

Membranen mit integrierter Stützstruktur

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Diplom-Chemikerin Doreen Wachner
geboren am 16. November 1982 in Zwickau
eingereicht am 19. Februar 2013

1. Gutachter: Prof. Dr. Werner A. Goedel
2. Gutachter: Prof. Dr. Joachim Friedrich

Tag der Verteidigung: 29. Mai 2013

Bibliografische Beschreibung und Referat

Doreen Wachner

Membranen mit integrierter Stützstruktur

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation 2013, 146 Seiten

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung von porösen Membranen mit integrierter Stützstruktur, wobei ihre Membrandicke geringer als ihr Porendurchmesser ist. Derartige Membranen können unter dem Begriff Mikrosiebe zusammengefasst werden und versprechen ein hohes Anwendungspotential als Filtermedien in industriellen und medizinischen Bereichen. Für die Membranstabilisierung werden Gewebe, extrudierte Gitter und Gewirke eingesetzt und erforscht. Gleichzeitig erfolgt die Weiterentwicklung eines bestehenden Herstellungsverfahrens von Membranen, welche nach dem Prinzip der partikelassistierten Benetzung (PAB) hergestellt werden. Die verschiedenen Stützstrukturen werden direkt bei der Membranherstellung fest in diese integriert. Weiterhin werden verschiedene Herstellungsparameter, wie zum Beispiel das Membranmaterial, die Funktionalisierung der Porenbildner und die leichtflüchtige Komponente gezielt untersucht und optimiert. Somit können mechanisch stabilisierte Membranen hergestellt werden, welche einen Durchmesser von bis zu 10 cm aufweisen. Für die abschließende Charakterisierung werden Filtrationsversuche und Stabilitätsmessungen durchgeführt.

Stichwörter

Membranen, Mikrosiebe, mechanische Stabilisierung, integrierte Stützstruktur, partikelassistierte Benetzung (PAB), Filtration, Gewebe, Gewirke, extrudierte Gitter, Rasterelektronenmikroskopie.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2008 bis Februar 2013 unter Anleitung von Prof. Dr. Werner A. Goedel an der Professur Physikalische Chemie der Technischen Universität Chemnitz durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Werner A. Goedel

Danke ich für die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas, die anregenden und wertvollen Diskussionen sowie die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

„So wie das Essen ohne Lust der Gesundheit schädlich wird, so verdirbt das Lernen ohne Wissbegier das Gedächtnis und behält nichts von dem, was es auffängt.“

Leonardo da Vinci

Inhaltsverzeichnis

Bibliografische Beschreibung und Referat	2
Inhaltsverzeichnis	5
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	7
1 Einleitung und Zielstellung	11
2 Stand der Wissenschaft und Technik	15
2.1 Membranen	15
2.1.1 Klassifizierung von konventionellen synthetischen Membranen	15
2.1.2 Konventionelle synthetische Polymermembranen.....	16
2.1.3 Mikrosiebe	19
2.2 Mechanische Stabilisierung von Mikrosieben	26
2.2.1 Photolithographie	26
2.2.2 Phase Separation Micromolding.....	28
2.2.3 Partikelassistierte Benetzung	30
2.3 Integrierbare Stützstrukturen – Flächengebilde	32
2.3.1 Gewebe.....	32
2.3.2 Maschenwaren (Gewirke und Gestricke).....	33
2.3.3 Extrudierte Kunststoffgitter.....	34
3 Ergebnisse und Diskussion	36
3.1 Charakterisierung der integrierbaren Stützstrukturen.....	36
3.1.1 Siebgewebe (SG) – Sefar Fluortex	36
3.1.2 Extrudiertes Gitter (EG) – Tenax OS 101	37
3.1.3 Gewirk – Fliegengitter (FG).....	38
3.2 Membranherstellung und Optimierung.....	42
3.2.1 Membranen ohne Stützstruktur (PAB)	42
3.2.2 Membranen mit integrierter Stützstruktur – Herstellungsverfahren.....	52
3.2.3 Membranen mit integrierter Stützstruktur – Extrudiertes Gitter (EG)	60
3.2.4 Membranen mit integrierter Stützstruktur – Fliegengitter (FG)	67
3.3 Analysemethoden	70
3.3.1 Qualitative optische Kontrolle der Membranen	70
3.3.2 Filtrationsversuche.....	72

3.3.3 Stabilitätsmessungen	77
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	90
5 Experimenteller Teil	93
5.1 Grundlegende Komponenten zur Membranherstellung	93
5.1.1 Integrierbare Stützstrukturen	93
5.1.2 Membranmaterialien und Photoinitiatoren.....	98
5.1.3 Porenbildner und Funktionalisierung.....	99
5.1.4 Verwendete Chemikalien	101
5.2 Membranherstellung und Optimierung.....	104
5.2.1 Membranen ohne Stützstruktur (PAB)	104
5.2.2 Membranen mit integrierter Stützstruktur – Siebgewebe (SG).....	119
5.2.3 Membranen mit integrierter Stützstruktur – extrudiertes Gitter (EG).....	124
5.2.4 Membranen mit integrierter Stützstruktur – Fliegengitter (FG)	126
5.2.5 Ätzschrift – Entfernung der Porenbildner.....	127
5.3 Charakterisierungs- und Analysemethoden	127
5.3.1 Charakterisierung.....	127
5.3.2 Filtrationsversuche.....	129
5.3.3 Stabilitätsmessungen	130
5.4 Berechnung der Masse der Porenbildner für eine Membranherstellung	131
6 Literaturverzeichnis	134
Lebenslauf	141
Veröffentlichungen	142
Danksagung	144
Selbständigkeitserklärung.....	146

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
BIE	Benzoinisobutylether
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
chem.	chemisch
cm	Zentimeter
DRIE	Deep Reactive Ion Etching
EG	extrudiertes Gitter
ETFE	Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen)
F_{Membran}	gemittelter Kraftwert zur Erzeugung der ersten sichtbaren Risse im porösen Bereich der Membran
$F_{\text{Stützstruktur}}$	gemittelter Kraftwert zur Zerstörung der Stützstruktur
FG	Fliegengitter
Gl.	Gleichung
HSL	Hochschullieferung
inkl.	inklusive
LIPS	Liquid Induced Phase Separation

Lucirin	Ethyl-2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinat, Lucirin TPO-I
M+EG	EG-Membran
M+FG	FG-Membran
MGK	Mikroglaskugel
min.	mindestens
ml	Milliliter
$m_M:m_P$	Massenverhältnis von Monomer zu Porenbildner
nm	Nanometer
ODES	n-Octadecyltriethoxysilan
PAB	partikelassistierte Benetzung
PES	Polyester
PLEX	7,7,9-(bzw.7,9,9-)Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-diol-dimethacrylat (PLEX 6661-0)
PLEX-M	PLEX-Membran-10
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS μ M	Phase Separation Micromolding

Ref.	Referenz / -en
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SG	Siebgewebe
stab.	stabilisiert
stfi	Sächsisches Textilforschungsinstitut e. V. Chemnitz
Tab.	Tabelle
techn.	technisch
theor.	theoretisch
TMPTMA	Trimethylolpropantrimethacrylat
TPM	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan
UV	Ultraviolett
VIPS	Vapor Induced Phase Separation
µm	Mikrometer
z. B.	zum Beispiel

Alle in dieser Arbeit verwendeten Firmennamen und die dazugehörigen Produktnamen sind eingetragene Markennamen, die Symbole ® bzw. TM werden im Fließtext dieser Arbeit auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht angefügt. Folgende Firmennamen werden verwendet: ABCR GmbH & Co, Alfa Aesar, BASF, Benda, Camlab, DYMAX Europe GmbH, Evonik Industries AG, Powerfix Profi+, Sächsisches Textilforschungsinstitut e. V. Chemnitz (stfi), Sefar AG, Sigma Aldrich, Tenax Kunststoffe GmbH, Umex Dresden, VitraBio GmbH.

1 Einleitung und Zielstellung

Membranen mit einheitlichen Poren und einem Porendurchmesser geringer als ihre Dicke sind Bestandteil aktueller Membranforschung. Diese Membranen, welche auch als Mikrosiebe¹ bezeichnet werden, versprechen ein hohes Anwendungspotential als Filtermedien in industriellen und medizinischen Bereichen. Durch eine enge Porengrößenverteilung lässt sich beispielsweise bei den Mikrosieben eine hohe Trennschärfe für eine bestimmte Partikelgröße gezielt einstellen.² Gleichzeitig kann die glatte Membranoberfläche in Kombination mit einer Querstromfiltration^{3,4} die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung eines Filterkuchens verringern. Weiterhin weisen diese Membranen keine verzweigten bzw. konischen Kanäle auf. Ein Verstopfen kann somit unterbunden werden.

Der Vorteil der geringen Membrandicke hat jedoch auch einen entscheidenden Nachteil: Für industrielle Filtrationsanwendungen weisen diese Membranen in der Regel eine zu geringe mechanische Stabilität auf, welche mit der Verringerung des Porendurchmessers sogar noch weiter abnimmt. Durch die Einführung einer Stützstruktur kann diese mechanische Instabilität behoben werden. Wichtig dabei ist, dass die Stützstruktur die Vorteile der reinen Membranen / Mikrosiebe, welche nur aus einer aktiven Filtrationsschicht bestehen, nicht negativ beeinflusst.

Eine sehr weitverbreitete Methode zur Herstellung von Mikrosieben (Abb. 1) mit einer aktiven Filtrationsschicht und einer Stützstruktur wurde von der Forschungsgruppe um C. J. M. van Rijn entwickelt und beruht auf der Technologie der Photolithographie.⁵ Hierbei wird die aktive Filtrationsschicht und die Stützstruktur in den meisten Fällen aus anorganischem Material erzeugt.

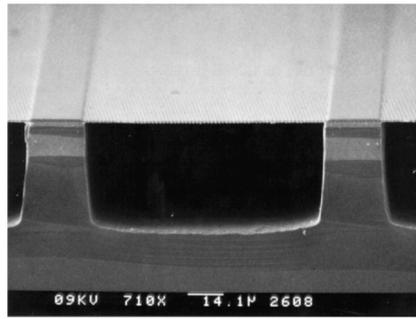


Abb. 1: REM-Aufnahme eines Mikrosiebes mit einer aktiven Filtrationsschicht und einer Stützstruktur (Photolithographie), Abbildung entnommen aus Ref. 1.

Die einzelnen, zum Teil aufwendigen Herstellungsschritte, wie Belichtungs- und Ätzschritte, sowie der Einsatz von Silizium-Wafern und Reinraumtechnik kann die Methode und die daraus resultierenden Mikrosiebe im Vergleich zu konventionellen Filtermedien kostspielig machen. Weiterhin sind diese Mikrosiebe in ihrer Größe limitiert. Sie werden derzeit nur in einer Größe von 5 x 5 mm angeboten.⁶

In einem ganz anderen Herstellungsverfahren, welches auf dem Prinzip der partikelassistierten Benetzung (PAB) beruht, können ebenfalls Membranen (Abb. 2), die unter den Begriff Mikrosiebe fallen, hergestellt werden. Die Grundlagen und die Erzeugung solcher Membranen wurden von der Forschungsgruppe um W. A. Goedel erforscht und entwickelt.⁷⁻¹⁰ Diese Membranen bestehen aus einer porösen Polymerschicht und werden auf einer Wasseroberfläche hergestellt.⁸

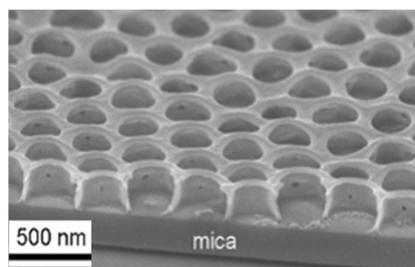


Abb. 2: REM-Aufnahme der Oberseite einer porösen Polymermembran (PAB), Abbildung entnommen aus Ref. 8.

Zur Ausbildung der Poren werden sphärische Partikel als Porenbildner eingesetzt, die in der Polymerschicht so positioniert vorliegen, dass sie in gleichem Maße zur

Ober- und Unterseite der Polymerschicht herausragen. Nach dem Aushärten des Monomers werden die Porenbildner in einem Ätzschritt entfernt und man erhält Membranen mit einheitlichen, durchgängigen Poren.^{8,9} Die Membrandicke ist hier ebenfalls geringer als der Porendurchmesser und muss gezielt stabilisiert werden.⁹

Die Arbeit an der Stabilisierung umfasst einen großen Forschungsbereich in der Professur Physikalische Chemie an der Technischen Universität Chemnitz. Jedoch weisen bis jetzt sowohl die stabilisierten als auch die nicht stabilisierten Membranen eine sehr geringe Filtrationsfläche auf und können derzeit nur im Bereich der universitären Forschung eingesetzt werden. Für spätere industrielle, technische bzw. medizinische Anwendungen werden wesentlich größere Filtrationsflächen benötigt. Weiterhin muss die mechanische Stabilität dieser Membranen für den Einsatz als Filtermedien erhöht werden.

Das Herstellungsverfahren dieser Membranen, welches auf dem Prinzip der partikelassistierten Benetzung beruht, kann somit als Ausgangspunkt für das Thema der vorliegenden Arbeit betrachtet werden. Das Hauptziel der Forschungsarbeit besteht darin, diese Membranen durch das Einbringen von verschiedenartigen Stützstrukturen gezielt zu stabilisieren. Die mechanische Stabilität der porösen Ausgangsmembranen reicht aus, dass diese ohne äußere Stabilisierungsmaßnahmen behutsam von einem Ort zum anderen transportiert werden können. Jedoch weisen sie die benötigte Stabilität für eine Anwendung, wie zum Beispiel Partikelfiltration nicht auf bzw. kann die Filtration nur unter erschwerten Bedingungen erfolgen. Für die erfolgreiche mechanische Stabilisierung dieser Membranen ist es notwendig, die Parameter des bereits bekannten Herstellungsverfahrens zu untersuchen und für das Einführen verschiedener Stützstrukturen zu optimieren.

Zur Stabilisierung werden Materialien erforscht, die sich bereits im industriellen Leichtbau, wie zum Beispiel der Konstruktion von Faserverbundwerkstoffen aus Kunststoff, bewährt haben. Hierbei werden gezielt Fasern in eine Kunststoffmatrix integriert, um spezielle Eigenschaften des Kunststoffs wie Steifigkeit und Festigkeit zu erhöhen.¹¹ In Rahmen dieser Arbeit werden Fasern in Form von ausgewählten Geweben und Gewirken sowie extrudierten Gittern als stabilisierende Strukturen für die Membranen erforscht. Das Herstellungsverfahren für die Membranen wird so

weiterentwickelt, dass verschiedene Stützstrukturen direkt bei der Membranherstellung integriert werden können und fest mit den Membranen verbunden sind. Hierbei ist wichtig, dass das Verfahren für alle verwendeten Stützstrukturen anwendbar ist, die Stützstrukturen offene Maschen bzw. Fächer aufweisen und die Membranen mit einem Durchmesser von bis zu 10 cm herstellbar sind.

Für die Charakterisierung und den Vergleich dieser stabilisierten Membranen mit den nicht stabilisierten Membranen (PAB) werden im Rahmen dieser Arbeit Stabilitätsmessungen und Filtrationsversuche durchgeführt und ausgewertet.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Membranen

Membranen werden als dünne, teildurchlässige, flächige Gebilde definiert.¹² Sie können natürlich vorkommen oder auf künstlichem Wege hergestellt werden.¹³ Das Einsatzgebiet der künstlich hergestellten Membranen reicht zum Beispiel von der Medizin über die Nahrungsmittelindustrie bis hin zur chemischen Industrie.¹⁴ Auf Grund dieser und weiterer Einsatzmöglichkeiten ist es notwendig, die Eigenschaften der Membranen an die jeweilige Problemstellung anzupassen. Somit gibt es eine Vielzahl von verschiedenartigen Membranen und Membranklassifizierungen.

2.1.1 Klassifizierung von konventionellen synthetischen Membranen

Die Einteilung der konventionellen synthetischen Membranen kann grob nach ihrem Aggregatzustand in fest und flüssig erfolgen (Abb. 3).¹⁵⁻¹⁷ Die Flüssigmembranen können aus einer stabilen Emulsion aufgebaut bzw. mittels eines porösen Trägers stabilisiert sein. Die festen Membranen bestehen aus organischen oder anorganischen Materialien bzw. aus einer Kombination von beiden.¹⁵ Betrachtet man die Oberflächenstruktur der synthetisch hergestellten festen Membranen, so lassen sich diese in poröse und nicht poröse Membranen unterteilen (Abb. 3).¹⁵

Weisen Membranen auf ihrer Oberfläche Öffnungen mit einem Durchmesser größer als 2 nm auf, so können diese als poröse Membranen bezeichnet werden. Nicht poröse Membranen weisen Öffnungen mit einem Durchmesser ≤ 2 nm auf.¹³

Weiterhin können die synthetischen festen Membranen nach ihrer Querschnittsstruktur in symmetrische Membranen, asymmetrische Membranen und Kompositmembranen eingeteilt werden (Abb. 3).^{18,19} Hierbei spielt die Homogenität ihrer Porendurchmesser entlang des Querschnittes eine entscheidende Rolle.¹⁹ Von symmetrischen Membranen spricht man, wenn eine nahezu gleichförmige Porenstruktur über dem Membranquerschnitt vorliegt.¹⁹

Bei asymmetrischen Membranen existieren zwei unterschiedlich poröse Seiten, bestehend aus dem gleichen Material, wobei die Poren der Membranoberseite einen anderen Porendurchmesser als die Poren der Unterseite aufweisen.^{18,19} In den meisten Fällen wird die dichtere Membranseite als aktive Filtrationsschicht bezeichnet.²⁰ Die gröbere Membranseite dient als Stützstruktur und stabilisiert die in der Regel mechanisch instabile aktive Filtrationsschicht.²⁰ Kompositmembranen sind aus mindestens zwei zueinander heterogenen Schichten aufgebaut.¹⁹ Betrachtet man hingegen die einzelnen Schichten für sich allein, so können diese jeweils als homogene Schicht definiert werden.²¹

Zusammenfassend ist die hier beschriebene Klassifizierung der konventionellen synthetischen Membranen in Abb. 3 schematisch dargestellt.

