79	0.79	1.00	1.30	1.20

\* VDI Wärmeatlas, \*\* Polymer-Data Handbook.

Die Hauptbestandteile der Gießlösung haben den stärksten Einfluss auf die Dichte der Gießlösung. Entsprechend sind ein Anstieg der Dichte mit steigendem Lösergehalt (a) und ein Abfall der Dichte mit steigendem Alkoholgehalt (b) beobachtbar.

Abbildung 76 c) zeigt die kumulative Berechnung der Dichte aus den Komponenten, aufgetragen gegen die gemessenen Werte. Dies zeigt, dass sich die Dichten der Gießlösungen näherungsweise kumulativ aus den Einzelbestandteilen ergeben.

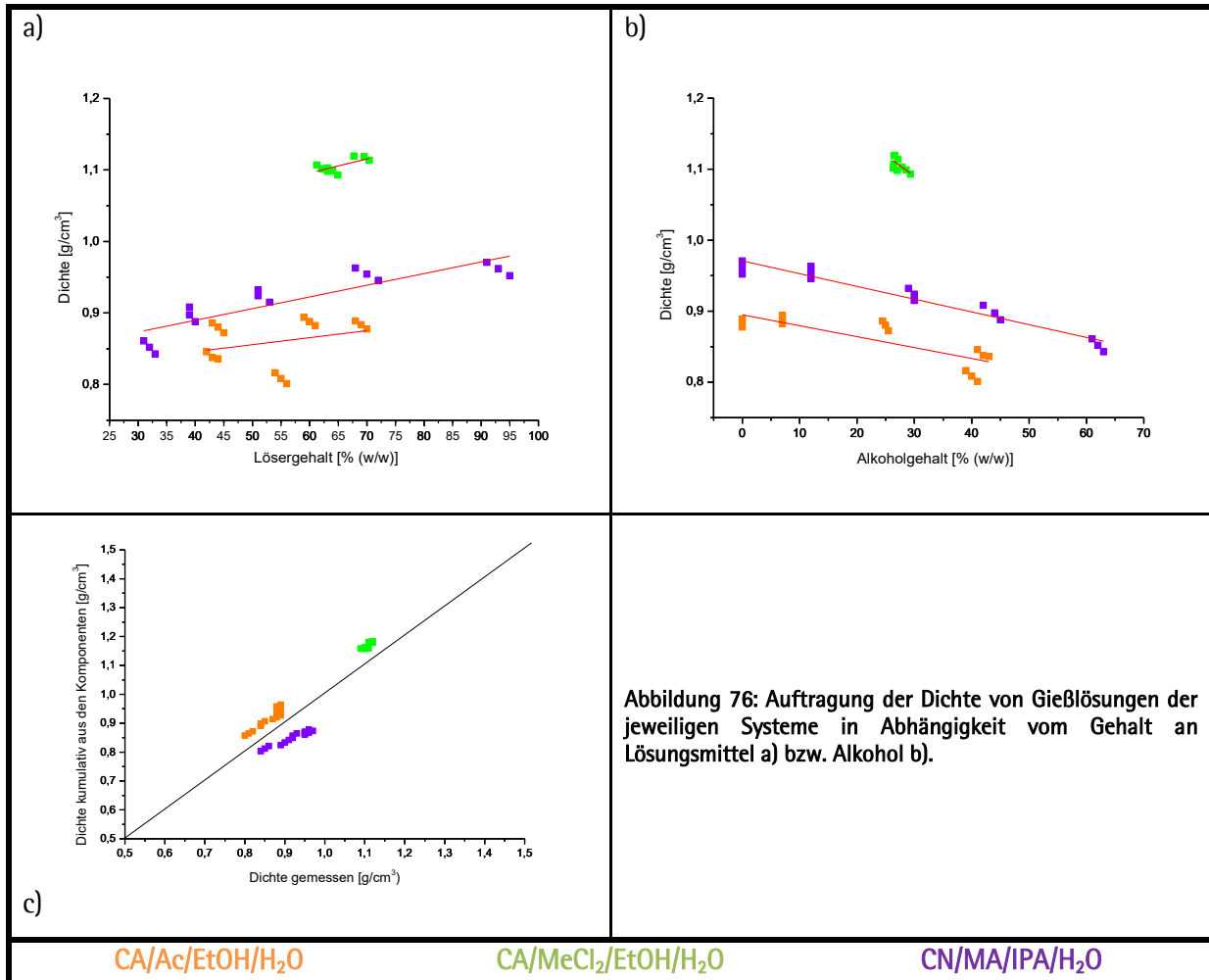


Abbildung 76: Auftragung der Dichte von Gießlösungen der jeweiligen Systeme in Abhängigkeit vom Gehalt an Lösungsmittel a) bzw. Alkohol b).

#### 4.4.2.2 Viskosität [ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ]

Die Viskosität des CN-haltigen Gießlösungssystems unterscheidet sich stark von den CA-Systemen. Beim System CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O (violett) umfassen die gemessenen Viskositäten einen breiten Bereich zwischen 200 und 6000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ . Bei den CA-haltigen Gießlösungssystemen liegt die Viskosität zwischen 10 und 400  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , wobei das Gießlösungssystem CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O (grün) mit 17 – 370  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  tendenziell bei einem geringeren Polymergehalt höhere Viskositäten aufweist als das Gießlösungssystem CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O (orange) mit 10–380  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ .

Nur der Polymergehalt der Gießlösung besitzt einen signifikanten Einfluss auf die Viskosität (vgl. Abbildung 77). Bei allen anderen Komponenten können nur kleine Änderungen bei steigendem Gehalt der jeweiligen Komponente in der Gießlösung beobachtet werden.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 16: Gewichtsgemittelte molare Masse  $M_w$  (aus SEC-Messungen) und reduzierte Viskosität der verwendeten Polymere\*

	CDA	CTA	CN
$M_w$ [g/mol]	200000	450000	300000
Red. Viskosität [mL/g]	150	300	200

\*[Daten aus (SSB, 2013)]

In Tabelle 16 sind die gewichtsgemittelten molaren Massen und die dazugehörige reduzierte Viskosität (Polymerlösung:  $c=1\text{g/l}$  in DMSO) der verwendeten Polymere zu finden. Es ist zu erkennen, dass das verwendete Celluloseetriacetat die größte Kettenlänge aufweist, gefolgt von Cellulosenitrat und Cellulosediacetat (vgl. Abschnitt 2.2.1). Dieser Unterschied spiegelt sich in der reduzierten Viskosität wieder.

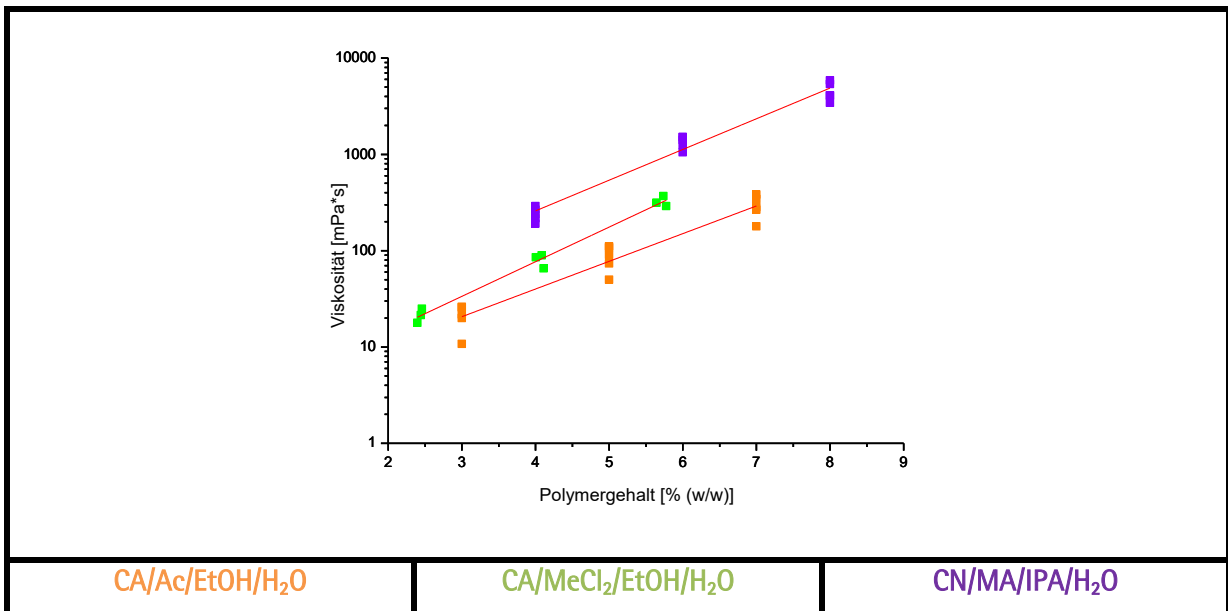


Abbildung 77: Auftragung der Viskosität der verschiedenen Gießlösungen der jeweiligen Systeme gegen den Polymergehalt.

Bei den Gießlösungen zeigen sich aber große Unterschiede in der Viskosität zwischen den CN-haltigen und den CA-haltigen Gießlösungen. Dieser Unterschied kommt durch das Solvatationsvermögen der verwendeten Lösungsmittelgemische für die entsprechenden Polymere zustande (vgl. Abschnitt 2.2.1). Im CN-haltigen Gießlösungssystem treten die höchsten Viskositäten auf. Daraus folgt, dass in diesem System das Polymer am besten solvatisiert wird. Bei den CA-haltigen Gießlösungen treten niedrige Viskositäten auf, woraus folgt, dass hier das Solvatationsvermögen der Lösungsmittelgemische für das Polymer weniger stark ausgebildet ist. Außerdem zeigt der experimentelle Befund, dass Aceton und Dichlormethan ein ähnliches Solvatationsvermögen für Celluloseacetat besitzen. Der Shift in der Viskosität zwischen den CA-haltigen Gießlösungssystemen kann wiederum auf den Unterschied in der Kettenlänge zwischen CTA und CDA zurückgeführt werden (vgl. Tabelle 16).

#### 4.4.2.3 Trübung [NTU]

Die Trübung der Gießlösung liegt im System CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O (orange) zwischen 29 und 96 NTU, im System CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O (grün) zwischen 9 und 23 NTU und im System CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O (violett) zwischen 3 und 23 NTU. Bei einem Anstieg des Polymergehalts steigt die Trübung bei allen Systemen an, wobei der Anstieg im System CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O am größten ist (vgl. Abbildung 78a). Durch die Vergrößerung des Lösergehalts (vgl. Abbildung 78b) sinkt bei den CA-haltigen Systemen die Trübung. Im CN-haltigen Gießlösungssystem bleibt die Trübung bei allen dazugehörigen Gießlösungen auf einem ähnlichen Niveau. Veränderungen im Alkohol- und Wassergehalt der Gießlösung besitzen keinen signifikanten Einfluss auf die Trübung.

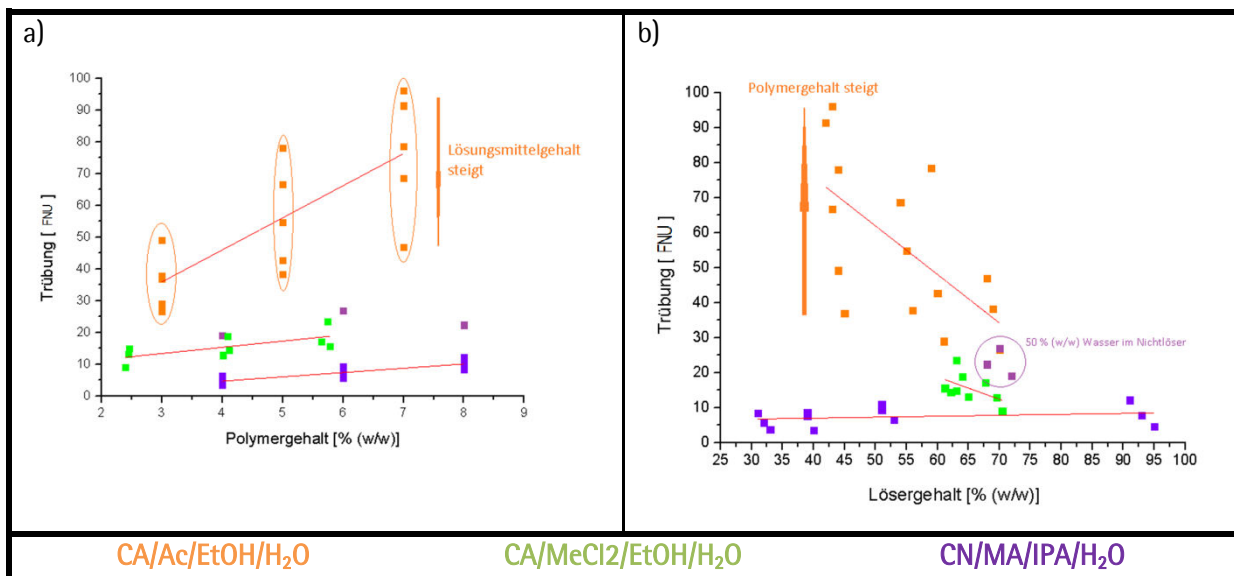


Abbildung 78: Auftragung der Trübung der verschiedenen Gießlösungen der jeweiligen Systeme in Abhängigkeit vom Polymergehalt (a) und vom Lösergehalt (b).

Die Trübung ist ein Maß für die Solvataion der Polymere in der Gießlösung. Dabei ist die Trübung umso geringer, je besser die Solvataion des Polymers ist. Auch hier zeigt sich, dass das Gießlösungssystem CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O, im Vergleich zu den beiden anderen Systemen, besser solvatisiert ist. Erwartungsgemäß steigt die Trübung der Lösung bei Erhöhung des Polymergehalts und sinkt bei Zugabe von Lösungsmittel.

Bei den Gießlösungssystemen CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O und (CDA/CTA)/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O verändert sich die Trübung bei Änderung des Gehaltes einer Komponente im Allgemeinen nur geringfügig (max. 15 NTU Veränderung). Im Gießlösungssystem CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O zeigen allerdings die Gießlösungen mit 50 % (w/w) Wasser im Nichtlöser eine signifikant höhere Trübung als alle anderen Gießlösungen dieses Systems (vgl. Abbildung 78 a und b). Die aus diesen Gießlösungen resultierenden Membranen zeigen Besonderheiten in der ausgebildeten Struktur (vgl. Abschnitt 4.4.5). Die Veränderung der Trübung beim Gießlösungssystem CDA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O ist stark vom Polymer- bzw. vom Lösungsmittelgehalt abhängig (vgl. Abbildung 78).

Da die Trübung der Lösungen insgesamt jedoch gering ist, folgt daraus, dass die Polymere in allen Lösungen hinreichend gut solvatisiert waren und alle beobachteten Strukturen aus Flüssig-Flüssig-Entmischungen entstanden sind. (vgl. entmischte Lösung: 6000 NTU).

#### 4.4.2.4 Oberflächenspannung [mN/m]

Die Oberflächenspannung liegt im System CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O (orange) zwischen 22 und 29 mN/m, im Gießlösungssystem CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O (violett) zwischen 12 und 26 mN/m und im System CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O (grün) zwischen 24 und 26 mN/m.

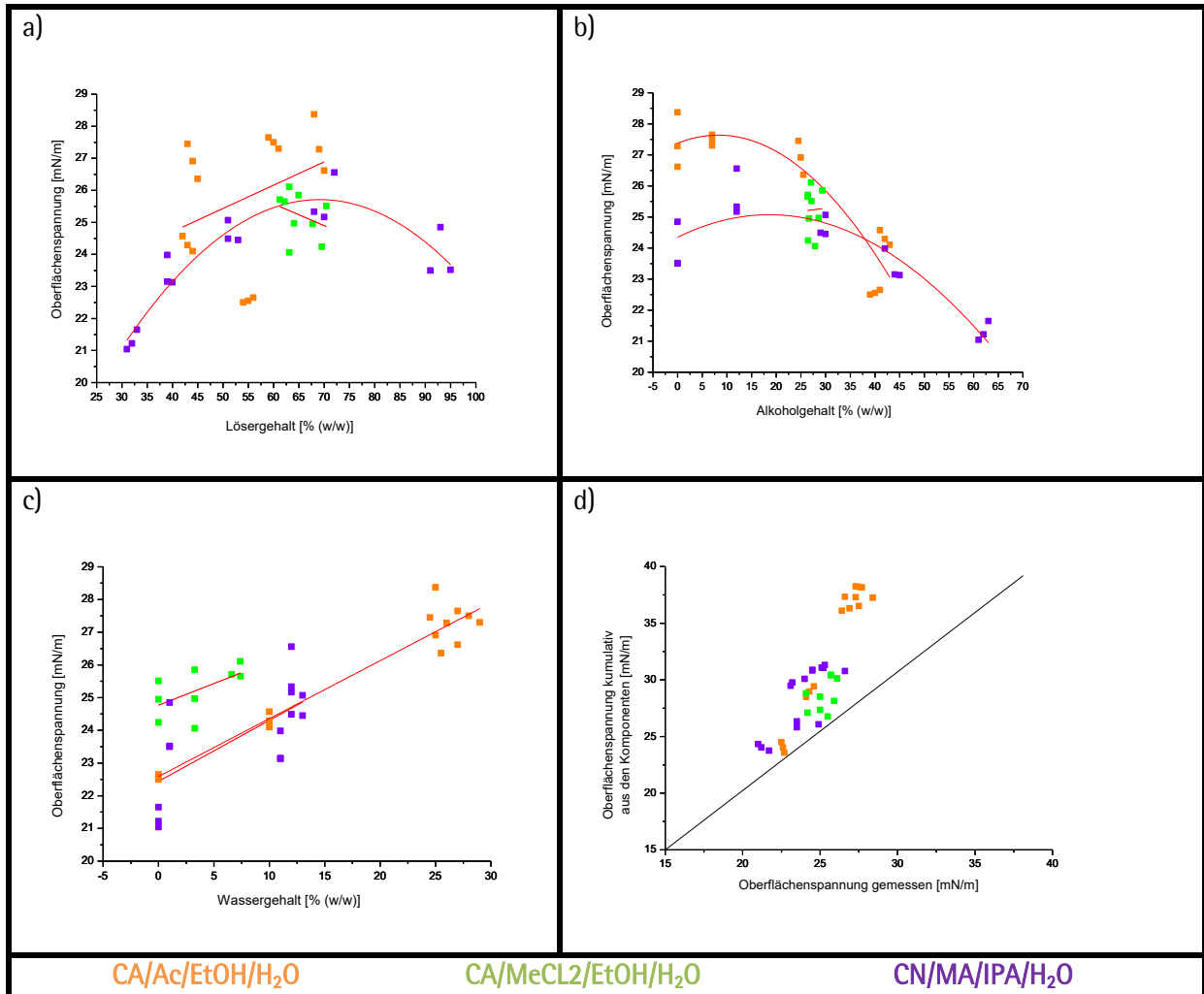


Abbildung 79: Auftragung der Oberflächenspannung der verschiedenen Gießlösungen der jeweiligen Systeme in Abhängigkeit vom Lösergehalt (a), vom Alkoholgehalt (b) und vom Wassergehalt (c).

Ein Anstieg des Lösergehalts in der Gießlösung (vgl. Abbildung 79 a), führt tendenziell zu einer Vergrößerung der Oberflächenspannung bei den Gießlösungssystemen CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O und CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O und führt zu einer Verringerung im Gießlösungssystem CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O. Ein Anstieg des Alkoholgehalts (vgl. Abbildung 79b) führt bei allen Systemen zu einer Verringerung der Oberflächenspannung. Eine Erhöhung des Wassergehalts (vgl. Abbildung 79c) vergrößert bei den Gießlösungssystemen die Oberflächenspannung, wobei hier der deutlichste Einfluss auf die



Oberflächenspannung erkennbar ist. Der Polymergehalt der Gießlösung hat keinen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenspannung. In Tabelle 17 sind die Oberflächenspannungen der reinen Komponenten bei 20 °C zu finden.

**Tabelle 17: Oberflächenspannung der reinen Komponenten bei 20 °C**

	MeCl <sub>2</sub> *	Ac*	MA*	EtOH*	IPA*	H <sub>2</sub> O*	CA**	CN**
Oberflächenspannung [mN/m]	27.84	23.3	24.80	22.31	21.74	72.75	45.9	38

\*(Wohlfarth et al., 1997), \*\* (Mark, 1999)

Wird nun der Verlauf der Oberflächenspannung bei Änderung des Gehalts einer Komponente mit den Werten der reinen Komponenten verglichen, fällt auf, dass sich der gemessene Wert in Richtung der reinen Komponenten verschiebt. Daraus kann geschlossen werden, dass sich auch die Oberflächenspannung kumulativ aus den Komponenten ergibt und keine der Komponenten ein oberflächenaktives Verhalten zeigt. Allerdings zeigt die Berechnung der Oberflächenspannung, dass bei hohen Wassergehalten in der Gießlösung die berechnete Oberflächenspannung größer ist als experimentell gezeigt. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Wassermoleküle in der Gießlösung nicht imstande sind ein effektives Netz aus Wasserstoffbrücken aufzubauen.

#### 4.4.3 Einteilung der Membranstrukturen in Kategorien

Unter den Versuchsbedingungen bilden sich Membranen bzw. Folien mit einer Dicke von 10 bis 150 µm (vgl. Abschnitt 4.4.4). Die Porengröße der Membranproben wurde auf Grundlage der REM-Aufnahmen bestimmt. Die ermittelten Porengrößen liegen im Bereich zwischen 0.1 und 6 µm (vgl. Abschnitt 4.4.4). Dabei zeigt sich, dass in der Mehrzahl der Fälle die Porengröße der Luft- und Bandseite vergleichbar sind und keine starke Asymmetrie zwischen der Band und der Luftseite auftritt. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Prozessbedingungen hinreichend für die untersuchten Gießlösungssysteme geeignet waren.

Die Untersuchungen zeigen deutlich, dass sich die Membranstruktur der untersuchten Gießlösungssysteme in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Nichtlösers ändert. Die resultierenden Membranstrukturen werden unabhängig vom Gießlösungssystem wie folgt eingeteilt: „folienartige Struktur“, „wellenartige Struktur“, „siebartige Struktur“, „stegartige Struktur“, „globulär intakte Struktur“ und „globulär defekte Struktur“. Diese Kategorien sollen nun näher erläutert werden.

##### 1. Folienartige Struktur:

In die Kategorie „folienartige Struktur“ werden Proben eingeteilt, auf deren Band- und Luftseite keine definierte Einteilung in Pore und Matrix erkennbar ist (vgl. Abbildung 80) und die teilweise bis vollständig transparent sind. Solche Proben können prinzipiell auf zwei Wegen entstehen. Zum einen, wenn beim Verdunstungsprozess keine Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke (LLE)

angenommen wird und es dadurch zu keiner Entmischung kommt. D.h. die Trocknungskurve verläuft an der Mischungslücke vorbei. Zum andern wenn die Verdunstung sehr schnell verläuft und dabei, aufgrund einer kinetischen Hemmung der Entmischung, der Film bereits fixiert ist, bevor die Entmischung einsetzen kann (Friedel und Klein, 1968).

In diese Kategorie werden die Proben 7 und 8 des Gießlösungssystems CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O, die Proben 1 bis 3 des Gießlösungssystems CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O, sowie die Proben 13 bis 15 des Gießlösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O eingeordnet.

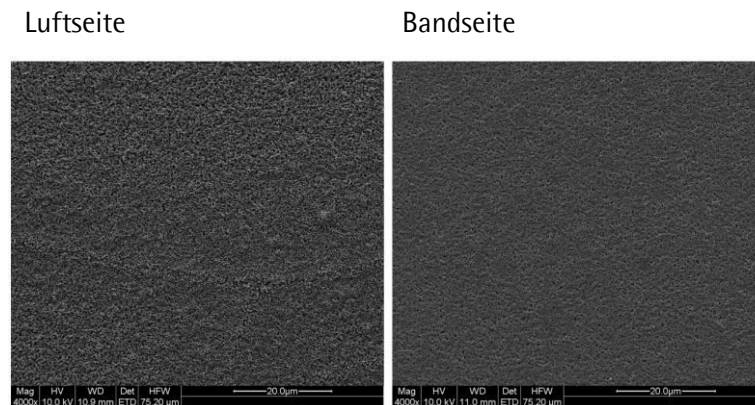


Abbildung 80: REM-Aufnahmen einer Folie, Probe 1 des Gießlösungssystems CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O in 4000-facher Vergrößerung.

### 2. Wellenartige Struktur

Proben dieser Kategorie sind nicht transparent und besitzen auf der Band- und der Luftseite homogene wellenförmige Strukturen in einem Größenbereich von unter 1 µm. Diese Wellenstruktur ist charakteristisch für die Anfangsphase einer spinodalen Entmischung. Wie in Abschnitt 2.3.1.2 beschrieben, können diese Strukturen konserviert werden, wenn die Fixierung der Membranstruktur kurz nach der Entmischung stattfindet. In diese Kategorie werden die Proben 4 und 5 des Gießlösungssystems CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O eingeordnet.

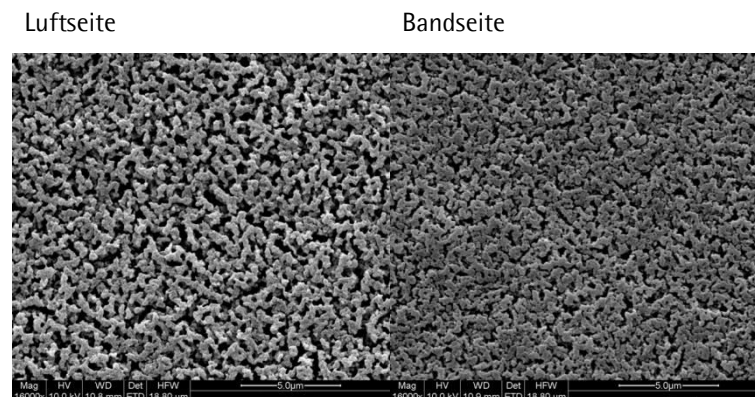


Abbildung 81: REM-Aufnahmen einer Membran mit wellenartiger Struktur, Probe 4 des Gießlösungssystems CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O in 16000-facher Vergrößerung.

### 3. Siebartige Struktur

Bei der Kategorie „siebartige Struktur“ treten ovale bis kreisrunde Poren auf, die von einer kompakten Polymermatrix umschlossen sind. Diese sind auf der Band- und der Luftseite zu finden, wobei die Poren auf der Luftseite in der Regel kleiner sind und die Polymermatrix kompakter ist als auf der Bandseite. Solche Strukturen sind erklärbar mit einem Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus, bei dem sich polymerarme Tröpfchen in einer polymerreichen Phase bilden. Die polymerreiche Phase bildet nach Abschluss des Verdunstungsprozesses die feste Matrix der Membran. Die Poren entstehen aus den polymerarmen Tröpfchen. In diese Kategorie werden die Proben 13 und 14 des Gießlösungssystems CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O und die Proben 7, 10, 11 und 12 des Gießlösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O eingeteilt.

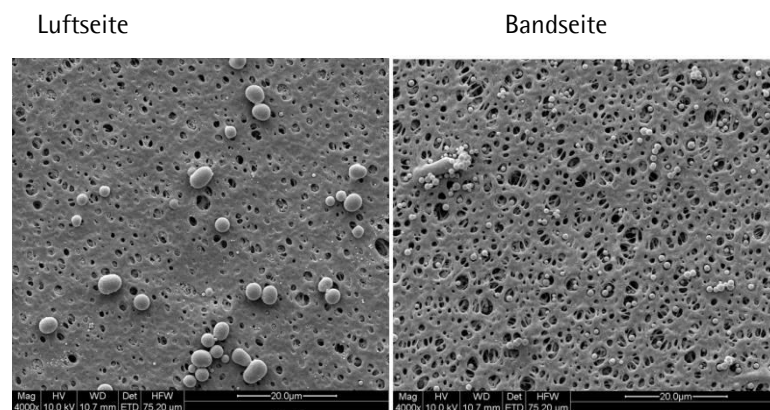


Abbildung 82: REM-Aufnahmen einer Membran mit siebartiger Struktur, Probe 7 des Gießlösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O in 4000-facher Vergrößerung.

### 4. Stegartige Struktur

Bei dieser Kategorie treten Strukturen aus filigranen Stegen mit darauf lokalisierten globulären Strukturen auf. Die Poren werden dabei durch den Raum zwischen den Stegen gebildet. Die Luftseite zeigt die Stegstruktur in kompakterer Form als die Bandseite, das heißt, dass die Stege breiter und die Poren damit kleiner sind. Außerdem ist die Luftseite in der Regel gleichmäßig von einer Schicht aus Globuli bedeckt, die zum Teil koalesziert sind (Staubschicht). Solche Strukturen entstehen wahrscheinlich durch eine fortgeschrittene spinodale Entmischung. Das heißt, die Fixierung der Struktur erfolgt erst nach Beginn des Prozesses bei dem sich die Wellenstruktur der spinodalen Entmischung zu Gunsten kugelförmiger Domänen auflöst. Die Proben 1, 4, 10 und 11 des Gießlösungssystems CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O, Probe 7 des Gießlösungssystems CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O sowie die Proben 1-6, 8 und 9 des Gießlösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O wurden in diese Kategorie eingeteilt.

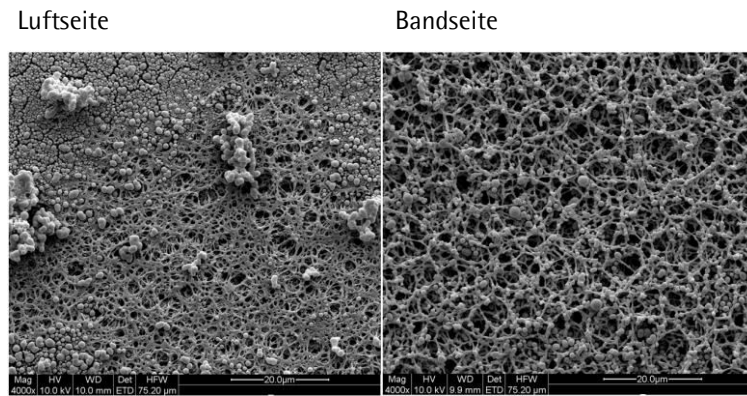


Abbildung 83: REM-Aufnahmen einer Membran mit stegartiger Struktur, Probe 5 des Gießlösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O in 4000-facher Vergrößerung.

### 5. Globulär intakte Struktur

Bei dieser Kategorie tritt auf der Bandseite eine stegartige Struktur auf, wobei die Stege aus perlenkettartig koaleszierten Globuli bestehen. Die Struktur der Luftseite zeigt Ähnlichkeiten zur Bandseite der Kategorie stegartige Struktur, allerdings sind auch hier die globulären Strukturen vermehrt zu finden. Die Struktur wird als intakt bezeichnet, da trotz der filigranen Struktur eine stabile Membran erhalten werden konnte. Die Struktur der Luftseite entsteht dabei durch die zuvor beschriebene fortgeschrittene spinodale Entmischung. Die Struktur der Bandseite bildet sich durch einen Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus, bei dem polymerreiche Keime in einer polymerarmen kontinuierlichen Phase entstehen. Die polymerreichen Keime verbinden sich dann durch Koaleszenz miteinander (vgl. Abschnitt 2.3). Die Probe 8 des Gießlösungssystems CA/AC/EtOH/H<sub>2</sub>O und die Proben 2, 3 und 5 des Gießlösungssystems CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O wurden dieser Kategorie zugeordnet.

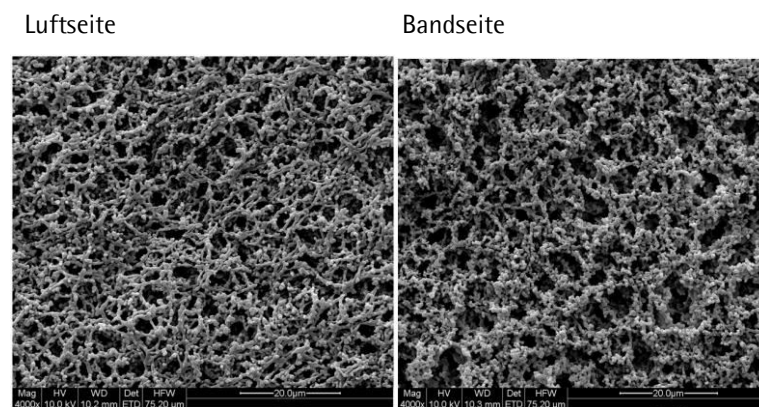


Abbildung 84: REM-Aufnahmen einer Membran mit globulär intakter Struktur, Probe 5 des Gießlösungssystems CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O in 4000-facher Vergrößerung.

### 6. Globulär defekte Struktur

Bei den Proben dieser Kategorie konnte keine zusammenhängende Membran erhalten werden. Die erhaltenen Fragmente bestehen auf Band- und Luftseite aus koaleszierten Globuli (vgl. Abbildung 85). Solche Strukturen sind erklärbar durch einen Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus bei dem sich polymerreiche Keime in einer polymerarmen kontinuierlichen Phase bilden. Dabei ist die Menge der polymerreichen Keime in der kontinuierlichen Phase zu klein, um durch Koaleszenz eine zusammenhängende Membran zu bilden. Dieser Kategorie wurden die Probe 9 des Gießlösungssystems CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O sowie die Proben 6, 9, 12 und 15 des Gießlösungssystems CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O zugeordnet.