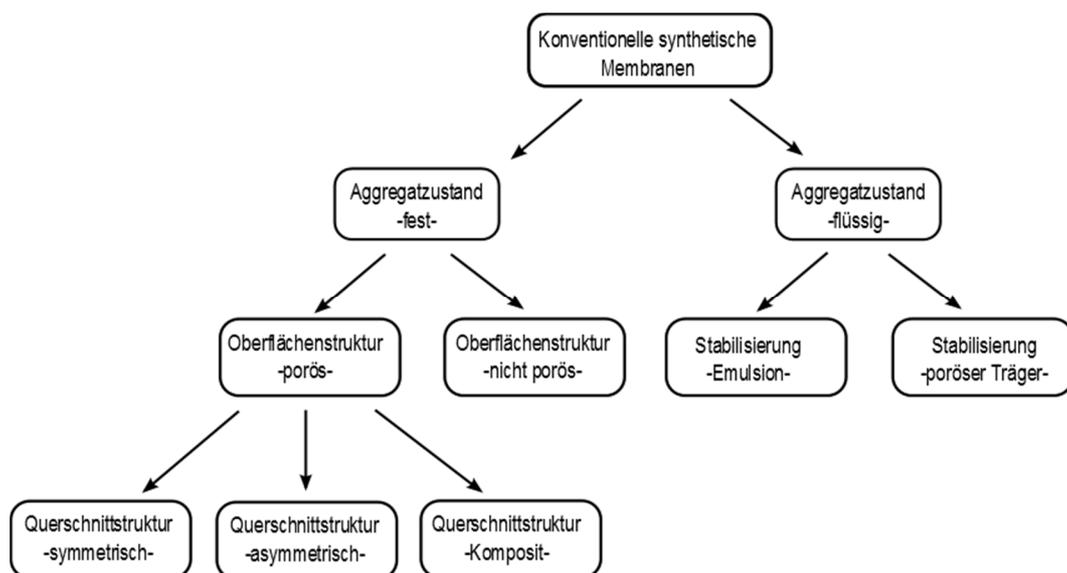


Abb. 3: Klassifizierung von konventionellen synthetisch hergestellten Membranen entsprechend der Kriterien der Ref. 15 - 19.

2.1.2 Konventionelle synthetische Polymermembranen

Die große Auswahl an verschiedenartigen Polymermaterialien ermöglicht die Herstellung einer Vielzahl von Polymermembranen mit definierten Eigenschaften. Ihr Benetzungsverhalten gegenüber Wasser, die Temperaturbeständigkeit und die chemische Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen kann für den Einsatz bei verschiedenen Filtrationen gezielt ausgenutzt werden.²² Somit haben sich im Laufe

der Zeit Polymermembranen aus beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyamid und Polysulfon in der Industrie, wie zum Beispiel der Nahrungsmittelindustrie und der pharmazeutischen Industrie, etabliert.^{23,24} Weiterhin werden Polymermembranen im Bereich der Mikro- und Ultrafiltration eingesetzt.²⁵

Das meist verbreitete Herstellungsverfahren von porösen Polymermembranen basiert auf dem Prinzip der Phaseninversion / Phasenseparation.²⁶⁻³⁵ Grundlegend kann dieses Verfahren in zwei Hauptschritte gegliedert werden. Im ersten Schritt wird das Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel bzw. einem Lösungsmittelgemisch gelöst, sodass eine homogene Lösung vorliegt.^{36,37} Anschließend erfolgt das Ausziehen der homogenen Lösung zu einem flachen Film, welcher als Flachmembran bezeichnet wird.^{36,37} Neben dieser Flachmembran wird oft die homogene Polymerlösung zu Rohr- bzw. Kapillarmembranen versponnen.³⁸⁻⁴⁰

Im zweiten Schritt erfolgt das Ausfällen des Polymers.^{36,37} Hierbei kann ein Teil des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelgemisches gezielt verdampft, ein Fällungsmittel zugeführt oder aber das Temperaturprofil geändert werden. Alle diese aufgezählten Parameter bewirken die Überführung der homogenen Polymerlösung (Einphasensystem) in ein Zweiphasensystem.^{36,37}

Zur Ausfällung des Polymers, zum Beispiel mittels eines geeigneten Fällungsmittels, wird der homogene Polymerfilm in ein Fällungsbad überführt und das Lösungsmittel durch ein Fällungsmittel (z. B. Wasser) ausgetauscht.^{36,37} Mit dem weiteren Fortschreiten des Lösungs- / Fällungsmittel-Austausches erfolgt das Erstarren der polymerreichen Phase. Somit existiert in diesem System eine polymerreiche feste Phase, welche das spätere Membrangerüst bildet, und eine polymerarme flüssige Phase, welche die mit Fällungsmittel gefüllte Porenstruktur repräsentiert.^{36,37}

Diese porösen Polymermembranen sind durch uneinheitliche Porengröße gekennzeichnet und weisen oftmals eine hohe Oberflächenrauigkeit auf. Dies kann beim Einsatz als Filtermedium dazu führen, dass ein sich ausbildender Filterkuchen nicht fortgespült werden kann. Dieser Filterkuchen kann die Filtration negativ beeinflussen. Weiterhin können in den Porenkanälen Verengungen vorliegen, welche zu Verstopfungen der Kanäle führen können. Die Möglichkeit der Reinigung der

Porenkanäle durch Rückspülen ist in den meisten Fällen aus wirtschaftlicher Sicht nicht praktikabel. Ein weiterer Nachteil dieser Membranen beruht auf der geringen Trennschärfe bei einer nach der Partikelgröße selektierenden Filtration, die auf die uneinheitlich großen Poren zurückzuführen ist.

In Abb. 4 ist eine asymmetrische, poröse Phaseninversionsmembran mit einer feinporösen aktiven Filtrationsschicht und einer gröberen, porösen Stützstruktur mit länglichen verzweigten Kanälen dargestellt.

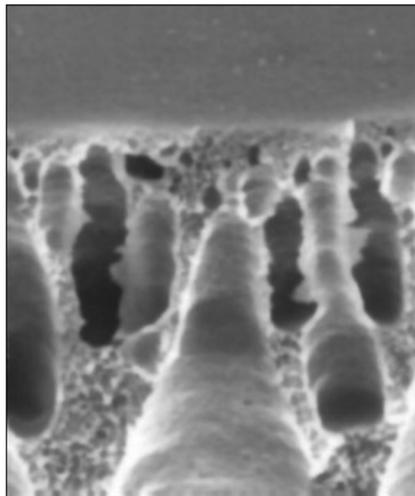


Abb. 4: REM-Aufnahme des Querschnittes einer Phaseninversionsmembran, Abbildung entnommen aus Ref. 26.

Neben dem Phaseninversions- / Phasenseparationsverfahren können synthetische poröse Polymermembranen nach dem Kernspurverfahren (*track etching*) hergestellt werden.⁴¹⁻⁴⁷ Derartige Membranen werden nach ihrem Verfahren als Kernspurmembranen bzw. als *Track-Etch*-Membranen bezeichnet.

Zur Herstellung dieser Membranen wird eine Polymerfolie mit schweren Ionen, zum Beispiel Argon-Ionen, beschossen und die strahlengeschädigten Bereiche aus der Polymerfolie entfernt.^{41,42} Die Schädigung dient als Angriffsfläche für den anschließenden Ätzvorgang mit warmer Natronlauge. Dies ermöglicht eine leichte Entfernung der geschädigten Polymerbereiche und die Erzeugung von nahezu einheitlichen zylindrischen Poren.^{41,42} Über die Parameter Temperatur und

Konzentration der Ätzlösung sowie die Zeit des Ätzens lässt sich die Porengröße einstellen.^{41,42,48}

Kernspurmembranen sind durch zylindrische Poren mit einheitlichem Durchmesser gekennzeichnet und werden bevorzugt im Bereich der Mikrobiologie und der Partikelanalyse eingesetzt.⁴⁹⁻⁵³ Die Nachteile der Phaseninversionsmembranen, wie die zuvor beschriebene Oberflächenrauigkeit bzw. die unterschiedliche Porengröße, können mit dem Einsatz der Kernspurmembranen bei Filtrationen nahezu unterbunden werden.

Jedoch weisen die Kernspurmembranen eine Membrandicke größer als ihr Porendurchmesser auf. Dies hat zur Folge, dass die Kernspurmembranen ebenfalls wie die zuvor beschriebenen Phaseninversionsmembranen leicht verstopfen können und die Ausbildung eines Filterkuchens erfolgen kann. In Abb. 5 ist eine poröse Kernspurmembran mit nahezu gleichförmig zylindrischen Poren dargestellt.

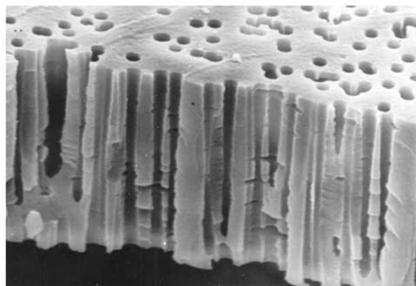


Abb. 5: REM-Aufnahme des Querschnittes einer Kernspurmembran, Abbildung entnommen aus Ref. 43.

2.1.3 Mikrosiebe

Dünne poröse Membranen mit einheitlicher Porengröße und einer Membrandicke geringer als ihr Porendurchmesser werden als Mikrosiebe bezeichnet.¹ Die Pionierarbeit und die Einführung des Begriffes Mikrosieb sind auf die Forschungsgruppe um C. J. M. van Rijn zurückzuführen. Auf Grundlage der Photolithographie hat sich die Herstellung von Mikrosieben seit den 1990er Jahren immer weiter entwickelt und wurde mit Technologien wie zum Beispiel der Laser-Interferenz-Lithographie in Kombination mit Siliziummikrofertigungstechniken⁵⁴⁻⁵⁹ in ihrer Anwendung verfeinert. Weiterhin können metallische Mikrosiebe basierend auf

zum Beispiel mikrogalvanischen Verfahren bzw. Laserablations- und Maskenabbildungsverfahren hergestellt werden.⁶⁰⁻⁶²

Mikrosiebe sind heutzutage in Forschung und Technik fest etabliert und finden Anwendung im Bereich der Filtration, insbesondere in der Mikrofiltration.⁶³⁻⁶⁵ Die derzeit auf dem Markt existierenden Mikrosiebe werden überwiegend auf Grundlage der Photolithographie und unter Reinraumbedingungen hergestellt.⁶ Eine sehr weitverbreitete Methode zur Herstellung von Mikrosieben wurde von der Forschungsgruppe um C. J. M. van Rijn entwickelt.^{2,66-69}

In diesem mehrstufigen photolithographischen Verfahren⁶⁹ (Abb. 6) wird jeweils eine Schicht Siliziumnitrid und Photolack auf der Oberseite eines Silizium-Wafers aufgetragen (Abb. 6, Schritt A). Der Photolack wird gezielt belichtet und entwickelt (Abb. 6, Schritt B). Er dient im anschließenden Ätzprozess (Abb. 6, Schritt C), wie zum Beispiel beim RIE, das heißt beim *Reactive Ion Etching* oder beim anisotropen Ätzen, als Ätzmaske. Im Ätzprozess werden eine siebartige Struktur in der Siliziumnitrid-Schicht und eine größere Aussparung in dem Silizium-Wafer erzeugt.⁶⁹

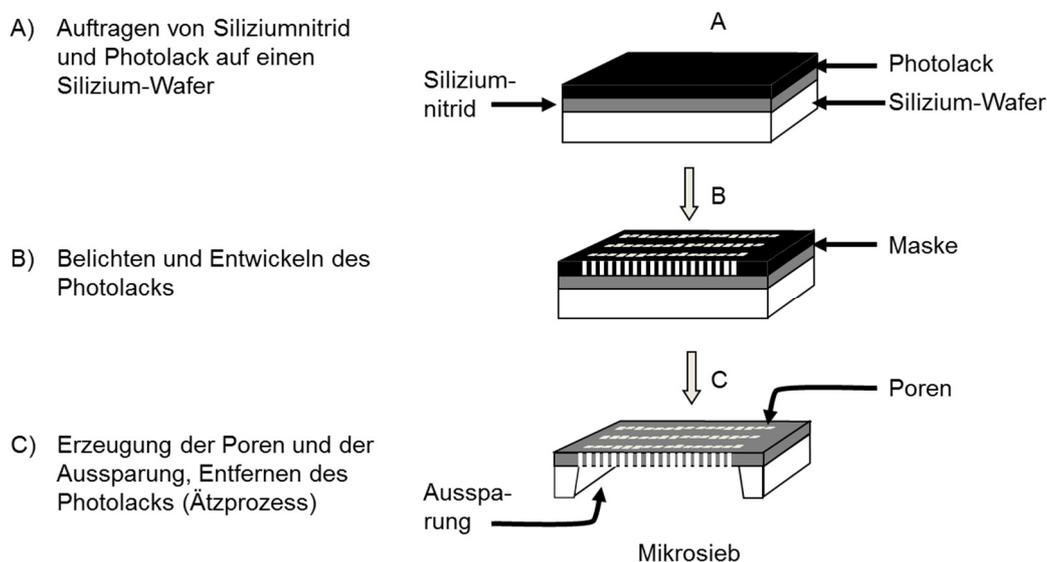


Abb. 6: Mikrosiebbereitung (Photolithographie), Abbildung abgewandelt nach Ref. 69.

In Abb. 7 ist ein poröses Silizium-Mikrosieb, welches nach diesem Verfahren hergestellt wurde, gezeigt.

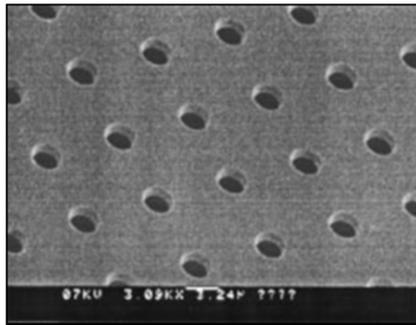


Abb. 7: REM-Aufnahme der Oberseite eines Silizium-Mikrosiebes (Photolithographie), Abbildung entnommen aus Ref. 2.

Die Mikrosiebe, welche durch Photolithographie hergestellt werden, sind durch eine hohe Porosität und eine sehr enge Porengrößenverteilung gekennzeichnet.^{2,70} Ein Vergleich von konventionellen synthetischen Membranen, wie Kernspurmembranen (*Track Etched Membrane*) und anorganischen Membranen mit Silizium-Mikrosieben ist in Abb. 8 gezeigt.^{2,70} Die Forschungsgruppe um C. J. M. van Rijn konnte belegen, dass Silizium-Mikrosiebe eine sehr enge Porengrößenverteilung gegenüber den konventionellen synthetischen Membranen aufweisen. Gleichzeitig konnte eine hohe Selektivität bei den Mikrosieben auf Grund der engen Porengrößenverteilung nachgewiesen werden.^{2,70}

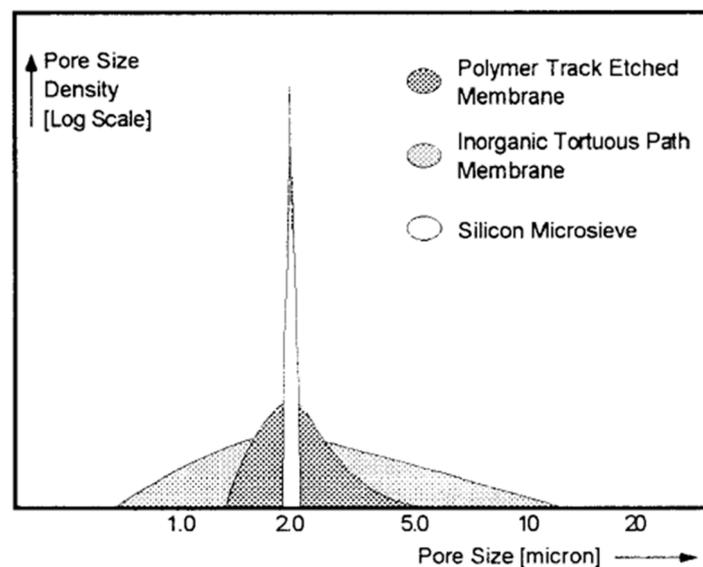


Abb. 8: Porengrößenverteilung von konventionellen synthetischen Membranen und Mikrosieben, Abbildung entnommen aus Ref. 2.

Beim Einsatz eines Mikrosiebes als Filtermedium in einem Trennprozess bewirken die hohe Porosität und die geringe Membrandicke einen geringen Filtrationswiderstand.² Filtrationsrückstände auf der Oberfläche können mittels Rückspülen bzw. Querstromfiltration^{3,4,65} von der glatten Membranoberfläche entfernt werden. Trotz ihrer sehr guten Filtrationseigenschaften sind derartige Mikrosiebe durch die aufwändigen Belichtungs- und Ätzschritte und den Einsatz von Silizium-Wafern und Reinraumtechnik sehr kostenintensiv im Vergleich zu konventionellen synthetischen Filtermedien.

Ein ganz anderes Herstellungsverfahren für Membranen, die ebenfalls unter der Bezeichnung Mikrosiebe eingeordnet werden können, beruht auf dem Prinzip der partikelassistierten Benetzung (PAB).^{7-10,71} Derartige Membranen sind aus einem Polymer aufgebaut und weisen einheitliche Poren sowie eine Membrandicke geringer als ihr Porendurchmesser auf.⁸ Das Herstellungsverfahren ist im Gegensatz zum photolithographischen Verfahren günstig und einfach durchzuführen. Es wurde von W. A. Goedel entwickelt und hat sich in der Forschungsgruppe der Professur Physikalische Chemie an der Technischen Universität Chemnitz bereits etabliert.⁷²⁻⁷⁸

Die Herstellung von Membranen mit Porengrößen im Mikrometerbereich⁷⁹ ist in Abb. 9 schematisch dargestellt. Im ersten Schritt werden sphärische Porenbildner (Durchmesser $> 1 \mu\text{m}$), wie zum Beispiel monodisperse Mikrogaskugeln trocken auf eine Wasseroberfläche aufgestreut (Abb. 9, Schritt A). Anschließend wird eine Mischung aus nichtflüchtigem, wasserunlöslichem Monomer, Photoinitiator und einer leichtflüchtigen Komponente aufgebracht (Abb. 9, Schritt B). Nach dem Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente und dem Aushärten des Monomers mittels UV-Strahlung (Abb. 9, Schritt C) wird die ausgehärtete Membran von der Wasseroberfläche abgehoben (Abb. 9, Schritt D). In einem anschließenden Ätzschritt werden die Porenbildner aus der Polymerschicht entfernt (Abb. 9, Schritt E) und eine dünne, poröse Membran wird erhalten.⁷⁹

Zur Herstellung von Membranen mit Porengrößen im Nanometerbereich⁹ werden im ersten Schritt sphärische Porenbildner (Durchmesser $\leq 1 \mu\text{m}$), wie zum Beispiel monodisperse Siliziumdioxidpartikel auf einer Wasseroberfläche direkt in einer Mischung aus nichtflüchtigem, wasserunlöslichem Monomer, Photoinitiator und der

leichtflüchtigen Komponente aufgebracht und die weiteren Herstellungsschritte, wie bei den Membranen mit Porengrößen im Mikrometerbereich, durchlaufen.⁹

In beiden Fällen muss das richtige Massenverhältnis zwischen Monomer und Porenbildner gewählt werden, sodass die Porenbildner in gleichem Maße zur Ober- und Unterseite der Membran herausragen.⁹ Die mittige Positionierung dieser Porenbildner wird durch eine geeignete Beschichtung, zum Beispiel durch hydrophobierende Silane, unterstützt.^{72,73} Somit können dünne, poröse Membranen mit Porengrößen sowohl im Nanometerbereich als auch im Mikrometerbereich erzeugt werden.

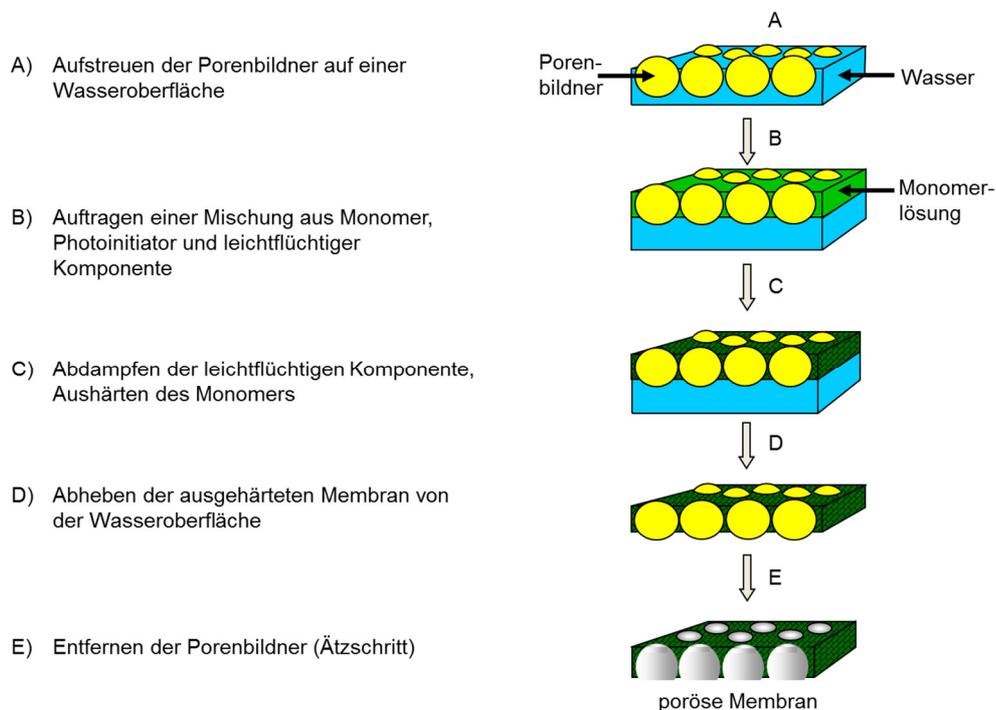


Abb. 9: Membranherstellung (PAB) – Membranen mit Porendurchmesser im Mikrometerbereich, Abbildung abgewandelt nach Ref. 79.

Beim genaueren Betrachten des ersten Herstellungsschrittes in Abb. 9 ergibt sich eine entscheidende Frage:

Wie ist es möglich, dass sich das Monomer vollständig auf der Wasseroberfläche als dünner Film ausbreitet und sich nicht, wie man es erwartet, zu einer oder mehreren Linsen zusammenzieht?

Dieses Ausbreiten des Monomers wird in der Grenzflächenchemie als vollständige Benetzung⁸⁰ (Abb. 10, obere Bildreihe, links) bezeichnet und ist im Allgemeinen nur möglich, wenn die zu benetzende Flüssigkeit einen höheren Brechungsindex als die benetzende Flüssigkeit aufweist.⁸¹ Das Phänomen der Linsenbildung wird hingegen als partielle Benetzung⁸⁰ (Abb. 10, obere Bildreihe, rechts) bezeichnet und ist nur möglich, wenn die zu benetzende Flüssigkeit einen niedrigeren Brechungsindex als die linsenbildende Flüssigkeit aufweist.⁸¹

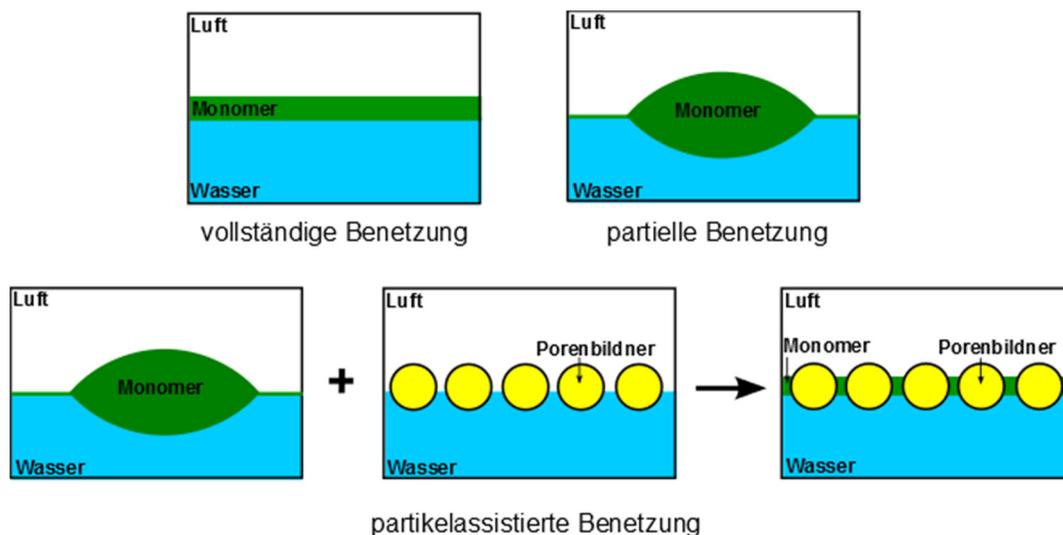


Abb. 10: Benetzungsphänomene einer hydrophoben Flüssigkeit (z. B. Monomer) mit und ohne Porenbildner auf einer Wasseroberfläche, Abbildung abgewandelt nach Ref. 80 (obere Bildreihe) und 8 (untere Bildreihe).

Somit müsste sich das Monomer bei der Membranherstellung nach dem Prinzip der partikelassistenten Benetzung zu einer Linse zusammenziehen, da die zu benetzende Flüssigkeit (Wasser) einen niedrigeren Brechungsindex als das Monomer aufweist. Mit dem Einsatz der Porenbildner kann diese Linsenbildung unterbunden werden. Diese lagern sich an der Grenzfläche Monomer / Wasser an, verringern die Berührungsfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten, und die Ausbreitung des Monomers zu einem Film auf der Wasseroberfläche ist möglich (Abb. 10, untere Bildreihe).^{8,71,72,82,83}

Weiterhin kann die Partikelposition im Monomer durch eine gezielte Beschichtung der Porenbildner eingestellt werden. Dies wurde bereits intensiv von der Forschungsgruppe um W. A. Goedel untersucht und angewendet.^{72,73,78} Es konnte gezeigt werden, dass Porenbildner, insbesondere sphärische Siliziumdioxidpartikel, die mit

unterschiedlichen Silanen beschichtet wurden, einen hydrophilen oder einen hydrophoben Charakter aufweisen. Die hydrophoben Porenbildner lagern sich bevorzugt an die Grenzfläche Monomer / Luft (Abb. 11, obere Bildreihe) und die hydrophilen Porenbildner bevorzugt an die Grenzfläche Monomer / Wasser (Abb. 11, untere Bildreihe) an.^{72,73}

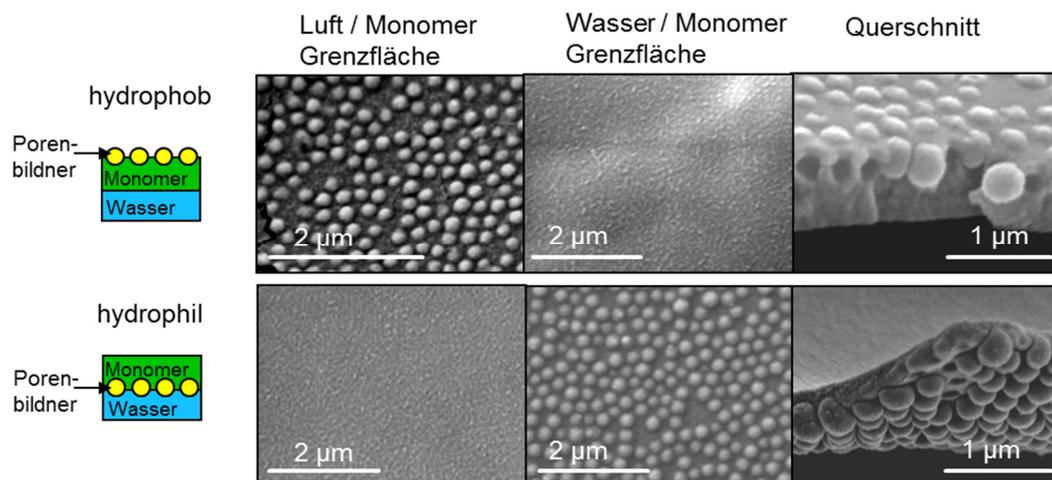


Abb. 11: Grenzflächen und Querschnitte von Membranen mit hydrophob bzw. hydrophil beschichteten Porenbildnern, Abbildung abgewandelt nach Ref. 73.

Mit der richtigen Wahl der Partikelbeschichtung und der optimalen Monomermenge können somit Membranen mit Porenbildnern, welche gezielt sowohl zur Oberseite als auch zur Unterseite herausragen, hergestellt werden. Anschließend werden diese Porenbildner entfernt und man erhält eine Membran mit einheitlichen, durchgängigen Poren (Abb. 12).⁸

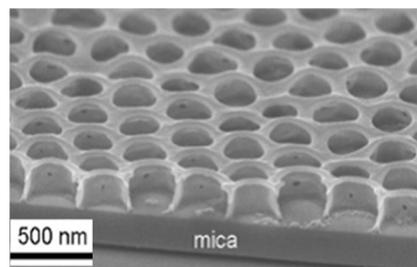


Abb. 12: REM-Aufnahme der Oberseite einer Polymermembran (PAB), Abbildung entnommen aus Ref. 8.

Die Nachteile der konventionellen synthetischen Polymermembranen / Filtermedien, wie die:

- uneinheitliche Porengröße, welche zu einer geringen Trennschärfe führt,
- hohe Oberflächenrauigkeit, welche den Aufbau eines Filterkuchens und die Erhöhung des Filtrationswiderstandes begünstigt und
- Membrandicke, welche größer als ihr Porendurchmesser ist

konnten mit der Einführung der Mikrosiebe (jeglicher Art) verringert werden.

Jedoch führt die geringe Membrandicke der Mikrosiebe zu einem entscheidenden Nachteil: Ihre mechanische Stabilität nimmt mit der Verringerung der Membrandicke immer weiter ab. Somit ist es unumgänglich derartige Mikrosiebe mit einer Stützstruktur zu stabilisieren. Dabei ist es wichtig, dass die Filtrationsvorteile der Mikrosiebe erhalten bleiben.

2.2 Mechanische Stabilisierung von Mikrosieben

2.2.1 Photolithographie

Auf Grundlage der Photolithographie, welche bereits unter 2.1.3 beschrieben wurde, ist es möglich, neben der Herstellung einer aktiven Filtrationsschicht, eine stabilisierende Stützstruktur direkt mit zu erzeugen (Abb. 13).^{2,84,85} Die kleinen Poren der aktiven Filtrationsschicht werden durch Auftragen, Belichten und Entwickeln eines Photolacks auf der Oberseite eines Silizium-Wafers und dem anschließenden Ätzschrift erzeugt (Abb. 13, Schritte A bis C). Analog zur Herstellung der kleinen Poren (Abb. 13, Schritt C) werden die größeren Poren der Stützstruktur auf der Unterseite des Silizium-Wafers durch Ätzen erzeugt (Abb. 13, Schritt D).²

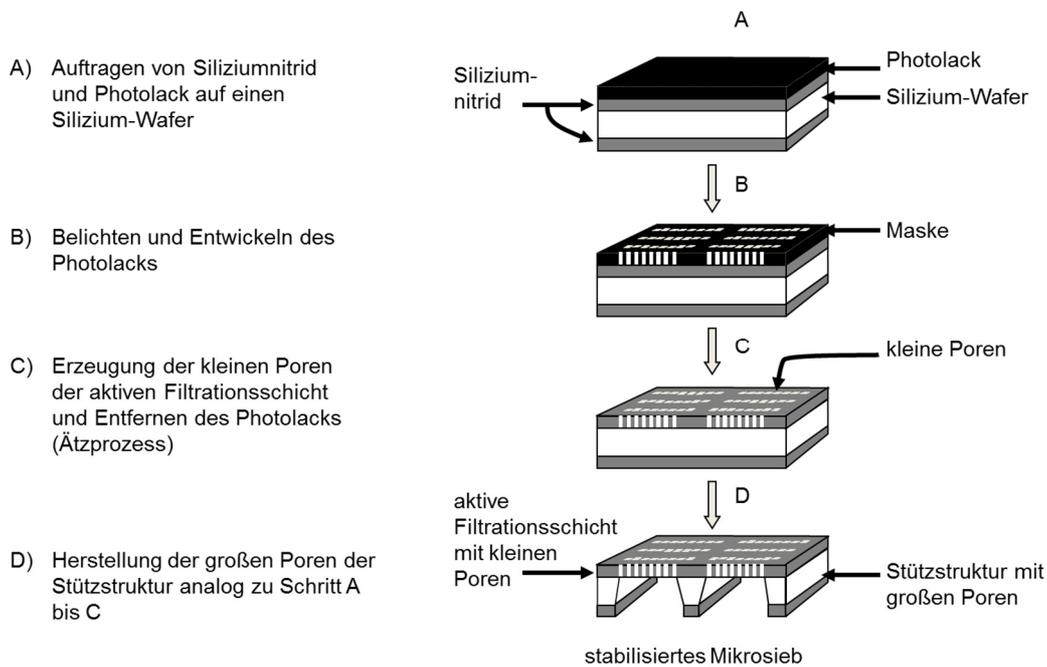


Abb. 13: Mikrosiebherstellung (Photolithographie) – Mikrosieb mit aktiver Filtrationsschicht und Stützstruktur, Abbildung abgewandelt nach Ref. 2.

Ein derartiges Mikrosieb mit aktiver Filtrationsschicht und Stützstruktur ist in Abb. 14 gezeigt. Bei einer Filtration durch ein solches Mikrosieb übernimmt die Schicht mit den kleinen Poren die Filtrationsaufgabe und die Schicht mit den größeren Poren die Stabilisierung des Mikrosiebes.