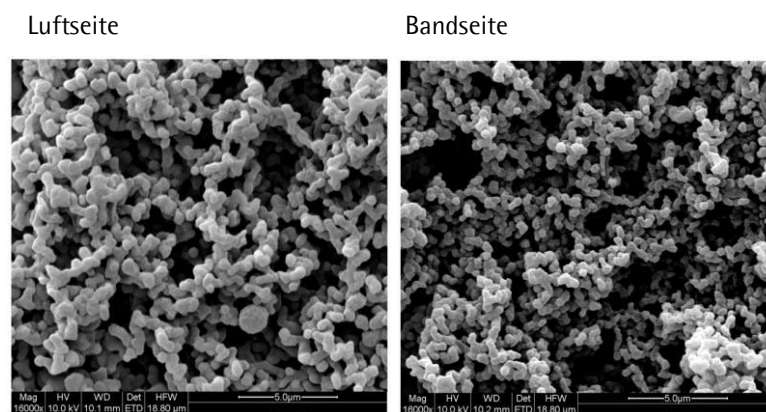


Abbildung 85: REM-Aufnahmen einer Membran mit globulär defekter Struktur der Probe 6 des Gießlösungssystems CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O in 16000-facher Vergrößerung.

#### 4.4.4 Ergebnisse der Membrancharakterisierung

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Membranstrukturen wurden bei alle untersuchten Gießlösungssystemen beobachtet. Daher sollen die zugehörige Membranstrukturparameter im Zusammenhang diskutiert werden. Untersucht wurden Dicke, Porengröße und -volumen, Durchfluss und Berstdruck (vgl. Abschnitt. 3.6.2) der gebildeten Membranen bzw. Folien.

Abbildung 86 gibt unabhängig vom untersuchten System einen Überblick über die beobachteten Zusammenhänge. Dabei ist zu beachten, dass nicht in allen Fällen Messungen durchgeführt werden konnten. So sind Membranen, die den Kategorien „folienartige Struktur“ und „wellenartige Struktur“ zugeordnet wurden, nicht porös und weisen daher keinen Durchfluss auf. Membranen mit einer „globulär defekten Struktur“ sind oft für Messungen mechanisch nicht belastbar genug.

In Abbildung 86 a ist die Porengröße der Luftseite gegen die Porengröße der Bandseite aufgetragen. Die Porengrößen von Band- und Luftseite liegen dabei im Bereich zwischen 0.1 und 6 µm. Es ist zu erkennen, dass die ermittelten Werte unabhängig vom Gießlösungssystem annähernd auf der

Winkelhalbierenden des Koordinatensystems liegen. Dies bedeutet, dass die Unterschiede in der Porengröße in Band- und Luftseite nur gering sind, woraus folgt, dass die Konzentrationsgradienten im Gießlösungsfilm klein waren und die Prozessbedingungen im Technikumszieher hinreichend gut gewählt waren.

In Abbildung 86 b ist die Dicke der erstellten Membranproben gegen die Porengröße der Bandseite aufgetragen. Damit wird indirekt das Strukturwachstum bewertet. Größere Strukturen erfordern ein größeres Porenwachstum, entsprechend nimmt die Dicke der Membran zu. Erwartungsgemäß steigt die Dicke der gebildeten Membranen mit zunehmender Porengröße, wobei CN-Membranen, soweit das ausgehend von der limitierten Datenlage bewertbar ist, kompaktere Strukturen bilden.

Abbildung 86 c gibt den gleichen Zusammenhang an Hand der Auftragung des Porenvolumens gegen die Dicke der Membran wieder. Unabhängig vom System wird ein linearer Zusammenhang zwischen Porenvolumen und Membrandicke gefunden. Das Porenvolumen wurde im Anschluss an die Durchflussmessung aus der Massedifferenz zwischen trockener und benetzter Membran ermittelt (vgl. Abschnitt 3.6.2.5). Es enthält daher einen durch Quellung der Membran bedingten Anteil. Damit erklärt sich der Grenzwert des Porenvolumens von ca.  $50 \text{ ml/m}^2$  für Folien.

Abbildung 86 d zeigt die Auftragung des Durchflusses gegen die Porengröße der Bandseite. Der Durchfluss variiert dabei zwischen 0 (z.B. folienartige Struktur) und  $60 \text{ L/(s*m}^2)$  (z.B. globulär intakte Struktur). Erwartungsgemäß wird unabhängig vom System ein linearer Anstieg des Durchflusses mit steigender Porengröße gefunden.

Die Auftragung des Berstdrucks der Membranproben gegen die Porengröße der Bandseite (Abbildung 86 e) zeigt bei allen Systemen einen exponentiell abfallenden Berstdruck mit steigender Porengröße. Der gemessene Berstdruck liegt dabei zwischen  $10 \text{ Pa/}\mu\text{m}$  (z.B. globulär intakte Struktur) und  $8200 \text{ Pa/}\mu\text{m}$  (z.B. folienartige Struktur). Dies entspricht dem erwarteten Verlauf, welcher dadurch zustande kommt, dass eine Membran mit einer kleinen Porengröße (bzw. eine Probe ohne Poren) eine kompaktere und damit stabilere Struktur aufweist, als eine offenporige Membran mit filigraner Stegstruktur. Cellulosediacetat-Membranen (orange Punkte) zeigen signifikant geringere Werte. Diese sind mit der geringeren Molmasse des Polymers erklärbar. (vgl. Abschnitt 2.2.1).

# Ergebnisse und Diskussion

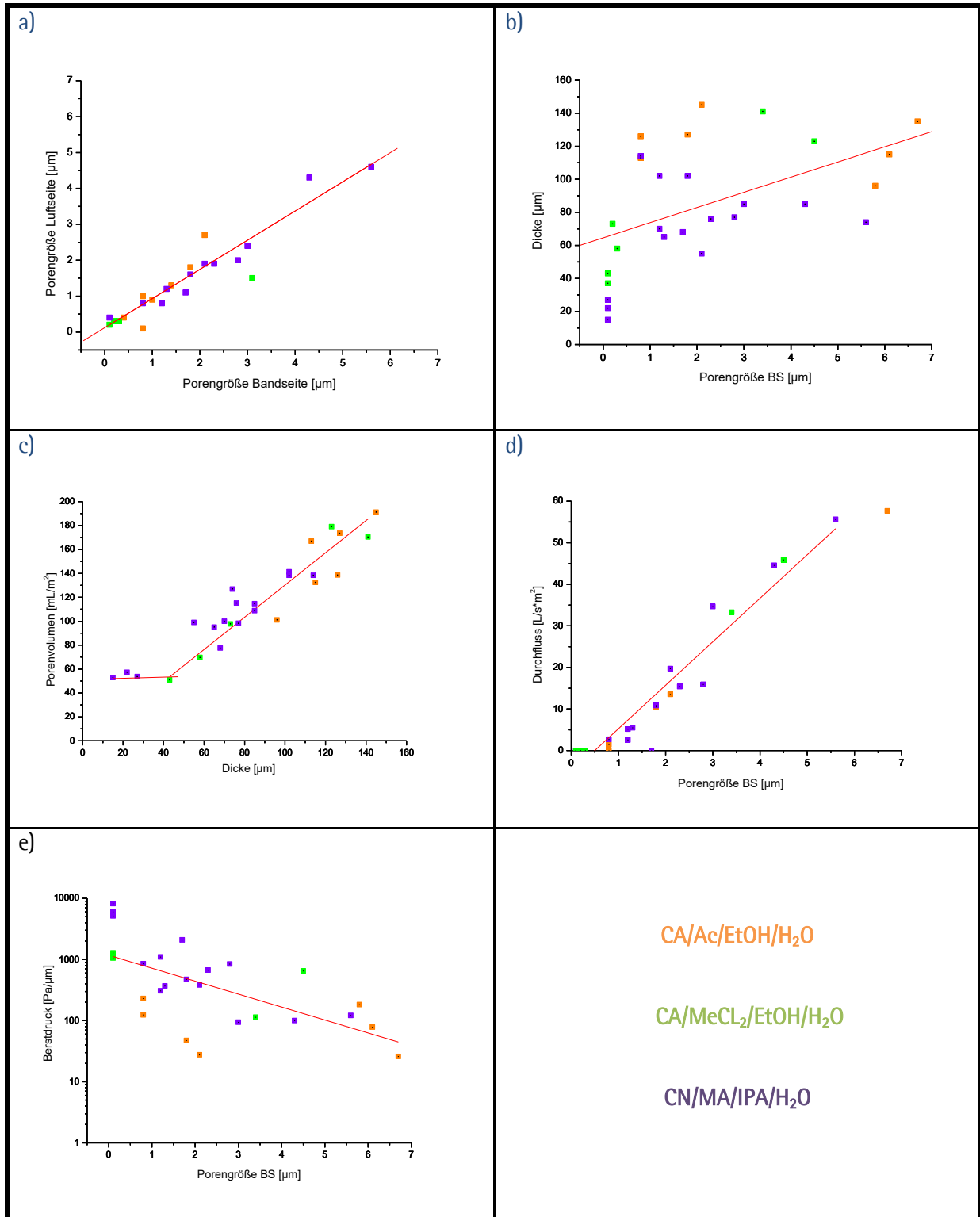


Abbildung 86: Übersicht von Membranstrukturparameter der gebildeten Membranen.

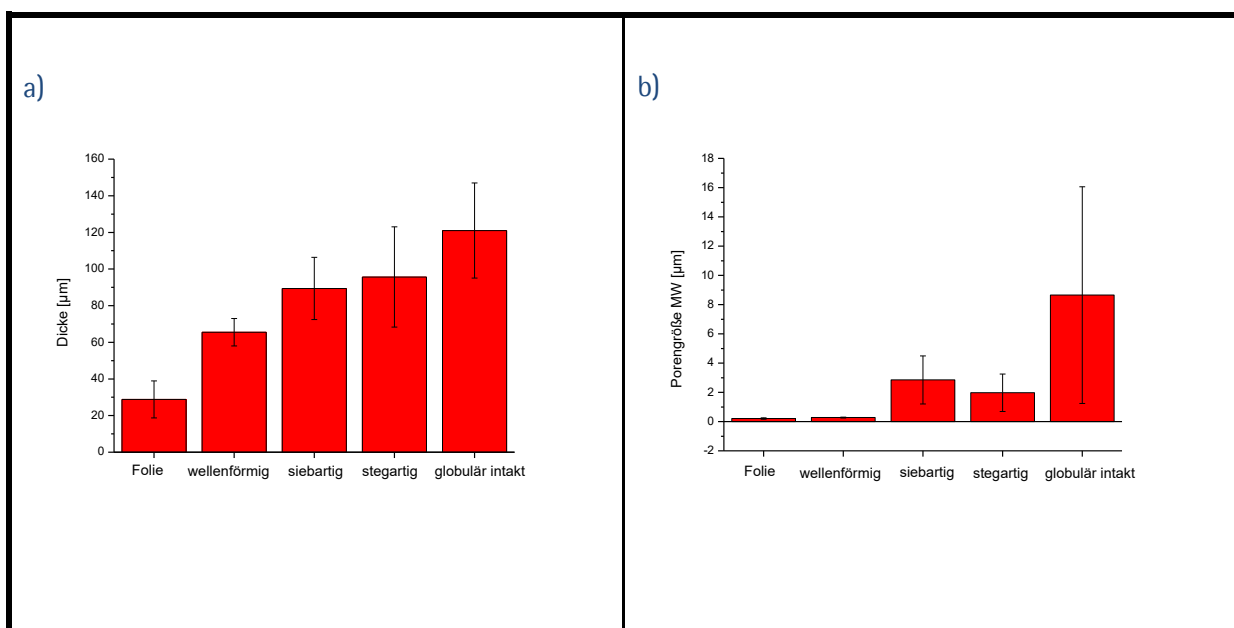
## Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 87 sind die Mittelwerte der gemessenen Membranstrukturparameter in Abhängigkeit von den erhaltenen Membranstrukturen dargestellt. Wie Abbildung 87 a), b) und c) zeigen, nimmt die Größe der in der Membran gebildeten porösen Strukturen in folgender Reihenfolge zu: „folienartige Struktur“ < „wellenförmige Struktur“ < „siebartige Struktur“ < „stegartige Struktur“ < „globulär intakte Struktur“ („globulär defekte Struktur“ nicht berücksichtigt da mechanisch instabil, Werte daher nicht darstellbar). In der gleichen Reihenfolge steigt auch die Dicke der Membran.

Der Durchfluss ist entsprechend für Membranen mit globulär intakter Struktur am größten und vergleichbar (soweit bewertbar) für Membranen mit Steg- und Sieb-Struktur. Für Folien, Membranen mit wellenförmiger Struktur und Membranen mit globulär defekter Struktur ist aus den genannten Gründen kein Durchfluss messbar (vgl. Abbildung 87 d).

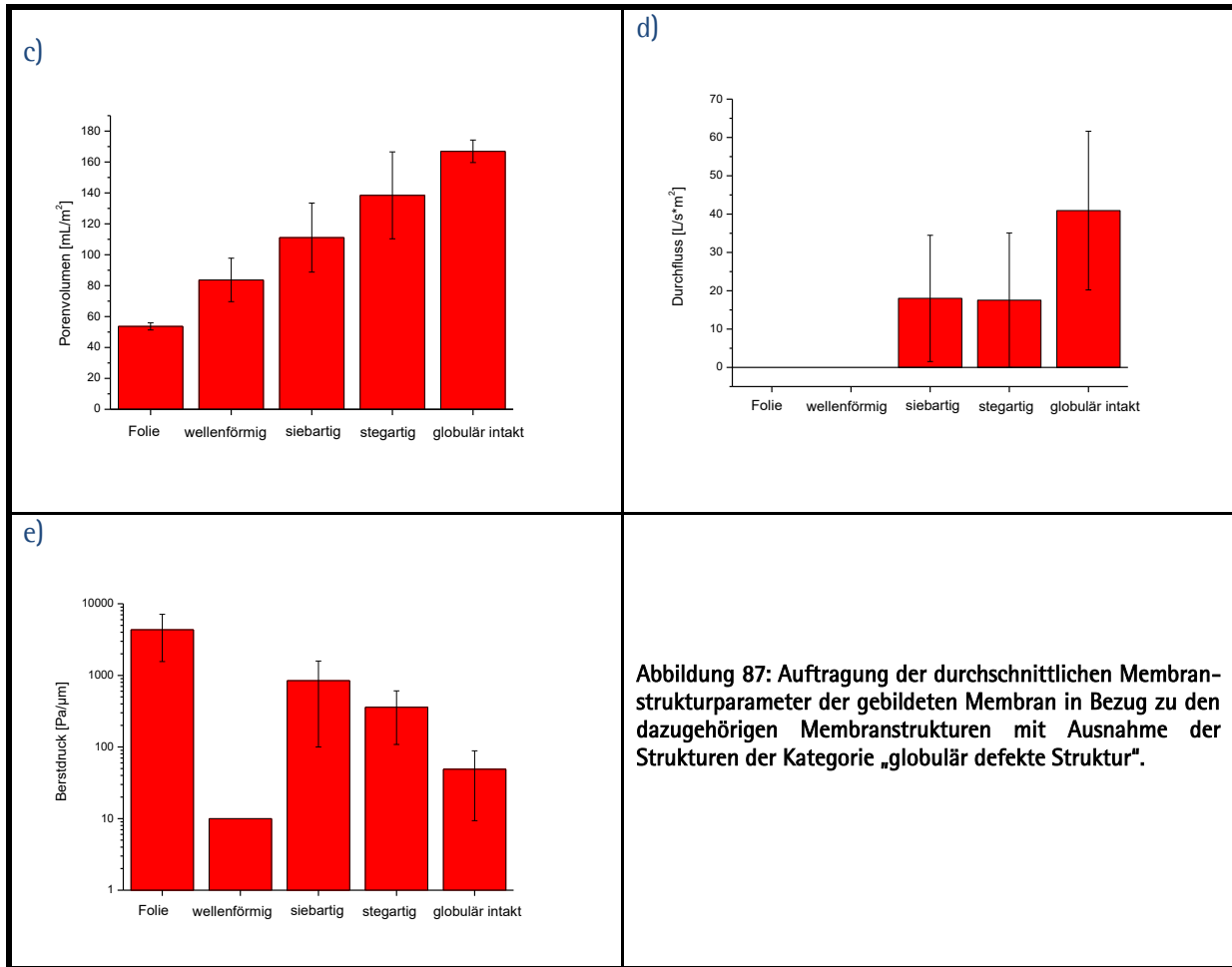
Der Berstdruck sinkt mit zunehmender Porosität der Proben (Abbildung 87 e). Eine Ausnahme bilden dabei Membranen mit wellenförmiger Struktur. Dieser Befund ist damit erklärbar, dass bei diesen Strukturen der Strukturbildungsprozess in der Anfangsphase der Membranbildung zum Erliegen kommt. Dies führt zu einer instabilen Struktur, da bei diesem Strukturtyp die Quervernetzung der Polymermatrix nicht stattfinden kann.

Insgesamt kann aus diesen Ergebnissen zusammengefasst werden, dass die Membranstrukturparameter wie Porosität, Durchfluss und Berstdruck hauptsächlich von der im Verlauf der Membranherstellung gebildeten Membranstruktur abhängig sind. Dabei kommen für technische Zwecke hauptsächlich Membranen mit siebartiger Struktur und stegartiger Struktur in Frage. Diese Membranstrukturen können prinzipiell mit allen untersuchten Gießlösungssystemen hergestellt werden.





## Ergebnisse und Diskussion



#### 4.4.5 Ergebnisse der Strukturuntersuchungen

##### 4.4.5.1 Das Gießlösungssystem CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O

In Abbildung 88 werden die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen des Gießlösungssystems CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O in Abhängigkeit von der Lage der Gießlösungsrezepturen und vom Verlauf der Trocknungskurve im quaternären Phasendiagramm (vgl. Abschnitt 4.2.1) dargestellt. Das Phasendiagramm wird in der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Form dargestellt. Die roten Linien zeigen einen Ausschnitt aus der erwarteten Trocknungskurve. Die Startpunkte der Linien sind die jeweiligen Gießlösungszusammensetzungen (vgl. Tabelle 18). Die dargestellten REM-Bilder zeigen die Band- und die Luftseite der aus den Gießlösungen erhaltenen Membranproben bei einer 4000-fachen Vergrößerung. Jeder Bilderblock zeigt die Proben mit von oben nach unten sinkendem Polymergehalt bei dem angegebenen Alkohol/Wasser-Verhältnis.

In Tabelle 18 sind die zu den REM-Bildern gehörenden Gießlösungszusammensetzungen, die Zeit [t], die bis zur Eintrübung im Technikumszieher vergangen ist und die minimale Temperatur [T<sub>min</sub>] der Glasplatte, die während der Ziehung gemessen wurde, aufgelistet. Außerdem sind dort die Einordnung der Membranproben in die zuvor beschriebenen Kategorien und das Alkohol/Wasser-Verhältnis im Nichtlöser für die jeweilige Probe zu finden.

**Tabelle 18: Membranstrukturkategorie, Gießlösungszusammensetzung, Alkohol/Wasser-Verhältnis, Entmischungszeit [t] und minimale Ziehungstemperatur [T<sub>min</sub>] im Gießlösungssystem CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O.**

Kategorie	Nr.	CA [% (w/w)]	Ac [% (w/w)]	EtOH [% (w/w)]	H <sub>2</sub> O [% (w/w)]	EtOH/H <sub>2</sub> O	t [min]	T <sub>min</sub> [°C]
stegartig*	1	7	54	39	0	100/0	7	17,5
globulär intakt	2	5	55	40	0	100/0	8	16,5
globulär intakt	3	3	56	41	0	100/0	11	17,5
stegartig*	4	7	42	41	10,0	80/20	10	18,0
globulär intakt	5	5	43	42	10,0	80/20	11	17,0
globulär defekt	6	3	44	43	10,0	80/20	9	17,5
folienartig	7	7	43	24,5	24,5	50/50	9	18,5
wellenartig	8	5	44	25	25,0	50/50	8	18,5
stegartig	9	3	45	25,5	25,5	50/50	10	17,5
stegartig	10	7	59	7	27,0	20/80	7	18,0
stegartig	11	5	60	7	28,0	20/80	4	17,5
globulär defekt	12	3	61	7	29,0	20/80	8	17,5
siebartig	13	7	68	0	25,0	0/100	5	18,0
stegartig	14	5	69	0	26,0	0/100	6	18,0
globulär defekt	15	3	70	0	27,0	0/100	6	17,5

\* Luftseite dicht

## Ergebnisse und Diskussion

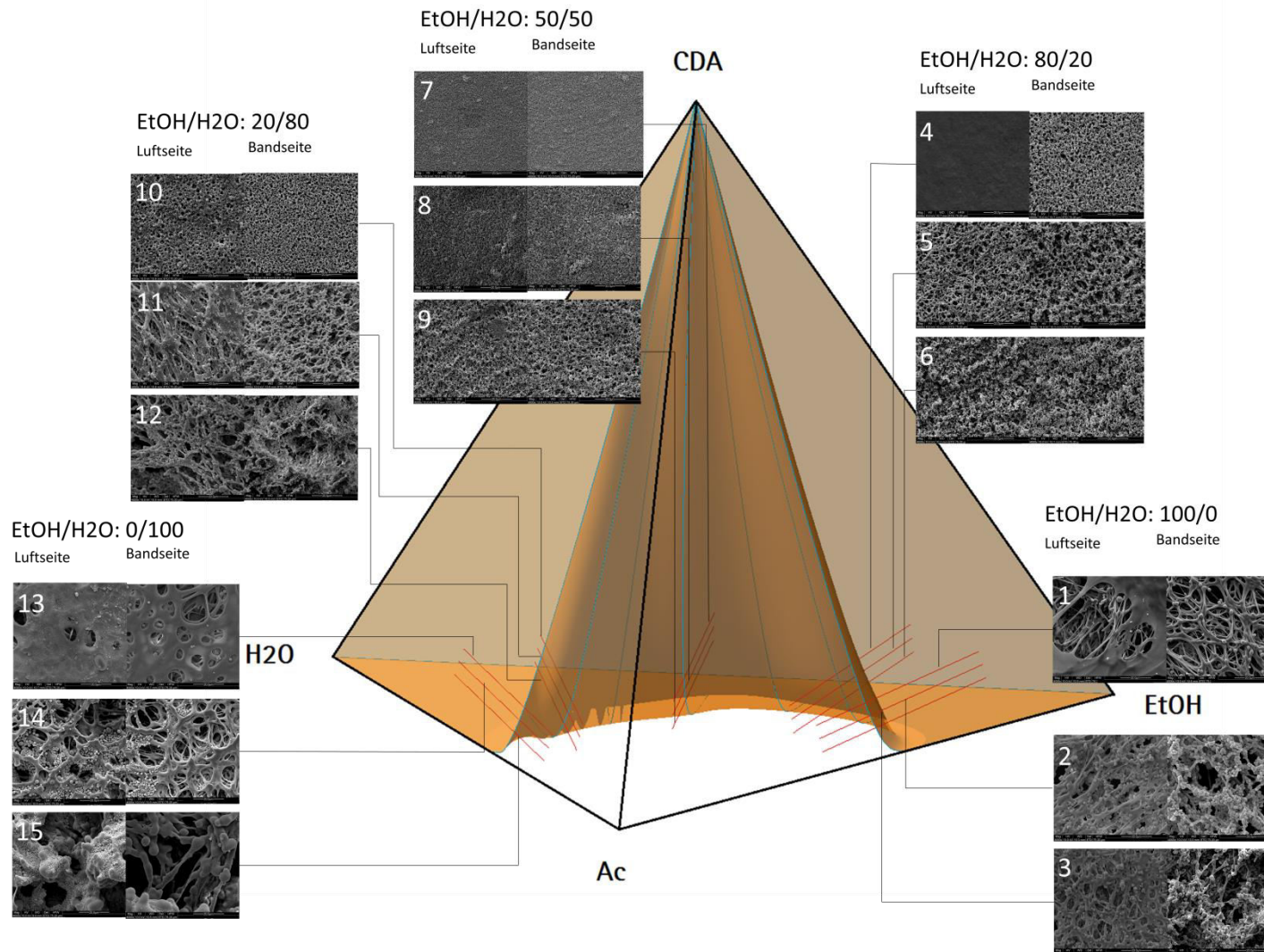


Abbildung 88: Darstellung der Strukturuntersuchungsergebnisse im Gießlösungssystem CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O. Rote Linien: Ausschnitt aus der Trocknungskurve, Linienanfang: Zusammensetzung der Gießlösung (vgl. Tabelle 18). Dargestellt sind jeweils Band- und Luftseite (REM (Vergrößerung: 4000-fach)) der Membranproben und das Alkohol/Wasser-Verhältnis des ternären Schnitts.

## Ergebnisse und Diskussion

Die unter den Versuchsbedingungen (vgl. Abschnitt 3.5) erhaltenen Membranen dieses Gießlösungssystems weisen alle in Abschnitt 4.4.3 beschriebenen Strukturen auf.

Die mittlere Zeit, die bei diesem Gießlösungssystem bis zur Eintrübung vergangen ist, liegt bei  $8 \pm 2$  Minuten und ist bei dem Gießlösungssystem mit 100% Wasser im Nichtlöser etwas niedriger. Die mittlere minimale Temperatur der Glasplatte bei den Experimenten beträgt unabhängig vom der Zusammensetzung des Nichtlösers  $17.6 \pm 0.5$  °C. Eine Korrelation dieser Werte mit den entstandenen Strukturen konnte nicht gefunden werden.

Bei Betrachtung von Abbildung 88 fällt auf, dass gröbere Strukturen hauptsächlich bei Gießlösungssystemen mit viel Wasser im Nichtlöser (EtOH/H<sub>2</sub>O=20/80 bzw. EtOH/H<sub>2</sub>O=0/100) bzw. bei 100% Ethanol im Nichtlöser gebildet werden. Mit steigendem Feststoffgehalt werden die Strukturen feiner.

Beim Gießlösungssystem mit 50% Wasser im Nichtlöser wird ein nennenswertes Strukturwachstum nur bei niedrigstem Feststoffgehalt beobachtet. Bei diesem Gießlösungssystem (Abbildung 88, Proben 7 - 9) wird bei einem hohem Polymergehalt eine Folie erhalten. Wie in Abschnitt 4.4.3 beschrieben, entstehen solche Proben durch ein Ausbleiben der Entmischung. Bei einem mittleren Polymergehalt tritt eine wellenartige Struktur auf (Probe 8), deren Entstehung durch spinodale Entmischung erklärt werden kann, wobei die Struktur kurz nach der Entmischung fixiert wird. Für den niedrigsten untersuchten Polymergehalt wird eine stegartige Struktur (Probe 9) erhalten. Hier erlauben die Prozessbedingungen offensichtlich ein weiteres Strukturwachstum im Anschluss an die spinodale Entmischung (vgl. Abschnitt 4.4.3).

Die Prozessbedingungen waren für alle Versuche gleich (vgl. Abschnitt 3.5). Allerdings ändern sich durch die Variation der Zusammensetzung der Probe zusätzliche Parameter die alle Einfluss auf die Strukturbildung besitzen. So ändert sich der Dampfdruck des Systems in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gießlösung: Aceton hat bei 20°C einen Dampfdruck von 246 hPa, Ethanol von 58 hPa und Wasser von 23,4 hPa (VDI-Gesellschaft, 2006). Weiterhin ist die Größe der Mischungslücke abhängig von der Zusammensetzung des Systems (vgl. Abschnitt 4.2.1). Die Strukturbildung unterliegt darüber hinaus einer Kinetik. Voraussetzung für Strukturbildung sind daher das Vorhandensein entsprechender Transportkoeffizienten (hinreichend hohe Diffusionskoeffizienten) und eine entsprechende Verweilzeit vor der Fixierung der Membran. Auch die Diffusionskoeffizienten im Gießlösungssystem sind abhängig von der Zusammensetzung der Lösungsmittel sowie vom Feststoffgehalt (vgl. Abbildung 28).

Im Fall der Proben mit 50% Wasser im Nichtlöser (Abb. 87, Proben 7 - 9) sind offensichtlich nur bei höherem Lösungsmittelgehalt (Probe 9) Bedingungen für ein Strukturwachstum gegeben. Ursachen für diesen Befund können eine im Vergleich zu den anderen Gießlösungssystemen höhere

Verdunstungsrate sein. Zu beachten ist aber auch, dass bei diesem System die Mischungslücke die kleinste Ausdehnung besitzt. Daraus folgt, dass die Entmischung bei einem hohen Nichtlösergehalt in der Gießlösung stattfindet und dadurch nur ein kleiner Zusammensetzungsbereich für die Strukturbildung zur Verfügung steht.

Gute Bedingungen für Strukturbildung sind beim System CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O an den Rändern der Mischungslücke gegeben. Sowohl bei der Verwendung von reinem Ethanol als Nichtlöser (vgl. Abbildung 88, Proben 1 – 3) als auch bei Verwendung von reinem Wasser als Nichtlöser werden sehr poröse Membranen gebildet. Bei dem letzten Gießlösungssystem bilden sich bei hohem Feststoffgehalt auch siebartige Strukturen, deren Bildung einen Keimbildungs- und Wachstums-Mechanismus erfordert also einen Verlauf der Trocknungskurve oberhalb des kritischen Punktes benötigt. Alle anderen gebildeten Strukturen sind bei höherem Feststoffgehalt der Gießlösung mit spinodaler Entmischung mit nachfolgender Strukturbildung (stegartige Strukturen) erklärbar. Bei niedrigem Feststoffgehalt verläuft die Trocknungskurve unterhalb des kritischen Punktes durch die Mischungslücke. Die Membranbildung verläuft über einen Keimbildungs- und Wachstums-Mechanismus, bei dem sich polymerreiche Keime in einer polymerarmen Matrix bilden, welche sich zu einer Membran mit globulär intakter Struktur weiterentwickeln oder bei sehr niedrigem Feststoffgehalt globulär defekte Strukturen bilden. Das heißt, entscheidend für die gebildete Struktur ist die Zusammensetzung der Gießlösung beim Eintritt in die Mischungslücke. Davon ist abhängig, über welchen Mechanismus eine Strukturbildung erfolgt (vgl. 2.3). Darüber hinaus muss eine Mindestverweilzeit für die Strukturbildung zur Verfügung stehen.

Strukturelle Unterschiede in Band- und Luftseite sind erklärbar mit Unterschieden in der Zusammensetzung zwischen Band- und Luftseite (vgl. Abbildung 24). An der Luftseite findet man häufig feinere Strukturen bzw. Strukturen, die typisch sind für eine Entmischung bei höherem Feststoffgehalt.

#### 4.4.5.2 *Das Gießlösungssystem (CDA/CTA)/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O*

In Abbildung 89 werden die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen des Gießlösungssystems (CDA/CTA)/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O in Abhängigkeit von der Lage der Gießlösungsrezepturen und vom Verlauf der Trocknungskurve im quaternären Phasendiagramm dargestellt. Das Phasendiagramm wird in der, in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Form dargestellt. Die roten Linien zeigen einen Ausschnitt aus der erwarteten Trocknungskurve. Die Startpunkte der Linien sind die jeweiligen Gießlösungszusammensetzungen (vgl. Tabelle 19). Die dargestellten REM-Bilder zeigen die Band- und die Luftseite der aus den Gießlösungen erhaltenen Membranproben bei einer 4000-fachen Vergrößerung. Jeder Bilderblock zeigt die Proben mit von oben nach unten sinkendem Polymergehalt bei dem angegebenen Alkohol/Wasser-Verhältnis.

In Tabelle 19 sind die Einordnung der Membranproben in die zuvor beschriebenen Kategorien (vgl. Abschnitt 4.4.3) und die zu den REM-Bildern gehörenden Gießlösungszusammensetzungen zu finden. Außerdem sind dort die Zeit [t], die bis zur Eintrübung im Technikumszieher vergangen ist, die minimale Temperatur [T<sub>min</sub>], die während der Ziehung gemessen wurde und das jeweilige Alkohol/Wasser-Verhältnis der Gießlösung aufgelistet.

Im Gegensatz zu den beiden anderen Gießlösungssystemen ist der Arbeitsbereich des Systems CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O relativ klein, d.h. der Wassergehalt im Nichtlöser kann nur zwischen 2 und 20 % (w/w) variiert werden. Unter den Versuchsbedingungen (vgl. Abschnitt 3.5) wurden neben Folien und wellenartigen Strukturen, Membranen mit stegartiger und globulärer Struktur erhalten.

Die mittlere Zeit, die bis zur Eintrübung vergangen ist, lag bei diesem Gießlösungssystem zwischen einer und fünf Minuten. Eintrübungszeiten um die ein bis zwei Minuten wurden für poröse Membranen gemessen. Im Fall der Folien und wellenartigen Strukturen wurden Eintrübungszeiten um die fünf Minuten beobachtet.

Die mittlere minimale Temperatur der Glasplatte, die bei jedem Experiment gemessen wurde, korreliert mit dem Lösungsmittelgehalt der Gießlösung. Je mehr Methylenchlorid vorhanden war, desto kälter wurde die Glasplatte. Eine Korrelation zwischen den Strukturen und der minimalen Temperatur konnte nicht herausgearbeitet werden.

Nur bei Gießlösungen mit 20 % (w/w) Wasser im Nichtlöser ist ein nennenswertes Strukturwachstum mit Porengrößen um die 4 µm festzustellen. Alle anderen Gießlösungssysteme bildeten Folien (100% Ethanol als Nichtlöser) oder wellenartige Strukturen (10% Wasser im Nichtlöser).