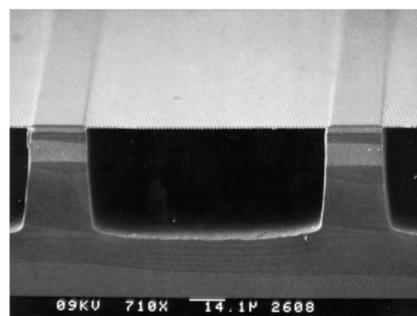


Abb. 14: REM-Aufnahme eines Mikrosiebes mit einer aktiven Filtrationsschicht und einer Stützstruktur (Photolithographie), Abbildung entnommen aus Ref. 1.

Das oben beschriebene Herstellungsverfahren für Mikrosiebe wird im Englischen meist als *Standard Mask Lithography* bezeichnet und wird bevorzugt für die

Herstellung von Mikrosieben, bestehend aus nur einer Filtrationsschicht mit Poren größer als 1 μm , eingesetzt.^{54,86}

Basierend auf diesem grundlegenden Herstellungsverfahren gibt es heutzutage weitere Verfahren oder Verfahrenskombinationen zur Optimierung der aktiven Filtrationsschicht und / oder der Stützstruktur von Mikrosieben.⁸⁷⁻⁸⁹ Mit der Kombination der *Standard Mask Lithography* und der Methode Ätzen mittels fokussiertem Ionenstrahl (*Focused Ion Beam (FIB) Etching*) können zum Beispiel Poren mit einem Durchmesser kleiner als 25 nm in der aktiven Filtrationsschicht erzeugt werden.⁹⁰

2.2.2 Phase Separation Micromolding

Eine andere Möglichkeit der Mikrosiebherstellung mit aktiver Filtrationsschicht und Stützstruktur kann durch das Verfahren *Phase Separation Micromolding (PS μ M)* erfolgen.⁹¹⁻⁹⁵

In Abb. 15 ist das Vorgehen zur Herstellung der Mikrosiebe nach PS μ M schematisch dargestellt.⁹¹ Es wird eine Gießform mit Säulen, welche auf Grundlage der Photolithographie und dem Siliziumtiefenätzverfahren (*DRIE, Deep Reactive Ion Etching*) erzeugt wurde, als Formgeber eingesetzt (Abb. 15, Schritt A) und eine dünne Polymerlösung auf diese aufgebracht (Abb. 15, Schritt B).⁹¹

Anschließend wird diese Gießform mit der Polymerlösung in ein Dampfbad mit einem kontinuierlichen Stickstoffstrom, welcher mit Wasserdampf gesättigt ist, überführt.⁹¹

In dieser ersten Stufe der Phasenseparation verdampft ein Teil der leichtflüchtigen Komponente aus der Polymerlösung, der Wasserdampf kondensiert auf der Polymerlösung und ein Teil des Polymers fällt aus (Abb. 15, Schritt C, *VIPS, Vapor Induced Phase Separation*).⁹¹ In der zweiten Stufe der Phasenseparation wird die Gießform mit Polymerlösung, in der bereits ein Teil des Polymers ausgefallen ist, in ein Wasserbad überführt und die restliche leichtflüchtige Komponente wird durch das Wasser ausgetauscht (Abb. 15, Schritt D, *LIPS, Liquid Induced Phase Separation*).⁹¹ Mit der Entfernung dieser Komponente wird eine polymerarme und polymerreiche Phase erzeugt. Im letzten Schritt wird das Polymer von der Gießform abgezogen,

und man erhält ein Mikrosieb mit aktiver Filtrationsschicht und Stützstruktur (Abb. 15, Schritt E).⁹¹

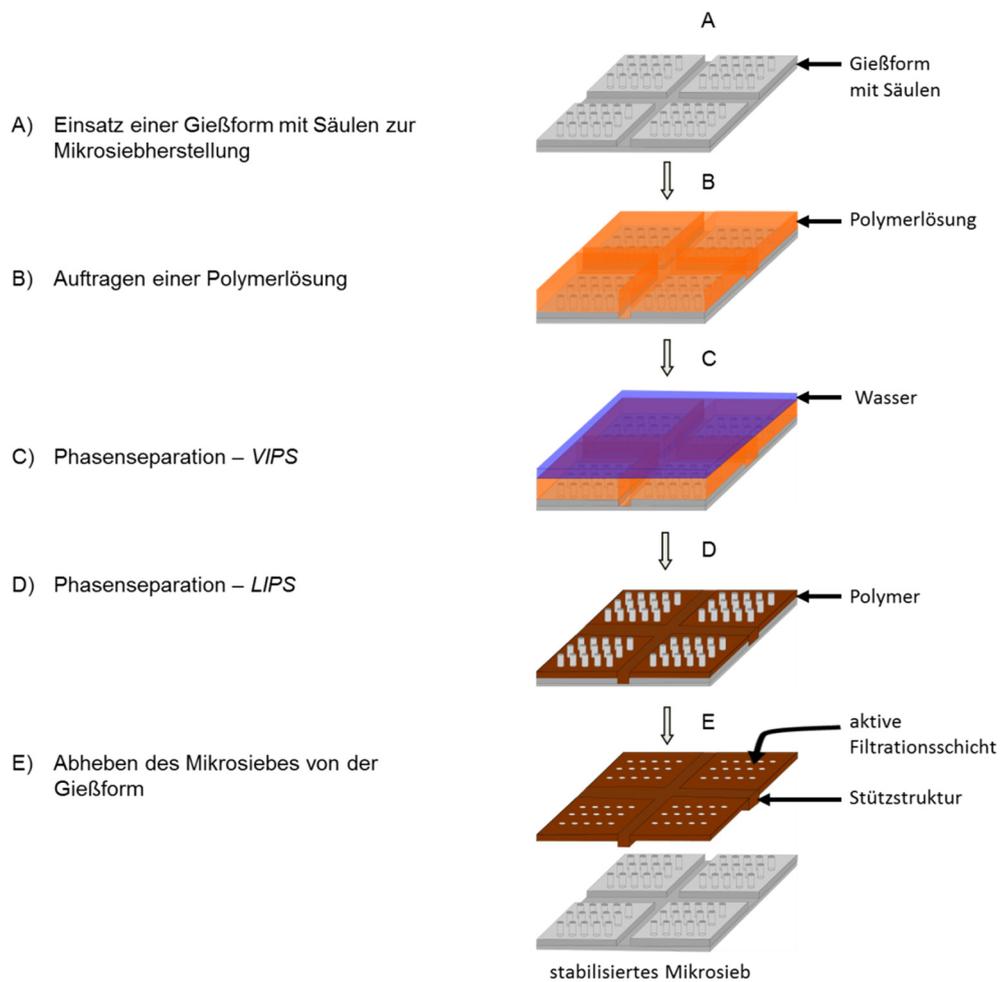


Abb. 15: Mikrosiebherstellung (PS μ M) – Mikrosieb mit aktiver Filtrationsschicht und Stützstruktur, Abbildung abgewandelt nach Ref. 91.

In Abb. 16 ist die Oberseite eines derartigen Mikrosiebes mit ihrer aktiven Filtrationsschicht und Stützstruktur gezeigt.

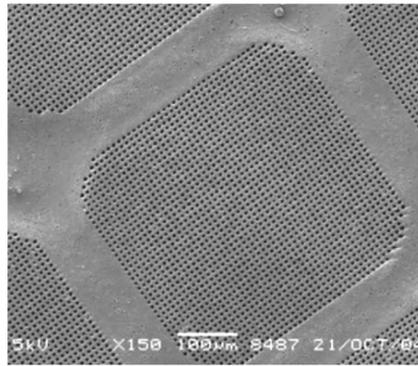


Abb. 16: REM-Aufnahme der Oberseite eines Mikrosiebes mit einer aktiven Filtrationschicht und einer Stützstruktur (PS μ M), Abbildung entnommen aus Ref. 91.

2.2.3 Partikelassistierte Benetzung

Auf Grundlage des Prinzips der partikelassistierten Benetzung (PAB) können neben Mikrosieben, bestehend nur aus einer porösen Schicht, Mikrosiebe mit einer aktiven Filtrationsschicht und einer Stützstruktur hergestellt werden.⁹⁶⁻⁹⁹

Hierbei wird das ursprüngliche Verfahren (Abb. 9), welches bereits unter 2.1.3 beschrieben wurde, leicht variiert: Anstelle einer Sorte Porenbildner werden zwei Sorten von Porenbildnern, die sich in ihrem Durchmesser und ihrer Beschichtung unterscheiden, eingesetzt. Die kleineren Porenbildner weisen durch eine gezielte Beschichtung einen hydrophoben Charakter auf und lagern sich somit bevorzugt an der Grenzfläche Luft / Monomer an. Die größeren Partikel besitzen einen hydrophilen Charakter und lagern sich bevorzugt an der Grenzfläche Wasser / Monomer an. Die Monomermenge muss dabei so gewählt werden, dass sich die beiden Sorten von Porenbildnern im Monomer berühren und zur Ober- und Unterseite des Monomers herausragen.

In Abb. 17 ist die schematische Herstellung eines Mikrosiebes mit dieser abgewandelten Variante dargestellt. Die größeren Porenbildner werden im ersten Schritt auf einer Wasseroberfläche trocken aufgestreut (Abb. 17, Schritt A). Anschließend werden die kleineren Porenbildner in einer Mischung aus nichtflüchtigem, wasserunlöslichem Monomer, Photoinitiator und der leichtflüchtigen

Komponente aufgetragen (Abb. 17, Schritt B). Nach dem Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente und dem Aushärten des Monomers (Abb. 17, Schritt C) wird die ausgehärtete Membran von der Wasseroberfläche abgehoben (Abb. 17, Schritt D). In einem anschließenden Ätzschritt werden die Porenbildner aus der Polymerschicht entfernt (Abb. 17, Schritt E) und eine poröse Membran mit aktiver Filtrationsschicht und einer Stützstruktur wird erhalten.

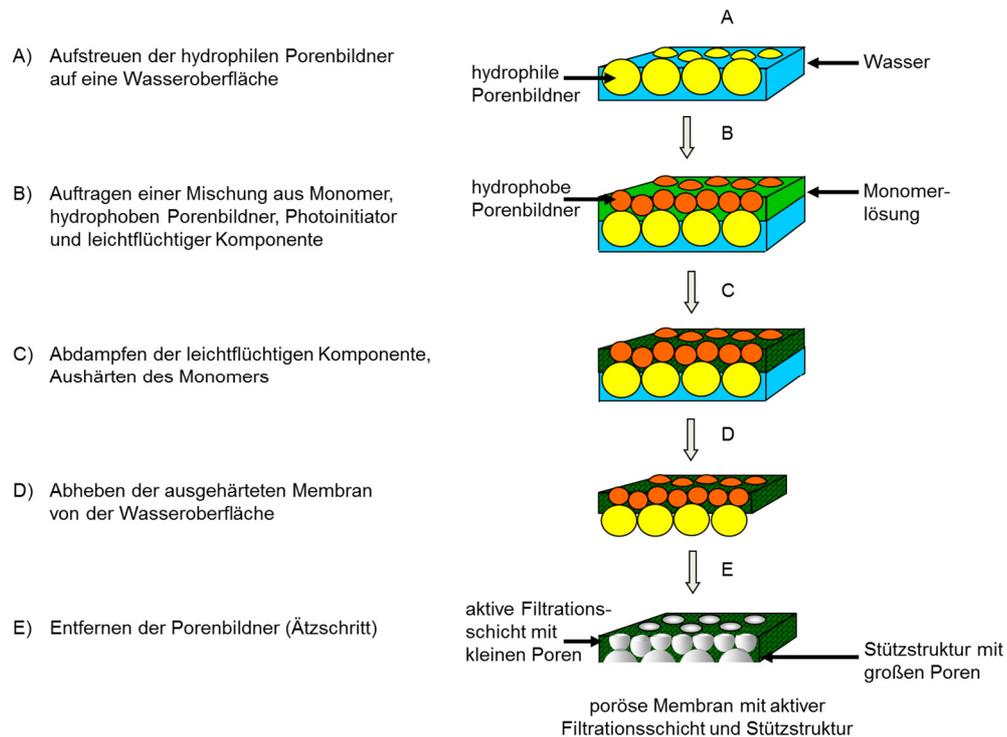


Abb. 17: Membranherstellung (PAB) – Membran mit aktiver Filtrationsschicht und Stützstruktur.

Basierend auf der Grundlage des Prinzips der partikelassistierten Benetzung wurden weitere Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen zur Optimierung der aktiven Filtrationsschicht und / oder der Stützstruktur entwickelt.¹⁰⁰⁻¹⁰⁴ Somit können beispielsweise stabilisierte Mikrosiebe mit einer Kombination aus dem Verfahren des *Phase Separation Micromolding (PS μ M)* und dem Prinzip der partikelassistierten Benetzung hergestellt werden.¹⁰⁵

2.3 Integrierbare Stützstrukturen – Flächengebilde

2.3.1 Gewebe

Gewebe werden als Flächengebilde bezeichnet und sind aus rechtwinklig verkreuzenden Garnen (linienförmige Gebilde) zweier Fadensysteme aufgebaut.¹⁰⁶ Bei einem Gewebe sind die Kreuzungsstellen zweier Fadensysteme (Quer- und Längsfäden) nicht fest miteinander verbunden und lassen sich an jeder Kreuzungsstelle zueinander verschieben.¹⁰⁶ Dieser Aufbau ist auf die Herstellungsmethode zurückzuführen: Der Quersfaden, welcher als Schuss oder Eintrag bezeichnet wird, passiert die Längsfäden, welche als Kette oder Zettel bezeichnet werden, einmal oberhalb und dann wieder unterhalb (Abb. 18), wodurch die Fäden verkreuzend miteinander verbunden werden.¹⁰⁶ Zwischen diesen abwechselnd hebenden bzw. senkenden Kettenfäden bildet sich jeweils eine Lücke aus, die als Fach bezeichnet wird.¹⁰⁶

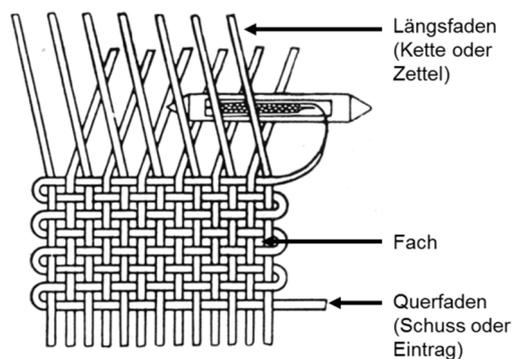


Abb. 18: Fadensystem eines Gewebes, Abbildung abgewandelt nach Ref. 107.

Aus diesem Aufbau können die mechanischen Eigenschaften eines Gewebes abgeleitet werden. In der Regel liegen Schuss- und Kettenfäden in einem konventionellen Gewebe gekrümmt vor.¹⁰⁸ Dabei ist der Schussfaden im spannungslosen Zustand stärker gekrümmt als der Kettenfaden. Unter Einwirkung einer Zugkraft erfolgt eine Dehnung der Fäden (Konstruktionsdehnung), wobei die Krümmung der Fäden abnimmt und die Steifigkeit des gesamten Gewebes verstärkt wird.¹⁰⁸

2.3.2 Maschenwaren (Gewirke und Gestricke)

Unter dem Sammelbegriff Maschenware lassen sich alle Erzeugnisse, die aus Maschen aufgebaut sind, zusammenfassen.¹⁰⁹ Eine Masche wird durch vier Bindungsstellen aufgebaut und stellt das grundlegendste Bindungselement aller Gewirke und Gestricke dar.^{110,111}

Beim Wirken und Stricken werden Flächengebilde aus mindestens einem Fadensystem aufgebaut.¹¹² Dabei wird das Garn bei Gewirken in waagerechter (Kuliergewirk) oder senkrechter (Kettengewirke) Richtung geführt und eine ganze Maschenreihe gleichzeitig erzeugt. Bei der Herstellung von Kettengewirken (Abb. 19 A) werden im Gegensatz zu Kuliergewirken (Abb. 19 B) mehrere Fäden verwendet, die senkrecht in der Längsrichtung des Gewirks verlaufen.¹¹² Die Erzeugung einer Maschenreihe in einem Gestrick erfolgt hingegen durch die Ausbildung einzelner Maschen nacheinander.¹¹²

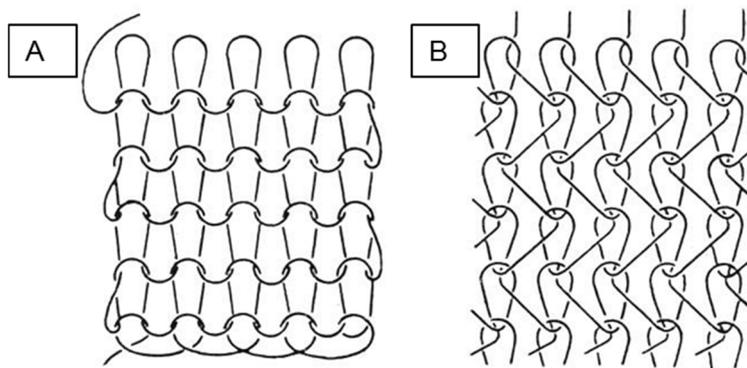


Abb. 19: Kulier- (A) und Kettengewirk (B), Abbildung entnommen aus Ref. 112.

Aus der Maschenkonstruktion können somit die mechanischen Eigenschaften eines Gewirks und Gestricks abgeleitet werden. Die Maschen lassen sich zum Beispiel durch Zugbelastung in jede Richtung strecken, wodurch die Maschenwaren eine bemerkenswerte Dehnbarkeit aufweisen und erst bei hoher Krafteinwirkung vollständig zerstört werden können.¹¹³ Erfolgt keine vollständige Zerstörung, so ziehen sich die Maschen je nach Material wieder unterschiedlich stark zusammen.¹¹³

2.3.3 Extrudierte Kunststoffgitter

Der Begriff Extrusion wird aus dem lateinischen Wort *extrudere* abgeleitet und kann mit dem Verb „hinausstoßen“ umschrieben werden.¹¹⁴

Beim Extrudieren von Kunststoffen wird eine plastisch verformbare Kunststoffmasse aus einer oder mehreren Düsen gepresst.¹¹⁵ Der Kunststoff liegt zu Beginn des Verfahrens als Granulat oder Pulver in einem Extruder vor und muss durch Erwärmen, Verdichten und Scheren in eine homogene Schmelze überführt werden.¹¹⁵ Die homogene Schmelze wird anschließend durch die Düsen des Extruders gepresst. Durch anschließende Folgeschritte wie Abkühlen, Aushärten in der Wärme, Trocknen und chemische Umwandlung in Flüssigkeitsbädern wird die ausgepresste Kunststoffmasse in einen festen Zustand überführt.¹¹⁵ Kunststoffe wie zum Beispiel Thermoplaste bzw. Präpolymer für Elastomere und Duroplaste können mittels eines Extrusionsverfahrens zu Halbzeugen wie Rohren, Platten und Folien verarbeitet werden.¹¹⁵

Weiterhin können extrudierte Gitter, die nur aus Monofilamenten bestehen, nach diesem Verfahren hergestellt werden.¹¹⁶ Ein Faden wird als Monofilament bzw. Monofile bezeichnet, wenn dieser aus einer Faser aufgebaut ist.^{117,118}

Bei der Herstellung von extrudierten Gittern wird der geschmolzene Kunststoff über einen Extrusionskopf auf einer Extrusionsform so abgelegt, dass einander überkreuzende Filamente entstehen, welche an den Kreuzungsstellen miteinander verschmelzen und dort abgekühlt werden.¹¹⁶ Anschließend wird durch gezielte Längs- und Querstreckung die Maschengröße eingestellt.¹¹⁶

Die Monofilamente der extrudierten Gitter (Abb. 20) sind fest miteinander verbunden und die Maschen weisen eine einheitliche Größe auf.

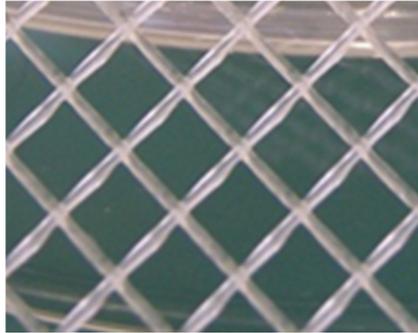


Abb. 20: Fotografische Aufnahme eines extrudierten Gitters, Tenax OS101.

In eigenen Untersuchungen wurde beobachtet, dass die extrudierten Gitter (Tenax OS101) bei einer punktuellen Krafteinwirkung von oben eine hohe Dehnbarkeit aufwiesen und kein Zerreißen der Gitter erfolgte.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Charakterisierung der integrierbaren Stützstrukturen

3.1.1 Siebgewebe (SG) – Sefar Fluortex

Das Siebgewebe Sefar Fluortex (09-420/39 bzw. 09-2000/60) wird als Präzessionsgewebe mit offenen Fächern, welche aus synthetischen Monofilamenten (Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen)) besteht, definiert.¹¹⁹ Die Kreuzungsstellen dieser Filamente sind dabei nicht fest miteinander verbunden. Bedingt durch das Herstellungsverfahren (siehe 2.3.1) lassen sich die Monofilamente leicht gegeneinander verschieben. Somit können die einzelnen Fächer in ihrer Weite stark variieren und von dem theoretischen Wert von 420 μm bei dem Siebgewebe mit der Typbezeichnung 09-420/39 bzw. von 2000 μm bei dem Siebgewebe mit der Typbezeichnung 09-2000/60 abweichen.

In Abb. 21 A ist ein nicht verklebtes Siebgewebe aufgezeigt. Durch die wellige Struktur der Monofilamente lässt sich erkennen, dass diese nicht fest miteinander verbunden sind. Abb. 21 B zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Kreuzungsstelle dieser nicht verklebten Monofilamente des Siebgewebes. Das obere Filament liegt locker auf dem unteren Filament auf und beide Filamente sind nicht miteinander verbunden.

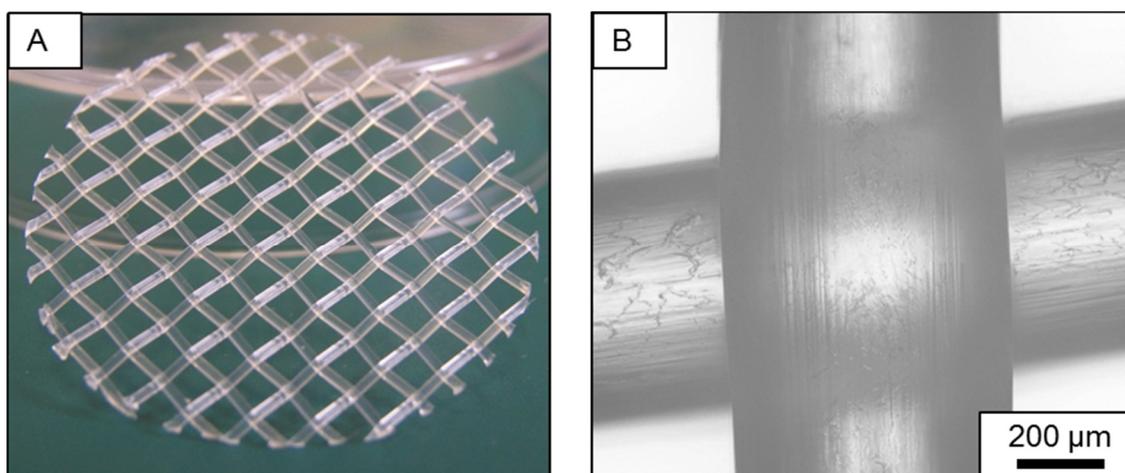


Abb. 21: Siebgewebe (Sefar Fluortex) ohne Verklebung,
A: fotografische Aufnahme,
B: lichtmikroskopische Aufnahme einer Kreuzungsstelle.

Um ein Verschieben dieser Filamente bei der Membranherstellung zu verhindern, müssen die Kreuzungsstellen der Siebgewebe zuvor gezielt verklebt werden. Dazu wird auf die Siebgewebe eine Beschichtungslösung, bestehend aus einem Monomer, einem Photoinitiator und einer leichtflüchtigen Komponente aufgetragen. Die leichtflüchtige Komponente verdampft und das Monomer wird mittels UV-Strahlen ausgehärtet.

In Abb. 22 A ist ein verklebtes Siebgewebe und in Abb. 22 B eine lichtmikroskopische Aufnahme einer verklebten Kreuzungsstelle dargestellt. Bereits in der Fotografie (Abb. 22 A) sind die verklebten Stellen zu erkennen (siehe Pfeil). Durch das Verkleben werden die Gewebe wie erwartet steifer und die Fächer formstabil.

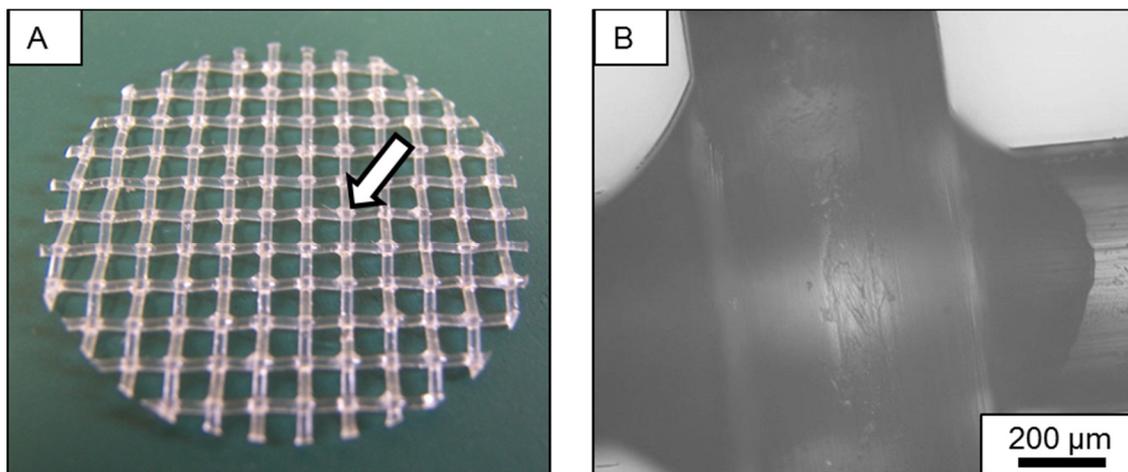


Abb. 22: Siebgewebe (Sefar Fluortex) mit Verklebung,
A: fotografische Aufnahme,
B: lichtmikroskopische Aufnahme einer Kreuzungsstelle.

3.1.2 Extrudiertes Gitter (EG) – Tenax OS 101

Das extrudierte Gitter Tenax OS 101 wird als biplanares Drainagegitter mit offenen Maschen, welches aus synthetischen Monofilamenten (Polypropylen) besteht, definiert.¹²⁰ Die Kreuzungsstellen dieser Filamente sind dabei fest miteinander verbunden. Bedingt durch das Herstellungsverfahren (siehe 2.3.3) lassen sich die Monofilamente nicht zueinander verschieben. Der Abstand zwischen zwei parallelen Monofilamenten beträgt überall 3500 μm. In Abb. 23 A ist ein extrudiertes Gitter und in Abb. 23 B eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Kreuzungsstelle zu sehen.

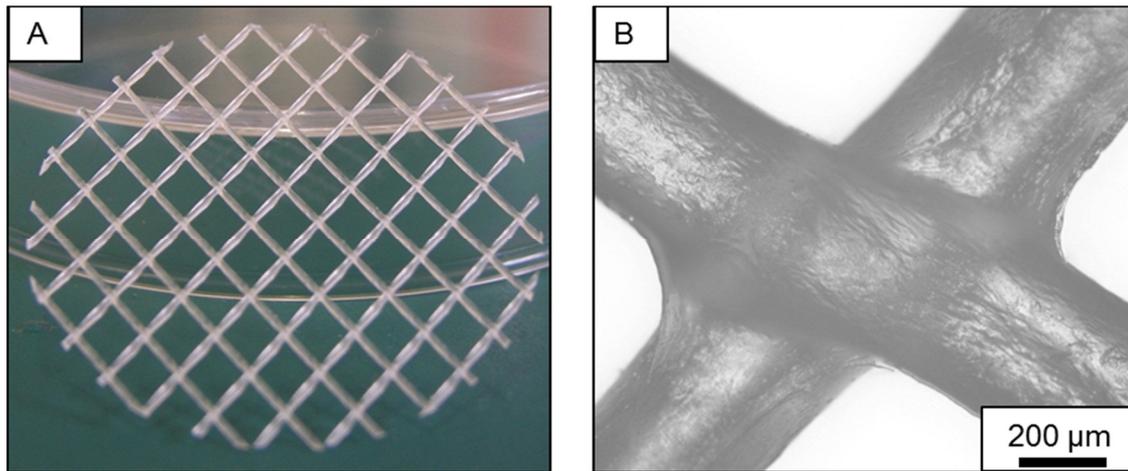


Abb. 23: Extrudiertes Gitter (Tenax OS 101),
 A: fotografische Aufnahme,
 B: lichtmikroskopische Aufnahme einer Kreuzungsstelle.

3.1.3 Gewirk – Fliegengitter (FG)

Das Gewirk Fliegengitter wird als textiles Flächengebilde mit offenen Maschen, welches aus mehreren Fadensystemen (Polyester) besteht, definiert.¹⁰⁶ Derartige Flächengebilde werden durch Maschenbildung (siehe 2.3.2) hergestellt und weisen an den Kreuzungsstellen Laschen auf.¹⁰⁶ Somit sind die einzelnen Fadensysteme locker über diese Laschen miteinander verbunden. Das Fliegengitter weist eine Maschenweite von 1200 µm auf. Bedingt durch das Herstellungsverfahren (siehe 2.3.2) lassen sich derartige Fliegengitter sehr leicht verformen.

Zum Einsatz bei der Membranherstellung als Stützstruktur werden die Fliegengitter zuvor gezielt beschichtet. Eine Beschichtungslösung, bestehend aus einem Monomer, einem Photoinitiator und einer leichtflüchtigen Komponente, wird auf das jeweilige Fliegengitter aufgetragen. Die leichtflüchtige Komponente verdampft und das Monomer wird mittels UV-Strahlen ausgehärtet. Die Laschen liegen anschließend geschlossen vor, wodurch die Steifigkeit der Fliegengitter erhöht wird. In Abb. 24 A ist ein Fliegengitter ohne Beschichtung und in Abb. 24 B eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Fliegengitters mit mehreren Kreuzungsstellen zu sehen. Der Pfeil in Abb. 24 B zeigt direkt auf eine der offenen Laschen an einer Kreuzungsstelle.

Durch diese Laschen weisen diese Fliegengitter eine sehr verformbare Struktur auf und können nicht unbehindert als Stützstruktur zur Membranherstellung verwendet werden. Diese Fliegengitter liegen auf einer Wasseroberfläche nicht flächendeckend auf bzw. sinken teilweise in die Wasserphase ab.

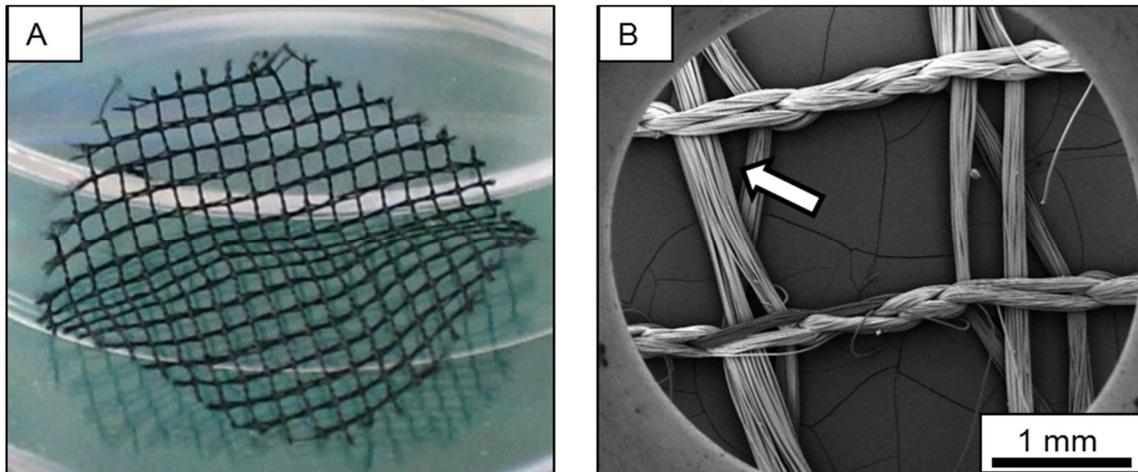


Abb. 24: Gewirk (Fliegengitter) ohne Beschichtung,
A: fotografische Aufnahme,
B: REM-Aufnahme von vier Kreuzungsstellen.

Für die optimale Beschichtung der Fliegengitter werden drei Beschichtungsvarianten (siehe 5.1.1) erprobt:

Bei Variante 1 wird die Beschichtungslösung mittels einer Spritze tropfenweise auf die Fliegengitter aufgetragen.

Bei Variante 2 wird in Bezug auf Variante 1 das Volumen des Monomers und des Photoinitiators erhöht und das Volumen der leichtflüchtigen Komponente verringert. Die Beschichtungslösung wird ebenfalls wie bei Variante 1 mittels einer Spritze tropfenweise auf die Fliegengitter aufgetragen.

Bei Variante 3 wird auf das Auftragen mittels einer Spritze verzichtet. Stattdessen wird die Beschichtungslösung über eine handelsübliche Pumpsprühflasche aufgetragen.

In Abb. 25 A ist ein Ergebnis der Beschichtung nach Variante 1 nach dem Aushärten des Monomers dargestellt. Es wird beobachtet, dass in den meisten Fällen trotz Beschichtung offene Laschen, bevorzugt an den Kreuzungsstellen, vorliegen. In diesen Laschen können sich zum Beispiel Porenbildner in Form von Multilagen anlagern (Abb. 26 A, siehe Pfeil). Nach dem Ätzvorgang können an diesen Stellen

übereinander geschichtete Poren beobachtet werden. Bei einer späteren Filtration können diese Poren verstopfen und das Filtrationsergebnis beeinträchtigen.

Eine Beschichtung nach Variante 2 führt zu einem Ergebnis, dass sich nicht wesentlich von Variante 1 unterscheidet, welche daher hier nicht extra abgebildet wird.

In Variante 3 werden die Laschen durch das Aufsprühen der Beschichtung über eine Pumpsprühflasche verschlossen (Abb. 25 B). In Abb. 26 B ist eine Kreuzungsstelle eines integrierten Fliegengitters, welches nach Variante 3 beschichtet ist, in einer Membran dargestellt. Die Laschen in diesem Fliegengitter liegen geschlossen vor. Bei einer anschließenden Membranherstellung haben sich an diesen Stellen keine Porenbildner angelagert (Abb. 26 B, siehe Pfeil).