## Ergebnisse und Diskussion

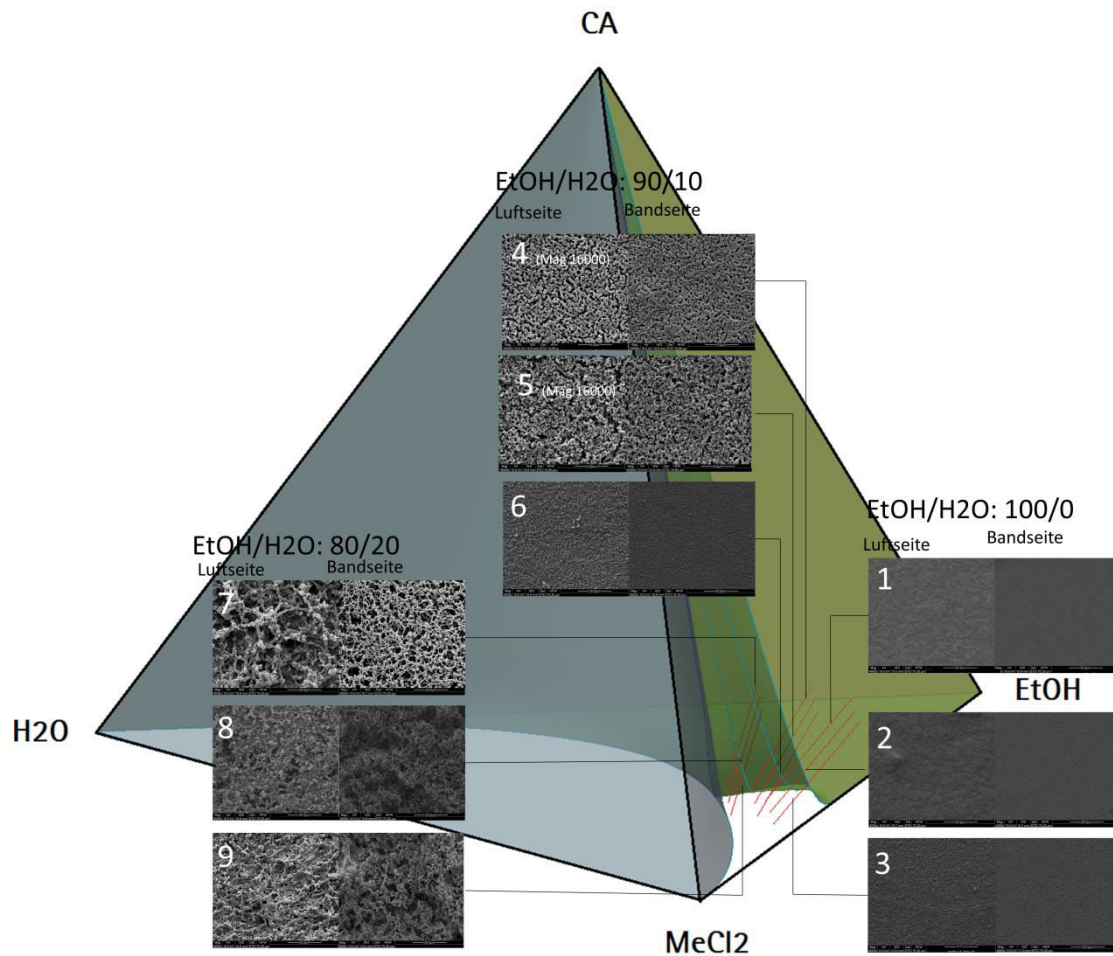


Abbildung 89: Darstellung der Strukturuntersuchungsergebnisse im Gießlösungssystem CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O. Rote Linien: Ausschnitt aus der Trocknungskurve, Linienanfang: Zusammensetzung der Gießlösung (vgl. Tabelle 19). Dargestellt sind jeweils Band- und Luftseite (REM (Vergrößerung 4000-fach)) der Membranproben und das Alkohol/Wasser-Verhältnis des ternären Schnitts.

Tabelle 19: Membranstrukturkategorie, Gießlösungszusammensetzung, Alkohol/Wasser-Verhältnis, Entmischungszeit [t] und minimale Ziehungs-temperatur [T<sub>min</sub>] im Gießlösungssystem CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O.

Kategorie	Nr.	CA [% (w/w)]	MeCl <sub>2</sub> [% (w/w)]	EtOH [% (w/w)]	H <sub>2</sub> O [% (w/w)]	EtOH/H <sub>2</sub> O	t [min]	T <sub>min</sub> [°C]
folienartig	1	5,6	67,7	26,6	0,0	100/0	5,0	17,5
folienartig	2	4,0	69,6	26,4	0,0	100/0	5,0	17,0
folienartig	3	2,4	70,4	27,2	0,0	100/0	5,0	15,0
wellenartig	4	5,7	63,1	27,9	3,3	90/10	3,0	17,0
wellenartig	5	4,1	64,1	28,6	3,3	90/10	4,5	16,5
folienartig	6	2,4	65,0	29,3	3,3	90/10	5,0	15,0
stegartig	7	5,8	61,2	26,4	6,6	80/20	2,0	17,5
globulär intakt	8	4,1	62,2	26,3	7,4	80/20	1,0	16,5
globulär defekt	9	2,5	63,1	27,0	7,4	80/20	2,0	16,5

Erwartet wurden siebartige Strukturen, da dieses Gießlösungssystem hauptsächlich zur Herstellung von Membranfiltern eingesetzt wird. Eine derartige Struktur wurde im Ergebnis anderer Arbeiten mit einer veränderten Gießlösungszusammensetzung erhalten (GL-Zusammensetzung CA: 6, MeCl<sub>2</sub>: 72, EtOH:20, H<sub>2</sub>O: 2 [% w/w] (Lorek, 2013))

Die Bedingungen für das Strukturwachstum verbessern sich beim Gießlösungssystem CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O mit steigendem Wassergehalt im Nichtlöser und mit sinkendem Feststoffgehalt. Daraus folgt, dass als Ursache für das eingeschränkte Strukturwachstum hauptsächlich die schnelle Verdunstung des Lösungsmittels zu nennen ist. Methylenchlorid hat bei 20°C einen Dampfdruck von 470 hPa (VDI-Gesellschaft, 2006). Die relativ lange Eintrübungszeit bei Folien und Membranen mit wellenartigen Strukturen ist sicherlich mit der Bildung einer Haut auf der Oberfläche der Membran zu erklären, die die weitere Verdunstung von Lösungsmitteln verzögert.

Weitere Untersuchungen zur Membranbildung mit diesem Gießlösungssystem setzen die Optimierung der Versuchsbedingungen am Technikumszieher voraus, um ein ausgeprägtes Strukturwachstum zu erreichen. Dazu gehören Maßnahmen wie die Konditionierung der Gasatmosphäre mit Lösungsmittel sowie die Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit über dem Gießlösungsfilm.

### **4.4.5.3 Das Gießlösungssystem CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O**

In Abbildung 90 werden die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen des Gießlösungssystems CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O in Abhängigkeit von der Lage der Gießlösungsrezepturen und vom Verlauf der Trocknungskurve im quaternären Phasendiagramm dargestellt. Das Phasendiagramm wird in der in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Form dargestellt. Die roten Linien zeigen die erwarteten Trocknungskurven. Die Startpunkte der Linien sind die jeweiligen Gießlösungszusammensetzungen (vgl. Tabelle 20). Die dargestellten REM-Bilder zeigen die Band- und die Luftseite der, aus den Gießlösungen erhaltenen, Membranproben bei einer 4000-fachen Vergrößerung. Jeder Bilderblock zeigt die Proben mit von oben nach unten sinkendem Polymergehalt bei dem angegebenen Alkohol/Wasser-Verhältnis.

In Tabelle 20 sind die zu den REM-Bildern gehörenden Gießlösungszusammensetzungen, die Zeit [t], die bis zur Eintrübung im Technikumszieher vergangen ist und die minimale Bandtemperatur [T<sub>min</sub>], die während der Ziehung gemessen wurde, aufgelistet. Außerdem sind dort die Einordnung der Membranproben in die zuvor beschriebenen Kategorien (vgl. Abschnitt 4.4.3) und das Alkohol/Wasser-Verhältnis im Nichtlöser für die jeweilige Probe zu finden.



Tabelle 20: Membranstrukturkategorie, Gießlösungszusammensetzung, Alkohol/Wasser-Verhältnis, Entmischungszeit [t] und minimale Ziehungstemperatur [T\_min] im Gießlösungssystem CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O.

Kategorie	Nr.	CN [% (w/w)]	MA [% (w/w)]	IPA [% (w/w)]	H <sub>2</sub> O [% (w/w)]	IPA/H <sub>2</sub> O	t [min]	T <sub>min</sub> [°C]
stegartig	1	8	31	61	0	100/0	5	19,5
stegartig	2	6	32	62	0	100/0	4	20,0
stegartig	3	4	33	63	0	100/0	4	19,5
stegartig	4	8	39	42	11	80/20	4	19,5
stegartig	5	6	39	44	11	80/20	3	20,0
stegartig	6	4	40	45	11	80/20	3	19,5
siebartig	7	8	51	29	12	70/30	3	19,5
stegartig	8	6	51	30	13	70/30	3	19,5
stegartig	9	4	53	30	13	70/30	4	19,0
siebartig	10	8	68	12	12	50/50	3	19,5
siebartig	11	6	70	12	12	50/50	4	18,5
siebartig	12	4	72	12	12	50/50	4	18,5
folienartig	13	8	91	0	1	0/100	12	18,5
folienartig	14	6	93	0	1	0/100	10	18,0
folienartig	15	4	95	0	1	0/100	12	17,5

Bei diesem Gießlösungssystem werden unter den Versuchsbedingungen hauptsächlich Membranen mit steg- und siebartigen Strukturen gebildet.

Die mittlere Zeit, die bis zur Eintrübung vergeht, liegt bei den Proben 1 – 12, bei ca.  $3.6 \pm 0.6$  Minuten und die mittlere minimale Temperatur der Glasplatte bei den Experimenten bei  $19.1 \pm 0.7$  °C. Der Dampfdruck von Methylacetat liegt bei 20°C bei 228 hPa und der von Isopropanol bei 43 hPa (VDI-Gesellschaft, 2006). Im Vergleich zum zuvor diskutierten System CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O ist die Verdampfungsrate der Lösungsmittel deutlich geringer.

Die Entstehung von siebartigen Strukturen (Proben 10, 11, 12 und 7, 30-50 % (w/w) H<sub>2</sub>O im Nichtlöser) ist erklärbar mit einem Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus. Die Trocknungskurve schneidet die Binodale oberhalb des kritischen Punkts. Mit sinkendem Feststoffgehalt werden die Strukturen größer. Bei Proben mit höherem IPA-Gehalt im Nichtlöser (Probe 1-6, 8 und 9) schneidet die Trocknungskurve die Binodale offensichtlich in der Nähe des kritischen Punktes. Es resultieren Membranen mit stegartiger Struktur, die entsprechend Abschnitt 4.4.3 durch spinodale Entmischung mit nachfolgender Vergrößerung gebildet werden. Ein niedrigerer Feststoffgehalt führt auch hier zu größeren Strukturen. Bei all diesen Strukturen ist die Luftseite durch Globuli bedeckt (Staub). Diese entstehen beim Verdunstungsprozess aus der polymerarmen Phase, die nach der Fixierung der Struktur als Synäresflüssigkeit aus der Membran austritt (Metze, 2010).

## Ergebnisse und Diskussion

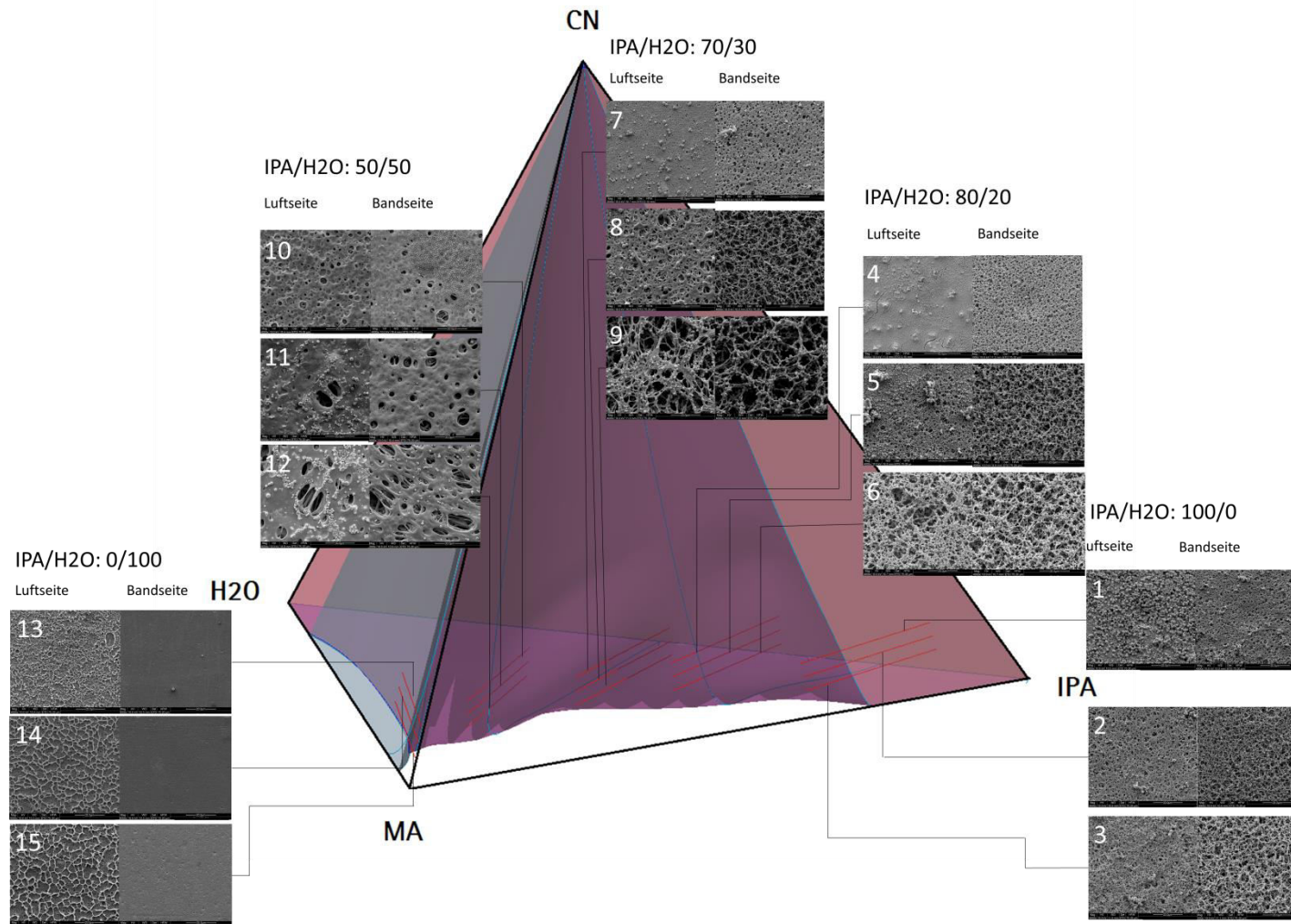
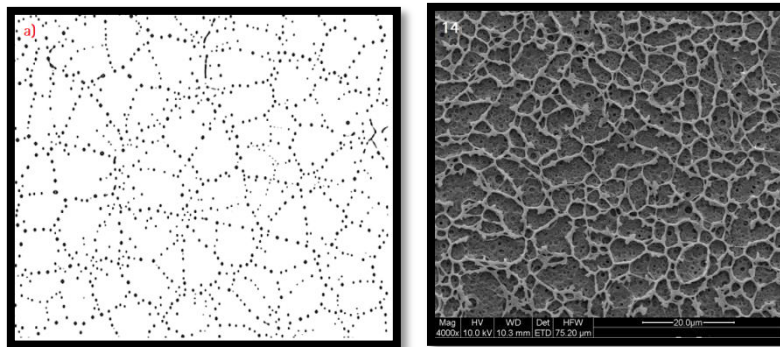


Abbildung 90: Darstellung der Strukturuntersuchungsergebnisse im Gießlösungssystem CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O. Rote Linien: Ausschnitt aus der Trocknungskurve, Linienanfang: Zusammensetzung der Gießlösung (vgl. Tabelle 20). Dargestellt sind jeweils Band- und Luftseite (REM (Vergrößerung: 4000-fach)) der Membranproben und das Alkohol/Wasser-Verhältnis des ternären Schnitts.

Im Fall des Gießlösungssystems mit 100% Wasser im Nichtlöser bilden sich Folien. Für dieses System besteht die Besonderheit, dass die polymerbedingte Mischungslücke zusätzlich eine VK-Mischungslücke enthält (vgl. Abschnitt 4.2.3). Daher können bei der Strukturbildung 3 Phasen im Gleichgewicht miteinander koexistieren. Die Folienoberflächen zeigen kleine, keimähnliche, untereinander nicht verbundene Strukturen auf der Oberfläche von Band- und Luftseite. Außerdem besitzt die Luftseite eine wenige Mikrometer dünne, stegartig strukturierte Überstruktur.

Die Überstruktur hat Ähnlichkeit mit einer, von einem festen Substrat abgeperlten Flüssigkeit (Entnetzung). Dies ist in Abbildung 91 zu erkennen. Das linke Bild (a) zeigt einen abgeperlten Polystyrolfilm auf einem hydrophobisierten Siliciumwaver (Jacobs und Herminghaus, 1999), das rechte Bild die Struktur der Luftseite von Probe 14 bei einer 4000-fachen Vergrößerung.



**Abbildung 91:** Linkes Bild: (a) abgeperlter Polystyrolfilm auf einem hydrophobisierten Siliciumwaver (Jacobs und Herminghaus, 1999), rechtes Bild: Luftseite von Probe 14 bei einer 4000fachen Vergrößerung.

Es ist zu erkennen, dass die Strukturen eine große Ähnlichkeit aufweisen. Der einzige Unterschied ist, dass die abgeperlte Flüssigkeit auf dem Siliciumwaver in Tröpfchen zerfallen ist und die Struktur auf der Folie Stege bildet. Dieser Unterschied lässt sich so erklären, dass der Entnetzungsprozess auf der Polymerfolie, aufgrund der fortlaufenden Verdunstung auf der Stufe der Stegstruktur fixiert wurde.

### 4.4.6 Kapitelzusammenfassung

In diesem Arbeitspaket sollte geklärt werden, inwiefern die Zusammensetzung des Nichtlösers Einfluss auf die Membranstruktur hat. Aus der einschlägigen Literatur sind nur Strukturveränderungen in Abhängigkeit vom Polymergehalt des Gießlösungssystems systematisch untersucht.

Im Ergebnis der Untersuchungen wurden mit jedem Gießlösungssystem, also unabhängig von den verwendeten Rohstoffen alle Strukturen realisiert, die für poröse Polymermembranen beschrieben werden (vgl. Abschnitt 4.4.3). Entsprechend sind Membranstrukturparameter wie Dicke, Porosität, Durchfluss und Berstdruck hauptsächlich abhängig von der gebildeten Membranstruktur und weniger von der chemischen Natur des verwendeten Cellulosederivats. Welche Struktur sich bildet, ist grundsätzlich abhängig von der Zusammensetzung des Gießlösungssystems bei Eintritt in die Mischungslücke und der verfügbaren Verweilzeit für die Membranbildung und damit auch von der Größe der Mischungslücke des jeweiligen Gießlösungssystems. Die Position des Schnittpunktes der Trocknungskurve mit der Binodale entscheidet über den nachfolgend ablaufenden Mechanismus der Strukturbildung und dabei im wesentlichen darüber, ob eine spinodale Entmischung oder ein Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus abläuft (vgl. Abschnitt 2.3). Der Verlauf der Trocknungskurve und die Position des Schnittpunktes der Trocknungskurve mit der Binodale sind abhängig von der Zusammensetzung der verwendeten Gießlösung, vom Dampfdruck der verwendeten Lösungsmittel und vom Energieeintrag in den Gießlösungsfilm.

Die Verweilzeit für die Membranbildung ist ein entscheidender Parameter, weil die Strukturbildung einer Kinetik unterliegt. Zum Teil laufen mehrere strukturbildende Prozesse nacheinander ab, alle mit unterschiedlichen Zeitkonstanten und gegebenenfalls kinetisch gehemmt. Voraussetzung für die Strukturbildung ist das Ablaufen von Transportprozessen, wobei die zugrundeliegenden Diffusionskoeffizienten abhängig von der Zusammensetzung des Systems sind. Eine zu schnelle Verdunstung von Lösungsmitteln führt daher zu einer vorzeitigen Beendigung strukturbildender Prozesse.

Durch die Variation des Polymergehalts der Gießlösung wird direkt der Eintrittspunkt in die Mischungslücke verschoben und damit der nachfolgend ablaufende Mechanismus der Strukturbildung geändert. Bei der Variation des Verhältnisses von Alkohol und Wasser im Nichtlöser verändern sich die Größe der Mischungslücke, der Dampfdruck des Systems, die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Komponenten. Alle diese Parameter haben Auswirkungen auf den Schnittpunkt der Trocknungskurve mit der Mischungslücke. Außerdem ändert sich dadurch auch die für die Strukturbildung verfügbare Verweilzeit. Somit werden auch in diesem Fall ablaufende Mechanismen der Strukturbildung geändert. Mit der Variation der Prozessbedingungen kann grundsätzlich der gleiche Effekt erzielt werden. Der Energieeintrag in das System, d. h. die Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase sowie die Prozesstemperaturen, entscheiden über die Geschwindigkeit der Verdunstung der Lösungsmittel und damit den Verlauf der Trocknungskurve.

## 4.5 Kinetik von Entmischungsprozessen

### 4.5.1 Auswahl der Zusammensetzungen und Ablauf der Messung

Die Untersuchungen zur Kinetik des Entmischungsprozesses wurden mittels Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.3.4). Die Methode und das dafür verwendete Messequipment sind in den Abschnitten 2.3.4 und 3.7 beschrieben. Für die Messungen am Institut Laue-Langevin in Grenoble (Frankreich) wurde das Gießlösungssystem CN/MA/IPA/D<sub>2</sub>O verwendet. Dabei wurde Wasser durch Deuteriumoxid (D<sub>2</sub>O) ersetzt, um einen guten Kontrast zwischen den entmischten Phasen zu erhalten. Untersuchungen im Vorfeld haben gezeigt, dass die Verwendung von D<sub>2</sub>O die Lage der Mischungslücke nicht verändert.

Die Startpunkte der SANS-Messungen sind in Abbildung 92 in der Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm dargestellt (Punkte außerhalb der dargestellten Mischungslücken). Die Messungen wurden, wie dargestellt, in den Überlappungsbereich der polymerbedingten Mischungslücke und der VK-Mischungslücke gelegt. In diesem erfolgt eine Entmischung in eine deuteriumoxidreiche Phase und in eine methylacetatreiche Phase. Zwischen diesen Phasen ist ein hoher Kontrast zu erwarten.

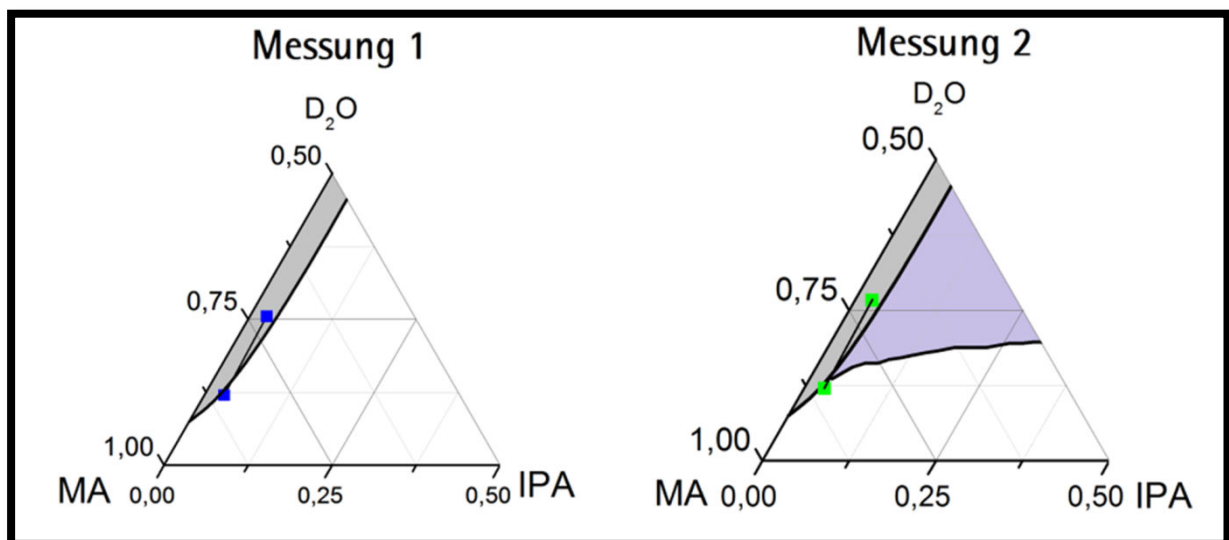


Abbildung 92: Titrationweg von Messung 1 und Messung 2, eingetragen in die Draufsicht auf das quaternäre Phasendiagramm.

Die Messungen im Überlappungsbereich wurden dann wie folgt durchgeführt:

Messung 1 wurde mit einem Gemisch aus den genannten verdampfbaren Komponenten durchgeführt. Für Messung 2 wurde eine Gießlösung verwendet, in der das Verhältnis der verdampfbaren Komponenten dem Verhältnis der Komponenten bei der ersten Messung entsprach (vgl. Tabelle 21).

Tabelle 21: Zusammensetzung der Lösungen in den Messungen 1 und 2.

	Cellulosenitrat [% (w/w)]	Methylacetat [% (w/w)]	Isopropanol [% (w/w)]	Deuteriumoxid [% (w/w)]
Messung 1	0.0	85.0	3	12
Messung 2	0.6	84.5	3	12

Mit diesen beiden Messungen soll geklärt werden, wie die Entmischung mit und ohne Polymer abläuft, um durch den Vergleich der beiden Messungen den Einfluss des Polymers auf den Entmischungsprozess zu analysieren.

Für die Messung wurde die in Abbildung 39 dargestellte Mischapparatur und die in Abbildung 40 dargestellte Messzelle verwendet. Die beiden Messungen wurden bei einem Abstand von 39 m zwischen Messzelle und Detektor (vgl. Abbildung 38), sowie einer Wellenlänge von 8 nm durchgeführt. Zu Beginn jeder Messung wurden 150 mL der jeweiligen Lösung in den auf 23 °C temperierten Rührbehälter vorgelegt und auf Blasenfreiheit gewartet (ca. 30 min). Anschließend wurde die Pumpe gestartet und die homogene Gießlösung durch die Messzelle im Kreis gepumpt. Anschließend wurde die Transmission für Neutronen der homogenen Gießlösung bestimmt (30 s / Spektrum), um diese von den späteren Messungen abziehen zu können.

Der Start der Messung erfolgte durch impulsartige Zugabe von 50 mL D<sub>2</sub>O und gleichzeitiges Starten der Aufzeichnung. Die Zugabe als Impuls wurde gewählt, damit die Lösung während der Messung eine konstante Zusammensetzung aufweist und sich damit konstante Gleichgewichtsbedingungen ergeben. Die Aufzeichnung war so eingestellt, dass die Signale, die der Detektor über 30 Sekunden sammelt, zu einem Spektrum zusammengefasst werden. In Tabelle 22 sind die Einstellungen noch einmal zusammengefasst:

Tabelle 22: Einstellungen während den SANS-Messungen.

	Zudosierte Menge [mL]	Art der Zugabe	Zeit/Spektrum [s]	Abstand [m] Probe/Detektor	Wellenlänge [nm]
Messung 1	50	Impuls	30	39	8
Messung 2	50	Impuls	30	39	8

#### 4.5.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 93 (oben) ist das Ergebnis der Neutronen-Kleinwinkelstreuung von Messung 1 als Konturplot dargestellt. Aufgetragen sind der Betrag des Streuvektors  $Q$  und die dazugehörige Intensität gegen die Zeit. Im unteren Teil der Abbildung ist die dazugehörige Transmissionsmessung zu finden.

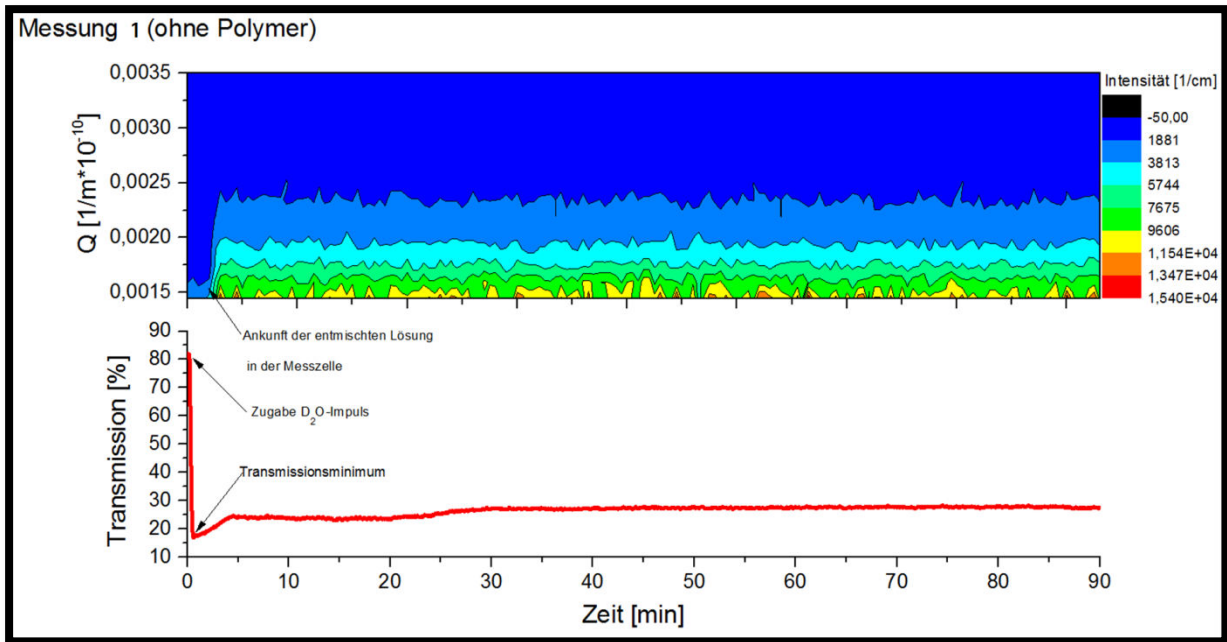


Abbildung 93: Auftragung des SANS-Beugungsmusters (oben) und der dazugehörigen Transmission (unten) gegen die Zeit bei der Entmischung der verdampfbaren Komponenten.

Anhand der Transmissionsmessung (Abbildung 93, unten) ist zu erkennen, dass nach Zugabe des  $D_2O$ -Impulses innerhalb von einer Minute das Transmissionsminimum erreicht wird. Anschließend steigt die Transmission wieder an. Nach ca. 30 min wird ein konstanter Wert für die Transmission erreicht.

Die Auftragung des Betrags des Streuvektors  $Q$  und der Intensität gegen die Zeit (Abbildung 93, oben) zeigt, dass ab der Ankunft der entmischten Lösung in der Messzelle ein konstantes Beugungsmuster erkennbar ist. Das Beugungsmuster zeigt einen exponentiell verlaufenden Intensitätsabfall ausgehend von kleinem  $Q$ -Wert.

Das Beugungsmuster (Abbildung 93, oben) ändert sich im Verlauf der Zeit nicht, obwohl der Anstieg der Transmission der Lösung einen Vergrößerungsprozess vermuten lässt (je größer die Teilchen in der Lösung werden (durch Koaleszenz o.ä.), desto weniger Teilchen sind in der Lösung vorhanden und desto weniger wird das Licht gestreut). Aus diesem Befund kann geschlussfolgert werden, dass die Strukturen in der Lösung bis zum Erreichen der Messzelle bereits so groß und entsprechend der dazugehörige Streuwinkel so klein geworden sind, dass das Beugungsmuster kaum über den Beamstop hinausgeht (Beamstop: Abschatter des Neutronenstrahlzentrums zum Schutz des Detektors). Somit ist nur noch die auslaufende Intensität bei großem  $Q$ -Wert detektierbar. Da die Form des Beugungsmusters nicht erkennbar ist, kann bei diesem Versuch kein Rückschluss auf den Entmischungsmechanismus gezogen werden. Aus Formel 6 folgt aber, dass die Streulänge der entstandenen Ausscheidungen größer als 600 nm sein muss ( $Q < 0,001 \text{ 1/m}^{-10}$ ).

In Abbildung 94 ist das Ergebnis des Kleinwinkelstreuversuchs (oben) und die dazugehörige Transmissionsmessung (unten) bei Anwesenheit des Polymers in der Lösung dargestellt.