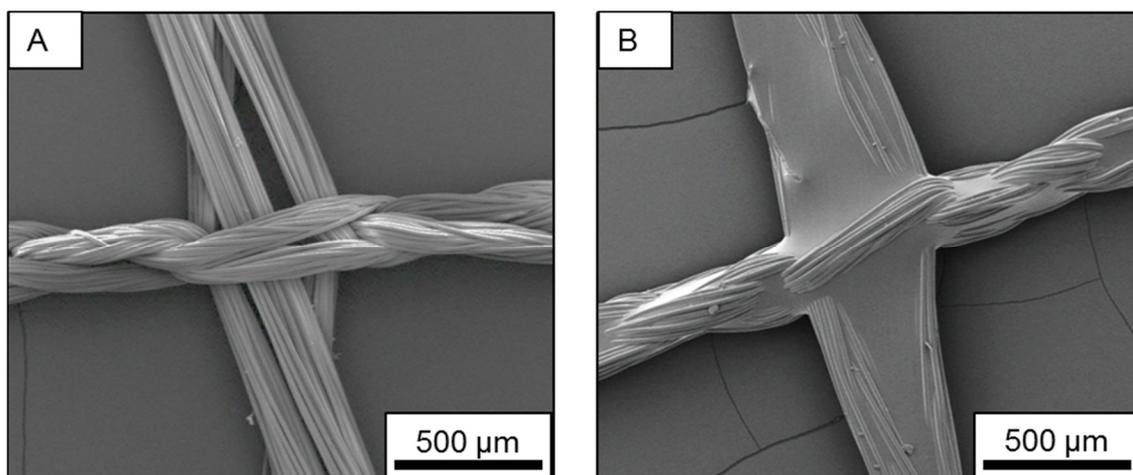


Abb. 25: Fliegengitter mit Beschichtung,
A: REM-Aufnahme (nach Variante 1),
B: REM-Aufnahme (nach Variante 3).

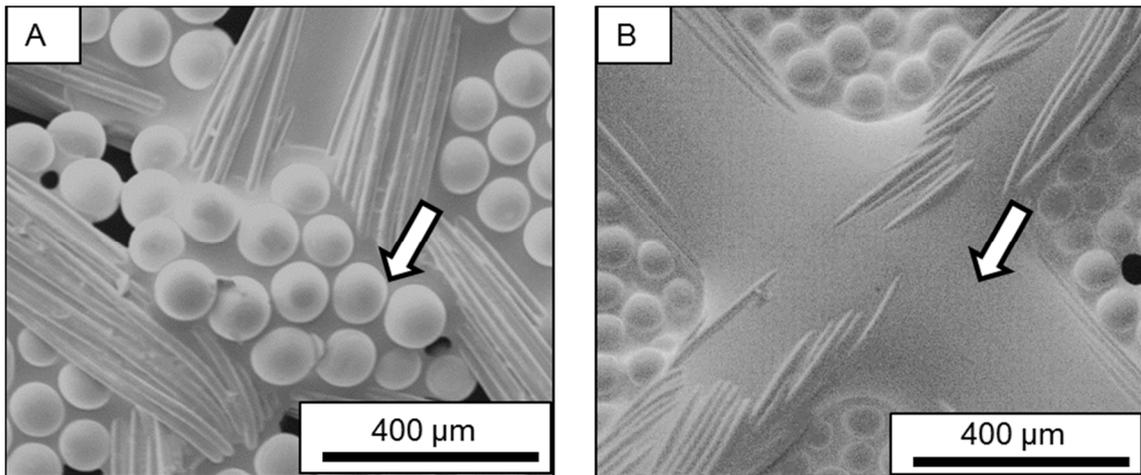


Abb. 26: FG-Membran,
A: REM-Aufnahme (FG-Beschichtung nach Variante 1),
B: REM-Aufnahme (FG-Beschichtung nach Variante 3).

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse werden zur späteren Membranstabilisierung alle eingesetzten Fliegengitter nur nach Variante 3 beschichtet. Ein komplettes nach Variante 3 beschichtetes Fliegengitter ist in Abb. 27 A gezeigt. In der dazugehörigen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme (Abb. 27 B) sind vier Kreuzungsstellen mit geschlossenen Laschen vergrößert dargestellt.

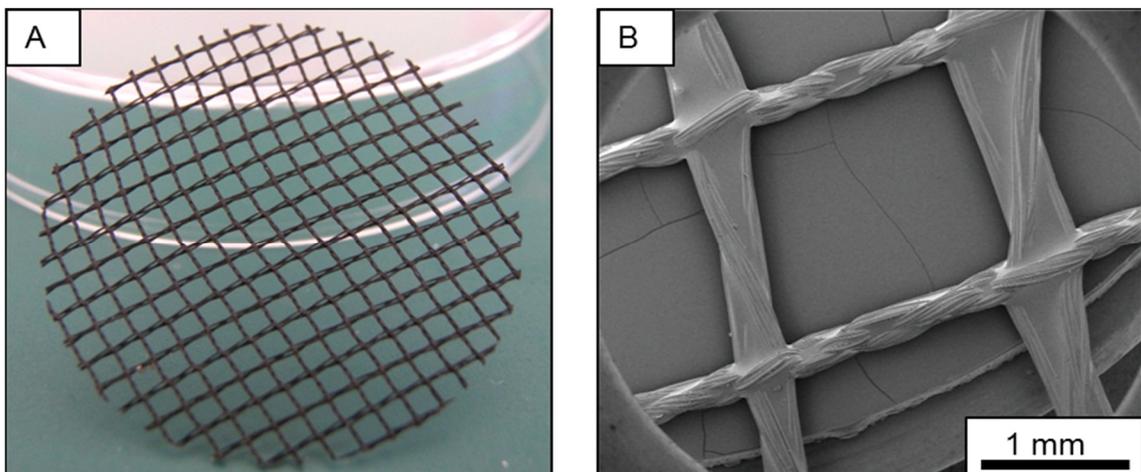


Abb. 27: Fliegengitter mit Beschichtung nach Variante 3,
A: fotografische Aufnahme,
B: REM-Aufnahme von vier Kreuzungsstellen.

3.2 Membranherstellung und Optimierung

3.2.1 Membranen ohne Stützstruktur (PAB)

Die ersten Membranen ohne Stützstruktur werden nach dem unter 5.2.1 beschriebenen Herstellungsverfahren 1 hergestellt. Zur Herstellung einer derartigen Membran werden TPM-beschichtete Mikrogaskugeln (TPM-MGK) auf einer Wasseroberfläche, in einer Petrischale mit einem Innendurchmesser von 5 cm, aufgestreut. Direkt nach dem Aufstreuen sind die TPM-MGK noch nicht gleichmäßig verteilt und bilden stellenweise dreidimensionale Aggregate aus. Mittels Ultraschall wird diese ungleichmäßige Schicht in eine Monolage von TPM-MGK umgewandelt. Anschließend wird eine Spreitlösung, bestehend aus einem Polymer bzw. aus einem Gemisch von Monomer, Photoinitiator und einer leichtflüchtigen Komponente bzw. Komponenten auf die TPM-MGK aufgetragen. Nach dem Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente bzw. Komponenten erfolgt die Aushärtung des jeweiligen Membranmaterials. Anschließend wird die Membran von der Wasseroberfläche abgehoben und die TPM-MGK aus der Membran entfernt.

Als Membranmaterial werden das Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA) und die Monomere Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) und 7,7,9-(bzw.7,9,9-)Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-diol-dimethacrylat (PLEX 6661-0) verwendet. Diese Auswahl beruht auf teilweise eigenen Erfahrungswerten, aus früheren Arbeiten⁹⁹ bzw. aus weiteren Arbeiten der Professur Physikalische Chemie an der Technischen Universität Chemnitz.^{72,79} Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden nur die jeweiligen Abkürzungen der Substanzen verwendet. Des Weiteren werden alle Membran- und Photoinitiatorbezeichnungen analog den Bezeichnungen aus dem Experimentellen Teil für eine bessere Nachvollziehbarkeit beibehalten.

Bei der Herstellung der PMMA-Membran-1 erfolgt das Aushärten des Polymers über das Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente. Das Monomer der TMPTMA-Membran-1 und -2 wird über eine UV-Polymerisation ausgehärtet. Für diese Polymerisation werden zwei verschiedene Photoinitiatoren untersucht.

Zur Herstellung der TMPTMA-Membran-1 wird der Photoinitiator Benzoinisobutylether (BIE) und bei der TMPTMA-Membran-2 wird der Photoinitiator Ethyl-2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinat (Lucirin) eingesetzt. Die Verwendung der verschiedenen Photoinitiatoren beruht darauf, dass die Polymerisation des Monomers TMPTMA bei zwei verschiedenen primären Wellenlängen erfolgen kann. Beim Einsatz des Photoinitiators BIE polymerisiert das Monomer bei einer primären Wellenlänge von 254 nm aus. Bei dem Einsatz des Photoinitiators Lucirin polymerisiert es bei einer primären Wellenlänge von 366 nm aus. Die Membran aus PLEX (PLEX-Membran-1) wird mit dem Photoinitiator Lucirin hergestellt.

Vergleicht man das Aushärtungsverhalten dieser Membranen untereinander, so härten die TMPTMA-Membran-1 und -2 nicht bei jeder Membranherstellung vollständig aus. Die PMMA-Membran-1 und PLEX-Membran-1 härten nahezu immer aus. Die PMMA-Membranen-1 sind sehr stark gewellt und können nicht weiter verwendet werden. Die PLEX-Membranen-1 können mit einem Membrandurchmesser von 5 cm hergestellt werden. Eine derartige PLEX-Membran-1 ist in Abb. 28 dargestellt.

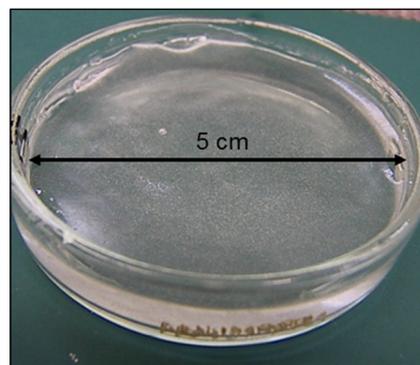


Abb. 28: Fotografische Aufnahme der Oberseite der PLEX-Membran-1.

Die Oberflächenstruktur bei diesen PLEX-Membranen-1 sehen jedoch noch teilweise wellig aus und müssen weiter optimiert werden. Für diese Optimierung wird das Herstellungsverfahren 1, das Monomer PLEX und der Photoinitiator Lucirin beibehalten.

In Abb. 29 ist das Vorgehen zur schrittweisen Optimierung dieser Membranen dargestellt und wird im Folgenden vorgestellt und erläutert.



Abb. 29: Vorgehensweise zur Optimierung von PLEX-Membranen.

Einfluss der leichtflüchtigen Komponente

Bei der Herstellung der Membranen wird die leichtflüchtige Komponente variiert: Es erfolgt ein Austausch des Gemisches Chloroform/ Ethanol (siehe 5.2.1, PLEX-Membran-1) durch Ethanol (siehe 5.2.1, PLEX-Membran-2), n-Pentan (siehe 5.2.1, PLEX-Membran-3) bzw. Toluol (siehe 5.2.1, PLEX-Membran-4).

Der Austausch ist notwendig, da die Membranen nach PLEX-Membran-1 zwar ganzflächig aushärten, aber noch keine ausreichend glatte Oberfläche aufweisen. Dies ist jedoch für die spätere Anwendung dieser Membranen als Filtermedium wichtig. Die erwünschte glatte Oberfläche kann mit dem Einsatz der leichtflüchtigen Komponente Toluol bei der Herstellung der PLEX-Membran-4 erzeugt werden (Abb. 30). Dies kann auf den geringeren Dampfdruck des Toluols (29 hPa bei 20 °C) im Vergleich zu dem Dampfdruck von n-Pentan (570 hPa bei 20 °C) und von Ethanol (59 hPa bei 20 °C) zurückgeführt werden. Nur in der Gegenwart von Toluol kann sich das Monomer PLEX gleichmäßig zwischen den Porenbildnern verteilen, und eine einheitliche Membranoberfläche kann nach dem Aushärten des Monomers erhalten werden (Abb. 30).

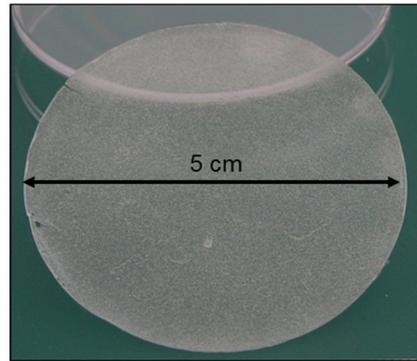


Abb. 30: Fotografische Aufnahme der Oberseite der PLEX-Membran-4.

Vergrößerung des Membrandurchmessers

Die bisher erzeugte PLEX-Membran-4 weist einen Membrandurchmesser von 5 cm auf und wird in einer Petrischale mit einem Innendurchmesser von 5 cm hergestellt. Durch den Einsatz von Petrischalen mit größeren Durchmessern kann die Membranfläche gezielt vergrößert werden. So können PLEX-Membranen mit einem Durchmesser von 10 cm nach dem Herstellungsverfahren 2 (siehe 5.2.1) hergestellt werden.

Zur Herstellung einer derartigen Membran werden TPM-beschichtete Mikroglasskugeln (TPM-MGK) auf einer Wasseroberfläche, in einer Petrischale mit einem Innendurchmesser von 10 cm, aufgestreut. Innerhalb von 5 Stunden ordnen sich die TPM-MGK durch Selbstorganisation in einer Monolage an. Danach wird auf diese Monolage von TPM-MGK eine Spreitlösung aufgetragen. Nach dem Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente erfolgt die Aushärtung des Monomers. Anschließend wird die Membran von der Wasseroberfläche abgehoben und die TPM-MGK aus der Membran entfernt.

Der entscheidende Unterschied zwischen dem Herstellungsverfahren 1 (siehe 5.2.1, PLEX-Membran-1 bis -4) und dem Herstellungsverfahren 2 (siehe 5.2.1, PLEX-Membran-5) besteht darin, dass die Ausbildung einer Monolage der Porenbildner nicht mehr per Ultraschall (Herstellungsverfahren 1) sondern per Selbstorganisation (Herstellungsverfahren 2) erfolgt.

Dies vereinfacht die Handhabung der Membranherstellung wesentlich, da trotz Eiskühlung oftmals bei der Behandlung mit Ultraschall Bläschen vom Inneren der Petrischale aufsteigen und die Ausbildung einer Monolage erschwert wird. Bei der Selbstorganisation ordnen sich die Porenbildner auf Grund ihrer Kugelform innerhalb von 5 Stunden selbst in einer Monolage an. Derartige Porenbildner sind direkt nach dem Aufstreuen auf eine Wasseroberfläche in Abb. 31 A aufgezeigt. Der rote Bereich in Abb. 31 A markiert Agglomerationen von Mikroglaskugeln auf dieser Wasseroberfläche.

Vergleicht man die Wasseroberfläche direkt nach dem Aufstreuen der Mikroglaskugeln (Abb. 31 A) mit der Oberfläche nach 5 Stunden, so sind die Agglomerationen von Mikroglaskugeln nach der Wartezeit verschwunden und eine einheitliche Oberfläche liegt vor (Abb. 31 B).

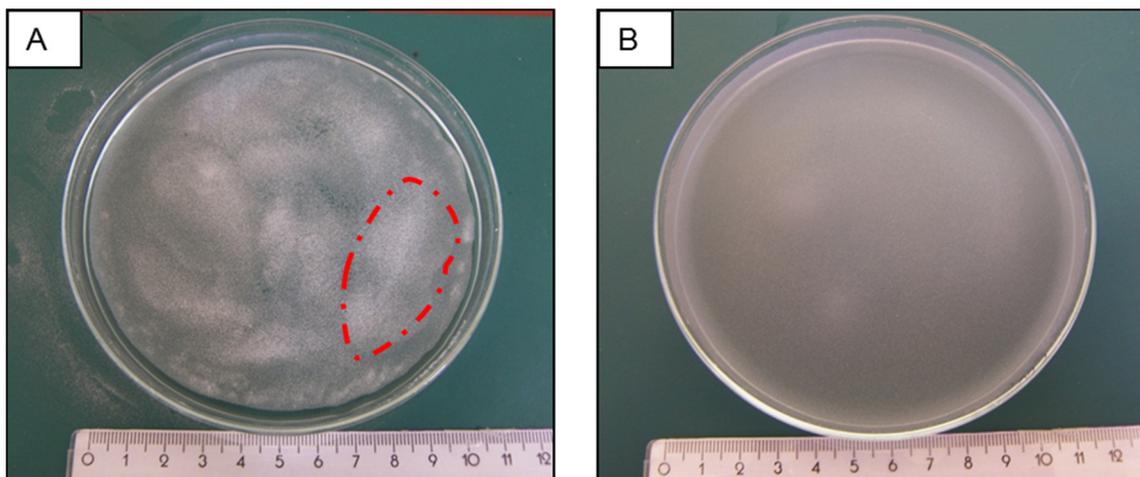


Abb. 31: Fotografische Aufnahme einer Petrischale mit aufgestreuten Mikroglaskugeln (Porenbildner) auf einer Wasseroberfläche,
A: direkt nach dem Aufstreuen,
B: nach 5 Stunden.

Somit können großflächige Membranen mittels Selbstorganisation der Porenbildner nach dem Herstellungsverfahren 2 erzeugt werden. Die Größe der Membranen sollte somit nur noch durch die eingesetzten Gefäße (z. B. Petrischalen) limitiert sein. Eine derartige Membran mit einem Membrandurchmesser von 10 cm ist in Abb. 32 (PLEX-Membran-5) dargestellt.