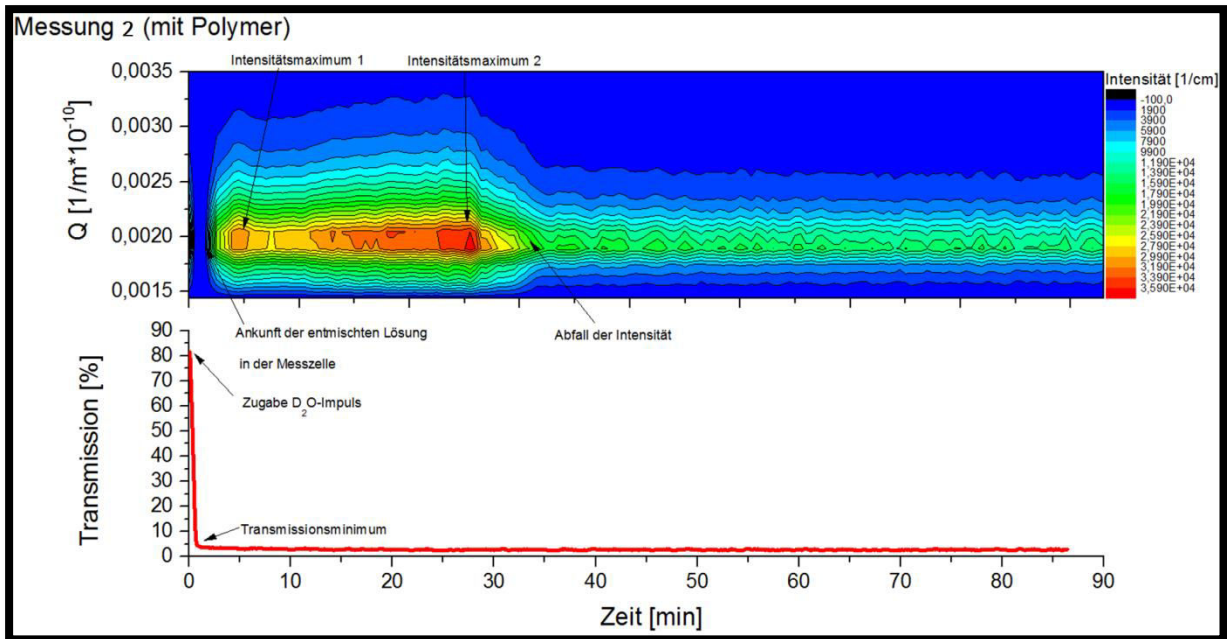


Abbildung 94: Auftragung des SANS-Beugungsmusters (oben) und der dazugehörigen Transmission (unten) gegen die Zeit bei Anwesenheit des Polymers in der Gießlösung.

Anhand der Transmissionsmessung (vgl. Abbildung 94, unten) ist zu erkennen, dass durch die impulsartige Zugabe von Deuteriumoxid auch bei diesem Versuch das Transmissionsminimum innerhalb von 1 min erreicht wird. Optisch ist damit der Entmischungsprozess beendet. In den SANS-Messungen ist allerdings zu erkennen, dass sich bis 45 min nach der D<sub>2</sub>O-Zugabe Änderungen im Beugungsmuster zeigen (vgl. Abbildung 94, oben).

Nach Ankunft der entmischen Lösung in der Messzelle (ca. 2 min nach D<sub>2</sub>O-Zugabe) bildet sich ein Korrelationspeak bei ca. 0.002 Å. Das Vorhandensein eines Korrelationspeaks im Spektrum besagt, dass in der Lösung eine spinodale Entmischung stattgefunden hat (Teubner und Strey, 1987). Aus dem Q-Wert am Peak-Maximum kann über Formel 6 der Abstand zwischen den Streuzentren berechnet werden. Dieser liegt bei ca. 320 nm. In der Auftragung ist außerdem zu erkennen, dass die Streuintensität bei fortschreitender Strukturentwicklung zwei Maxima durchläuft und schließlich, nach ca. 30 min auf einen minimalen Wert abfällt. Dieser Verlauf deutet auf verschiedene Entwicklungsprozesse hin, die nachfolgend näher erläutert werden.

In Abbildung 95 ist die Entwicklung der absoluten Intensität, des Q-Werts am Korrelationspeak-Maximum ( $Q_{max}$ ) sowie des Abstands zwischen den Streuzentren gegen die Zeit aufgetragen. Die absolute Intensität wird über folgende Formel bestimmt (Eckold, 2001):

$$Abs.Int. = 4\pi \int_0^{\infty} I(Q) \cdot Q^2 dQ \quad (27)$$



Dabei beschreibt der Term  $I(Q)$  die gemessene Intensität in Abhängigkeit vom Q-Wert und  $dQ$  den Abstand zwischen den jeweiligen Q-Werten.

$Q_{max}$  kann über die Anpassung der Messwerte mit Hilfe der Furukawa-Gleichung (Furukawa, 1984) (28) erhalten werden:

$$I(Q) = \frac{I_{max} \cdot \left(1 + \frac{n_1}{n_2}\right) \cdot \left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)^{n_2}}{\frac{n_1}{n_2} + \left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)^{n_1+n_2}} \quad (28)$$

Der Abstand der Streuzentren voneinander kann dann über Formel 6 berechnet werden.

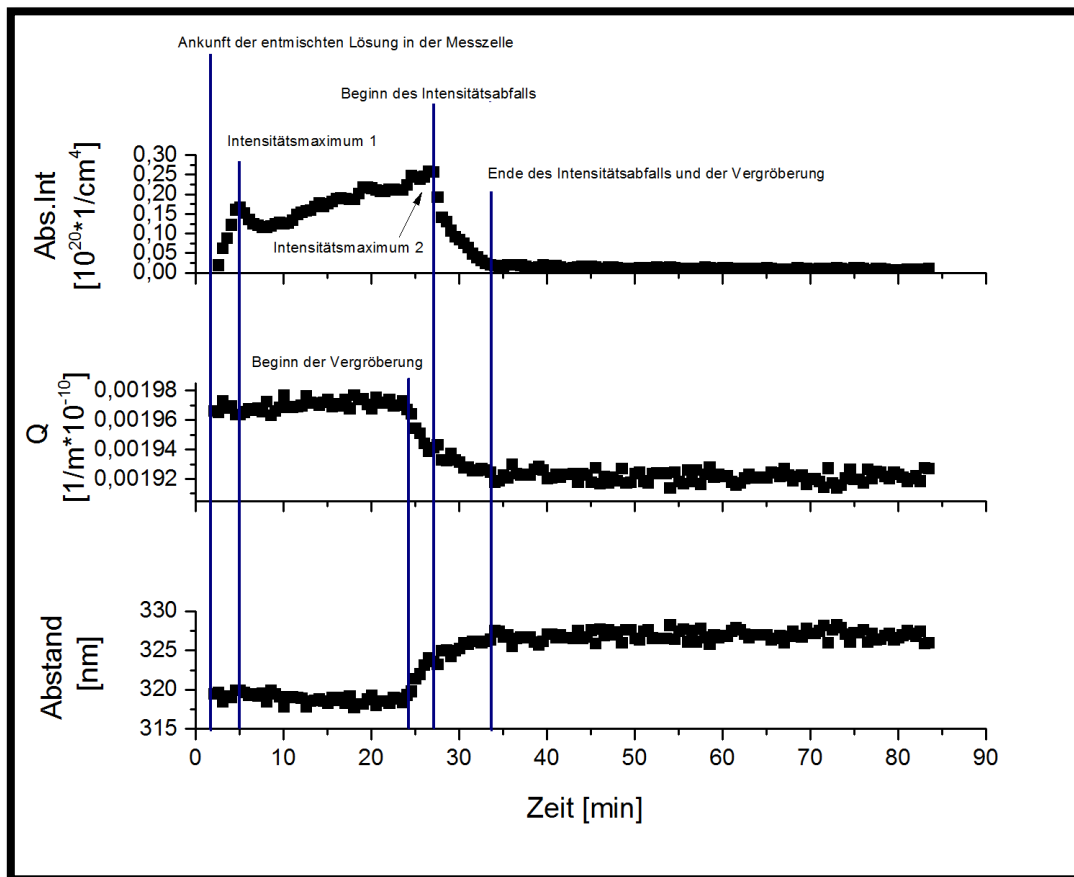


Abbildung 95: Auftragung der absoluten Intensität, des Q-Werts am Korrelationspeak-Maximum und des Abstands der Streuzentren gegen die Zeit für Messung 2.

In Abbildung 95 ist zu erkennen, dass in den ersten 25 min nach Ankunft der entmischten Gießlösung in der Messzelle nur Änderungen in der Streuintensität auftreten. Der Q-Wert und damit der Abstand zwischen den Streuzentren bleibt konstant (320 nm). Die Streuintensität ändert sich in diesem ersten Abschnitt in der Form, dass nach ca. 5 min ein Maximum erreicht wird, die Intensität dann über 3 min abfällt und anschließend wieder zu steigen beginnt. Das zweite Intensitätsmaximum wird dann nach

ca. 27 min erreicht. Im Anschluss daran setzt eine Vergrößerung des Streuabstandes um ca. 7 nm ein. Ca. 2 min nach Beginn der Vergrößerung beginnt auch die Streuintensität zu sinken. Nach Abschluss des Vergrößerungsprozesses ist auch der Intensitätsabfall abgeschlossen. Dieser experimentelle Befund ist über folgenden Entmischungsablauf erklärbar:

Nach dem D<sub>2</sub>O-Impuls kommt es aufgrund der Unverträglichkeit der verdampfbaren Komponenten zur Entmischung in eine deuteriumoxidreiche Phase und in eine methylacetatreiche Phase. Zwischen diesen Phasen ist ein hoher Kontrast zu erwarten, was zu einer hohen Streuintensität führt. Durch fortschreitende spinodale Entmischung und damit stetig größer werdendem Zusammensetzungsunterschied der beiden Phasen sollte der Kontrast stetig ansteigen. Der Abfall der Intensität nach ca. 5 min zeigt allerdings, dass ein weiterer Prozess ablaufen muss, der die Streuintensität vermindert, aber den Abstand zwischen den Streuzentren nicht verändert (vgl. Abbildung 95). NMR-Untersuchungen an Cellobiosederivaten in D<sub>2</sub>O haben gezeigt, dass über die verbleibenden OH-Gruppen ein effektiver H/D-Austausch stattfindet [Daten aus (SSB, 2013)]. Daraus kann geschlossen werden, dass der Anstieg der Intensität durch den H/D-Austausch vermindert wird. Nach Abschluss des H/D-Austauschs (nach ca. 8 min) steigt die Intensität wieder bis zum zweiten Intensitätsmaximum an. Im zweiten Abschnitt beginnt in der methylacetatreichen Phase eine Entmischung in eine polymerarme und eine polymerreiche Phase. Es kann rechnerisch gezeigt werden, dass durch diese Entmischung der Kontrast zwischen den Phasen zurückgeht, wodurch die Streuintensität sinkt. Außerdem führt solch ein Entmischungsprozess zur Vergrößerung des Streuabstandes, da die Entmischung das Volumen der methylacetatreichen Phase ansteigen lässt (Miles et al., 1985) und damit der Abstand zwischen den Streuzentren größer wird.

Ausgehend vom beschriebenen Ablauf der Entmischung, zeigt der Versuch, dass das Größenwachstum bei der Entmischung einer Gießlösung innerhalb weniger Minuten abgeschlossen ist (zwischen 2 und 10 min (Abschnitt 1 und 2)). Es wird aber auch deutlich, dass bei einer spinodalen Entmischung bis zur Einstellung der Gleichgewichtszusammensetzung der Phasen bis zu 40 min vergehen (Intensität steigt über einen langen Zeitraum an).

Bei der Herstellung von Membranen im Technikumszieher im Überlappungsbereich der Mischungslücken entstehen folienartige Strukturen, auf deren Band- und Luftseite keimähnliche Einschlüsse zu erkennen sind (vgl. Abbildung 90, Proben 13 - 15). Die Differenz zwischen dem hier vorgestellten Entmischungsmechanismus und der beobachteten Struktur liegt in der Art der Induktion der Entmischung. Bei der Membranherstellung im Technikumszieher erfolgt die Zusammensetzungsänderung kontinuierlich. Dabei wird der metastabile Bereich durchlaufen und die Entmischung erfolgt durch den Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus. Bei den SANS-Messungen erfolgte die Induktion der Entmischung durch eine impulsartige Zugabe von D<sub>2</sub>O. Dadurch wird erreicht, dass die Entmischung im instabilen Bereich der Mischungslücke abläuft und somit spinodal erfolgt (vgl. Abschnitt 2.3).

### 4.5.3 Kapitelzusammenfassung und Ausblick

Die Entmischungsgeschwindigkeit und der Entmischungsmechanismus im Gießlösungssystem CN/MA/IPA/D<sub>2</sub>O wurden erstmalig mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht. Dafür wurde das in Abschnitt 3.7.2 vorgestellte Equipment verwendet. Für die Messungen wurde eine Lösung verwendet, die aus MA, IPA und D<sub>2</sub>O bestand sowie eine Lösung die neben den eben genannten Komponenten zusätzlich das Polymer enthielt.

Dabei zeigt sich, dass nur bei der Anwesenheit des Polymers in der Lösung Strukturen entstehen, die im Messbereich der Neutronenkleinwinkelstreuung liegen. Das Polymer zeigt also eine strukturwachstumshemmende Wirkung. Bei den Spektren der polymerhaltigen Lösung ist ein Korrelationspeak identifizierbar. Dies lässt auf eine spinodale Entmischung schließen. Außerdem zeigt sich im weiteren Verlauf des Versuchs, dass mit einer Verzögerung von 25 min ein weiterer Entmischungsprozess stattfindet.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass Untersuchungen der Kinetik von Entmischungsprozessen in Polymerlösungen mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung grundsätzlich möglich sind. Ausgehend von diesem ersten Experiment ist das Größenwachstum bei einem Entmischungsprozess innerhalb von 10 min abgeschlossen. Bis zur Einstellung des Zusammensetzungsgleichgewichts können bis zu 40 min vergehen.

Nachfolgende Untersuchungen sollten folgende Aspekte bearbeiten:

1. Der vorgestellte Entmischungsmechanismus muss nachfolgend durch weitere Messungen verifiziert werden.
2. Es sollten Messungen im produktionsrelevanten Zusammensetzungsbereich des Gießlösungssystems durchgeführt werden, um den bei der Membranproduktion ablaufenden Strukturbildungsmechanismus aufzuklären. Um dort einen ausreichenden Kontrast zwischen der polymerreichen und der polymerarmen Phase zu erhalten müssen vollständig deuterierte Lösungs- und Nichtlösungsmittel verwendet werden.
3. Das verwendete Equipment sollte dahingehend optimiert werden, dass die Totzeit zwischen Entmischung und Detektion in der Messzelle minimiert wird, um auch das Anfangsstadium der Entmischung untersuchen zu können

## 5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die physikalisch-chemischen Grundlagen der Herstellung von porösen Membranen auf Basis von Cellulosederivaten nach dem Verdunstungsverfahren. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen die folgenden quaternären Gießlösungssysteme:

1. Celluloseacetat / Methylenchlorid / Ethanol / Wasser
2. Celluloseacetat / Aceton / Ethanol / Wasser
3. Cellulosenitrat / Methylacetat / Isopropanol / Wasser

Zentrale Aufgabe ist die Beschreibung der quaternären Phasendiagramme für die aufgeführten Gießlösungssysteme, wobei im Gegensatz zur einschlägigen Literatur, Alkohol und Wasser nicht in einer Komponente zusammengefasst werden (ternäres Phasendiagramm), sondern als vollwertige Systemkomponenten betrachtet werden. Diese Vorgehensweise hat insbesondere den Vorteil, dass so eine umfassendere Diskussion des Einflusses aller Bestandteile der Gießlösung auf die Bildung von Membranstrukturen möglich wird. Außerdem können davon neue Ansätze zur mathematischen Beschreibung von Gießlösungssystemen abgeleitet werden. Folgende vier Hauptschwerpunkte werden in der vorliegenden Arbeit verfolgt:

1. die experimentelle Bestimmung der Mischungslücke (LLE)
  2. die Berechnung der Mischungslücke (LLE)
  3. Untersuchungen zur Strukturbildung von Membranen
  4. Untersuchungen zur Kinetik von Entmischungsprozessen
1. Die experimentelle Bestimmung der Mischungslücke (LLE) erfolgt auf Basis von Trübungstitrationen mit Nichtlösungsmitteln, deren Alkohol/Wasser-Verhältnis von 0 nach 1 anstieg. Die gemessenen Trübungspunkte wurden mit der Methode nach Smolders (Smolders, et al., 1993) gefittet. Dadurch kann die Binodalfläche für pseudo-ternäre Schnitte des Phasendiagramms beschrieben werden. Diese Schnitte wurden nachfolgend mit dem Programm *Pro/Engineer Wildfire 4* zu quaternären Phasendiagrammen für die zu untersuchenden Gießlösungssysteme zusammengesetzt. Die notwendige Methodenentwicklung erfolgte im Verlauf der Arbeit. Die erforderliche Präzision bei der Ermittlung der Kenndaten wird durch Verwendung von präzise dosierenden automatischen Titriersystemen für Mikrolitervolumina und lange Titrationszeiten gewährleistet.
- Für alle untersuchten Gießlösungssysteme konnten quaternäre Phasendiagramme bestimmt werden. Die Phasendiagramme unterscheiden sich hinsichtlich der auftretenden Mischungslücken, deren Lage und deren Größe. Grundsätzlich werden zwei unterschiedliche Mischungslücken beobachtet: Eine Mischungslücke der verdampfbaren Komponenten und die literaturbekannte und erwartete

## Zusammenfassung

polymerbedingte Mischungslücke. Letztere ist Ausgangspunkt der Herstellung von Membranen nach dem Verdunstungsverfahren.

Im System CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O sind die Lösungsmittelkomponenten in jedem Verhältnis mischbar. Die polymerbedingte Mischungslücke erstreckt sich über den gesamten Alkohol-Wasser Zusammensetzungsbereich des Nichtlösers von 0 -100 % (w/w) Wasser. Das System CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O weist neben einer schmalen polymerbedingten Mischungslücke eine größere Lösungsmittel-Mischungslücke bei hohen Wassergehalten > 20 % (w/w) auf. Beim System CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O befindet sich eine Mischungslücke der verdampfbareren Komponenten mit geringer Ausdehnung innerhalb der polymerbedingten Mischungslücke, die sich wiederum über den gesamten Alkohol-Wasser-Bereich erstreckt.

Weiterhin wurde die Zusammensetzung der im Gleichgewicht stehenden Phasen ermittelt. Dazu wurde die Lösung im Anschluss an die Trübungstiteration zentrifugiert, um die Phasen zu separieren. In einigen Fällen bestätigen die resultierenden Werte den durch Trübungstiteration erhaltenen Verlauf der Binodale. Insbesondere ist die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im Bereich der Mischungslücke der verdampfbareren Komponenten gut bestimmbar. Im Bereich der polymerbedingten Mischungslücke wurde in der Regel nur die Zusammensetzung der polymerarmen Phase mit hinreichender Präzision ermittelt. Die Werte für die polymerreiche Phase sind in den meisten Fällen durch Einschlüsse von polymerarmer Phase verfälscht.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Trübungstiteration in der im Verlauf der Arbeit entwickelten Methode gut geeignet ist, den Einfluss einer Polymercharge auf die Lage der Mischungslücke im Phasendiagramm zu untersuchen und damit den Einfluss von Rohstoffchargen auf das Entmischungsverhalten produktionsrelevanter Gießlösungen zu bewerten.

2. Die Berechnung der polymerbedingten Mischungslücke (LLE) erfolgte auf Grundlage der Flory-Huggins-Theorie. Dazu wurde die Flory-Huggins-Gleichung auf vier Komponenten erweitert. Das für die Berechnung der Mischungslücke benötigte Gleichungssystem wurde ausgehend von der Bedingung abgeleitet, dass die chemischen Potentiale der koexistierenden Phasen gleich sind. Anschließend wurden die Phasendiagramme durch Kombination eines Genetischen Algorithmus und eines Trust-Region-Verfahrens berechnet. Die für die Berechnung benötigten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter wurden, je nach Wechselwirkungspaar, durch Quellungsmessungen ermittelt, über die Exzessenthalpie bestimmt oder aus der Literatur entnommen.

Beim Gießlösungssystem CA/MeCl<sub>2</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen berechneter und experimentell ermittelter Mischungslücke. Im System CA/Ac/EtOH/H<sub>2</sub>O werden Lage und Form der Mischungslücke richtig wiedergegeben. Die berechnete Mischungslücke ist allerdings deutlich größer als die experimentell ermittelte. Beim System CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O treten relativ große Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten auf.

## Zusammenfassung

Die beschriebenen Abweichungen zwischen experimentell ermittelten und berechneten Phasendiagrammen sind sehr wahrscheinlich Ergebnis der Basisannahmen der Flory Huggins Theorie, welche die Wechselwirkungen zwischen mehr als zwei Systemkomponenten vernachlässigt und Wasserstoffbrückenbindungen nicht berücksichtigt. Zur weiteren Optimierung der mathematischen Modelle wird vorgeschlagen, moderne Modelle zur Beschreibung von Polymerlösungen zu nutzen, bzw. mit Korrekturfaktoren zu arbeiten, welche durch Vergleich von experimentellen und berechneten Ergebnissen zugänglich sind.

3. Zur Untersuchung der Bildung von Membranstrukturen wurden Membranen in einem Labortrockner hergestellt, in welchem wesentliche Prozessbedingungen wie Auftragsdicke, Überströmungsgeschwindigkeit, Gasbeladung und Bandtemperatur hinreichend konstant gehalten werden können. Geeignete Gießlösungsrezepturen für die Untersuchungen wurden ausgehend von den vorausgehend ermittelten quaternären Phasendiagrammen ausgewählt. Dabei wurden Gießlösungszusammensetzungen entlang der Binodale der polymerbedingten Mischungslücke festgelegt, wobei das Wasser-Alkohol-Verhältnis des Nichtlösers sowie der Polymergehalt der Gießlösung variiert wurden. Die Eigenschaften der Gießlösungen (Dichte, Viskosität, Trübung und Oberflächenspannung) und der daraus resultierenden Membranen (Berstdruck, Porengröße, Dicke, Porenvolumen) wurden analysiert.

Im Ergebnis der Untersuchungen wurden mit jedem Gießlösungssystem, also unabhängig von den verwendeten Rohstoffen, alle Strukturen realisiert, die ausgehend von der Literatur für poröse Polymermembranen beschrieben werden. Die erhaltenen Membranstrukturen wurden wie folgt unterteilt: *folienartige Struktur*, *wellenartige Struktur*, *siebartige Struktur*, *stegartige Struktur*, *globulär intakte Struktur* und *globulär defekte Struktur*.

Membranstrukturparameter wie Dicke, Porengröße, Durchfluss, Porenvolumen und Berstdruck sind maßgeblich abhängig von der gebildeten Membranstruktur und weniger von der chemischen Natur des verwendeten Cellulosederivats.

Welche Membranstruktur sich bildet, ist hauptsächlich abhängig von der Zusammensetzung des Gießlösungssystems bei Eintritt in die Mischungslücke und der verfügbaren Verweilzeit für die Membranbildung. Dieser Parameter ist einerseits rezepturabhängig, d.h. sowohl abhängig vom Polymergehalt als auch von der Zusammensetzung bezüglich Alkohol und Wasser. Dieser Zusammenhang kommt zustande, da sich mit der Rezeptur der Gießlösung zugleich der Dampfdruck des Systems, die Diffusionskoeffizienten und die Größe der Mischungslücke ändern. Andererseits sind der Schnittpunkt der Trocknungskurve mit der Binodale und die für die Strukturbildung verfügbare Zeit abhängig von den Prozessbedingungen, d.h. dem Energieeintrag in den Gießlösungsfilm und der Verdunstungsrate.

## Zusammenfassung

4. Die Kinetik des Entmischungsprozesses einer Polymerlösung wurde erstmalig mit der Methode der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) untersucht. Mischapparatur und Messzelle wurden ausgehend vom experimentellen Equipment für die Trübungstitrationsen entworfen und angefertigt. In der Mischapparatur kann eine Gießlösung durch impulsartige Zugabe von Nichtlösungsmittel entmischt werden. Die entmischte Lösung wird in die Messzelle gepumpt, in der die SANS-Messung erfolgt. Erste Messungen wurden für das Gießlösungssystem CN/MA/IPA/H<sub>2</sub>O durchgeführt, wobei insbesondere der Überlappungsbereich der polymerbedingten Mischungslücke und der Mischungslücke der verdampfenden Komponenten untersucht werden konnte. Die Ergebnisse zeigen, dass das Größenwachstum in der polymerhaltigen Lösung innerhalb von 10 min stattfindet und dass bis zur Einstellung des Zusammensetzungsgleichgewichts bis zu 40 min vergehen können. Weiterhin wurden die experimentellen Bedingungen für weiterführende Untersuchungen erarbeitet. Bei Verwendung deuterierter Lösungsmittel und einem optimierten Versuchsaufbau mit kürzeren Reaktionszeiten können nachfolgend auch prozessrelevante Gießlösungszusammensetzungen untersucht werden.

## Literaturverzeichnis

**Abrams D.S.; Prausnitz J.M.**, *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the Gibbs energy of partly or completely miscible systems*, AIChE Journal, Bd. 21.1, **1975**.

**Altena F.W.**, *Dissertation: Phase separation phenomena in cellulose acetate solutions in relation to asymmetric membrane formation*, Universität Twente, **1982**.

**Altena F.W.; Smolders C.A.**, *Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent*, Macromolecules., Bd. 15. 6, **1982**, S. 1491.

**Altinkaya S.A.**, *Membrane formation by dry-cast process: modelvalidation through morphological studies*, J. Membrane Sci., Bd. 249.1-2, **2005**, S. 163.

**Atkins P.W.**, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1990**.

**Balser B. et al.**, *Ullmanns Enzyklopedia of Industrial Chemistry Bd.5*. Urban & Schwarzenberg, **1986**.

**Berry G.C.; Goebel K.D.**, *Properties of cellulose acetate in solution: Part II*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Bd. 15, **1977**, S. 555.

**Berry G.C., Tanner D.W.**, *Properties of cellulose acetate in solution: Part I*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Bd. 12, **1974**, S. 941.

**Chipperfield A.; Fleming P.; Pohlheim H.; Fonseca C.**, *Genetic Algorithm Toolbox V1.2*, University of Sheffield, **1995**.

**Coleman T.F.; Li Y.**, *An interior: Trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds*, SIAM Journal on Optimization, Bd. 6, **1996**, S. 418.

**Dabral M.**, *Dissertation: Solidification of coatings: theory and modeling of drying, curing and microstructure growth*, University of Minnesota, **1999**.

**Eckold G.**, *Kinetics of decomposition in ionic solids: Neutron scattering study of the system AgBr–NaBr*, J. Phys.: Condens. Matter, Bd. 13, **2001**, S. 217.

**Eckold G.**, *Nichtgleichgewichtszustände bei Phasenumwandlungen*, Forschungszentrum Jülich, **1992**.

**Elias H.G.**, *Makromoleküle*. Hüthig & Wepff Verlag: Basel, Heidelberg, New York, Bd. 1, **1990**.

**Flory P.J.**, *Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, London, **1953**.

**Flory P.J.**, *Thermodynamic of high polymer solutions*, J. Chem. Phys. Bd. 10, **1941**, S. 51.

**Friedel V.H.; Klein J.**, *Zur quantitativen Bestimmung von Phasengleichgewichten durch Trübungstiteration*, Angew. Makromol. Chem., Bd. 9, **1969**, S. 151.

**Furukawa H.**, *Dynamic scaling theory for phase separating unmixing mixtures: Growth rates of droplets and scaling properties of autocorrelation functions*, Physika, Bd. 123A, **1984**, S. 497.



**Glinka C.J.**, *Fundamentals of small-angle neutron scattering*, NIST Center for Neutron Research. [Online] [Zitat vom: 11. 11. 2013.] <http://www.ncnr.nist.gov>.

**Guggenheim E.A.**, *Statistical thermodynamic of mixtures with zero energies of mixing*, Proc. Roy. Soc., Bd. A183, 1944, S. 203.

**Hammouda B.**, *Probing nanoscale structures - The SANS Toolbox*, NIST Gaithersburg, 2010.

**Harzheim L.**, *Strukturoptimierung: Grundlagen und Anwendungen*, Harri Deutsch GmbH: Frankfurt am Main, 2007.

**Herlach**, [www.dlr.de/DFG729/Berichte/MetastabileMonotektika.html](http://www.dlr.de/DFG729/Berichte/MetastabileMonotektika.html), [Online] 2012, [Zitat vom: 18. Oktober 2012].

**Huggins M.L.**, *Solutions of long chain compounds*, J. Chem. Phys., Bd. 9.5, 1941, S. 440.

**ILL\_1**, Neutrons for Science - Institut Laue-Langevin, [Online] 2013, [Zitat vom: 11. November 2013], <https://www.ill.eu/de/html/instruments-support/instruments-groups/instruments/d11/description/instrument-layout/>.

**ILL-2**, Neutrons for Science - Institut Laue Langevin, [Online] 2013, [Zitat vom: 11. November 2013], <https://www.ill.eu/de/html/instruments-support/instruments-groups/instruments/d11/characteristics/>.

**Jacobs K., Herminghaus S.**, *Strukturbildung in dünnen Filmen*, Physikalische Blätter, Bd. 55. 12, 1999.

**Khanna R.; Agnihotri N.K.; Vashishtha M.; Shama A.; Jaiswal P.K.; Puri S.**, *Kinetics of spinodal phase separation in unstable thin liquid films*, Physical Review, Bd. E 82.011601, 2010, S. 1.

**Kromidas S.**, *Validierung in der Analytik*, Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

**Krusche M.**, Diplomarbeit: Struktur und Solvation von Cellulosenitrat, TU Clausthal, 2009.

**Lechner M.D., Gehrke K., Nordmeier E.H.**, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser-Verlag: Basel, Boston, Berlin, 2010.

**Lin T.L., Li L.J., Chen H.I.**, *Determination of mutual solubility data for four binary systems by the cloud point equilibrium still heterothermic methods*, Tianranqi Huagong, Bd. 19.3, 1994, S. 52.

**Lorek C.**, Diplomarbeit: Untersuchungen zur Strukturbildung von porösen Polymermembranen, Leibniz-Universität Hannover, 2013.

**Maier K.H., Scheuermann E.A.**, *Über die Bildungsweise teildurchlässiger Membranen*, Kolloid Z., Bd. 171.2, 1960, S. 122.

**Mark J.E.**, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 1999.

**Matsuyama H.; Teramoto M.; Uesaka T., Goto M.; Nakashio F.**, *Kinetics of droplet growth in the metastable region in cellulose acetate/acetone/nonsolvent system*, J. Membrane Sci., Bd. 152, 1999, S. 227.

**Melin T.; Rautenbach R.**, *Membranverfahren*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 2007.

**Metze M.**, Diplomarbeit: Untersuchung zum Entmischungsverhalten und zur Membranbildung von Cellulosenitratmembranen, Universität Göttingen, **2010**.

**Miles F.D.**, *Cellulose nitrate Bd. 1*, Oliver and Boyd-Verlag: London, **1955**.

**Miles M.J.; Morris V.J.; Ring S.G.**, *Gelation of amylose*, Carbohydrate Research, Bd. 135, **1985**, S. 257.

**Mulder M.**, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Boston, London, **2003**.

**Nyvt J.**, *Kinetics of nucleation in solution*, Journal of Crystal Growth, Bd. 3. 4, **1968**, S. 377.

**Orr W.J.C.**, *The free energies of solutions of single and multiple solutions*, Trans. Faraday Soc., Bd. 40, **1944**, S. 320.

**Orwoll R.A.**, *Polymer-solvent interaction parameter*, AIP Press: New York , **1996**.

**Peinemann K.V.; Nunes S.P.**, *Membranen: Grundlage, Verfahren und industrielle Anwendungen*, [Hrsg.] Ologge und Ebert, Wiley-VCH: Weinheim, **2006**.

**Prakash S.S; Francis L.F.; Scriven L.E.**, *Microstructure evolution in dry cast cellulose acetate membranes by cryo-SEM*, J. Membrane Sci., Bd. 283, **2006**, S. 328.

**Prausnitz J.M.; Lichtenthaler R.N.; de Azevedo E.G.**, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibri Bd. 3A*, Prentice Hall PtR: Upper Saddle River, **1999**.

**Prausnitz J.M.; Oishi T.**, *Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group-contribution method*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Bd. 17.3, **1978**, S. 333.

**Reeves C.R.; Rowe J.E.**, *Genetic algorithms - Principles and Perspectives*, Kluwer Academic Publishers: Norwell, **2002**.

**Schaper J.**, *Dissertation: Untersuchungen zur Herstellung von Lösungen und Membranen aus Celluloseacetat*, Leibniz-Universität Hannover, **2002**.

**Schröder E., Müller G., Arndt K.F.**, *Polymer Characterisation*, Akademie-Verlag: Berlin, **1989**.

**Semmel S.** *Dissertation: Struktur und Dynamik flüssiger Mischungen in mesoporösen Gläsern*, TU Berlin, **2004**.

**Skrzecz A.**, *Mutual solubility of water and n-alkyl acetates*, Pol. J. Chem., Bd. 54, **1980**, S. 1101.

**Smolders C.A.; Boom R.M.; van den Boomgaard T.; van den Berg J.W.A.**, *Linearized cloudpoint curve correlation for ternary systems consisting of one polymer, one solvent and one non-solvent*, Polymer, Bd. 34.11, **1993**, S. 2348.

**Sossna M.**, *Dissertation: Strukturbildung von Celluloseestermembranen*, Leibniz-Universität Hannover, **2005**.

**SSB**, Unveröffentlichte Laborergebnisse, **2013**.

**SSB**, Unveröffentlichte Laborergebnisse, **2009**.

**SSB**, Unveröffentlichte Laborergebnisse, **2012**.

**SSB**, Unveröffentlichte Laborergebnisse, **2013**.

**SSB**, Unveröffentlichte Laborergebnisse, **2013**.

**Stabinger H.**, *Density measurement using modern oscillating transducers*, South Yorkshire Trading Standards Unit, **1994**.

**Stopnik C.; Germic L.**, *Some aspects of polymeric asymmetric porous membrane formation by phase inversion*, Polimeri, Bd. 17, **1996**, S. 137.

**Stryer L.; Tymoczko J.L.; Berg J.M.**, *Biochemie Bd. 5.*, Springer Spektrum: Heidelberg, **2003**.

**Teubner M.; Strey R.**, *Origin of the scattering peak in microemulsion*, J.Chem.Phys., Bd. 87.5, **1987**, S. 3195.

**KIT Karlsruhe, Thin Film Technology**, Unveröffentlichte Ergebnisse, **2011**.

**Tolk J.A.**, Bachelorarbeit: *Charakterisierung von thermodynamischen Eigenschaften Cellulosenitrat basierter Gießlösungen mittels Trübungstitration*, Georg August Universität Göttingen, **2012**.

**Universität Göttingen, Fakultät für Physik**, [www.material.physik.uni-goettingen.de/index.php?site=vorlesung\\_mp\\_ws06&lang=de](http://www.material.physik.uni-goettingen.de/index.php?site=vorlesung_mp_ws06&lang=de), [Online] 2012, [Zitat vom: 18. Oktober 2012].

**Vause C.A.; Walker J.S.**, *Wiederkehrende Phasen*, Spektrum der Wissenschaft, **1987**.

**VDI – Gesellschaft für Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen**, *VDI Wärmeatlas Bd. 10*, Springer-Verlag: Heidelberg, **2006**.

**Vollhardt C.**, *Organische Chemie 5. Auflage*, Wiley-VCH: New York, **2011**.

**Wedler G.**, *Lehrbuch der physikalischen Chemie 5. Auflage*, Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.

**Wohlfarth B.; Wohlfarth Ch.; Lechner M.D.**, *Relationships in science and technology - Surface tension of pure liquids and binary liquid mixture*, Springer Verlag: Berlin, **1997**.

**Zeman L.J.; Zydney A.L.**, *Microfiltration and Ultrafiltration*, Marcel Dekker INC.: New York, Basel, **1996**.

**Zugenmaier P.**, *Crystalline cellulose and cellulose derivatives*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, **2008**.

**SSB =**  **sartorius stedim**  
biotech

**Abkürzungsverzeichnis**

<b>%(w/w)</b>	Gewichtsprozent
<b>Ac</b>	Aceton
<b>Alk</b>	Alkohol
$\chi$	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
<b>CA</b>	Celluloseacetat
<b>CDA</b>	Cellulosediacetat
<b>CN</b>	Cellulosenitrat
<b>CTA</b>	Cellulosetriacetat
<b>D<sub>2</sub>O</b>	Deuteriumoxid
<b>EtOH</b>	Ethanol
$\phi$	Volumenbruch
<b>G</b>	freie Enthalpie
<b>H</b>	Enthalpie
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Wasser
<b>IPA</b>	Isopropanol
<b>L</b>	Löser
<b>LLE</b>	Liquid-Liquid-Equilibrium
<b>M (n/w)</b>	Molare Masse (zahlengemittelt / gewichtsgemittelt)
$\mu$	chemisches Potential
<b>MA</b>	Methylacetat
<b>MeCl<sub>2</sub></b>	Methylenchlorid
<b>N</b>	Teilchenzahl
<b>P</b>	Polymer
$\rho$	Dichte
<b>S</b>	Entropie
<b>SANS</b>	Small Angle Neutron Scattering / Neutronenkleinwinkelstreuung
<b>SEC</b>	Size-Exclusion-Chromatographie / Größenausschlusschromatographie
<b>T</b>	Temperatur in Kelvin
<b>V/V<sub>m</sub>/V<sub>z</sub></b>	Volumen / molares Volumen / Volumen eines Gitterplatzes
<b>VK</b>	verdampfbare Komponente
$\Omega$	Zustandssumme
<b>x</b>	Molenbruch

## Anhang

### Herleitung der Flory-Huggins-Gleichung

Für die Herleitung der Flory-Huggins-Gleichung sind folgende Schritte nötig. Begonnen wird mit dem Herleiten der mikrokanonischen Zustandssumme  $\Omega$  des Systems (im Folgenden wird „Zustandssumme“ synonym für „mikrokanonische Zustandssumme“ verwendet). Aus dieser kann über die Boltzmann'sche Definition der Entropie, ein Ausdruck für die Mischungsentropie  $\Delta S_m$  bestimmt werden. Anschließend muss die Wechselwirkung der Komponenten untereinander betrachtet werden. Daraus wird ein Ausdruck für die Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  erhalten. Durch Zusammenfassen der Ausdrücke von Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  und Mischungsentropie  $\Delta S_m$  wird die Flory-Huggins-Gleichung erhalten mit der die freie Gibb'sche Enthalpie der Polymerlösung berechnet werden kann. Diese Vorgehensweise ist unabhängig von der Anzahl an Komponenten in der Polymerlösung.

### Flory-Huggins-Gleichung für ein binäres System (Flory, 1953), (Lechner et al., 2010)

Folgende Annahmen werden für die Herleitung der Flory-Huggins-Gleichung eines binären Systems aus einem Polymer und einem Lösungsmittel getroffen:

6. Das Gitter ist aus  $N$  gleichen Zellen aufgebaut
7. Das Volumen einer Zelle  $V_z$  ist genau so groß, dass ein Lösungsmittelmolekül darin Platz findet
8. Die Polymermoleküle besitzen alle die gleiche molekulare Masse und sind nicht unterscheidbar
9. Die Polymermoleküle werden so in  $P$  Segmente geteilt, dass diese das Volumen  $V_z$  besitzen
10. Die möglichen Verteilungen der Polymermoleküle im Gitter sind alle gleich wahrscheinlich
11. Das System ist athermisch, d. h. die Wechselwirkungen zwischen den Gitterplätzen sind in jedem Fall gleich

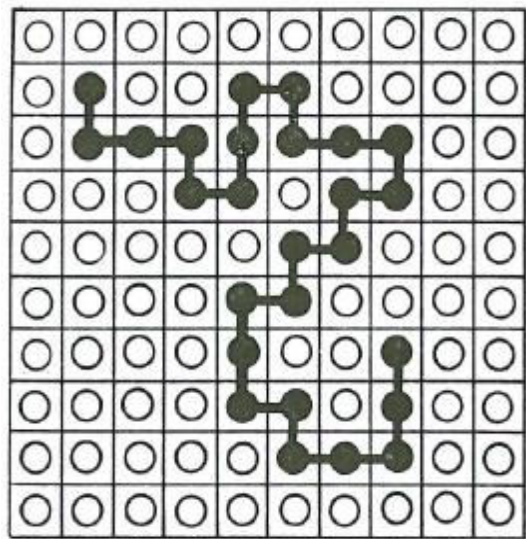


Abbildung 96: Gittermodell, Polymerkette umgeben von Lösungsmittelmolekülen, aus (Flory, 1953).

**Zustandssumme des binären Systems**

Um die Zustandssumme des binären Systems zu bestimmen, muss im ersten Schritt das Gitter näher beschrieben werden, mit dem die Polymerlösung abgebildet werden soll. Das Gitter setzt sich aus  $N_L$  Lösungsmittelmolekülen und  $N_P$  Polymermolekülen zusammen. Die  $N_P$  Polymermoleküle bestehen wiederum aus  $P$  Segmenten, die alle das Volumen  $V_Z$  besitzen. Durch Addition der durch das Lösungsmittel und das Polymer gebildeten Gitterplätze wird die Größe  $N_0$  des Gitters erhalten.

$$N_0 = N_L + P \cdot N_P \quad (29)$$

Im Gitter ist jede Zelle von  $q$  nächsten Nachbarn umgeben. Die Randeffekte werden vernachlässigt (Lechner et al., 2010). Der Bruchteil der Gitterplätze der von Polymersegmenten besetzt ist, wird im Weiteren  $r_i$  genannt und der Bruchteil der nicht von Polymersegmenten besetzt ist und somit frei ist für weitere Komponenten, wird  $t_i$  genannt.  $t_i$  ist im binären Fall nur von Lösungsmittelmolekülen eingenommen.

$$r_i = \frac{P \cdot N_P}{N_0} \quad t_i = 1 - r_i \quad (30)$$

Im nächsten Schritt wird das leere Gitter mit den Polymermolekülen besetzt. Das erste Segment des ersten Polymermoleküls kann irgendwo im Gitter platziert werden. Mit dem zweiten Segment muss eine Nachbarzelle besetzt werden, da die beiden Segmente kovalent verbunden sind. Wie viele freie Nachbarzellen für die Besetzung zur Verfügung stehen, ist abhängig von der Koordinationszahl  $q$  und vom Bruchteil des Gitters der noch frei von Polymersegmenten ist. Daraus folgt für die Anzahl der Gitterplätze die für das zweite Segment zur Verfügung stehen:

$$n_{F2} = q \cdot (1 - r_i) \quad (31)$$

Das dritte Segment muss in der Koordinationssphäre des zweiten Segments platziert werden. Da in dieser Sphäre auch das erste Segment liegt, steht ein Gitterplatz weniger zur Verfügung. Somit ergibt sich für die Anzahl der Plätze auf denen das dritte Segment platziert werden kann:

$$n_{F3} = (q - 1) \cdot (1 - r_i) = n_{Fi} \quad (32)$$

Diese Gleichung gilt für alle weiteren Segmente des Polymermoleküls, die in das Gitter eingesetzt werden sollen.

Mit jedem Polymersegment das im Gitter platziert wird, wird auch  $r_i$  größer. Aus diesem Grund müsste eigentlich jedem Segment ein eigenes  $r_i$  zugewiesen werden. Dies wird allerdings vernachlässigt, da die Anzahl an Polymermolekülen im Vergleich zur Anzahl an Segmenten sehr groß ist und somit der Fehler der dadurch entsteht sehr klein ist (Lechner et al., 2010). Ein genauerer Ausdruck für  $(1 - r_i)$  wird von  $P$ .

*J. Flory* angegeben. Allerdings gibt es keinen Hinweis auf eine Verbesserung der Ergebnisse durch dessen Verwendung (Flory, 1953).

Die Gesamtzahl der Möglichkeiten, die  $P$  Polymersegmente des  $N_{i,r}$ -ten Polymermoleküls auf das Gitter zu verteilen kann also nun wie folgt bestimmt werden:

$$\Omega_i = [(1-r_i)N_0]_1 \cdot [q(1-r_i)]_2 \cdot [(q-1)(1-r_i)]_3 \dots [(q-1)(1-r_p)]_p \quad (33)$$

$$\Omega_i = N_0 (1-r_i)^P \cdot q(q-1)^{P-2}$$

Als nächstes wird die Gleichung vereinfacht, indem  $q$  durch  $q-1$  ersetzt wird und  $N_0 \cdot (1-r_i)$  zu  $N_0 - P \cdot N_i$  umgeformt wird. Dadurch ergibt sich folgender Ausdruck für die Anzahl der Möglichkeiten die ein Polymermolekül besitzt, um die Segmente im Gitter zu verteilen.

$$\Omega_i = (N_0 - P \cdot N_i)^P \cdot \left[ \frac{(q-1)}{N_0} \right]^{P-1} \quad (34)$$

Um nun die Gesamtzahl aller Möglichkeiten zu erhalten, die  $N_p$  Polymermoleküle auf das Gitter zu verteilen, muss man die Anzahl der Möglichkeiten der einzelnen Polymere miteinander multiplizieren. Man erhält folgenden Ausdruck:

$$\Omega = \prod_{N_i=0}^{N_2-1} \Omega_i = [(q-1) \cdot N_0]^{N_2(P-1)} \cdot \prod_{N_i=0}^{N_2-1} (N_0 - P \cdot N_i)^P \quad (35)$$

Allerdings würde man mit dieser Gleichung einen zu großen Wert für die Zustandssumme erhalten, da in der Gleichung nicht berücksichtigt ist, dass die Polymermoleküle nicht voneinander unterscheidbar sind. Um dies zu berücksichtigen, muss die ganze Gleichung durch die Anzahl an Vertauschungsmöglichkeiten geteilt werden. Diese beträgt bei  $N_p$  Polymermolekülen  $N_p!$ . Somit erhält man folgenden Ausdruck für die Zustandssumme der Polymermoleküle:

$$\Omega = \left( \frac{1}{N_p!} \right) \cdot \prod_{N_i=0}^{N_2-1} \Omega_i = \left( \frac{1}{N_p!} \right) \cdot [(q-1) \cdot N_0]^{N_2(P-1)} \cdot \prod_{N_i=0}^{N_2-1} (N_0 - P \cdot N_i)^P \quad (36)$$

Als nächstes wird die Anzahl an Möglichkeiten bestimmt, die Lösungsmittelmoleküle auf das Gitter zu verteilen. Nachdem alle Polymermoleküle im Gitter untergebracht sind, werden die übrigen Plätze mit Lösungsmittelmolekülen besetzt. Da auch diese nicht unterscheidbar sind, macht es somit keinen Unterschied, ob man mit Lösungsmittelmolekül X oder Y bei der Besetzung beginnt. Daraus folgt, dass nach jeder möglichen Besetzung der Polymermoleküle nur noch eine Besetzungsmöglichkeit für die Lösungsmittelmoleküle gibt – nämlich die verbleibenden Gitterplätze. Somit wird durch die oben stehende Gleichung bereits die Zustandssumme des gesamten Systems beschrieben.

**Mischungsentropie  $\Delta S_m$  des binären Systems**

Aus der Zustandssumme kann über die Definition der Entropie nach *Boltzmann* (Wedler, 2004) die Entropie  $S$  bestimmt werden.

$$S = k_B \ln \Omega \quad (37)$$

Die Mischungsentropie  $\Delta S_m$  wird ermittelt, indem die Entropie des gesamten Systems bestimmt wird und von dieser die Entropie der reinen Komponenten abgezogen wird. Um das Handling mit dem Ausdruck zu vereinfachen, wird als erstes nur die logarithmierte Zustandssumme betrachtet. Es wird folgender Ausdruck erhalten:

$$\ln \Omega(N_L, N_P) = N_P \cdot (P-1) \cdot \ln \left[ \frac{(q-1)}{N_0} \right] + P \cdot \sum_{N_i=0}^{N_2-1} \ln(N_0 - PN_i) - N_P \ln N_P + N_P \quad (38)$$

In diesem Ausdruck kann die Summe in guter Näherung durch ein Integral ersetzt werden. Da die Anzahl von Polymermolekülen  $N_P$  sehr groß ist.

$$\sum_{N_i=0}^{N_2-1} \ln(N_0 - PN_i) \approx \int_0^{N_P} \ln(N_0 - PN_i) dN_i = \frac{1}{P} \cdot (N_0 \cdot \ln N_0 - N_0 - N_L \cdot \ln N_L - N_L) \quad (39)$$

mit

$$N_0 - P \cdot N_P = N_L$$

Durch diese Umformung erhält man folgende Gleichung:

$$\ln \Omega(N_L, N_P) = N_P (P-1) \ln \left[ \frac{(q-1)}{N_0} \right] + N_0 \ln N_0 - N_0 - N_L \ln N_L + N_L - N_P \ln N_P + N_P \quad (40)$$

Um nun daraus die Entropie der Polymerlösung zu bestimmen, muss die Gleichung noch mit der Boltzmann-Konstante multipliziert werden. Demnach wird die Entropie der binären Polymerlösung durch folgende Gleichung beschrieben:

$$S_{\text{Lösung}} = k_B \cdot \left( \begin{array}{l} N_P (P-1) \ln \left[ \frac{(q-1)}{N_0} \right] + N_0 \ln N_0 - N_0 - N_L \ln N_L + N_L \\ - N_P \ln N_P + N_P \end{array} \right) \quad (41)$$

Im Fall des reinen Polymers wird  $N_L = 0$  und  $N_0 = P \cdot N_P$ . Somit erhält man für die Entropie das reine Polymer:



$$S_P = N_P (P-1) \ln \left[ \frac{(q-1)}{P \cdot N_P} \right] + P \cdot N_P \ln(P \cdot N_P) - P \cdot N_P - N_P \ln N_P + N_P \quad (42)$$

Dem entsprechend gilt für den Grenzfall des reinen Lösungsmittels  $N_P = 0$  und  $N_0 = N_L$ . Dadurch folgt für die Entropie des reinen Lösungsmittels:

$$S_L = 0 \quad (43)$$

Wie zuvor schon einmal erwähnt, wird die Mischungsentropie der Polymerlösung  $\Delta S_m$  bestimmt, indem man von der Gesamtentropie der Lösung  $S_{\text{Lösung}}$  die Entropien der reinen Komponenten ( $S_P$  und  $S_L$ ) abzieht.

$$\Delta S_m = S_{\text{Lösung}} - S_L - S_P \quad (44)$$

$$\Delta S_m = -k_B \cdot [N_L \cdot (\ln N_L - \ln(N_L + PN_P)) + N_P \cdot (\ln(PN_P) - \ln(N_L + PN_P))]$$

Durch anschließendes Einführen der Volumenbrüche kann die Gleichung weiter vereinfacht werden:

$$\phi_L = \frac{N_L \cdot V_z}{(N_L + PN_P)V_z} = \frac{N_L}{N_L + PN_P} \quad \phi_P = \frac{PN_P \cdot V_z}{(N_L + PN_P)V_z} = \frac{PN_P}{N_L + PN_P} \quad (45)$$

Daraus folgt, dass die Mischungsenthalpie der Polymerlösung folgendermaßen berechnet werden kann:

$$\Delta S_m = -k_B (N_L \ln \phi_L + N_P \ln \phi_P) = -R(n_L \ln \phi_L + n_P \ln \phi_P) \quad (46)$$

Bei Verwendung der Gleichung ist zum einen darauf zu achten, dass sie nur für athermische Lösungen exakt gilt. Das liegt an der Annahme, dass alle Verteilungen der Polymermoleküle gleich wahrscheinlich sind (Wechselwirkungen auf jedem Gitterplatz gleich, keine Beeinflussung durch andere Polymermoleküle). Zum anderen gilt die Gleichung nur für konzentrierte Lösungen, da nur in diesen die Annahme erfüllt ist, dass die Wahrscheinlichkeit einen freien Gitterplatz in der Lösung zu finden überall gleich ist (Lechner et al., 2010).

### **Mischungsenergie $\Delta U_m$ des binären Systems**

Um die Mischungsenergie der Polymerlösung zu bestimmen, werden nun Wechselwirkungen zwischen den Gitterplätzen zugelassen. Dabei werden folgende Annahmen für die Herleitung gemacht:

1. Es gibt nur Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbarn der Zelle, d. h. Wechselwirkungen zwischen weiter entfernten Zellen werden vernachlässigt.
2. Wechselwirkungen von kovalent verbundenen Polymersegmenten werden vernachlässigt.
3. Im binären System gibt es drei Arten von Wechselwirkungen:

## Anhang

- a.  $\epsilon_{PP}$  Wechselwirkung zwischen benachbarten Polymersegmenten
  - b.  $\epsilon_{LL}$  Wechselwirkung zwischen benachbarten Lösungsmittelmolekülen
  - c.  $\epsilon_{PL}$  Wechselwirkung zwischen benachbarten Polymersegmenten und Lösungsmittelmolekülen
4. Das Gitter besteht aus  $N_L$  Lösungsmittelmolekülen und  $P \cdot N_P$  Polymersegmenten.
  5. Jede Zelle wird von  $q$  nächsten Nachbarn koordiniert.

Um die mittlere Wechselwirkungsenergie zu erhalten werden die Bruchteile des Gitter benötigt, die mit Polymersegmenten bzw. Lösungsmittelmolekülen besetzt sind. Diese werden folgendermaßen bestimmt:

$$\phi_L = 1 - \phi_P \qquad \phi_P = 1 - \phi_L \qquad (47)$$

Daraus folgt, das im Mittel jedes Lösungsmittelmolekül von  $q \cdot \phi_P$  Polymersegmenten sowie von  $q \cdot (1 - \phi_P)$  Lösungsmittelmolekülen umgeben ist. Für die mittlere Wechselwirkungsenergie  $\epsilon_i$  die auf ein Lösungsmittelmolekül bzw. auf ein Polymersegment wirkt, gilt dann:

$$\epsilon_L = q \phi_P \epsilon_{LP} + q(1 - \phi_P) \epsilon_{LL} \qquad \epsilon_P = (q - 2) \phi_P \epsilon_{PP} + (q - 2)(1 - \phi_P) \epsilon_{LP} \qquad (48)$$

Bei der Gleichung für die mittlere Wechselwirkungsenergie  $\epsilon_P$  tritt der Faktor  $q-2$  auf. Der Grund dafür ist, dass die zwei nächsten Nachbarn eines Polymersegmentes wieder Polymersegmente sind. Der Einfachheit halber wird  $q-2$  durch  $q$  ersetzt. Nach *Lechner* hat diese Näherung keinen signifikanten Einfluss auf das Endergebnis (Lechner et al., 2010).

Um nun die vollständige innere Energie der Lösung zu erhalten müssen alle Einzelenergien der  $N_L$  Lösungsmittelmoleküle sowie der  $P \cdot N_P$  Polymersegmente addiert und anschließend das Ergebnis halbiert werden, um die Wechselwirkungen nicht doppelt zu zählen. Dadurch wird folgende Formel für die innere Energie der Polymerlösung erhalten:

$$U(N_L, N_P) = \frac{1}{2} q \cdot [N_L (\phi_P \cdot \epsilon_{LP} + (1 - \phi_P) \cdot \epsilon_{LL}) + P \cdot N_P \cdot (\phi_P \cdot \epsilon_{PP} + (1 - \phi_P) \cdot \epsilon_{LP})] \qquad (49)$$

Um nun die innere Mischungsenergie  $\Delta U_m$  zu erhalten, geht man analog zur Bestimmung der Mischungsentropie  $\Delta S_m$  vor. Als erstes wird die innere Energie  $\Delta U_m$  des reinen Polymers bestimmt. In diesem Grenzfall sind  $(1 - \phi_P) = 0$ ,  $\epsilon_{LP} = 0$  und  $N_L = 0$ . Daraus folgt:

$$U(0, N_P) = \frac{1}{2} q \cdot P \cdot N_P \cdot \epsilon_{PP} \qquad (50)$$

Im Grenzfall des reinen Lösungsmittels sind  $(1-\phi_p) = 1$ ,  $\varepsilon_{LP} = 0$  und  $N_p = 0$ . Somit kann die innere Energie  $\Delta U_m$  der reinen Lösungsmittelmoleküle folgendermaßen berechnet werden.

$$U(N_L, 0) = \frac{1}{2} q \cdot N_L \cdot \varepsilon_{LL} \quad (51)$$

Um die Änderung der inneren Energie  $\Delta U_m$  die beim Mischen auftritt zu bestimmen, müssen nur die inneren Energien  $\Delta U_m$  der reinen Komponenten von der gesamten inneren Energie  $\Delta U_m$  der Lösung abgezogen werden und man erhält:

$$\begin{aligned} \Delta U_m &= U(N_L, N_P) - U(0, N_P) - U(N_L, 0) \\ &= -\frac{1}{2} q \cdot N_0 \cdot \phi_L \cdot \phi_P \cdot (\varepsilon_{LL} + \varepsilon_{PP} - 2\varepsilon_{LP}) \end{aligned} \quad (52)$$

Anschließend werden alle Wechselwirkungsenergien zu  $\Delta\varepsilon$  zusammengefasst und die Summe der Wechselwirkungsenergien und die Koordinationszahl in Kombination mit der Boltzmann-Konstante und der absoluten Temperatur zum Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi$  zusammengefasst.

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_{LL} + \varepsilon_{PP} - 2\varepsilon_{LP}) \quad \chi = -\frac{q \cdot \Delta\varepsilon}{2 \cdot k_B \cdot T} \quad (53)$$

Durch die Einführung des Flory-Huggins Wechselwirkungsparameters, wird folgende Gleichung für die Mischungsenergie einer binären Polymerlösung gefunden

$$\Delta U_m = k_B T \cdot \chi \cdot N_0 \cdot \phi_L \cdot \phi_P = RT \cdot \phi_P \cdot n_L \cdot \chi \quad (54)$$

### **Mischungsenthalpie $\Delta H_m$ des binären Systems**

Die Änderung der Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  ist mit der Änderung der inneren Energie  $\Delta U_m$  bei der Mischung über folgenden Zusammenhang verknüpft:

$$\Delta H_m = \Delta U_m + p \cdot \Delta V_m \quad (55)$$

Bei der Herleitung des Ausdrucks für die innere Energie  $\Delta U_m$  wurde angenommen, dass das Volumen der Lösungsmittelmoleküle und das Volumen der Polymersegmente gleich sind. Somit kommt es beim Mischungsvorgang nicht zu einer Änderung des Volumens und damit wird keine Volumenarbeit geleistet. Somit kann Mischungsenthalpie und innere Energie gleichgesetzt werden und es folgt:

$$\Delta H_m = \Delta U_m = RT \cdot \phi_P \cdot n_L \cdot \chi_{LP} \quad (56)$$

**Flory-Huggins-Gleichung für ein binäres System**

Um die Flory-Huggins-Gleichung für die binären Polymerlösung zu erhalten, wird die Gleichung für die Mischungsentropie  $\Delta S_m$  und die der Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  in die allgemeine Gleichung für die freie Energie eingesetzt:

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= \Delta H_m - T\Delta S_m & (57) \\ &= (RT \cdot \phi_P \cdot n_L \cdot \chi_{LP}) - T \cdot (-R(n_L \ln \phi_L + n_P \ln \phi_P)) \\ &= RT(n_L \ln \phi_L + n_P \ln \phi_P + \phi_P \cdot n_L \cdot \chi_{LP})\end{aligned}$$

**Flory-Huggins-Gleichung für ein ternäres System**

Um die Flory-Huggins-Gleichung auf eine ternäre Polymerlösung, bestehend aus einem Polymer einem Lösungsmittel und einem Nichtlösungsmittel, zu erweitern, muss der Entropieteil um den zusätzlichen Beitrag durch das Nichtlösungsmittel erweitert werden. Außerdem muss der Enthalpieteil um die zusätzlichen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Nichtlösungsmittel, sowie zwischen Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel erweitert werden. Dabei werden auch im ternären System nur binäre Wechselwirkungen angenommen.

**Zustandssumme des ternären Systems**

Auch beim ternären System muss als erstes das Gitter dargestellt werden mit dem die Polymerlösung beschrieben werden kann. Das Gitter setzt sich aus  $N_P$  Polymermolekülen,  $N_L$  Lösungsmittelmolekülen und  $N_{NL}$  Nichtlösermolekülen zusammen. Die  $N_P$  Polymermoleküle bestehen wiederum aus  $P$  Segmenten, die alle das Volumen  $V_z$  besitzen. Durch Addition der durch das Lösungsmittel, das Nichtlösungsmittel und das Polymer gebildeten Gitterplätze wird die Größe  $N_0$  des Gitters erhalten.

$$N_0 = N_L + N_{NL} + P \cdot N_P \quad (58)$$

Anschließend werden die Möglichkeiten  $\Omega_P$  hergeleitet die es gibt, die  $P$  Segmente der  $N_P$  Polymermoleküle analog zum binären System zu verteilen. Es folgt:

$$\Omega_P = \left( \frac{1}{N_P!} \right) \cdot \prod_{N_i=0}^{N_2-1} \Omega_i = \left( \frac{1}{N_P!} \right) \cdot [(q-1) \cdot N_0]^{N_2(P-1)} \cdot \prod_{N_i=0}^{N_2-1} (N_0 - P \cdot N_i)^P \quad (59)$$

Wenn alle Polymermoleküle  $N_P$  auf das Gitter verteilt sind, dann bleiben  $N_x$  Gitterplätze übrig.

$$N_x = N_0 - P \cdot N_P \quad (60)$$

Es muss nun bestimmt werden, wie viele verschiedene Möglichkeiten es gibt, das Lösungsmittel und das Nichtlösungsmittel auf das Restgitter  $N_x$  zu verteilen. Dabei wird angenommen, dass Lösungsmittel und

Nichtlösungsmittel gleiche Volumen  $V_z$  besitzen und somit jeweils einen Gitterplatz besetzen. Die Anzahl der Möglichkeiten  $\Omega_{L/NL}$  die  $N_L$  Lösungsmittelmoleküle und  $N_{NL}$  Nichtlösungsmittelmoleküle auf das Restgitter  $N_x$  zu verteilen wird über Permutation der Lösungsmittel- und Nichtlösungsmoleküle wie folgt erhalten:

$$\Omega_{L/NL} = \frac{N_x!}{N_L! \cdot N_{NL}!} = \frac{(N_0 - P \cdot N_P)!}{N_L! \cdot N_{NL}!} \quad (61)$$

Durch Multiplikation der Zustandssummen von Polymer  $\Omega_P$  und Lösungs- und Nichtlösungsmittel  $\Omega_{L/NL}$  wird die Gesamtzustandssumme  $\Omega_{Lösung}$  erhalten, aus der die Entropie bestimmt werden kann:

$$\Omega = \Omega_P \cdot \Omega_{L/NL} = \left( \left( \frac{1}{N_P!} \right) \cdot [(q-1) \cdot N_0]^{N_2(P-1)} \cdot \prod_{N_i=0}^{N_2-1} (N_0 - P \cdot N_i)^P \right) \cdot \left( \frac{(N_0 - P \cdot N_P)!}{N_L! \cdot N_{NL}!} \right) \quad (62)$$

### Mischungsentropie $\Delta S_m$ des ternären Systems

Aus der Zustandssumme wird über die Definition der Entropie nach *Bolzmann* (Wedler, 2004) die Entropie  $S$  bestimmt.

$$S = k_B \ln \Omega \quad (63)$$

Um die Mischungsentropie  $\Delta S_m$  daraus zu bestimmen, muss von der Entropie des gesamten Systems die Entropie der reinen Komponenten abgezogen werden. Begonnen wird mit dem Vereinfachen der logarithmierten Zustandssumme:

$$\ln \Omega_{Lösung} = \ln(\Omega_P \cdot \Omega_{L/NL}) \quad (64)$$

Da die Zustandssummen des Polymers und der Lösungs- und Nichtlösungsmittel multiplikativ verknüpft sind, können sie separat voneinander betrachtet werden. Es folgt folgender Ausdruck:

$$\ln \Omega_{Lösung} = \ln(\Omega_P) + \ln(\Omega_{L/NL}) = \ln(\Omega_P) + \ln \left( \frac{(N_0 - P \cdot N_P)!}{N_L! \cdot N_{NL}!} \right) \quad (65)$$

Die Zustandssumme des Polymers  $\Omega_P$  wird analog zur Herleitung des binären Systems vereinfacht. Es folgt:

$$\ln \Omega_P = N_P \cdot (P-1) \cdot \ln \left[ \frac{(q-1)}{N_0} \right] + P \cdot \sum_{N_i=0}^{N_2-1} \ln(N_0 - P N_i) - N_P \ln N_P + N_P \quad (66)$$

## Anhang

Zur Vereinfachung des zweiten Teils der Gleichung wird folgender Zusammenhang zwischen Fakultäten und dem natürlichen Logarithmus verwendet (Stirling-Formel):

$$\ln n! = n \cdot \ln n - n \quad (67)$$

Daraus folgt für die Zustandssumme von Lösungs- und Nichtlösungsmittel:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{L/NL} &= \ln \left( \frac{(N_0 - P \cdot N_P)!}{N_L! \cdot N_{NL}!} \right) \\ &= \ln((N_0 - P \cdot N_P)!) - \ln(N_L! \cdot N_{NL}!) = \ln((N_0 - P \cdot N_P)!) - (\ln(N_L!) + \ln(N_{NL}!)) \quad (68) \\ &= [(N_0 - P \cdot N_P) \cdot \ln(N_0 - P \cdot N_P) - (N_0 - P \cdot N_P)] - \left( \begin{aligned} &[N_L \cdot \ln N_L - N_L] \\ &+ [N_{NL} \cdot \ln N_{NL} - N_{NL}] \end{aligned} \right) \end{aligned}$$

Kombiniert man die beiden Gleichungen und multipliziert diese mit der Boltzmannkonstante, wird folgender Ausdruck für die Entropie des ternären Systems erhalten:

$$S_{\text{Lösung}} = k_B \cdot \left( N_P \cdot (P-1) \cdot \ln \frac{q-1}{N_0} + N_0 \ln N_0 - P \cdot N_P - N_P \ln N_P + N_P - N_L \ln N_L - N_{NL} \ln N_{NL} \right) \quad (69)$$