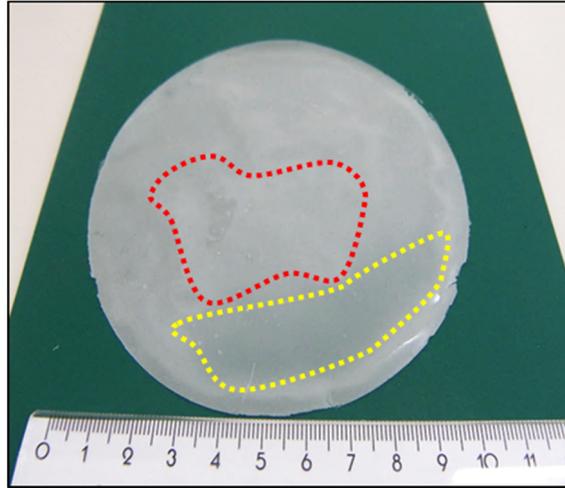


Abb. 32: Fotografische Aufnahme der Oberseite der PLEX-Membran-5 mit einem Membrandurchmesser von 10 cm und einem $m_M:m_P$ von 1:4,1.

Bei näherer Betrachtung der Membranoberseite (Abb. 32) erkennt man verschiedene Bereiche (rot und gelb). In dem rot markierten Bereich sind die Porenbildner mit einem Polymerfilm überzogenen. In diesem findet man eine glänzende, glatte Oberfläche, welche mit bloßem Auge zu beobachten war. Im gelb markierten Bereich sind die Porenbildner nicht mit einem Polymerfilm überzogen. Dieser Bereich ist durch eine raue, nicht glänzende Oberfläche gekennzeichnet, welche ebenfalls mit bloßem Auge zu erkennen war.

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der PLEX-Membran-5 in Abb. 33 A zeigt, dass nicht alle Porenbildner bei einem Massenverhältnis von Monomer zu Porenbildner ($m_M:m_P$) 1:4,1 mit ihren Kugelkappen aus der Membranoberseite herausragen. In Abb. 33 A ist der Übergang von herausragenden Porenbildnern, welcher dem gelben Bereich in Abb. 32 entspricht, zu den Porenbildnern mit überzogenem Polymer, welcher dem roten Bereich in Abb. 32 zugeordnet werden kann, zu sehen. Weiterhin ragen die Porenbildner mit ihren Kugelkappen an der Unterseite der PLEX-Membran-5 immer heraus und liegen sehr dicht gepackt vor (Abb. 33 B).

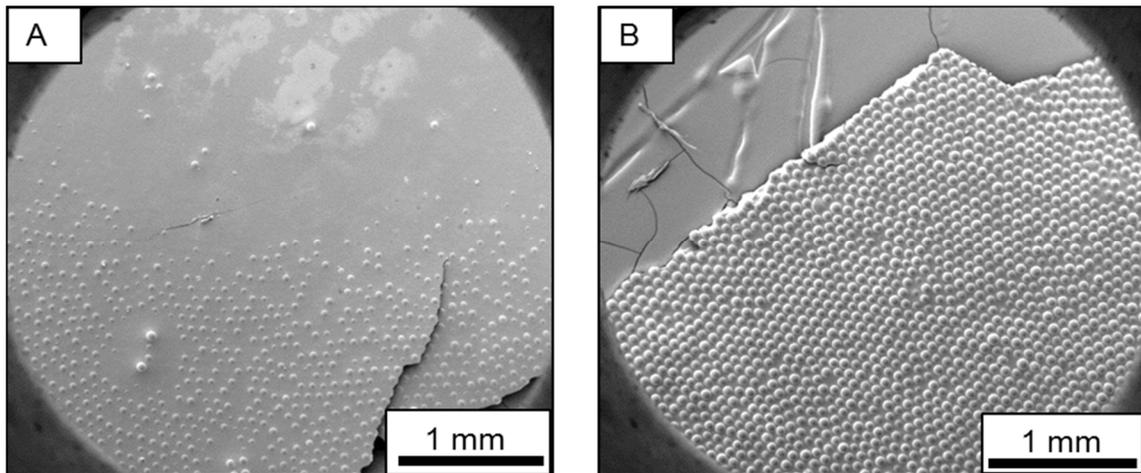


Abb. 33: REM-Aufnahme der PLEX-Membran-5 mit einem $m_M:m_P$ von 1:4,1,
 A: Oberseite,
 B: Unterseite.

Einfluss des Massenverhältnisses von Monomer zu Porenbildner

Damit die Porenbildner gleichmäßig aus beiden Seiten der Membran herausragen wird bei der Herstellung der PLEX-Membran-6 und -7 die Masse an Monomer verringert. Das Massenverhältnis von Monomer zu Porenbildner ($m_M:m_P$) wird von 1:4,1 (PLEX-Membran-5) auf 1:5,1 (PLEX-Membran-6) bzw. 1:6,2 (PLEX-Membran-7) geändert. Mit der Verringerung der Masse an Monomer kann beobachtet werden, dass die jeweilige Membranoberseite der PLEX-Membran-6 und -7 einheitlicher und rauer wirkt und kaum Porenbildner mit einem Polymer überzogen sind (Abb. 34).

In Abb. 34 A ist die Oberseite der PLEX-Membran-6 ($m_M:m_P$ 1:5,1) und in Abb. 34 B die Oberseite der PLEX-Membran-7 ($m_M:m_P$ 1:6,2) dargestellt. In beiden Fällen ragen nahezu alle Porenbildner aus der jeweiligen Membranoberfläche heraus. Dennoch liegen auf der Membran vereinzelt Bereiche vor, wo nur das Polymer sichtbar ist (siehe Markierung in Abb. 34 A und B).

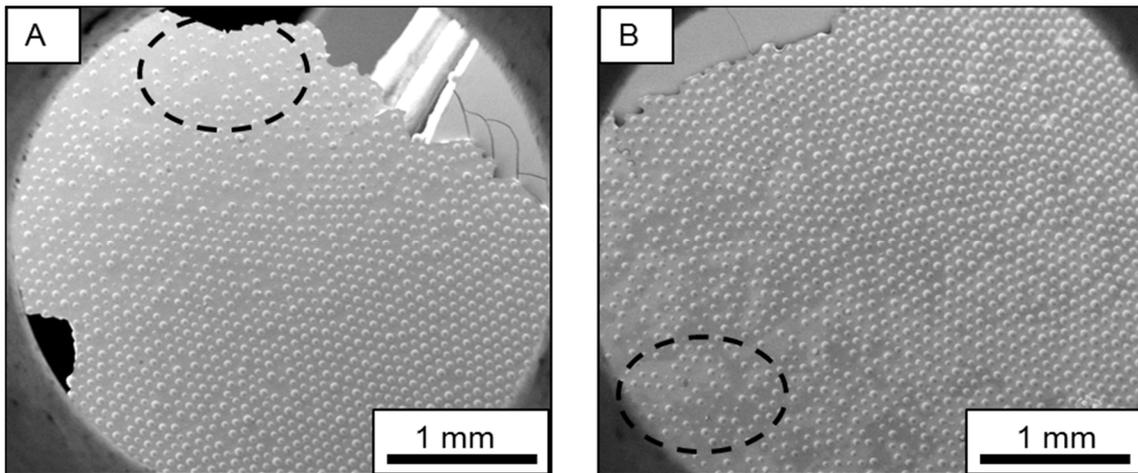


Abb. 34: REM-Aufnahme der Membranoberseite,
 A: PLEX-Membran-6 mit einem $m_M:m_P$ 1:5,1,
 B: PLEX-Membran-7 mit einem $m_M:m_P$ 1:6,2.

Auf der Unterseite dieser zwei Membranen (Abb. 35 A und B) liegen die Porenbildner ebenfalls wie bei PLEX-Membran-5 ($m_M:m_P$ 1:4,1) dicht gepackt vor und ragen aus der jeweiligen Unterseite heraus.

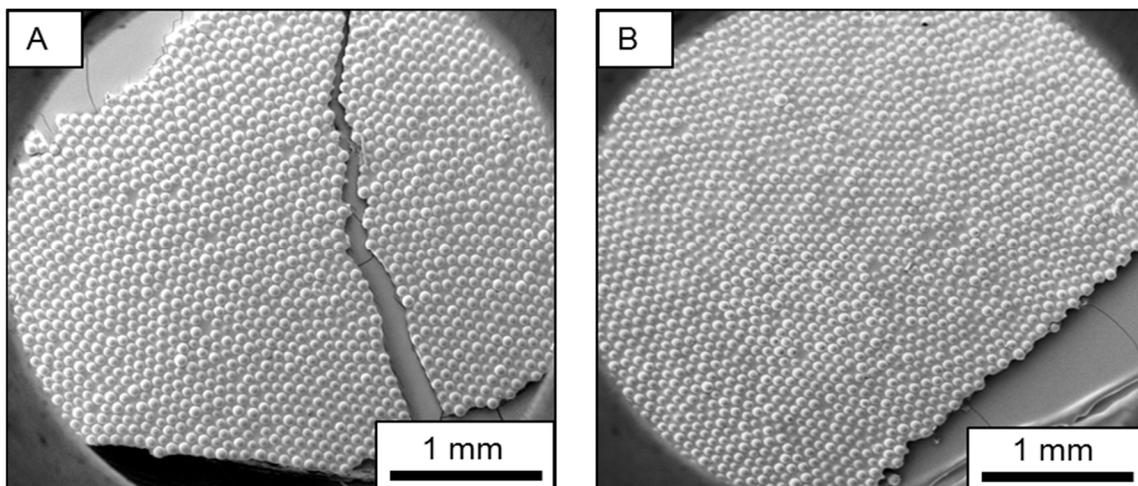


Abb. 35: REM-Aufnahme der Membranunterseite,
 A: PLEX-Membran-6 mit einem $m_M:m_P$ 1:5,1,
 B: PLEX-Membran-7 mit einem $m_M:m_P$ 1:6,2.

Somit nimmt mit der Verringerung der Masse von Monomer PLEX die Anzahl der Porenbildner (TPM-beschichtete Mikroglaskugeln), welche aus der Membranoberseite herausragen, zu. Da eine weitere Verringerung der Masse an Monomer zu einer zu geringen mechanischen Stabilität führt, wird dies nicht weiter untersucht.

Einfluss der Beschichtung der Porenbildner (MGK)

Zur weiteren Optimierung der PLEX-Membranen werden im folgenden Schritt die Mikroglaskugeln (Porenbildner) mit einer anderen Beschichtung eingesetzt. Die Porenbildner werden statt mit [3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM) mit n-Octadecyltriethoxysilan (ODES) beschichtet. Die Auswahl der neuen Beschichtung erfolgt auf Grundlage der Kontaktwinkelmessungen an verschiedenen Silanbeschichteten Glasobjektträgern (inklusive TPM- und ODES-beschichteten Objektträgern) von A. Ding.¹²¹ Die ODES-beschichteten Glasobjektträger weisen einen hydrophoberen Charakter als die TPM-beschichteten Glasobjektträger auf.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich die hier eingesetzten ODES-beschichteten Porenbildner mittiger im Monomer positionieren als die TPM-beschichteten Porenbildner.

Zur Vergleichbarkeit mit den zuvor diskutierten PLEX-Membranen mit TPM-beschichteten Porenbildnern (PLEX-Membran-5 bis -7) werden Massenverhältnisse von Monomer zu Porenbildner ähnlich dieser Membranen verwendet. Die Ober- und Unterseiten der PLEX-Membranen mit ODES-beschichteten Porenbildnern (PLEX-Membran-8 bis -10) sind in den folgenden Abb. 36 bis Abb. 38 zu sehen.

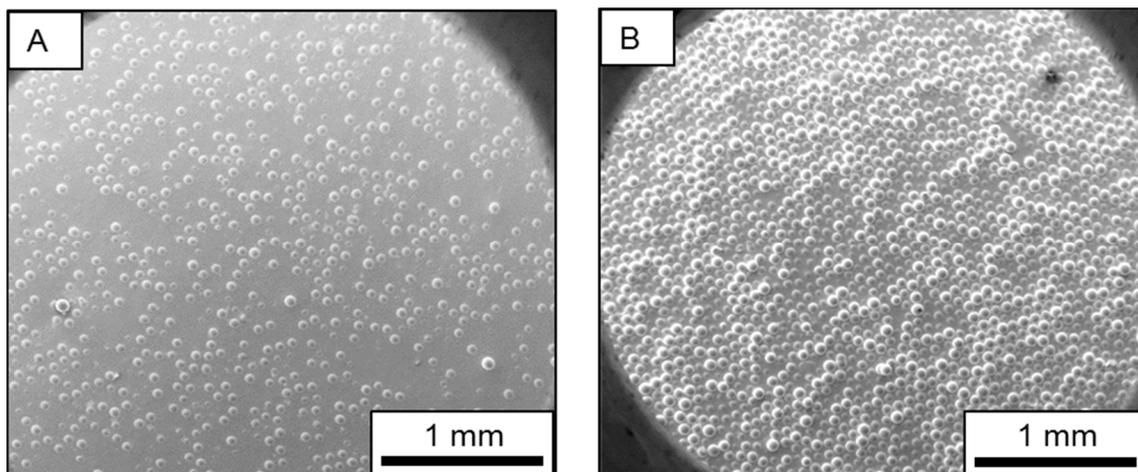


Abb. 36: REM-Aufnahme der PLEX-Membran-8 mit einem $m_M:m_P$ von 1:4,2,
A: Oberseite,
B: Unterseite.

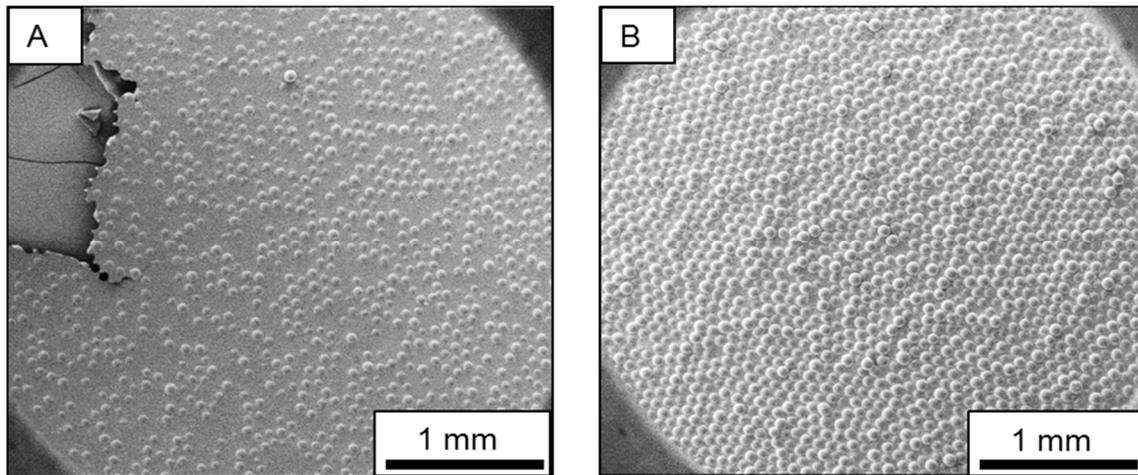


Abb. 37: REM-Aufnahme der PLEX-Membran-9 mit einem $m_M:m_P$ von 1:5,3,
A: Oberseite,
B: Unterseite.

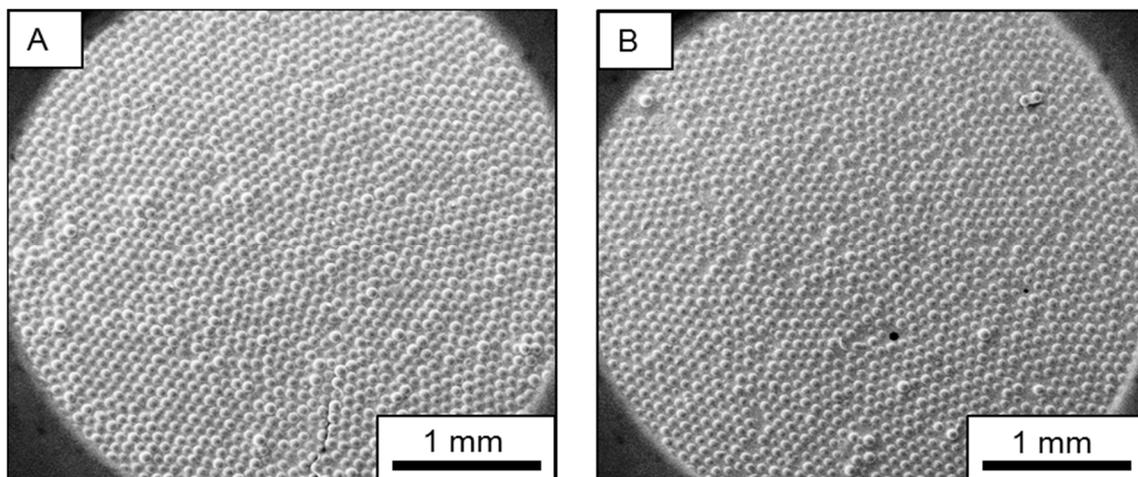


Abb. 38: REM-Aufnahme der PLEX-Membran-10 mit einem $m_M:m_P$ von 1:5,7,
A: Oberseite,
B: Unterseite.