Um die Mischungsentropie zu erhalten, müssen von der Entropie der Lösung  $S_{\text{Lösung}}$  die jeweiligen Entropien der reinen Komponenten ( $S_P$ ,  $S_L$ ,  $S_{NL}$ ) abgezogen werden. Um die Entropie der reinen Komponenten zu erhalten, werden in der oben genannten Formel alle anderen Komponenten gleich Null gesetzt (vgl. binäres System):

$$\begin{aligned} S_{\text{Polymer}} &= k_B \cdot \left( N_P \cdot (P-1) \cdot \ln \left( \frac{q-1}{P \cdot N_P} \right) + (P \cdot N_P) \ln(P \cdot N_P) - (P \cdot N_P) - N_P \ln N_P + N_P \right) \\ S_{\text{Löser}} &= 0 \quad (70) \end{aligned}$$

$$S_{\text{Nichtlöser}} = 0$$

Damit folgt für die Mischungsentropie  $\Delta S_m$ :

$$\begin{aligned}
 \Delta S_m &= S_{\text{Lösung}} - S_{\text{Polymer}} - S_{\text{Löser}} - S_{\text{Nichtlöser}} \\
 &= k_B \cdot \left[ N_P(P-1) \ln \left( \frac{q-1}{N_0} \right) + N_0 \ln N_0 - N_{NL} \ln N_{NL} - N_L \ln N_L - N_P(P-1) \ln \left( \frac{q-1}{PN_P} \right) - PN_P \ln PN_P \right] \\
 &= k_B \cdot \left[ PN_P \ln \frac{PN_P}{N_0} - N_P \ln \frac{PN_P}{N_0} + N_0 \ln N_0 - N_{NL} \ln N_{NL} - N_L \ln N_L - PN_P \ln PN_P \right] \\
 &= k_B \cdot \left[ -N_P \ln \frac{PN_P}{N_0} + N_0 \ln N_0 - N_{NL} \ln N_{NL} - N_L \ln N_L + N_0 \ln \frac{1}{N_0} - N_L \ln \frac{1}{N_0} - N_{NL} \ln \frac{1}{N_0} \right] \\
 &= k_B \cdot \left[ -N_P \ln \frac{PN_P}{N_0} - N_L \ln \frac{N_L}{N_0} - N_{NL} \ln \frac{N_{NL}}{N_0} \right]
 \end{aligned} \tag{71}$$

Nun werden wieder die Volumenbrüche eingeführt, um die Gleichung weiter zu vereinfachen:

$$\begin{aligned}
 \phi_P &= \frac{(PN_P) \cdot V_z}{(PN_P) \cdot V + N_L \cdot V_z + N_{NL} \cdot V_z} = \frac{(PN_P) \cdot V_z}{(PN_P + N_L + N_{NL}) \cdot V_z} = \frac{PN_P}{(PN_P + N_L + N_{NL})} = \frac{PN_P}{N_0} \\
 \phi_L &= \frac{N_L}{N_0}
 \end{aligned} \tag{72}$$

$$\phi_{NL} = \frac{N_{NL}}{N_0}$$

Daraus folgt für die Mischungsentropie  $\Delta S_m$  des ternären Systems:

$$\Delta S_m = -k_B \cdot \left[ -N_P \ln \phi_P - N_L \ln \phi_L - N_{NL} \ln \phi_{NL} \right] = -R \cdot \left[ n_P \ln \phi_P + n_L \ln \phi_L + n_{NL} \ln \phi_{NL} \right] \tag{73}$$

### **Mischungsenergie $\Delta U_m$ und Mischungsenthalpie $\Delta H_m$ des ternären Systems**

Bei der Herleitung der Mischungsenthalpie wird ausschließlich von binären Wechselwirkungen ausgegangen. Das heißt, dass zum Beispiel die Wechselwirkung des Polymers mit dem Lösungsmittel nicht vom Nichtlöser beeinflusst wird. Aus diesem Grund können die einzelnen Beiträge zur Gesamtmischungsenthalpie separat voneinander hergeleitet werden. Die Herleitung der Einzelbeiträge erfolgt analog zur Herleitung der Mischungsenthalpie von Polymer und Lösungsmittel im binären System. Dabei werden folgende Formeln erhalten:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_m(L/P) &= RT \cdot \phi_P \cdot n_L \cdot \chi_{L/P} & \Delta H_m(L/NL) &= RT \cdot \phi_{NL} \cdot n_L \cdot \chi_{L/NL} \\
 \Delta H_m(NL/P) &= RT \cdot \phi_P \cdot n_{NL} \cdot \chi_{NL/P}
 \end{aligned} \tag{74}$$

Um nun die Gesamtmischungsenthalpie des ternären Systems zu bestimmen, werden die einzelnen Beiträge addiert. Es folgt:

$$\Delta H_m(\text{gesamt}) = \Delta H_m(L/P) + \Delta H_m(L/NL) + \Delta H_m(NL/P) \quad (75)$$

$$\Delta H_m(\text{gesamt}) = RT \cdot [\phi_P \cdot n_L \cdot \chi_{L/P} + \phi_{NL} \cdot n_L \cdot \chi_{L/NL} + \phi_P \cdot n_{NL} \cdot \chi_{NL/P}]$$

### **Flory-Huggins-Gleichung für ein ternäres System**

Die Flory-Huggins-Gleichung für ein ternäres System wird nun erhalten, indem die Gleichungen für die Mischungsentropie  $\Delta S_m$  und der Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  in die allgemeine Gleichung für die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_m$  eingesetzt werden.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (76)$$

$$\Delta G_m = RT \cdot [\phi_P \cdot n_L \cdot \chi_{L/P} + \phi_{NL} \cdot n_L \cdot \chi_{L/NL} + \phi_P \cdot n_{NL} \cdot \chi_{NL/P} + n_P \ln \phi_P + n_L \ln \phi_L + n_{NL} \ln \phi_{NL}]$$

### **Flory-Huggins-Gleichung für ein quaternäres System**

Im Folgenden soll die Flory-Huggins-Gleichung für eine quaternäre Polymerlösung hergeleitet werden. Die Lösung besteht aus einem Polymer, einem Lösungsmittel sowie einem Alkohol und Wasser als Nichtlösungsmittel. Begonnen wird auch hier mit der Erweiterung des Entropieteils um die zusätzlichen Beträge, die durch den Alkohol und das Wasser hinzukommen. Der Enthalpieteil muss um die Wechselwirkungen des Polymers und des Lösungsmittels mit den beiden Nichtlösungsmitteln erweitert werden. Bei der Herleitung gelten die gleichen Annahmen wie beim binären System.

### **Zustandssumme des quaternären Systems**

Um die Zustandssumme des quaternären Systems zu bestimmen, wird mit dem Beschreiben des Gitters begonnen, das als Grundlage für die Herleitung dient. Das Gitter setzt sich aus  $N_P$  Polymermolekülen,  $N_L$  Lösungsmittelmolekülen sowie  $N_{Alk}$  und  $N_{H_2O}$  Nichtlösermolekülen zusammen. Die  $N_P$  Polymermoleküle bestehen wiederum aus  $P$  Segmenten, die alle das Volumen  $V_Z$  besitzen. Durch Addition der durch das Lösungsmittel, das Nichtlösungsmittel und das Polymer gebildeten Gitterplätze wird die Größe  $N_0$  des Gitters erhalten.

$$N_0 = N_L + N_{Alk} + N_{H_2O} + P \cdot N_P \quad (77)$$

Die Zustandssumme des Polymers wird analog zum binären System hergeleitet, da es als erstes besetzt wird und somit ein freies Gitter zur Verfügung steht. Die Zustandssumme der Lösungs- bzw. Nichtlösungsmittel wird analog zum ternären System über die Permutation bestimmt. Somit ergibt sich für die Zustandssumme des quaternären Systems folgender Ausdruck:



$$\Omega = \Omega_P \cdot \Omega_{L/Alk/H_2O} = \left( \left( \frac{1}{N_P!} \right) \cdot [(q-1) \cdot N_0]^{N_2(P-1)} \cdot \prod_{N_i=0}^{N_2-1} (N_0 - P \cdot N_i)^P \right) \cdot \left( \frac{(N_0 - P \cdot N_P)!}{N_L! N_{Alk}! N_{H_2O}!} \right) \quad (78)$$

### Mischungsentropie $\Delta S_m$ des quaternären Systems

Aus der Zustandssumme des quaternären Systems wird über die Definition der Entropie nach *Boltzmann* die Entropie der Lösung  $S_{Lösung}$  bestimmt. Nach Umformung des Ausdrucks für die Zustandssumme, analog zum ternären System, wird folgender Ausdruck für die Entropie der quaternären Polymerlösung erhalten:

$$S_{Lösung} = k_B \cdot \left( \begin{aligned} &N_P \cdot (P-1) \cdot \ln \frac{q-1}{N_0} + N_0 \ln N_0 - P \cdot N_P - N_P \ln N_P + N_P - N_L \ln N_L \\ &- N_{Alk} \ln N_{Alk} - N_{H_2O} \ln N_{H_2O} \end{aligned} \right) \quad (79)$$

Um daraus die Mischungsentropie des quaternären Systems zu bestimmen, müssen die jeweiligen Entropien der reinen Komponenten ( $S_P$ ,  $S_L$ ,  $S_{Alk}$ ,  $S_{H_2O}$ ) von der gesamten Entropie der Lösung ( $S_{Lösung}$ ) abgezogen werden. Um die Entropie der jeweiligen reinen Komponenten zu erhalten, werden in der oben genannten Formel alle anderen Komponenten gleich Null gesetzt.

$$S_{Polymer} = k_B \cdot \left( N_P \cdot (P-1) \cdot \ln \left( \frac{q-1}{P \cdot N_P} \right) + (P \cdot N_P) \ln (P \cdot N_P) - (P \cdot N_P) - N_P \ln N_P + N_P \right)$$

$$S_{Löser} = 0 \quad (80)$$

$$S_{Alkohol} = 0$$

$$S_{Wasser} = 0$$

Damit folgt für die Mischungsentropie:

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= S_{Lösung} - S_{Polymer} - S_{Löser} - S_{Alkohol} - S_{Wasser} \\ &= k_B \cdot \left[ -N_P \ln \frac{PN_P}{N_0} - N_L \ln \frac{N_L}{N_0} - N_{Alk} \ln \frac{N_{Alk}}{N_0} - N_{H_2O} \ln \frac{N_{H_2O}}{N_0} \right] \end{aligned} \quad (81)$$

Um die Gleichung weiter zu vereinfachen, werden nun wieder die Volumenbrüche eingeführt:

$$\phi_P = \frac{(PN_P) \cdot V_z}{(PN_P) \cdot V + N_L \cdot V_z + N_{Alk} \cdot V_z + N_{H_2O} \cdot V_z} = \frac{(PN_P) \cdot V_z}{(PN_P + N_L + N_{Alk} + N_{H_2O}) \cdot V_z} = \frac{PN_P}{N_0}$$

$$\phi_L = \frac{N_L}{N_0}$$

$$\phi_{Alk} = \frac{N_{Alk}}{N_0}$$

$$\phi_{H_2O} = \frac{N_{H_2O}}{N_0}$$
(82)

Daraus folgt für die Mischungsentropie  $\Delta S_m$  des quaternären Systems:

$$\Delta S_m = -k_B \cdot [N_P \ln \phi_P + N_L \ln \phi_L + N_{Alk} \ln \phi_{Alk} + N_{H_2O} \ln \phi_{H_2O}]$$

$$= -R \cdot [n_P \ln \phi_P + n_L \ln \phi_L + n_{Alk} \ln \phi_{Alk} + n_{H_2O} \ln \phi_{H_2O}]$$
(83)

### **Mischungsenergie $\Delta U_m$ und Mischungsenthalpie $\Delta H_m$ des quaternären Systems**

Bei der Herleitung der Mischungsenthalpie wird auch bei der quaternären Polymerlösung ausschließlich von binären Wechselwirkungen ausgegangen. Daraus folgt, dass die einzelnen binären Beiträge zur Gesamtmischungsenthalpie separat voneinander hergeleitet werden. Die Herleitung erfolgt analog zur Herleitung der Mischungsenthalpie von Polymer und Lösungsmittel im binären System.

$$\Delta H_{m(L/P)} = RT \cdot n_L \cdot \phi_P \cdot \chi_{L/P}$$

$$\Delta H_{m(L/Alk)} = RT \cdot n_L \cdot \phi_{Alk} \cdot \chi_{L/Alk}$$

$$\Delta H_{m(L/H_2O)} = RT \cdot n_L \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{L/H_2O}$$

$$\Delta H_{m(Alk/P)} = RT \cdot n_{Alk} \cdot \phi_P \cdot \chi_{Alk/P}$$

$$\Delta H_{m(Alk/H_2O)} = RT \cdot n_{Alk} \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{Alk/H_2O}$$

$$\Delta H_{m(H_2O/P)} = RT \cdot n_{H_2O} \cdot \phi_P \cdot \chi_{H_2O/P}$$
(84)

Die Gesamtmischungsenthalpie der quaternären Polymerlösung wird durch Addition der einzelnen Mischungsenthalpiebeiträge erhalten.

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= \Delta H_{m(L/P)} + \Delta H_{m(L/Alk)} + \Delta H_{m(L/H_2O)} + \Delta H_{m(Alk/P)} + \Delta H_{m(Alk/H_2O)} + \Delta H_{m(H_2O/P)} \\ &= RT \left[ \begin{aligned} &n_L \cdot \phi_P \cdot \chi_{L/P} + n_L \cdot \phi_{Alk} \cdot \chi_{L/Alk} + n_L \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{L/H_2O} + n_{Alk} \cdot \phi_P \cdot \chi_{Alk/P} \\ &+ n_{Alk} \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{Alk/H_2O} + n_{H_2O} \cdot \phi_P \cdot \chi_{H_2O/P} \end{aligned} \right] \end{aligned} \quad (85)$$

### Flory-Huggins-Gleichung für ein quaternäres System

Die quaternäre Flory-Huggins-Gleichung ergibt sich durch Einsetzen der Gleichungen für die Mischungsentropie  $\Delta S_m$  und der Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  in die allgemeine Gleichung für die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_m$ . Man erhält folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= \Delta H_m - T\Delta S_m \\ &= RT \cdot \left( \begin{aligned} &n_L \cdot \phi_P \cdot \chi_{L/P} + n_L \cdot \phi_{Alk} \cdot \chi_{L/Alk} + n_L \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{L/H_2O} + n_{Alk} \cdot \phi_P \cdot \chi_{Alk/P} + n_{Alk} \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{Alk/H_2O} \\ &+ n_{H_2O} \cdot \phi_P \cdot \chi_{H_2O/P} + n_P \cdot \ln \phi_P + n_L \cdot \ln \phi_L + n_{Alk} \cdot \ln \phi_{Alk} + n_{H_2O} \cdot \ln \phi_{H_2O} \end{aligned} \right) \end{aligned} \quad (86)$$

### Erweiterung der Flory-Huggins-Gleichung auf Komponenten mit unterschiedlicher Molekülgröße

Bei der Herleitung der Flory-Huggins-Gleichung für das quaternäre System wurde bisher die Annahme getätigt, dass die Lösungsmittel- und Nichtlösungsmittelmoleküle alle gleich groß sind und damit das gleiche Volumen  $V_z$  besitzen. Somit konnte das Problem, wie viele Besetzungsmöglichkeiten der restlichen Gitterplätze es gibt, durch einfache Permutation gelöst werden. Dies ist in der Realität allerdings nicht der Fall. Wasser besitzt eine ca. dreimal kleinere Molekülgröße der Löser oder der Alkohol und nimmt damit ein entsprechend kleineres Volumen ein.

Die Anzahl der Besetzungsmöglichkeiten die dem Polymer zur Verfügung stehen, ist bereits vollständig beschrieben. Dazu wurde das Polymer in  $P$  Segmente aufgeteilt, welche das Volumen  $V_z$  besitzen. Genauso wird mit den Lösungsmittel- sowie Alkoholmolekülen verfahren. Somit besteht das Gitter aus  $P \cdot N_p$  Polymersegmenten,  $L \cdot N_L$  Lösungsmittelsegmenten,  $A \cdot N_A$  Alkoholsegmenten sowie  $N_{H_2O}$  Wassermolekülen. Die Gesamtzahl aller Gitterplätze ist  $N_0$ .

$$N_0 = P \cdot N_p + L \cdot N_L + A \cdot N_A + N_{H_2O} \quad (87)$$

Gesucht ist nun die Zustandssumme des Systems, um aus dieser die Entropie zu bestimmen. Die gesamte Zustandssumme kann nun in Anteile der jeweiligen Komponenten zerlegt werden.

$$\Omega_{Lösung} = \Omega_{Polymer} \cdot \Omega_{Löser} \cdot \Omega_{Alkohol} \cdot \Omega_{Wasser} \quad (88)$$

Die Zustandssumme des Polymers, also die Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten das Polymer auf das Gitter zu verteilen, ist bereits bei der Betrachtung der binären Polymermischung hergeleitet wurden. Sie beträgt:

$$\Omega_{\text{Polymer}} = \left( \frac{1}{N_P!} \right) \cdot \prod_{N_i=0}^{N_2-1} \Omega_i = \left( \frac{1}{N_P!} \right) \cdot [(q-1) \cdot N_0]^{N_2(P-1)} \cdot \prod_{N_i=0}^{N_2-1} (N_0 - P \cdot N_i)^P \quad (89)$$

Wenn nun alle Polymermoleküle auf das Gitter verteilt sind, dann reduziert sich die Anzahl der noch freien Gitterplätze um  $P \cdot N_P$

$$N_x = N_0 - P \cdot N_P \quad (90)$$

Als nächstes soll betrachtet werden, wie viele verschiedene Möglichkeiten es gibt, die  $L \cdot N_L$  Lösersegmente auf das restliche Gitter zu verteilen. Dabei wird analog zur Herleitung der Polymerzustandssumme vorgegangen. Der Bruchteil des Gitters, der bereits besetzt ist, kann durch den Ausdruck  $r_i = L \cdot N_i / N_x$  berechnet werden.  $N_i$  beschreibt dabei die Anzahl der Lösermoleküle die bereits im Gitter sind. Der Bruchteil der Gitterplätze die nicht besetzt sind, ist demnach  $1 - r_i$ .

Die Wahrscheinlichkeit einen freien Gitterplatz zu finden, ist für die verschiedenen Lösersegmente unterschiedlich. Das erste Segment kann in irgendeinem freien Gitterplatz platziert werden. Das zweite Segment muss in einer benachbarten Zelle untergebracht werden, da diese chemisch verbunden sind. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine der  $q$  benachbarten Zellen frei ist, beträgt  $1 - r_i$ . Da die Plätze zufällig besetzt werden, gibt es im Mittel für das zweite Segment  $q(1 - r_i)$  Möglichkeiten einen Gitterplatz zu finden. Beim dritten Segment wird die Anzahl der Besetzungsmöglichkeiten verringert, da es nicht denselben Platz besetzen kann wie das erste Segment. Also gibt es insgesamt  $(q-1)/(1 - r_i)$  Möglichkeiten, das Segment zu platzieren. Dies gilt auch für alle weiteren Segmente. Auch hier gilt, dass eigentlich jedem Segment ein eigenes  $r_i$  zugeordnet werden müsste. Allerdings wird dieser Punkt auch hier vernachlässigt, da die Änderung von  $r$  sehr gering ist. Dies liegt daran, dass die Anzahl an Lösungsmittelmolekülen im Bereich mehrere Mol liegt und die Anzahl an Lösersegmenten meist bei maximal fünf.

Die Gesamtzahl der Möglichkeiten ein Lösungsmittelmolekül im Gitter zu platzieren, ergibt sich also zu:

$$\begin{aligned} \Omega_{L_i} &= (1 - r_i) N_x \cdot (q(1 - r_i)) \cdot ((q-1)(1 - r_i)) \dots ((q-1)(1 - r_i)) \\ &= N_x (1 - r_i)^L q (q-1)^{L-2} \end{aligned} \quad (91)$$

$q$  wird als nächstes durch  $(q-1)$  ersetzt um die Gleichung zu vereinfachen. Außerdem wird  $r_i = L \cdot N_i / N_x$  und  $N_x(1 - r_i) = N_x - L \cdot N$  gesetzt, woraus folgt:

$$\Omega_{Li} = (N_x - L \cdot N_i^L) \left[ \frac{(q-1)}{N_x} \right]^{L-1} \quad (92)$$

Um nun die Anzahl der Möglichkeiten zu beschreiben alle Lösermoleküle auf das Gitter zu verteilen müssen die Einzelzustandssummen miteinander multipliziert werden. Das so erhaltene Produkt muss anschließend durch  $\mathbf{N}_L!$  geteilt werden, da die Lösungsmittelmoleküle nicht unterscheidbar sind und es somit egal ist, mit welchem Molekül bei der Gitterbesetzung anfangen wird.

$$\Omega_L = \left( \frac{1}{N_L!} \right) \cdot \prod_{N_i=0}^{N_L-1} \Omega_{Li} = \left( \frac{1}{N_L!} \right) \cdot [(q-1) \cdot N_x]^{N_L(L-1)} \cdot \prod_{N_i=0}^{N_L-1} (N_x - P \cdot N_i)^L \quad (93)$$

Der Produktindex von  $\mathbf{0}$  bis  $\mathbf{N}_L-1$  kommt zustande, da für das erst Molekül  $\mathbf{r}_i=\mathbf{0}$  ist und für das letzte  $(\mathbf{N}_L-1)\mathbf{P}/N_x$ .

Eine analoge Betrachtung kann nun für den Alkohol gemacht werden. Dabei ergibt sich ein neues Restgitter  $\mathbf{N}_y=\mathbf{N}_0-\mathbf{P} \cdot \mathbf{N}_P-\mathbf{L} \cdot \mathbf{N}_L$ . Ansonsten ist die Herleitung gleich. Somit ergibt sich:

$$\Omega_{Alk} = \left( \frac{1}{N_{Alk}!} \right) \cdot \prod_{N_i=0}^{N_{Alk}-1} \Omega_{Alki} = \left( \frac{1}{N_{Alk}!} \right) \cdot [(q-1) \cdot N_y]^{N_{Alk}(A-1)} \cdot \prod_{N_i=0}^{N_{Alk}-1} (N_y - P \cdot N_i)^A \quad (94)$$

Für das in der Lösung enthaltene Wasser gibt es nach dem Platzieren der anderen drei Komponenten nur noch genau eine Möglichkeit, die freien Gitterplätze zu besetzen.

### Zusammenfassung:

$$\Omega_P = \left( \frac{1}{N_P!} \right) \cdot \prod_{N_i=0}^{N_P-1} \Omega_{Pi} = \left( \frac{1}{N_P!} \right) \cdot [(q-1) \cdot N_0]^{N_P(P-1)} \cdot \prod_{N_i=0}^{N_P-1} (N_0 - P \cdot N_i)^P \quad (95)$$

$$\Omega_L = \left( \frac{1}{N_L!} \right) \cdot \prod_{N_i=0}^{N_L-1} \Omega_{Li} = \left( \frac{1}{N_L!} \right) \cdot [(q-1) \cdot N_x]^{N_L(L-1)} \cdot \prod_{N_i=0}^{N_L-1} (N_x - P \cdot N_i)^L$$

$$\Omega_{Alk} = \left( \frac{1}{N_{Alk}!} \right) \cdot \prod_{N_i=0}^{N_{Alk}-1} \Omega_{Alki} = \left( \frac{1}{N_{Alk}!} \right) \cdot [(q-1) \cdot N_y]^{N_{Alk}(A-1)} \cdot \prod_{N_i=0}^{N_{Alk}-1} (N_y - P \cdot N_i)^A$$

Mit

## Anhang

$$N_0 = P \cdot N_P + L \cdot N_L + A \cdot N_{Alk} + N_{H_2O}$$

$$N_x = N_0 - P \cdot N_P = L \cdot N_L + A \cdot N_{Alk} + N_{H_2O}$$

$$N_y = N_0 - P \cdot N_P - L \cdot N_L = N_x - L \cdot N_L = A \cdot N_{Alk} + N_{H_2O}$$

Um die Gesamtzustandssumme zu bestimmen müssen die Teilzustandssummen miteinander multipliziert werden. Es ergibt sich:

$$\Omega_{Lösung} = \Omega_P \cdot \Omega_L \cdot \Omega_{Alk} \quad (96)$$

Durch Logarithmieren kann die Gleichung wie folgt vereinfacht werden.

$$\ln \Omega_{Lösung} = \ln \Omega_P + \ln \Omega_L + \ln \Omega_{Alk} \quad (97)$$

$$\ln \Omega_P = N_P \cdot (P-1) \cdot \ln \left[ \frac{(q-1)}{N_0} \right] + P \cdot \sum_{N_i=0}^{N_P-1} \ln(N_0 - PN_i) - N_P \ln N_P + N_P$$

$$\ln \Omega_L = N_L \cdot (L-1) \cdot \ln \left[ \frac{(q-1)}{N_x} \right] + L \cdot \sum_{N_i=0}^{N_L-1} \ln(N_x - LN_i) - N_L \ln N_L + N_L$$

$$\ln \Omega_{Alk} = N_{Alk} \cdot (A-1) \cdot \ln \left[ \frac{(q-1)}{N_y} \right] + A \cdot \sum_{N_i=0}^{N_{Alk}-1} \ln(N_y - AN_i) - N_{Alk} \ln N_{Alk} + N_{Alk}$$

Da die Teilchenzahlen sehr groß sind, kann die Summe zu einem Integral zusammengefasst werden. Es ergibt sich für die einzelnen Bestandteile:

$$\sum_{N_i=0}^{N_P-1} \ln(N_0 - PN_i) \approx \int_0^{N_P} \ln(N_0 - PN_i) = \left( \frac{1}{P} \right) \cdot (N_0 \ln N_0 - N_0 - N_x \ln N_x + N_x) \quad (98)$$

$$\sum_{N_i=0}^{N_L-1} \ln(N_x - LN_i) \approx \int_0^{N_L} \ln(N_x - LN_i) = \left( \frac{1}{L} \right) \cdot (N_x \ln N_x - N_x - N_y \ln N_y + N_y)$$

$$\sum_{N_i=0}^{N_{Alk}-1} \ln(N_y - AN_i) \approx \int_0^{N_{Alk}} \ln(N_y - AN_i) = \left( \frac{1}{A} \right) \cdot (N_y \ln N_y - N_y - N_{H_2O} \ln N_{H_2O} + N_{H_2O})$$

Die Entropie der Lösung kann nun über die von *Boltzmann* beschriebene Beziehung zwischen der Zustandssumme und der Entropie berechnet werden:

$$S_{Lösung} = k_B \ln \Omega_{Lösung} \quad (99)$$

$$= k_B (\ln \Omega_P + \ln \Omega_L + \ln \Omega_{Alk})$$

$$= k_B \cdot \left( \begin{array}{l} N_P (P-1) \ln \left( \frac{q-1}{N_0} \right) + N_0 \ln N_0 - N_0 - N_P \ln N_P + N_P + \\ N_L (L-1) \ln \left( \frac{q-1}{N_x} \right) - N_L \ln N_L + N_L + \\ N_{Alk} (A-1) \ln \left( \frac{q-1}{N_y} \right) - N_{H_2O} \ln N_{H_2O} + N_{H_2O} - N_{Alk} \ln N_{Alk} + N_{Alk} \end{array} \right)$$

Um die Zustandssumme des reinen Polymers zu berechnen, werden die Teilchenzahlen für die anderen Komponenten gleich Null gesetzt. Entsprechend werden die Zustandssummen der anderen Komponenten erhalten:

$$S_{P\_rein} = k_B \cdot \left( N_P (P-1) \ln \left( \frac{q-1}{PN_P} \right) + PN_P \ln PN_P - PN_P - N_P \ln N_P + N_P \right) \quad (100)$$

$$S_{L\_rein} = k_B \cdot \left( N_L (L-1) \ln \left( \frac{q-1}{LN_L} \right) + LN_L \ln LN_L - LN_L - N_L \ln N_L + N_L \right)$$

$$S_{Alk\_rein} = k_B \cdot \left( N_{Alk} (A-1) \ln \left( \frac{q-1}{AN_{Alk}} \right) + AN_{Alk} \ln AN_{Alk} - AN_{Alk} - N_{Alk} \ln N_{Alk} + N_{Alk} \right)$$

$$S_{H_2O\_rein} = 0$$

Um die Mischungsentropie zu erhalten, müssen die Entropien der reinen Komponenten von der gesamten Entropie der Lösung abgezogen werden. Es folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S_m}{k_B} &= S_{Lösung} - S_{P\_rein} - S_{L\_rein} - S_{Alk\_rein} - S_{H_2O\_rein} \\ &= N_P (P-1) \left( \ln \frac{q-1}{N_0} - \ln \frac{q-1}{PN_P} \right) + N_L (L-1) \left( \ln \frac{q-1}{N_x} - \ln \frac{q-1}{LN_L} \right) + N_{Alk} (A-1) \left( \ln \frac{q-1}{N_y} - \ln \frac{q-1}{AN_{Alk}} \right) + \\ &N_0 \ln N_0 - N_0 - N_{H_2O} \ln N_{H_2O} + N_{H_2O} - PN_P \ln PN_P + PN_P - LN_L \ln LN_L + LN_L - AN_{Alk} \ln AN_{Alk} + AN_{Alk} \end{aligned}$$

Durch die im Folgenden ausführlich beschriebene Umformung kann die Gleichung vereinfacht werden.

Begonnen wird mit der Zusammenfassung der Logarithmen

$$\frac{\Delta S_m}{k_B} = N_P (P-1) \left( \ln \frac{PN_P}{N_0} \right) + N_L (L-1) \left( \ln \frac{LN_L}{N_x} \right) + N_{Alk} (A-1) \left( \ln \frac{AN_{Alk}}{N_y} \right) +$$

$$N_0 \ln N_0 - N_0 - N_{H_2O} \ln N_{H_2O} + N_{H_2O} - PN_P \ln PN_P + PN_P - LN_L \ln LN_L + LN_L - AN_{Alk} \ln AN_{Alk} + AN_{Alk}$$

Anschließend werden die Klammern ausformulieren

## Anhang

$$\frac{\Delta S_m}{k_B} = PN_P \ln \frac{PN_P}{N_0} \left[ -N_P \ln \frac{PN_P}{N_0} \right] + LN_L \ln \frac{LN_L}{N_x} \left[ -N_L \ln \frac{LN_L}{N_x} \right] + AN_{Alk} \ln \frac{AN_{Alk}}{N_y} \left[ -N_{Alk} \ln \frac{AN_{Alk}}{N_y} \right] + N_0 \ln N_0 - N_{H_2O} \ln N_{H_2O} + N_{H_2O} - PN_P \ln PN_P + PN_P - LN_L \ln LN_L + LN_L - AN_{Alk} \ln AN_{Alk} + AN_{Alk}$$

Durch Sortieren der Gleichung wird folgender Ausdruck erhalten:

$$\frac{\Delta S_m}{k_B} = \left[ -N_P \ln \frac{PN_P}{N_0} \right] - \left[ N_L \ln \frac{LN_L}{N_x} \right] - \left[ N_{Alk} \ln \frac{AN_{Alk}}{N_y} \right] + N_0 \ln N_0 - N_{H_2O} \ln N_{H_2O} + \left( PN_P \ln \frac{PN_P}{N_0} - PN_P \ln PN_P \right) + \left[ LN_L \ln \frac{LN_L}{N_x} - LN_L \ln LN_L \right] + \left[ AN_{Alk} \ln \frac{AN_{Alk}}{N_y} - AN_{Alk} \ln AN_{Alk} \right] - N_0 + PN_P + LN_L + AN_{Alk} + N_{H_2O}$$

Dieser wird wie folgt durch Ausklammern der Ausdrücke für die jeweilige Segmentanzahl ( $PN_P$ ,  $LN_L$ ,  $AN_{Alk}$ ) vereinfacht:

$$\frac{\Delta S_m}{k_B} = \left[ -N_P \ln \frac{PN_P}{N_0} \right] - \left[ N_L \ln \frac{LN_L}{N_x} \right] - \left[ N_{Alk} \ln \frac{AN_{Alk}}{N_y} \right] + N_0 \ln N_0 - N_{H_2O} \ln N_{H_2O} + PN_P \left( \ln \frac{PN_P}{N_0} - \ln PN_P \right) + LN_L \left[ \ln \frac{LN_L}{N_x} - \ln LN_L \right] + AN_{Alk} \left[ \ln \frac{AN_{Alk}}{N_y} - \ln AN_{Alk} \right]$$

Dann können die Logarithmen weiter zusammengefasst werden:

$$\frac{\Delta S_m}{k_B} = \left[ -N_P \ln \frac{PN_P}{N_0} \right] - \left[ N_L \ln \frac{LN_L}{N_x} \right] - \left[ N_{Alk} \ln \frac{AN_{Alk}}{N_y} \right] + N_0 \ln N_0 - N_{H_2O} \ln N_{H_2O} + PN_P \ln \frac{1}{N_0} + LN_L \ln \frac{1}{N_x} + AN_{Alk} \ln \frac{1}{N_y}$$

Mit:

$$PN_P = N_0 - N_x = N_0 - LN_L - AN_{Alk} - N_{H_2O}$$

$$LN_L = N_0 - PN_P - N_y = N_0 - PN_P - AN_{Alk} - N_{H_2O}$$

$$AN_{Alk} = N_0 - PN_P - LN_L - N_{H_2O}$$

folgt:

$$\Delta S_m = \left[ -N_P \ln \frac{PN_P}{N_0} \right] - \left[ N_L \ln \frac{LN_L}{N_x} \right] - \left[ N_{Alk} \ln \frac{AN_{Alk}}{N_y} \right] + N_0 \ln N_0 - N_{H_2O} \ln N_{H_2O} + N_0 \ln \frac{1}{N_0} - LN_L \ln \frac{1}{N_0} - AN_{Alk} \ln \frac{1}{N_0} - N_{H_2O} \ln \frac{1}{N_0} + LN_L \ln \frac{1}{N_x} + AN_{Alk} \ln \frac{1}{N_y}$$

Die Gleichung wird dann wieder so sortiert da vergleichbare Bestandteile beisammen stehen:



## Anhang

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S_m}{k_B} = & \left[ -N_P \ln \frac{PN_P}{N_0} \right] - \left[ N_L \ln \frac{LN_L}{N_x} \right] - \left[ N_{Alk} \ln \frac{AN_{Alk}}{N_y} \right] + N_0 \ln N_0 + N_0 \ln \frac{1}{N_0} - N_{H_2O} \ln N_{H_2O} - N_{H_2O} \ln \frac{1}{N_0} \\ & + LN_L \ln \frac{1}{N_x} - LN_L \ln \frac{1}{N_0} + AN_{Alk} \ln \frac{1}{N_y} - AN_{Alk} \ln \frac{1}{N_0} \end{aligned}$$

Dann können wieder die jeweiligen Segmentanzahlen ausgeklammert werden.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S_m}{k_B} = & \left[ -N_P \ln \frac{PN_P}{N_0} \right] - \left[ N_L \ln \frac{LN_L}{N_x} \right] - \left[ N_{Alk} \ln \frac{AN_{Alk}}{N_y} \right] + N_0 \left( \ln N_0 + \ln \frac{1}{N_0} \right) - N_{H_2O} \left( \ln N_{H_2O} + \ln \frac{1}{N_0} \right) \\ & + LN_L \left( \ln \frac{1}{N_x} - \ln \frac{1}{N_0} \right) + AN_{Alk} \left( \ln \frac{1}{N_y} - \ln \frac{1}{N_0} \right) \end{aligned}$$

Anschließend werden die Logarithmen zusammengefasst.

$$\Delta S_m = -k_B \left( N_P \ln \frac{PN_P}{N_0} + N_L \ln \frac{LN_L}{N_x} + N_{Alk} \ln \frac{AN_{Alk}}{N_y} + N_{H_2O} \ln \frac{N_{H_2O}}{N_0} - LN_L \ln \frac{N_0}{N_x} - AN_{Alk} \ln \frac{N_0}{N_y} \right)$$

Durch Einführen der Volumenbrüche kann die Formel weiter vereinfacht werden, da jedes Segment das Volumen  $V_z$  besitzt:

(101)

$$\begin{aligned} \phi_P = \frac{PN_P \cdot V_z}{N_o \cdot V_z} = \frac{PN_P}{N_o}; \quad \phi_L = \frac{LN_L \cdot V_z}{N_o \cdot V_z} = \frac{LN_L}{N_o}; \quad \phi_{Alk} = \frac{AN_{Alk} \cdot V_z}{N_o \cdot V_z} = \frac{AN_{Alk}}{N_o} \\ \phi_{H_2O} = \frac{N_{H_2O} \cdot V_z}{N_o \cdot V_z} = \frac{N_{H_2O}}{N_o} \end{aligned}$$

Es folgt:

$$\Delta S_m = -k_B \left( N_P \ln \phi_P + N_{H_2O} \ln \phi_{H_2O} + N_L \ln \frac{LN_L}{N_x} + N_{Alk} \ln \frac{AN_{Alk}}{N_y} - LN_L \ln \frac{N_0}{N_x} - AN_{Alk} \ln \frac{N_0}{N_y} \right)$$

Um auch den Löser und den Alkohol auf  $N_0$  zu beziehen, müssen die Logarithmen weiter umgeformt werden:

$$\begin{aligned} N_L \ln \frac{LN_L}{N_x} = N_L \ln \frac{LN_L}{N_0 - PN_P} = N_L \ln \left( \frac{N_0 - PN_P}{LN_L} \right)^{-1} = -N_L \ln \left( \frac{N_0 - PN_P}{LN_L} \right) = -N_L \ln \left( \frac{N_0}{LN_L} - \frac{PN_P}{LN_L} \right) \\ = -N_L \ln \left( \frac{1}{\phi_L} - \frac{PN_P}{LN_L} \right) \end{aligned}$$

Somit wird folgende Formel erhalten:

$$\Delta S_m = -k_B \left( \begin{array}{l} N_P \ln \phi_P + N_{H_2O} \ln \phi_{H_2O} - N_L \ln \left( \frac{1}{\phi_L} - \frac{PN_P}{LN_L} \right) - N_{Alk} \ln \left( \frac{1}{\phi_{Alk}} - \frac{PN_P}{AN_{Alk}} - \frac{LN_L}{AN_{Alk}} \right) \\ - LN_L \ln \frac{N_0}{N_x} - AN_{Alk} \ln \frac{N_0}{N_y} \end{array} \right) \quad (102)$$

Zur besseren Handhabbarkeit wird die Gleichung auf molare Größen bezogen.

Die Teilchenzahlen müssen um das Reziproke der Avogadro-Zahl erweitert werden, um diese auf 1 mol zu beziehen. Außerdem gilt  $k_B/N_A=R$

$$\Delta S_m = -R \cdot \left( \begin{array}{l} n_P \ln \phi_P + n_{H_2O} \ln \phi_{H_2O} - n_L \ln \left( \frac{1}{\phi_L} - \frac{P \cdot n_P}{L \cdot n_L} \right) - n_{Alk} \ln \left( \frac{1}{\phi_{Alk}} - \frac{P \cdot n_P}{A \cdot n_{Alk}} - \frac{L \cdot n_L}{A \cdot n_{Alk}} \right) \\ - L \cdot n_L \ln \frac{n_0}{n_x} - A \cdot n_{Alk} \ln \frac{n_0}{n_y} \end{array} \right) \quad (103)$$

Die Anzahl der Segmente ist abhängig vom Volumen eines Gitterplatzes. Dies entspricht dem molaren Volumen von Wasser bei der entsprechenden Temperatur (Wasser ist das kleinste Teilchen). Somit kann die Anzahl der Segmente über folgenden Zusammenhang bestimmt werden:

$$P(T) = \frac{V_{mP}}{V_{m-H_2O}}; L(T) = \frac{V_{mL}}{V_{m-H_2O}}; A(T) = \frac{V_{mAlk}}{V_{m-H_2O}} \quad (104)$$

Wird dies in die Gleichung eingesetzt, dann erhält man:

$$\Delta S_m = -R \cdot \left( \begin{array}{l} n_P \ln \phi_P + n_{H_2O} \ln \phi_{H_2O} - \\ n_L \ln \left( \frac{1}{\phi_L} - \frac{\frac{V_{m-P}}{V_{m-H_2O}} \cdot n_P}{\frac{V_{m-L}}{V_{m-H_2O}} \cdot n_L} \right) - n_{Alk} \ln \left( \frac{1}{\phi_{Alk}} - \frac{\frac{V_{m-P}}{V_{m-H_2O}} \cdot n_P}{\frac{V_{m-Alk}}{V_{m-H_2O}} \cdot n_{Alk}} - \frac{\frac{V_{m-L}}{V_{m-H_2O}} \cdot n_L}{\frac{V_{m-Alk}}{V_{m-H_2O}} \cdot n_{Alk}} \right) \\ - \frac{V_{m-L}}{V_{m-H_2O}} \cdot n_L \ln \frac{n_0}{n_x} - \frac{V_{m-Alk}}{V_{m-H_2O}} \cdot n_{Alk} \ln \frac{n_0}{n_y} \end{array} \right) \quad (105)$$

Das molare Volumen des Wassers kann somit gekürzt werden. Das molare Volumen ist gegeben durch  $V_m=V/n$ . Dieses eingesetzt, ergibt:

$$\Delta S_m = -R \cdot \left( \begin{array}{l} n_P \ln \phi_P + n_{H_2O} \ln \phi_{H_2O} - n_L \ln \left( \frac{1}{\phi_L} - \frac{V_P}{V_L} \right) - n_{Alk} \ln \left( \frac{1}{\phi_{Alk}} - \frac{V_P}{V_{Alk}} - \frac{V_L}{V_{Alk}} \right) \\ - \frac{V_L}{V_{m-H_2O}} \ln \frac{n_0}{n_x} - \frac{V_{Alk}}{V_{m-H_2O}} \ln \frac{n_0}{n_y} \end{array} \right) \quad (106)$$

Das Volumen wiederum kann über die Masse und die Dichte der Substanz bestimmt werden ( $V=m/\rho$ ) und ist somit für alle Komponenten zugänglich. Als nächstes werden die beiden Verhältnisse  $n_0/n_x$  und  $n_0/n_y$  aufgelöst. Dabei gelten folgende Zusammenhänge:

$$n_x = n_0 - Pn_p; n_y = n_0 - Pn_p - Ln_L \quad (107)$$

Somit ergibt sich:

$$\ln\left(\frac{n_0}{n_0 - Pn_p}\right) = -\ln\frac{n_0 - Pn_p}{n_0} = -\ln\left(1 - \frac{Pn_p}{n_0}\right) = -\ln(1 - \phi_p) \quad (108)$$

$$\ln\left(\frac{n_0}{n_0 - Pn_p - Ln_L}\right) = -\ln\left(\frac{n_0 - Pn_p - Ln_L}{n_0}\right) = -\ln\left(1 - \frac{Pn_p}{n_0} - \frac{-Ln_L}{n_0}\right) = -\ln(1 - \phi_p - \phi_L)$$

Die Gleichungen 107 und 108 in die Gleichung 106 eingesetzt ergibt:

$$\Delta S_m = -R \cdot \left( \begin{array}{l} n_p \ln \phi_p + n_{H_2O} \ln \phi_{H_2O} - \\ n_L \ln\left(\frac{1}{\phi_L} - \frac{V_p}{V_L}\right) - n_{Alk} \ln\left(\frac{1}{\phi_{Alk}} - \frac{V_p}{V_{Alk}} - \frac{V_L}{V_{Alk}}\right) + \frac{V_L}{V_{m-H_2O}} \ln(1 - \phi_p) \\ + \frac{V_{Alk}}{V_{m-H_2O}} \ln(1 - \phi_p - \phi_L) \end{array} \right) \quad (109)$$

Symboldeutung:

$\Delta S_m$  = Mischungsentropie,  $R$  = ideale Gaskonstante,  $n_p$  = Stoffmenge Polymer,  $n_L$  = Stoffmenge Löser,  
 $n_{Alk}$  = Stoffmenge Alkohol,  $n_{H_2O}$  = Stoffmenge Wasser,  $\phi_p$  = Volumenbruch Polymer,  $\phi_L$  = Volumenbruch Löser,  
 $\phi_{Alk}$  = Volumenbruch Alkohol,  $\phi_{H_2O}$  = Volumenbruch Wasser,  $V_p$  = Volumen Polymer,  $V_L$  = Volumen Löser,  
 $V_{Alk}$  = Volumen Alkohol,  $V_{m-H_2O}$  = molares Volumen Wasser

Die Verhältnisse zwischen den Volumina der Komponenten lassen sich auch durch Volumenbrüche ausdrücken, indem man die Brüche mit dem Reziproken des Gesamtvolumens erweitern. somit bleibt das Verhältnis gleich und die Anzahl an Parametern sinkt. ☺ Außerdem wird das Volumen von Löser und Alkohol durch das molare Volumen ausgedrückt ( $V=V_m \cdot n$ )

$$\Delta S_m = -R \cdot \left( \begin{array}{l} n_P \ln \phi_P + n_{H_2O} \ln \phi_{H_2O} - \\ n_L \ln \left( \frac{1}{\phi_L} - \frac{\phi_P}{\phi_L} \right) - n_{Alk} \ln \left( \frac{1}{\phi_{Alk}} - \frac{\phi_P}{\phi_{Alk}} - \frac{\phi_L}{\phi_{Alk}} \right) + \frac{V_{m-L}}{V_{m-H_2O}} n_L \ln(1 - \phi_P) \\ + \frac{V_{m-Alk}}{V_{m-H_2O}} n_{Alk} \ln(1 - \phi_P - \phi_L) \end{array} \right) \quad (110)$$

$$= -R \cdot \left( \begin{array}{l} n_P \ln \phi_P + n_{H_2O} \ln \phi_{H_2O} - \\ n_L \ln \left( \frac{1 - \phi_P}{\phi_L} \right) - n_{Alk} \ln \left( \frac{1 - \phi_P - \phi_L}{\phi_{Alk}} \right) + \frac{V_{m-L}}{V_{m-H_2O}} n_L \ln(1 - \phi_P) \\ + \frac{V_{m-Alk}}{V_{m-H_2O}} n_{Alk} \ln(1 - \phi_P - \phi_L) \end{array} \right)$$

Um nun die Flory-Huggins-Gleichung für ein quaternäres System unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Molekülgrößen zu formulieren, muss noch die Enthalpie bestimmt werden. Dabei werden wieder binäre Wechselwirkungen als einziger Beitrag zur Enthalpie berücksichtigt. Somit ergeben sich die gleichen Beiträge wie bei der normalen Herleitung für quaternäre Systeme:

$$\begin{aligned} \Delta H_{m(L/P)} &= RT \cdot n_L \cdot \phi_P \cdot \chi_{L/P} \\ \Delta H_{m(L/Alk)} &= RT \cdot n_L \cdot \phi_{Alk} \cdot \chi_{L/Alk} \\ \Delta H_{m(L/H_2O)} &= RT \cdot n_L \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{L/H_2O} \\ \Delta H_{m(Alk/P)} &= RT \cdot n_{Alk} \cdot \phi_P \cdot \chi_{Alk/P} \\ \Delta H_{m(Alk/H_2O)} &= RT \cdot n_{Alk} \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{Alk/H_2O} \\ \Delta H_{m(H_2O/P)} &= RT \cdot n_{H_2O} \cdot \phi_P \cdot \chi_{H_2O/P} \end{aligned} \quad (111)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= \Delta H_{m(L/P)} + \Delta H_{m(L/Alk)} + \Delta H_{m(L/H_2O)} + \Delta H_{m(Alk/P)} + \Delta H_{m(Alk/H_2O)} + \Delta H_{m(H_2O/P)} \\ &= RT \left[ n_L \cdot \phi_P \cdot \chi_{L/P} + n_L \cdot \phi_{Alk} \cdot \chi_{L/Alk} + n_L \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{L/H_2O} + n_{Alk} \cdot \phi_P \cdot \chi_{Alk/P} + \right. \\ &\quad \left. n_{Alk} \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{Alk/H_2O} + n_{H_2O} \cdot \phi_P \cdot \chi_{H_2O/P} \right] \end{aligned}$$

Somit ergibt sich folgende erweiterte Gleichung für die quaternäre Polymerlösung

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= -T\Delta S_m + \Delta H_m \\ \frac{\Delta G_m}{RT} &= \left[ \begin{array}{l} n_P \ln \phi_P + n_{H_2O} \ln \phi_{H_2O} + n_L \ln \left( \frac{\phi_L}{1 - \phi_P} \right) + n_{Alk} \ln \left( \frac{\phi_{Alk}}{1 - \phi_P - \phi_L} \right) + \frac{V_{m-L}}{V_{m-H_2O}} n_L \ln(1 - \phi_P) \\ + \frac{V_{m-Alk}}{V_{m-H_2O}} n_{Alk} \ln(1 - \phi_P - \phi_L) \end{array} \right] + \\ &\quad \left[ \begin{array}{l} n_L \cdot \phi_P \cdot \chi_{L/P} + n_L \cdot \phi_{Alk} \cdot \chi_{L/Alk} + n_L \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{L/H_2O} + n_{Alk} \cdot \phi_P \cdot \chi_{Alk/P} + n_{Alk} \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{Alk/H_2O} \\ + n_{H_2O} \cdot \phi_P \cdot \chi_{H_2O/P} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (112)$$

## Anhang

### Symboldeutung:

$T$  = Temperatur in K,  $R$  = ideale Gaskonstante,  $n_p$  = Stoffmenge Polymer,  $n_L$  = Stoffmenge Löser,  $n_{Alk}$  = Stoffmenge Alkohol,  $n_{H_2O}$  = Stoffmenge Wasser,

$\phi_p$  = Volumenbruch Polymer,  $\phi_L$  = Volumenbruch Löser,  $\phi_{Alk}$  = Volumenbruch Alkohol,  $\phi_{H_2O}$  = Volumenbruch Wasser,  $V_p$  = Volumen Polymer,

$V_L$  = Volumen Löser,  $V_{Alk}$  = Volumen Alkohol,  $V_{m_{H_2O}}$  = molares Volumen Wasser,  $\chi_{LP}$  = Wechselwirkungsparameter Löser/Polymer,

$\chi_{LAlk}$  = Wechselwirkungsparameter Löser/Alkohol,  $\chi_{LH_2O}$  = Wechselwirkungsparameter Löser/Wasser,

$\chi_{Alk/P}$  = Wechselwirkungsparameter Alkohol/Polymer,  $\chi_{Alk/H_2O}$  = Wechselwirkungsparameter Alkohol/Wasser,  $\chi_{H_2O/P}$  = Wechselwirkungsparameter Wasser/Polymer

bzw. weiter zusammengefasst:

$$\Delta G_m = -T\Delta S_m + \Delta H_m \quad (113)$$

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \left[ n_p \ln \phi_p + n_{H_2O} \ln \phi_{H_2O} + n_L \ln \left( \phi_L \cdot (1 - \phi_p)^{\frac{V_{m-L}}{V_{m-H_2O}} - 1} \right) + n_{Alk} \ln \left( \phi_{Alk} \cdot (1 - \phi_p - \phi_L)^{\frac{V_{m-Alk}}{V_{m-H_2O}} - 1} \right) \right] +$$

$$\left[ n_L \cdot \phi_p \cdot \chi_{L/P} + n_L \cdot \phi_{Alk} \cdot \chi_{L/Alk} + n_L \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{L/H_2O} + n_{Alk} \cdot \phi_p \cdot \chi_{Alk/P} + n_{Alk} \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{Alk/H_2O} \right]$$

$$+ n_{H_2O} \cdot \phi_p \cdot \chi_{H_2O/P}$$

Anhand dieser Formulierung ist zu erkennen, dass Gleichung 113 bei gleichgroßen Teilchen wieder die ursprüngliche Form der Flory-Huggins-Gleichung einnimmt.

Die daraus abgeleiteten Gleichungen für das chemische Potential der Komponenten sind im Folgenden aufgeführt:

$$\frac{\Delta \mu_{H_2O}}{RT} = \ln(\phi_{H_2O}) - \phi_p \frac{V_{mH_2O}}{V_{mP}} + \frac{1}{6} * \phi_p \frac{V_{mH_2O}}{V_{mP}} * \left( \frac{V_{mP}}{V_{mH_2O}} - 1 \right) * \left( \frac{\phi_L}{(1 - \phi_L)} + \frac{2 * (\phi_L + \phi_{Alk})}{(1 - \phi_L - \phi_{Alk})} + \frac{\phi_{Alk}}{(1 - \phi_{Alk})} \right) - \phi_L \frac{V_{mH_2O}}{V_{mL}} + \frac{1}{6} * \phi_L \frac{V_{mH_2O}}{V_{mL}} * \left( \frac{V_{mL}}{V_{mH_2O}} - 1 \right)$$

$$* \left( \frac{\phi_p}{(1 - \phi_p)} + \frac{2 * (\phi_p + \phi_{Alk})}{(1 - \phi_p - \phi_{Alk})} + \frac{\phi_{Alk}}{(1 - \phi_{Alk})} \right) - \phi_{Alk} \frac{V_{mH_2O}}{V_{mAlk}} + \frac{1}{6} * \phi_{Alk} \frac{V_{mH_2O}}{V_{mAlk}} * \left( \frac{V_{mAlk}}{V_{mH_2O}} - 1 \right) * \left( \frac{\phi_p}{(1 - \phi_p)} + \frac{2 * (\phi_p + \phi_L)}{(1 - \phi_p - \phi_L)} + \frac{\phi_L}{(1 - \phi_L)} \right) + (1 - \phi_{H_2O})$$

$$\cdot \left( 1 + \frac{V_{mH_2O}}{V_{mL}} \cdot \phi_L \cdot \chi_{LH_2O} + \phi_p \cdot \chi_{H_2OP} + \frac{V_{mH_2O}}{V_{mAlk}} \cdot \phi_{Alk} \cdot \chi_{AlkH_2O} \right) - \phi_L \cdot \frac{V_{mH_2O}}{V_{mL}} \cdot (\phi_p \cdot \chi_{LP} + \phi_{Alk} \cdot \chi_{LAlk}) - \frac{V_{mH_2O}}{V_{mAlk}} \cdot \phi_p \cdot \phi_{Alk} \cdot \chi_{AlkP}$$

$$\frac{\Delta \mu_{Alk}}{RT} = \ln \left( \phi_{Alk} * \sqrt[6]{((1 - \phi_p) * (1 - \phi_p - \phi_L)^2 * (1 - \phi_L))^{\frac{V_{mAlk}}{V_{mH_2O}} - 1}} \right) - \phi_{H_2O} * \frac{V_{mAlk}}{V_{mH_2O}} - \phi_p \frac{V_{mAlk}}{V_{mP}} + \frac{1}{6} * \phi_p \frac{V_{mAlk}}{V_{mP}} * \left( \frac{V_{mP}}{V_{mH_2O}} - 1 \right) * \left( \frac{\phi_L}{(1 - \phi_L)} - 3 \right) - \phi_L \frac{V_{mAlk}}{V_{mL}} + \frac{1}{6} * \phi_L \frac{V_{mAlk}}{V_{mL}}$$

$$* \left( \frac{V_{mL}}{V_{mH_2O}} - 1 \right) * \left( \frac{\phi_p}{(1 - \phi_p)} - 3 \right) + \frac{1}{6} * \phi_{Alk} * \left( \frac{V_{mAlk}}{V_{mH_2O}} - 1 \right) * \left( \frac{\phi_p}{(1 - \phi_p)} + \frac{2 * (\phi_p + \phi_L)}{(1 - \phi_p - \phi_L)} + \frac{\phi_L}{(1 - \phi_L)} \right) + (1 - \phi_{Alk})$$

$$\cdot \left( 1 + \frac{V_{mAlk}}{V_{mL}} \cdot \phi_L \cdot \chi_{LAlk} + \phi_p \cdot \chi_{AlkP} + \phi_{H_2O} \cdot \chi_{AlkH_2O} \right) - \phi_L \frac{V_{mAlk}}{V_{mL}} \cdot (\phi_p \cdot \chi_{LP} + \phi_{H_2O} \cdot \chi_{LH_2O}) - \frac{V_{mAlk}}{V_{mH_2O}} \cdot \phi_p \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{H_2OP}$$

$$\frac{\Delta \mu_L}{RT} = \ln \left( \phi_L * \sqrt[6]{((1 - \phi_p) * (1 - \phi_p - \phi_{Alk})^2 * (1 - \phi_{Alk}))^{\frac{V_{mL}}{V_{mH_2O}} - 1}} \right) - \phi_{H_2O} * \frac{V_{mL}}{V_{mH_2O}} - \phi_p \frac{V_{mL}}{V_{mP}} + \frac{1}{6} * \phi_p \frac{V_{mL}}{V_{mP}} * \left( \frac{V_{mP}}{V_{mH_2O}} - 1 \right) * \left( \frac{\phi_{Alk}}{(1 - \phi_{Alk})} - 3 \right) - \phi_{Alk} \frac{V_{mL}}{V_{mAlk}} + \frac{1}{6} * \phi_{Alk} \frac{V_{mL}}{V_{mAlk}}$$

$$* \left( \frac{V_{mAlk}}{V_{mH_2O}} - 1 \right) * \left( \frac{\phi_p}{(1 - \phi_p)} - 3 \right) + \frac{1}{6} * \phi_L * \left( \frac{V_{mL}}{V_{mH_2O}} - 1 \right) * \left( \frac{\phi_p}{(1 - \phi_p)} + \frac{2 * (\phi_p + \phi_{Alk})}{(1 - \phi_p - \phi_{Alk})} + \frac{\phi_{Alk}}{(1 - \phi_{Alk})} \right) + (1 - \phi_L)$$

$$\cdot \left( 1 + \phi_p \cdot \chi_{LP} + \phi_{Alk} \cdot \chi_{LAlk} + \phi_{H_2O} \cdot \chi_{LH_2O} \right) - \phi_{Alk} \frac{V_{mL}}{V_{mAlk}} \cdot (\phi_p \cdot \chi_{AlkP} + \phi_{H_2O} \cdot \chi_{AlkH_2O}) - \frac{V_{mL}}{V_{mH_2O}} \cdot \phi_p \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{H_2OP}$$

$$\frac{\Delta \mu_P}{RT} = \ln \left( \phi_p * \sqrt[6]{((1 - \phi_L) * (1 - \phi_L - \phi_{Alk})^2 * (1 - \phi_{Alk}))^{\frac{V_{mP}}{V_{mH_2O}} - 1}} \right) - \phi_{H_2O} * \frac{V_{mP}}{V_{mH_2O}} + \frac{1}{6} * \phi_p * \left( \frac{V_{mP}}{V_{mH_2O}} - 1 \right) * \left( \frac{\phi_L}{(1 - \phi_L)} + \frac{2 * (\phi_L + \phi_{Alk})}{(1 - \phi_L - \phi_{Alk})} + \frac{\phi_{Alk}}{(1 - \phi_{Alk})} \right) - \phi_L \frac{V_{mP}}{V_{mL}} + \frac{1}{6} * \phi_L \frac{V_{mP}}{V_{mL}}$$

$$* \left( \frac{V_{mL}}{V_{mH_2O}} - 1 \right) * \left( \frac{\phi_{Alk}}{(1 - \phi_{Alk})} - 3 \right) - \phi_{Alk} \frac{V_{mP}}{V_{Alk}} + \frac{1}{6} * \phi_{Alk} \frac{V_{mP}}{V_{Alk}} * \left( \frac{V_{mAlk}}{V_{mH_2O}} - 1 \right) * \left( \frac{\phi_L}{(1 - \phi_L)} - 3 \right) + (1 - \phi_p)$$

$$\cdot \left( 1 + \frac{V_{mP}}{V_{mL}} \cdot \phi_L \cdot \chi_{LP} + \frac{V_{mP}}{V_{mAlk}} \cdot \phi_{Alk} \cdot \chi_{AlkP} + \frac{V_{mP}}{V_{mH_2O}} \cdot \phi_{H_2O} \cdot \chi_{H_2OP} \right) - \phi_L \frac{V_{mP}}{V_{mL}} \cdot (\phi_{H_2O} \cdot \chi_{LH_2O} + \phi_{Alk} \cdot \chi_{LAlk}) - \frac{V_{mP}}{V_{mAlk}} \cdot \phi_{H_2O} \cdot \phi_{Alk} \cdot \chi_{AlkH_2O}$$

## Beispielcode für die Berechnung der Mischungslücke (LLE)

### Genetischer Algorithmus

#### Definition der Funktion die zum Berechnen verwendet wird:

```
function [Par,Error_min]=GA_binodal_quaternaer_Flory_CDA_Ac_EtOH_H2O_two(micha)

Bounds = [[0;1] [0;1] [0;1] [0;1] [0;1] [0;1]]; %Grenzen, in denen die Volumenbrüche liegen dürfen

[Par,Error_min]=GAreal(200, 250000, Bounds, 0,micha);
    %NIND maxgen

function z = f(x,micha)

%x(:,1)= L = x(:,5)
%x(:,2)= Alk = x(:,6)
%x(:,3)= H2O = micha(1,2)
%x(:,4)= P = micha(1,1)

%Konstanten und Parameter:

t=20; %Temperatur, bei der die Binodale berechnet werden soll in °C

%Molare Volumina der Komponenten [cm^3/mol] | Vm = M/rho(T)

VmP = 65000/1.23; %Molares Volumen des Polymers (CDA) in cm^3/mol | Mn(SEC)/rho
VmL = 58.08/((1.41/(3.67E-2*(1+(1-(t+273.15)/5.29E2)^1.09E-1)))/1000); %Molares Volumen von Ac in cm^3/mol | Temperaturabhängig
VmAlk = 46.07/((1.64/(4.09E-2*(1+(1-(t+273.15)/5.30E2)^8.71E-2)))/1000); %Molares Volumen von EtOH in cm^3/mol | Temperaturabhängig
VmH2O = 18.01/((1.51/(3.64E-2*(1+(1-(t+273.15)/6.18E2)^5.87E-2)))/1000); %Molares Volumen von H2O in cm^3/mol | Temperaturabhängig

%Wechselwirkungsparameter:

%Zusammensetzungsunabhängige Wechselwirkungsparameter bei RT (CHI_i_j)

CHI_L_P = 0.3; %Wechselwirkungsparameter Ac/CDA | Polymer Data Handbook
CHI_Alk_P = 1.3; %Wechselwirkungsparameter EtOH/CDA | Quellungsmessungen
CHI_H2O_P = 1.7; %Wechselwirkungsparameter H2O/CDA | Quellungsmessungen

%Zusammensetzungsabhängige Wechselwirkungsparameter (g_i_j)

%Aceton/Ethanol

y0_LAlk=0.73788;
A1_LAlk=0.39301;
t1_LAlk=1.25006;

g_L_Alk_a=(y0_LAlk+A1_LAlk.*exp(-x(:,2)/t1_LAlk)); %Phase A
g_L_Alk_b=(y0_LAlk+A1_LAlk.*exp(-x(:,6)/t1_LAlk)); %Phase B

%Aceton/Wasser

y0_LH2O=3.60944;
A1_LH2O=4.62687;
t1_LH2O=0.47639;
A2_LH2O=2.53222;
t2_LH2O=0.05874;

g_L_H2O_a=(y0_LH2O+A1_LH2O.*exp(-x(:,3)/t1_LH2O)+A2_LH2O.*exp(-x(:,3)/t2_LH2O)); %PhaseA
g_L_H2O_b=(y0_LH2O+A1_LH2O.*exp(-micha(1,2)/t1_LH2O)+A2_LH2O.*exp(-micha(1,2)/t2_LH2O)) %PhaseB

%Ethanol/Wasser

y0_AlKH2O=2.60343;
A1_AlKH2O=0.42829;
t1_AlKH2O=0.05855;
A2_AlKH2O=1.6773;
t2_AlKH2O=0.84291;

g_Alk_H2O_a=(y0_AlKH2O+A1_AlKH2O.*exp(-x(:,3)/t1_AlKH2O)+A2_AlKH2O.*exp(-x(:,3)/t2_AlKH2O)); %PhaseA
g_Alk_H2O_b=(y0_AlKH2O+A1_AlKH2O.*exp(-micha(1,2)/t1_AlKH2O)+A2_AlKH2O.*exp(-micha(1,2)/t2_AlKH2O)); %PhaseB

%Gleichungen für das Chemische Potential der Komponenten in den Phasen A und B
```

## Anhang

%Löser x(:,1) und x(:,5):

```
L_A_Flory = log(x(:,1))-x(:,4).*(VmL/VmP)-x(:,2).*(VmL/VmAlk)-x(:,3).*(VmL/VmH2O)+(1-x(:,1)).*(1+x(:,4)).*CHI_L_P+x(:,2).*g_L_Alk_a+x(:,3).*g_L_H2O_a)-x(:,2).*(VmL/VmAlk).*(x(:,4)).*CHI_Alk_P+x(:,3).*g_Alk_H2O_a)-x(:,3).*(VmL/VmH2O).*x(:,4).*CHI_H2O_P;
```

```
L_B_Flory = log(x(:,5))-micha(1,1).*(VmL/VmP)-x(:,6).*(VmL/VmAlk)-micha(1,2).*(VmL/VmH2O)+(1-x(:,5)).*(1+micha(1,1)).*CHI_L_P+x(:,6).*g_L_Alk_b+micha(1,2).*g_L_H2O_b)-x(:,6).*(VmL/VmAlk).*(micha(1,1)).*CHI_Alk_P+micha(1,2).*g_Alk_H2O_b)-micha(1,2).*(VmL/VmH2O).*micha(1,1).*CHI_H2O_P;
```

%Alkohol x(:,2) und x(:,6):

```
Alk_A_Flory = log(x(:,2))-x(:,4).*(VmAlk/VmP)-x(:,1).*(VmAlk/VmL)-x(:,3).*(VmAlk/VmH2O)+(1-x(:,2)).*(1+x(:,4)).*CHI_Alk_P+(VmAlk/VmL).*x(:,1).*g_L_Alk_a+x(:,3).*g_Alk_H2O_a)-x(:,1).*(VmAlk/VmL).*(x(:,4)).*CHI_L_P+x(:,3).*g_L_H2O_a)-x(:,3).*(VmAlk/VmH2O).*x(:,4).*CHI_H2O_P;
```

```
Alk_B_Flory = log(x(:,6))-micha(1,1).*(VmAlk/VmP)-x(:,5).*(VmAlk/VmL)-micha(1,2).*(VmAlk/VmH2O)+(1-x(:,6)).*(1+micha(1,1)).*CHI_Alk_P+(VmAlk/VmL).*x(:,5).*g_L_Alk_b+micha(1,2).*g_Alk_H2O_b)-x(:,5).*(VmAlk/VmL).*(micha(1,1)).*CHI_L_P+micha(1,2).*g_L_H2O_b)-micha(1,2).*(VmAlk/VmH2O).*micha(1,1).*CHI_H2O_P;
```

%Wasser x(:,3) und micha(1,2):

```
H2O_A_Flory = log(x(:,3))-x(:,4).*(VmH2O/VmP)-x(:,1).*(VmH2O/VmL)-x(:,2).*(VmH2O/VmAlk)+(1-x(:,3)).*(1+x(:,4)).*CHI_H2O_P+(VmH2O/VmL).*x(:,1).*g_L_H2O_a+(VmH2O/VmAlk).*x(:,2).*g_Alk_H2O_a)-x(:,1).*(VmH2O/VmL).*(x(:,4)).*CHI_L_P+x(:,2).*g_L_Alk_a)-x(:,2).*(VmH2O/VmL).*x(:,4).*CHI_Alk_P;
```

```
H2O_B_Flory = log(micha(1,2))-micha(1,1).*(VmH2O/VmP)-x(:,5).*(VmH2O/VmL)-x(:,6).*(VmH2O/VmAlk)+(1-micha(1,2)).*(1+micha(1,1)).*CHI_H2O_P+(VmH2O/VmL).*x(:,5).*g_L_H2O_b+(VmH2O/VmAlk).*x(:,6).*g_Alk_H2O_b)-x(:,1).*(VmH2O/VmL).*(micha(1,1)).*CHI_L_P+x(:,6).*g_L_Alk_b)-x(:,6).*(VmH2O/VmL).*micha(1,1).*CHI_Alk_P;
```

%Polymer x(:,4) und micha(1,1):

```
P_A_Flory = log(x(:,4))-x(:,1).*(VmP/VmL)-x(:,2).*(VmP/VmAlk)-x(:,3).*(VmP/VmH2O)+(1-x(:,4)).*(1+(VmP/VmL).*x(:,1)).*CHI_L_P+(VmP/VmAlk).*x(:,2).*CHI_Alk_P+(VmP/VmH2O).*x(:,3).*CHI_H2O_P)-x(:,1).*(VmP/VmL).*x(:,2).*g_L_Alk_a+x(:,3).*g_L_H2O_a)-x(:,2).*(VmP/VmAlk).*x(:,3).*g_Alk_H2O_a;
```

```
P_B_Flory = log(micha(1,1))-x(:,5).*(VmP/VmL)-x(:,6).*(VmP/VmAlk)-micha(1,2).*(VmP/VmH2O)+(1-micha(1,1)).*(1+(VmP/VmL).*x(:,5)).*CHI_L_P+(VmP/VmAlk).*x(:,6).*CHI_Alk_P+(VmP/VmH2O).*micha(1,2).*CHI_H2O_P)-x(:,5).*(VmP/VmL).*x(:,6).*g_L_Alk_b+micha(1,2).*g_L_H2O_b)-x(:,6).*(VmP/VmAlk).*micha(1,2).*g_Alk_H2O_b;
```

% Gleichungssystem zum Berechnen der Binodale im quaternären System (quadriert, damit F(:,1) bis F(:,6) immer positiv sind):

```
F(:,1) = (1-x(:,1))-x(:,2)-x(:,3)-x(:,4))^2;  
F(:,2) = (1-x(:,5))-x(:,6)-micha(1,2)-micha(1,1))^2;  
F(:,3) = ((L_A_Flory)-(L_B_Flory))^2;  
F(:,4) = ((Alk_A_Flory)-(Alk_B_Flory))^2;  
F(:,5) = ((H2O_A_Flory)-(H2O_B_Flory))^2;  
F(:,6) = ((P_A_Flory)-(P_B_Flory))^2;
```

z = F(:,1)+F(:,2)+F(:,3)+F(:,4)+F(:,5)+F(:,6);

%Genetischer Algorithmus der Universität Sheffield. Dieser nutzt die zuvor erstellte Gleichung z sowie die im Skript (s.u.) definierten Startwerte zum berechnen

```
function [Par,Error_min]=GAreal(NIND, MAXGEN, Bounds, d,micha);
```

```
NVAR = 7; % No of variables
```

```
MUTR = 0.01; % Mutation rate
```

```
GGAP = 0.99; % Generation gap, how many new individuals are created
```

```
SEL_F = 'rws'; % Name of selection function
```

```
XOV_F = 'xovdp'; % Name of recombination function for individuals
```

```
MUT_F = 'mutbga'; % Name of mutation function for individuals
```

```
% Build fielddescription matrix
```

```
FieldD = Bounds;
```

```
% Create real-valued population
```

```
Chrom = crtrp(NIND, FieldD,micha);
```

## Anhang

```
% Evaluate Initial Population
ObjV = f(Chrom,micha);
% reset count variables and Iterate population
gen = 0;
while gen < MAXGEN,
    % Fitness assignement to whole population
    FitnV = ranking(ObjV);
    % Select individuals from population
    SelCh = select(SEL_F, Chrom, FitnV, GGAP);
    % Recombine selected individuals (crossover)
    SelCh = recomb(XOV_F, SelCh, 0.7,1,micha);
    % Mutate offspring
    SelCh = mutate(MUT_F,SelCh, FieldD, MUTR,1,micha);
    % Evaluate New Population
    ObjVSel = f(SelCh,micha);
    % Insert offspring in population replacing parents
    [Chrom ObjV] = reins(Chrom, SelCh, 1, 1, ObjV, ObjVSel);
    % Increment counter
    [Error_min, h1] = min(ObjV)
    Par = Chrom(h1, :);
    gen = gen + 1
end
```

### Notwendige Änderungen am Code des Genetischen Algorithmus

Um den genetischen Algorithmus auf die Berechnung von Volumenbrüchen anzupassen, muss eine Änderung in dessen Code vorgenommen werden. Diese betrifft die Schritte Mutate und Recombine. Bei beiden werden neue Individuen erzeugt die zwischen Null und Eins liegen. Allerdings ist deren Summe nicht gleich Eins. Somit müssen diese noch normiert werden. Bei Verwendung des Codes müssen also die unten aufgeführten Normierungen ans Ende des Codes in den genannten Dateien kopiert werden

#### Mutate

```
%Normieren der neuen Individuen auf 1
total=NewChrom(:,1)+NewChrom(:,2)+NewChrom(:,3)+NewChrom(:,4);
NewChrom(:,1)=NewChrom(:,1)/total;
NewChrom(:,2)=NewChrom(:,2)/total;
NewChrom(:,3)=NewChrom(:,3)/total;
NewChrom(:,4)=NewChrom(:,4)/total;

difference=1-micha(1,1)-micha(1,2);
difference_NewChrom=NewChrom(:,5)+NewChrom(:,6);
NewChrom(:,5)=NewChrom(:,5)/(difference_NewChrom./difference);
NewChrom(:,6)=NewChrom(:,6)/(difference_NewChrom./difference);
```

#### Recombine

```
%Normieren der neuen Individuen auf 1
total=NewChrom(:,1)+NewChrom(:,2)+NewChrom(:,3)+NewChrom(:,4);
NewChrom(:,1)=NewChrom(:,1)/total;
NewChrom(:,2)=NewChrom(:,2)/total;
NewChrom(:,3)=NewChrom(:,3)/total;
NewChrom(:,4)=NewChrom(:,4)/total;

difference=1-micha(1,1)-micha(1,2);
difference_NewChrom=NewChrom(:,5)+NewChrom(:,6);
NewChrom(:,5)=NewChrom(:,5)/(difference_NewChrom./difference);
NewChrom(:,6)=NewChrom(:,6)/(difference_NewChrom./difference);
```



## Anhang

### Skript zum Rechnen mit den Genetischen Algorithmus in Matlab

```
clear all; close all; clc;
warning('off');

%Werte, für die berechnet werden soll:
%Prozentualer Anteil Polymer in der polymerarmen Phase

H=[1E-28 1E-26 1E-24 1E-22 1E-20 1E-18 1E-16 1E-14 1E-12 1E-10 1E-8 1E-6 1E-4 1E-3 1E-2 1E-1 0.1:0.15:3];

%Prozentualer Anteil von Wasser in der polymerarmen Phase

K=[1 2 5 7 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60];

%Vorbelegen/Preallocating der Matrix F

F=zeros(max(size(H)),12);
dummy=0;

%Initialisierung der Berechnung:

for j=1:max(size(K));
    dummy=dummy+1;
    for i=1:max(size(H))
        dummy=dummy+1;

        micha(1,i) = H(1,i)/100; %Anteil Polymer an der polymerarmen Phase
        micha(1,2) = K(1,j)/100; %Anteil Wasser an der polymerarmen Phase

        [par,Error_min]=GA_binodal_quaternaer_Flory_CDA_Ac_EtOH_H2O_two(micha);

%Zusammenfassen der Ergebnisse:
        f(1,1:6)=par';

        f(1,7)=micha(1,2); %Wasser in polymerarmer Phase
        f(1,8)=micha(1,1); %Polymer in polymerarmer Phase

        f(1,10)=Error_min;

%Sortieren der Ergebnisse für verschiedene Auftragungen

        F(dummy,1)=f(1,2)+f(1,3); %Nichtlöser in Phase A
        F(dummy,2)=f(1,4); %Polymer in Phase A
        F(dummy,3)=f(1,1); %Löser in Phase A

        F(dummy,4)=f(1,6)+f(1,7); %Nichtlöser in Phase B
        F(dummy,5)=f(1,8); %Polymer in Phase B
        F(dummy,6)=f(1,5); %Löser in Phase B

        F(dummy,8)=f(1,10); %Error_min

        F(dummy,10)=f(1,1); %Löser in Phase A
        F(dummy,11)=f(1,2); %Alkohol in Phase A
        F(dummy,12)=f(1,3); %Wasser in Phase A
        F(dummy,13)=f(1,4); %Polymer in Phase A

        F(dummy,15)=f(1,5); %Löser in Phase B
        F(dummy,16)=f(1,6); %Alkohol in Phase B
        F(dummy,17)=f(1,7); %Wasser in Phase B
        F(dummy,18)=f(1,8); %Polymer in Phase B

        F(dummy,20)=f(1,2); %Alkohol in Phase A
        F(dummy,21)=f(1,3); %Wasser in Phase A
        F(dummy,22)=f(1,1); %Löser in Phase A

        F(dummy,23)=f(1,6); %Alkohol in Phase B
        F(dummy,24)=f(1,7); %Wasser in Phase B
        F(dummy,25)=f(1,5); %Löser in Phase B

%schreiben der sortierten Ergebnisse in ein Excel-file

succes=xlswrite('binodale_GA_erweitert_quat_July_13_200_250000',F,'CDA_Ac_EtOH_H2O')

end
end
```

# Anhang

## Trust-Region-Verfahren

### Definition der Funktion die zum Berechnen verwendet wird:

```
function F = Gleichung_CA_Ac_EtOH_H2O(x,VmP,VmL,VmAlk,VmH2O,CHI_L_P,CHI_Alk_P,CHI_H2O_P,g_L_H2O_a,g_L_H2O_b,g_L_Alk_a,g_L_Alk_b,g_Alk_H2O_a,g_Alk_H2O_b,y0,A1,A2,t1,t2,f,R,T)

global VmP VmL VmAlk VmH2O CHI_L_P CHI_Alk_P CHI_H2O_P g_L_H2O_a g_L_H2O_b g_L_Alk_a g_L_Alk_b g_Alk_H2O_a g_Alk_H2O_b y0 A1 A2 t1 t2 f R T

%x(:,1)= L = x(:,5)
%x(:,2)= Alk = x(:,6)
%x(:,3)= H2O = f(1,7)
%x(:,4)= P = f(1,8)

%Konstanten und Parameter:

t=20; %Temperatur, bei der die Binodale berechnet werden soll in °C

%Molare Volumina der Komponenten [cm^3/mol] | Vm = M/rho(T)

VmP = 65000/1.23; %Molares Volumen des Polymers (CDA) in cm^3/mol | Mn(SEC)/rho
VmL = 58.08/((1.41/(3.67E-2*(1+(1-(t+273.15)/5.29E2)^1.09E-1)))/1000); %Molares Volumen von Ac in cm^3/mol | Temperaturabhängig
VmAlk = 46.07/((1.64/(4.09E-2*(1+(1-(t+273.15)/5.30E2)^8.71E-2)))/1000); %Molares Volumen von EtOH in cm^3/mol | Temperaturabhängig
VmH2O = 18.01/((1.51/(3.64E-2*(1+(1-(t+273.15)/6.18E2)^5.87E-2)))/1000); %Molares Volumen von H2O in cm^3/mol | Temperaturabhängig

%Wechselwirkungsparameter:

%Zusammensetzungsunabhängige Wechselwirkungsparameter bei RT (CHI_i_j)

CHI_L_P = 0.3; %Wechselwirkungsparameter Ac/CDA | Polymer Data Handbook
CHI_Alk_P = 1.3; %Wechselwirkungsparameter EtOH/CDA | Quellungsmessungen
CHI_H2O_P = 1.7; %Wechselwirkungsparameter H2O/CDA | Quellungsmessungen

%Zusammensetzungsabhängige Wechselwirkungsparameter (g_i_j)

%Aceton/Ethanol

y0_LAlk=0.73788;
A1_LAlk=0.39301;
t1_LAlk=1.25006;

g_L_Alk_a=(y0_LAlk+A1_LAlk*exp(-x(:,2)/t1_LAlk)); %Phase A
g_L_Alk_b=(y0_LAlk+A1_LAlk*exp(-x(:,6)/t1_LAlk)); %Phase B

%Aceton/Wasser

y0_LH2O=3.60944;
A1_LH2O=4.62687;
t1_LH2O=0.47639;
A2_LH2O=2.53222;
t2_LH2O=0.05874;

g_L_H2O_a=(y0_LH2O+A1_LH2O*exp(-x(:,3)/t1_LH2O)+A2_LH2O*exp(-x(:,3)/t2_LH2O)); %PhaseA
g_L_H2O_b=(y0_LH2O+A1_LH2O*exp(-micha(1,2)/t1_LH2O)+A2_LH2O*exp(-micha(1,2)/t2_LH2O)) %PhaseB

%Ethanol/Wasser

y0_AlkH2O=2.60343;
A1_AlkH2O=0.42829;
t1_AlkH2O=0.05855;
A2_AlkH2O=1.6773;
t2_AlkH2O=0.84291;

g_Alk_H2O_a=(y0_AlkH2O+A1_AlkH2O*exp(-x(:,3)/t1_AlkH2O)+A2_AlkH2O*exp(-x(:,3)/t2_AlkH2O)); %PhaseA
g_Alk_H2O_b=(y0_AlkH2O+A1_AlkH2O*exp(-micha(1,2)/t1_AlkH2O)+A2_AlkH2O*exp(-micha(1,2)/t2_AlkH2O)); %PhaseB
```

## Anhang

### %Gleichungen für das Chemische Potential der Komponenten

%Löser x(1) und x(5):

$$L\_A\_Flory = \log(x(1)) - x(4) \cdot (V_mL/V_mP) - x(2) \cdot (V_mL/V_mAlk) - x(3) \cdot (V_mL/V_mH_2O) + (1-x(1)) \cdot (1+x(4) \cdot CHI\_L\_P + x(2) \cdot g\_L\_Alk\_a + x(3) \cdot g\_L\_H_2O\_a) - x(2) \cdot (V_mL/V_mAlk) \cdot (x(4) \cdot CHI\_Alk\_P + x(3) \cdot g\_Alk\_H_2O\_a) - x(3) \cdot (V_mL/V_mH_2O) \cdot x(4) \cdot CHI\_H_2O\_P;$$

$$L\_B\_Flory = \log(x(5)) - f(1,8) \cdot (V_mL/V_mP) - x(6) \cdot (V_mL/V_mAlk) - f(1,7) \cdot (V_mL/V_mH_2O) + (1-x(5)) \cdot (1+f(1,8) \cdot CHI\_L\_P + x(6) \cdot g\_L\_Alk\_b + f(1,7) \cdot g\_L\_H_2O\_b) - x(6) \cdot (V_mL/V_mAlk) \cdot (f(1,8) \cdot CHI\_Alk\_P + f(1,7) \cdot g\_Alk\_H_2O\_b) - f(1,7) \cdot (V_mL/V_mH_2O) \cdot f(1,8) \cdot CHI\_H_2O\_P;$$

%Alkohol x(2) und x(6):

$$Alk\_A\_Flory = \log(x(2)) - x(4) \cdot (V_mAlk/V_mP) - x(1) \cdot (V_mAlk/V_mL) - x(3) \cdot (V_mAlk/V_mH_2O) + (1-x(2)) \cdot (1+x(4) \cdot CHI\_Alk\_P + (V_mAlk/V_mL) \cdot x(1) \cdot g\_L\_Alk\_a + x(3) \cdot g\_Alk\_H_2O\_a) - x(1) \cdot (V_mAlk/V_mL) \cdot (x(4) \cdot CHI\_L\_P + x(3) \cdot g\_L\_H_2O\_a) - x(3) \cdot (V_mAlk/V_mH_2O) \cdot x(4) \cdot CHI\_H_2O\_P;$$

$$Alk\_B\_Flory = \log(x(6)) - f(1,8) \cdot (V_mAlk/V_mP) - x(5) \cdot (V_mAlk/V_mL) - f(1,7) \cdot (V_mAlk/V_mH_2O) + (1-x(6)) \cdot (1+f(1,8) \cdot CHI\_Alk\_P + (V_mAlk/V_mL) \cdot x(5) \cdot g\_L\_Alk\_b + f(1,7) \cdot g\_Alk\_H_2O\_b) - x(5) \cdot (V_mAlk/V_mL) \cdot (f(1,8) \cdot CHI\_L\_P + f(1,7) \cdot g\_L\_H_2O\_b) - f(1,7) \cdot (V_mAlk/V_mH_2O) \cdot f(1,8) \cdot CHI\_H_2O\_P;$$

%Wasser x(3) und f(1,7):

$$H_2O\_A\_Flory = \log(x(3)) - x(4) \cdot (V_mH_2O/V_mP) - x(1) \cdot (V_mH_2O/V_mL) - x(2) \cdot (V_mH_2O/V_mAlk) + (1-x(3)) \cdot (1+x(4) \cdot CHI\_H_2O\_P + (V_mH_2O/V_mL) \cdot x(1) \cdot g\_L\_H_2O\_a + (V_mH_2O/V_mAlk) \cdot x(2) \cdot g\_Alk\_H_2O\_a) - x(1) \cdot (V_mH_2O/V_mL) \cdot (x(4) \cdot CHI\_L\_P + x(2) \cdot g\_L\_Alk\_a) - x(2) \cdot (V_mH_2O/V_mAlk) \cdot x(4) \cdot CHI\_Alk\_P;$$

$$H_2O\_B\_Flory = \log(f(1,7)) - f(1,8) \cdot (V_mH_2O/V_mP) - x(5) \cdot (V_mH_2O/V_mL) - x(6) \cdot (V_mH_2O/V_mAlk) + (1-f(1,7)) \cdot (1+f(1,8) \cdot CHI\_H_2O\_P + (V_mH_2O/V_mL) \cdot x(5) \cdot g\_L\_H_2O\_b + (V_mH_2O/V_mAlk) \cdot x(6) \cdot g\_Alk\_H_2O\_b) - x(1) \cdot (V_mH_2O/V_mL) \cdot (f(1,8) \cdot CHI\_L\_P + x(6) \cdot g\_L\_Alk\_b) - x(6) \cdot (V_mH_2O/V_mAlk) \cdot f(1,8) \cdot CHI\_Alk\_P;$$

%Polymer x(4) und f(1,8):

$$P\_A\_Flory = \log(x(4)) - x(1) \cdot (V_mP/V_mL) - x(2) \cdot (V_mP/V_mAlk) - x(3) \cdot (V_mP/V_mH_2O) + (1-x(4)) \cdot (1+(V_mP/V_mL) \cdot x(1) \cdot CHI\_L\_P + (V_mP/V_mAlk) \cdot x(2) \cdot CHI\_Alk\_P + (V_mP/V_mH_2O) \cdot x(3) \cdot CHI\_H_2O\_P) - x(1) \cdot (V_mP/V_mL) \cdot (x(2) \cdot g\_L\_Alk\_a + x(3) \cdot g\_L\_H_2O\_a) - x(2) \cdot (V_mP/V_mAlk) \cdot x(3) \cdot g\_Alk\_H_2O\_a;$$

$$P\_B\_Flory = \log(f(1,8)) - x(5) \cdot (V_mP/V_mL) - x(6) \cdot (V_mP/V_mAlk) - f(1,7) \cdot (V_mP/V_mH_2O) + (1-f(1,8)) \cdot (1+(V_mP/V_mL) \cdot x(5) \cdot CHI\_L\_P + (V_mP/V_mAlk) \cdot x(6) \cdot CHI\_Alk\_P + (V_mP/V_mH_2O) \cdot f(1,7) \cdot CHI\_H_2O\_P) - x(5) \cdot (V_mP/V_mL) \cdot (x(6) \cdot g\_L\_Alk\_b + f(1,7) \cdot g\_L\_H_2O\_b) - x(6) \cdot (V_mP/V_mAlk) \cdot f(1,7) \cdot g\_Alk\_H_2O\_b;$$

%Gleichungssystem um die Binodale zu berechnen:

$$F = [(1-x(1)-x(2)-x(3)-x(4))^2; \quad \%Volumenbilanz Phase A \\ (1-x(5)-x(6)-f(1,7)-f(1,8))^2; \quad \%Volumenbilanz Phase B \\ ((L\_A\_Flory)-(L\_B\_Flory)); \quad \%Differenz des chemischen Potentials des Löser in Phase A und B \\ ((Alk\_A\_Flory)-(Alk\_B\_Flory)); \quad \%Differenz des chemischen Potentials des Alkohols in Phase A und B \\ ((H_2O\_A\_Flory)-(H_2O\_B\_Flory)) \quad \%Differenz des chemischen Potentials des Wassers in Phase A und B \\ ((P\_A\_Flory)-(P\_B\_Flory))]; \quad \%Differenz des chemischen Potentials des Polymers in Phase A und B$$

## Anhang

### Skript zum berechnen des Phasendiagramms mit den Trust-Region-Verfahren

```
clear
clc

global VmP VmL VmAlk VmH2O CHI_L_P CHI_Alk_P CHI_H2O_P g_L_H2O_a g_L_H2O_b g_L_Alk_a g_L_Alk_b g_Alk_H2O_a g_Alk_H2O_b y0 A1 A2 t1 t2 f R T

%
%
f=zeros(12,0); %Matrix bilden

%
%
lb=0*ones(1,6); %untere Grenze für den Volumenbruch
ub=ones(1,6); %obere Grenze für den Volumenbruch

%
%
x_start=xlsread('binodale_GA_Flory_quat_Apr_13_200_10.xls','Startwerte CA_Ac'); %laden der Startwerte die über den Genetischen Algorithmus ermittelt
wurden

dummy=0;
for h=1:max(size(x_start))

    f(1,7)=x_start(h,7); % Startwert für das Wasser in der polymerarmen Phase
    f(1,8)=x_start(h,8); % Startwert für das Polymer in der polymerarmen Phase

    x0 = x_start(h,1:6); % Startwerte für x(1-6)

%Start der Berechnung mit dem Trust-Region-Verfahren (Befehl: lsqnonlin)

    dummy=dummy+1;
    options = optimset('MaxFunEvals',10000,'MaxIter',10000);
    [x,resnorm,residual,exitflag] = lsqnonlin(@Gleichung_CA_Ac_EtOH_H2O,x0,lb,ub,options);

%Schreiben der Ergebnisse der Berechnung als Matrix F(1)

    f(1,1:6)=x; %definieren, das x(1-6) f(1-6) entspricht
    F(dummy,1:6,1)=f(1,1:6); %f(1-6) in einen Tabelle schreiben
    F(dummy,7,1)=f(1,7); %f(1,7)/Wassergehalt PA-Phase dazuschreiben
    F(dummy,8,1)=f(1,8); %f(1,8)/Polymergehalt PA-Phase dazuschreiben
    F(dummy,9,1)=exitflag; %exitflag beschreibt die Qualität der Rechnung, 1 = Lösung
    F(dummy,10,1)=resnorm; %Abweichung von Null
    F(dummy,11,1)=sum(F(dummy,1:4,1)); %Summe der Werte in der polymerreichen Phase
    F(dummy,12,1)=sum(F(dummy,5:8,1)); %Summe der Werte in der polymer Armen Phase

%Auf ternäres Diagramm Reduziert:

    F(dummy,14,1)=f(1,2)+f(1,3); %Nichtlöser PR (Wasser + Alkohol)
    F(dummy,15,1)=f(1,4); %Polymer PR
    F(dummy,16,1)=f(1,1); %Löser PR

    F(dummy,17,1)=f(1,6)+f(1,7); %Nichtlöser PA (Wasser + Alkohol)
    F(dummy,18,1)=f(1,8); %Polymer PR
    F(dummy,19,1)=f(1,5); %Löser PR

%Auf Draufsicht Reduziert

    F(dummy,21,1)=f(1,2); %Alkohol PR
    F(dummy,22,1)=f(1,3); %Wasser PR
    F(dummy,23,1)=f(1,1); %Löser PR

    F(dummy,24,1)=f(1,6); %Alkohol PA
    F(dummy,25,1)=f(1,7); %Wasser PA
    F(dummy,26,1)=f(1,5); %Löser PA
end

%Schreiben der Ergebnisse des ersten Minimierungslaufs in eine Excel-Datei:
succes=xlswrite('binodale_GA_Flory_CA_Ac_EtOH_H2O_GL.xls',F,'lsqnonlin_1')
```

## Anhang

```
%weiteres Minimieren der berechneten Werte in einer for-Schleife

imax=1500; %Anzahl an Schleifen, die durchlaufen werden sollen
hmax=dummy;

for i=1:imax;
    dummy=0;
    for h=1:hmax;

        number = i      %Befehl zur Anzeige, welche Berechnung gerade läuft
        f(1,7)=F(h,7,i); % Startwert für das Wasser in der polymerarmen Phase
        f(1,8)=F(h,8,i); % Startwert für das Polymer in der polymerarmen Phase

        x0=F(h,1:6,i); % Startwerte für x(1-6)

        %Start der Berechnung mit dem Trust-Region-Verfahren (Befehl: lsqnonlin)

        dummy=dummy+1;
        options = optimset('MaxFunEvals',100000,'MaxIter',100000,'TolFun',1E-12);
        [x,resnorm,residual,exitflag] = lsqnonlin(@Gleichung_CA_Ac_EtOH_H2O,x0,lb,ub,options);

%Schreiben der neuen Matrix F(i+1)

f(1,1:6,i)=x;          %definieren, das x(1-6) f(1-6) entspricht
F(dummy,1:6,i+1)=f(1,1:6,i); %f(1-6) in einen Tabelle schreiben
F(dummy,7,i+1)=f(1,7); %f(1,7)/Wassergehalt PA-Phase dazuschreiben
F(dummy,8,i+1)=f(1,8); %f(1,8)/Polymergehalt PA-Phase dazuschreiben
F(dummy,9,i+1)=exitflag; % exitflag beschreibt die Qualität der Rechnung, 1 = Lösung

F(dummy,10,i+1)=resnorm; %Abweichung von Null
F(dummy,11,i+1)=sum(F(dummy,1:4,i+1)); %Summe der Werte in der polymerreichen Phase
F(dummy,12,i+1)=sum(F(dummy,5:8,i+1)); %Summe der Werte in der polymerarmen Phase

%Auf ternäres Diagramm Reduziert:

F(dummy,14,i+1)=f(1,2,i)+f(1,3,i); %Nichtlöser PR (Wasser + Alkohol)
F(dummy,15,i+1)=f(1,4,i); %Polymer PR
F(dummy,16,i+1)=f(1,1,i); %Löser PR

F(dummy,17,i+1)=f(1,6,i)+f(1,7,i); %Nichtlöser PA (Wasser + Alkohol)
F(dummy,18,i+1)=f(1,8,i); %Polymer PR
F(dummy,19,i+1)=f(1,5,i); %Löser PR

%Auf Draufsicht Reduziert

F(dummy,21,i+1)=f(1,2,i); %Alkohol PR
F(dummy,22,i+1)=f(1,3,i); %Wasser PR
F(dummy,23,i+1)=f(1,1,i); %Löser PR

F(dummy,24,i+1)=f(1,6,i); %Alkohol PA
F(dummy,25,i+1)=f(1,7,i); %Wasser PA
F(dummy,26,i+1)=f(1,5,i); %Löser PA
    end
end

%Schreiben des Ergebnisses Nach der Letzen Schleife in eine Excel-Datei
succes=xlswrite('binodale_GA_Flory_CA_Ac_EtOH_H2O_GL.xls',F(:,1:1500),'lsqnonlin_1500')
```

Dichte der verwendeten Nichtlösungsmittel bei Raumtemperatur

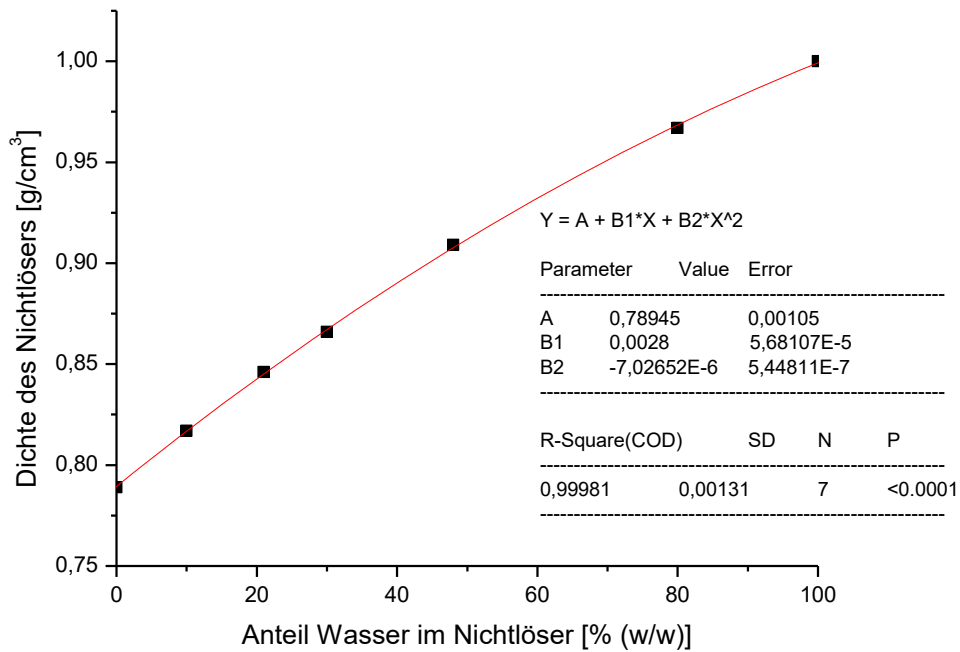


Abbildung 97: Dichte des Nichtlösers bestehend aus Ethanol und Wasser in Abhängigkeit vom Wassergehalt bei Raumtemperatur.

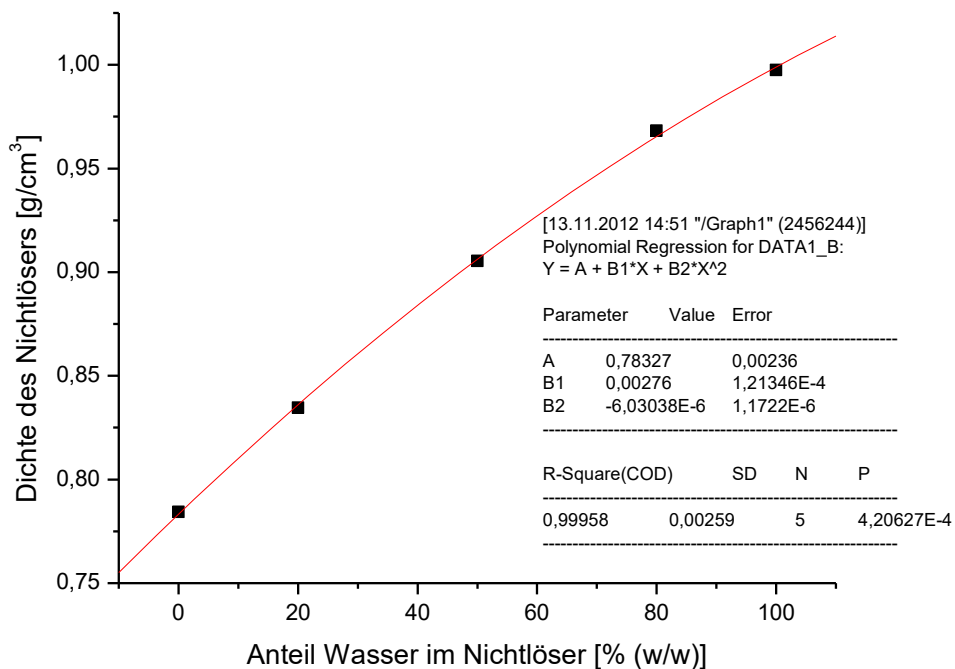


Abbildung 98: Dichte des Nichtlösers bestehend aus Isopropanol und Wasser in Abhängigkeit vom Wassergehalt bei Raumtemperatur.

## **Lebenslauf**

**Michael Metze**, geboren am 15.07.1985 in Heilbad Heiligenstadt

Staatsangehörigkeit: Deutsch

## **Schulbildung**

1992-1996 Astrid Lindgren Grundschule Heilbad Heiligenstadt

1996-2004 Johann-Georg Lingemann Gymnasium Heilbad Heiligenstadt

## **Zivildienst**

2004-2005 Bergkindergarten St. Bonifatius Heilbad Heiligenstadt

## **Studium**

2005-2010 Chemie (Diplom) an der Georg-August Universität Göttingen

## **Promotion**

Seit 2011 Promotion an der Leibniz Universität Hannover, Institut für technische Chemie

## Liste der Publikationen

**M. Metze; S. Barbe; A. Kesting; A. Reiche; D. Melzner; T. Scheper**, *Quaternary phase diagrams for the industrial manufacture of macroporous membranes via evaporative casting*, Poster: Euromembrane, London, **2012**.

**M. Metze; A. Reiche; D. Melzner; S. Barbe**, *The influence of surfactants on the formation of macroporous membranes via evaporative casting*, Poster: DPG-Tagung, Regensburg, **2013**.

**M. Metze; A. Reiche**, *Untersuchung zur Bildung von Membranen auf Basis von Cellulosederivaten*, Vortrag: Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe: Partikelmesstechnik und Grenzflächenbestimmte Systeme, Würzburg, **2014**.

**A. Reiche; M. Metze**, *Poröse Membranen auf Basis von Cellulosederivaten*, Vortrag: Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe: Partikelmesstechnik und Grenzflächenbestimmte Systeme, Würzburg, **2014**.