Es kann die gleiche Tendenz wie bei den zuvor beschriebenen PLEX-Membranen mit TPM-beschichteten Porenbildnern (PLEX-Membran-5, -6 und -7) auf der Membranoberseite beobachtet werden.

Die Anzahl der Porenbildner, die aus der Oberseite der jeweiligen Membran herausragen, nimmt mit der Verringerung der Masse des Monomers zu (Abb. 36 A bis Abb. 38 A). Aus der jeweiligen Membranunterseite ragen die ODES-beschichteten Porenbildner, bei allen drei Massenverhältnissen, mit ihren Kugelkappen heraus (Abb. 36 B bis Abb. 38 B).

Jedoch sind die Porenbildner an der Unterseite der PLEX-Membran-8 (Abb. 36 B) und -9 (Abb. 37 B) im Vergleich zu den Porenbildnern an der Unterseite der PLEX-Membran-10 (Abb. 38 B) zu dicht gepackt und ragen teilweise zu weit aus der jeweiligen Unterseite heraus. Bei der PLEX-Membran-10 mit einem Massenverhältnis von Monomer zu Porenbildner ($m_M:m_P$) von 1:5,7 ragen dicht gepackte Porenbildner zu beiden Seiten heraus.

Für die späteren Filtrationsversuche und Stabilitätsmessungen werden PLEX-Membranen mit einem Durchmesser von 10 cm nach dem Herstellungsverfahren 2 (siehe 5.2.1, PLEX-Membran-10) hergestellt und verwendet. Zur Herstellung dieser Membranen werden ein Massenverhältnis von Monomer zu Porenbildner von 1:5,7, die leichtflüchtige Komponente Toluol und ODES-beschichtete Mikrogaskugeln eingesetzt.

Weiterhin wird getestet, ob Membrandurchmesser größer als 10 cm mit den gleichen Eigenschaften analog zur PLEX-Membran-10 im Labormaßstab realisierbar sind. Es zeigt sich jedoch, dass bei Vergrößerung des Membrandurchmessers über 10 cm hinaus durch das manuelle Auftragen der Spreitlösung lokale Defekte verursacht werden. Diese lokalen Defekte zeigen sich erneut in Form von glänzenden und glatten Bereichen auf der Membranoberfläche, in denen die Porenbildner ebenfalls mit einem Polymer überzogen sind.

Diese Defekte sind jedoch nicht auf ein ungünstiges Massenverhältnis von Monomer zu Porenbildner zurückzuführen, sondern auf die Größe der Fläche, welche ein lokales, zeitversetztes Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente begünstigt. Ein einheitliches Verteilen des Monomers auf den Porenbildnern kann somit nicht erfolgen. Diese PLEX-Membranen und die PLEX-Membranen mit einem Durchmesser von 10 cm können nach dem Entfernen der Porenbildner nur unter sehr großer Vorsicht transportiert werden.

3.2.2 Membranen mit integrierter Stützstruktur – Herstellungsverfahren

Zur mechanischen Stabilisierung der zuvor beschriebenen Membranen wird das ursprüngliche Herstellungsverfahren (siehe 2.1.3, Abb. 9) weiterentwickelt. Ziel ist es, mit Hilfe des bereits bekannten Herstellungsverfahrens für die PLEX-Membranen

ohne Stützstruktur (siehe 2.1.3, Abb. 9) ein Verfahren zu entwickeln, welches die Integration einer Stützstruktur ermöglicht.

Verfahren I – Auflegen einer Stützstruktur auf die Porenbildner

In diesem Verfahren (Abb. 39) werden die beschichteten Porenbildner auf eine Wasseroberfläche in einer Petrischale manuell aufgestreut. Mittels Ultraschall wird eine Monolage der Porenbildner ausgebildet (Abb. 39, Schritt A). Danach wird die Stützstruktur auf die Porenbildner aufgelegt (Abb. 39, Schritt B) und anschließend eine Spreitlösung (Monomerlösung) aufgetragen (Abb. 39, Schritt C). Nach dem Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente erfolgt die UV-Polymerisation des Monomers zum Polymer (Abb. 39, Schritt D). Die ausgehärtete Membran wird von der Wasseroberfläche abgehoben (Abb. 39, Schritt E) und die Porenbildner aus der Membran entfernt, wobei Poren zurückbleiben und eine mechanisch stabilisierte Membran erhalten wird (Abb. 39, Schritt F).

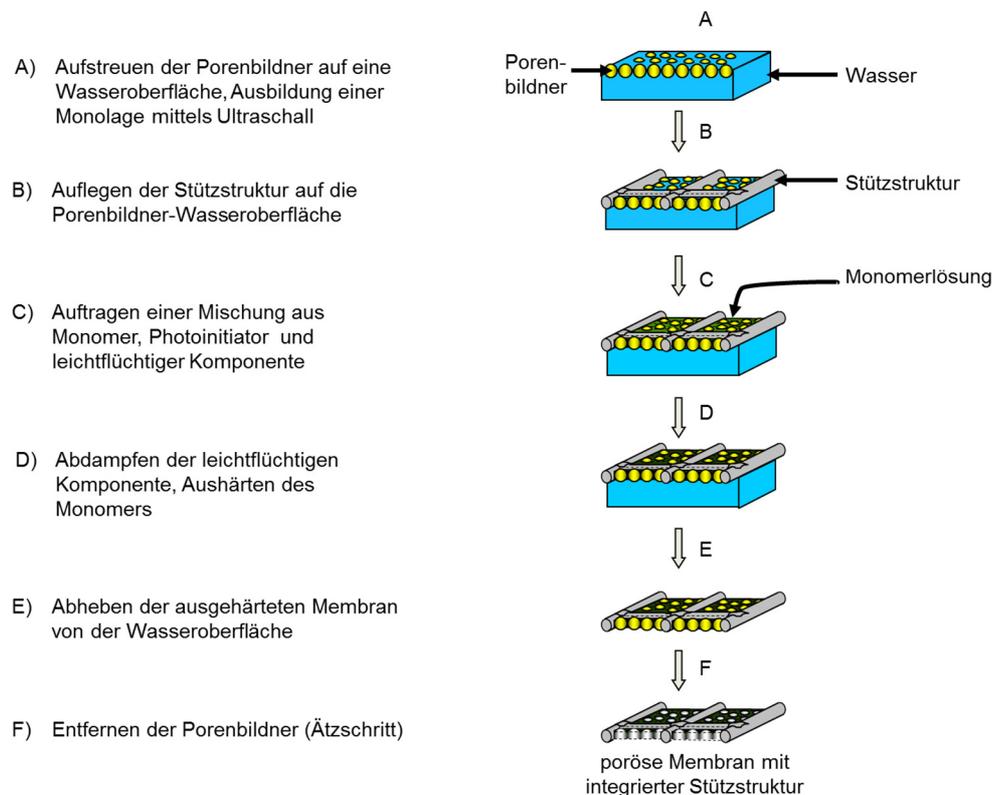


Abb. 39: Verfahren I – Auflegen einer Stützstruktur auf die Porenbildner.

Für die ersten Herstellungsversuche von stabilisierten Membranen wird ein Siebgewebe (SG) mit der Bezeichnung Sefar Fluortex 09-420/39 als integrierbare Stützstruktur eingesetzt, das Massenverhältnis von Monomer zu Porenbildner ($m_M:m_P$) von 1:4,2 gewählt, die eingesetzten Porenbildner mit TPM beschichtet sowie Toluol als leichtflüchtige Komponente verwendet. Des Weiteren wird untersucht, ob sich die Porenbildner mittels Ultraschall in einer Monolage in den Fächern anordnen.

In Abb. 40 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberseite der SG-Membran-1 dargestellt. In Abb. 40 A ist ersichtlich, dass das Polymer mit den Porenbildnern die Fächer vollständig ausfüllt und keine Lücken in diesen Fächern vorliegen. Neben diesen defektfreien Bereichen werden Bereiche mit wenigen kleinen Löchern, wie sie in Abb. 40 B (siehe Pfeil) aufgezeigt sind, beobachtet.

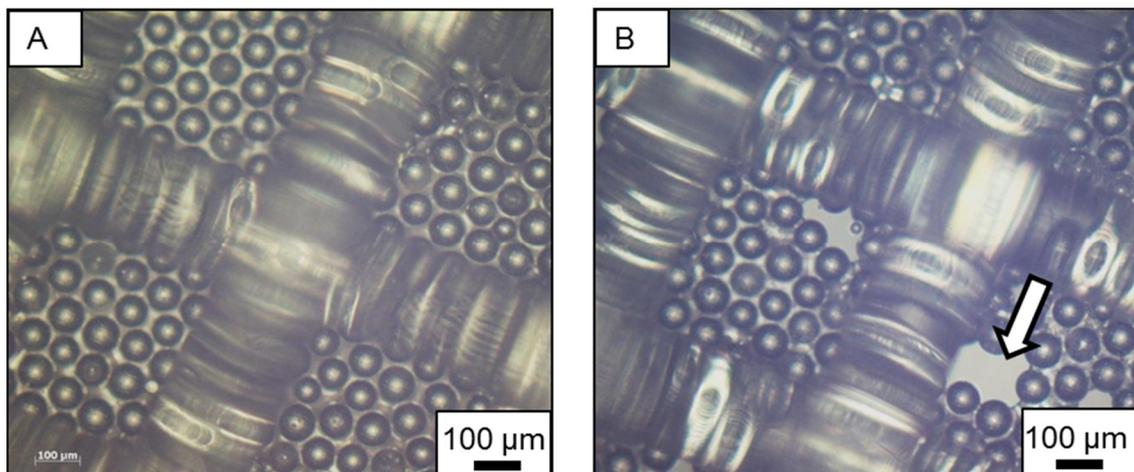


Abb. 40: Lichtmikroskopische Aufnahmen der SG-Membran-1 mit einem $m_M:m_P$ von 1:4,2,

A: Oberseite mit defektfreien Bereichen,

B: Oberseite mit kleinen Löchern in den Fächern.

Betrachtet man die Unterseite der SG-Membran-1, so erkennt man defektfreie Bereiche (Abb. 41 A) und Bereiche mit kleinen Löchern (Abb. 41 B) wieder. Weiterhin wird in beiden Abbildungen ersichtlich, dass die Porenbildner nicht nur in den Öffnungen der Fächer vorliegen, sondern auch an den Stegen der Unterseite des Siebgewebes. Die Markierung in Abb. 41 B zeigt auf eine solche Anlagerung. Diese Anlagerung von Porenbildner an den Stegen kann die zuvor beschriebenen Löcher in den Fächern verursacht haben (vergleiche Abb. 40 B), da dadurch die Anzahl der Porenbildner in den Fächern zur Ausbildung einer Monolage nicht mehr ausreicht.

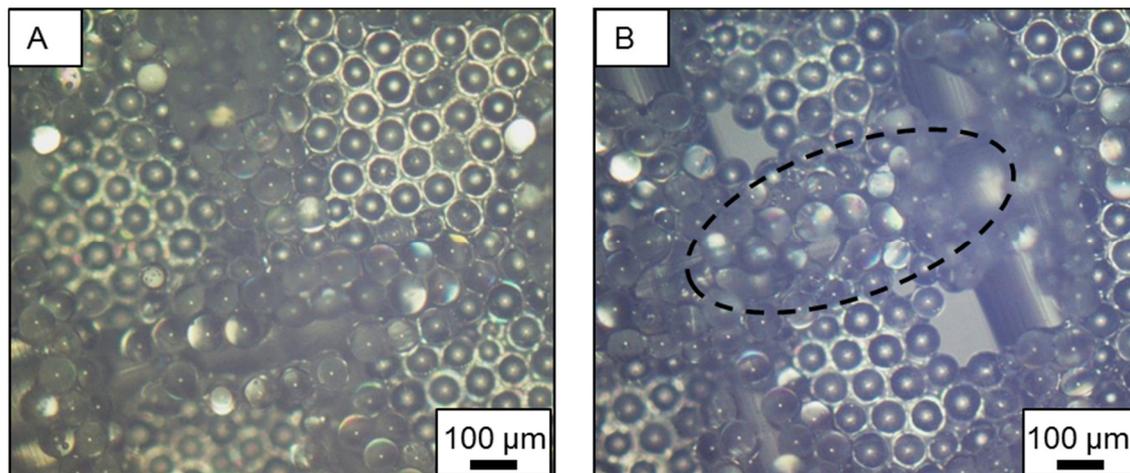


Abb. 41: Lichtmikroskopische Aufnahmen der SG-Membran-1 mit einem $m_M:m_P$ von 1:4,2,

A: Unterseite mit defektfreien Bereichen in den Fächern und Porenbildner auf den Stegen,

B: Unterseite mit kleinen Löchern in den Fächern und Porenbildner auf den Stegen.

Um das oben beschriebene Phänomen zu vermeiden wird das Verfahren I zu Verfahren II abgewandelt.

Verfahren II – Auflegen einer Stützstruktur auf die Wasseroberfläche

In dem Verfahren II (Abb. 42) wird im Vergleich zu Verfahren I die Stützstruktur als erstes auf die Wasseroberfläche aufgelegt (Abb. 42, Schritt A). Danach werden die beschichteten Porenbildner über die Stützstruktur auf die Wasseroberfläche aufgestreut, die Monolage mittels Ultraschall erzeugt (Abb. 42, Schritt B) und anschließend die Spreitlösung (Monomerlösung) aufgetragen (Abb. 42, Schritt C). Nach dem Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente erfolgt die UV-Polymerisation des Monomer zum Polymer (Abb. 42, Schritt D). Die ausgehärtete Membran wird von der Wasseroberfläche abgehoben (Abb. 42, Schritt E) und die Porenbildner aus der Membran entfernt, wobei Poren zurückbleiben und eine mechanisch stabilisierte Membran erhalten wird (Abb. 42, Schritt F).

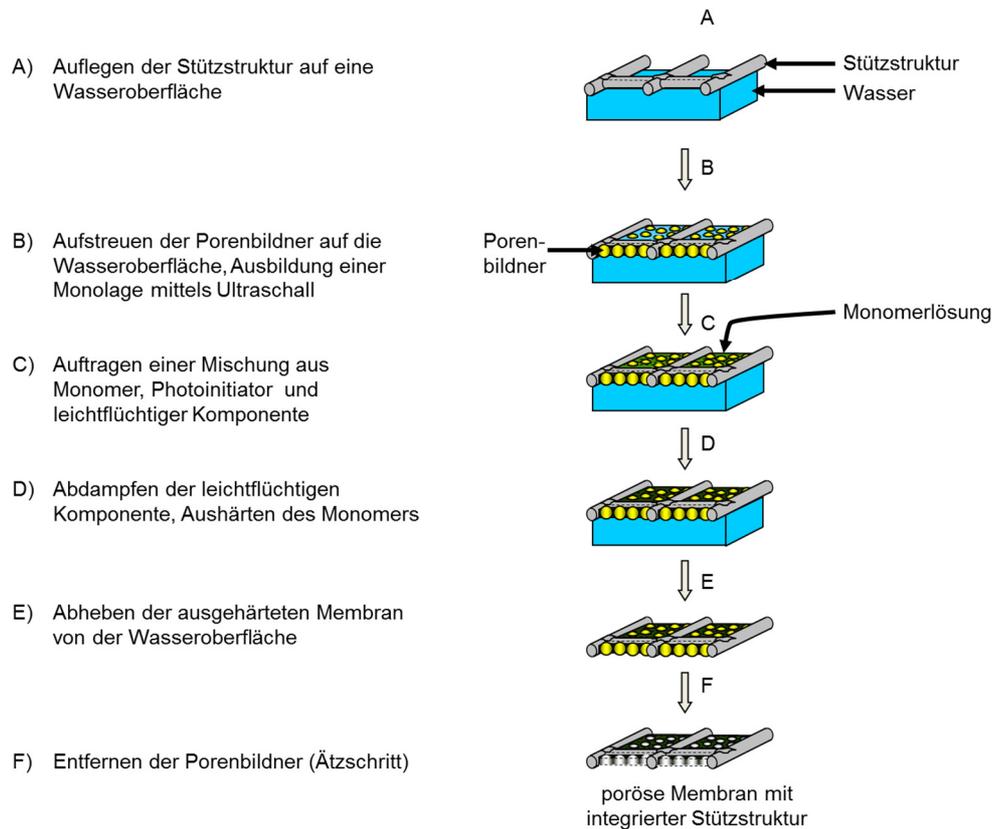


Abb. 42: Verfahren II – Auflegen einer Stützstruktur auf die Wasseroberfläche.

Die Herstellung der SG-Membran-2 erfolgt nach dem Verfahren II. Jedoch weist diese Membran Defekte in Form von Multilagen (Abb. 43 A) und Löchern (Abb. 43 B) in den Fächern auf. In Abb. 43 A sind die Fächer der Siebgewebe teilweise zwar vollständig mit dem Polymer und Porenbildner gefüllt, jedoch sind die Porenbildner sehr aufgehäuft und bilden Multilagen aus. Die Multilagen der Porenbildner in den Fächern sind auf die kleine Fachweite von 420 μm und die hohen Stege des Siebgewebes zurückzuführen, wodurch sich die Porenbildner beim Aufstreuen in den Fächern anhäufen.

Diese Agglomerationen lassen sich auch nicht durch den Einsatz einer Ultraschallbehandlung beseitigen. Die Anreicherung der Porenbildner in einzelnen Fächern führt dazu, dass in anderen Fächern Porenbildner fehlen und diese nach der Membranherstellung offen vorliegen (Abb. 43 B). Dieses Problem soll durch eine größere Fachweite behoben werden.

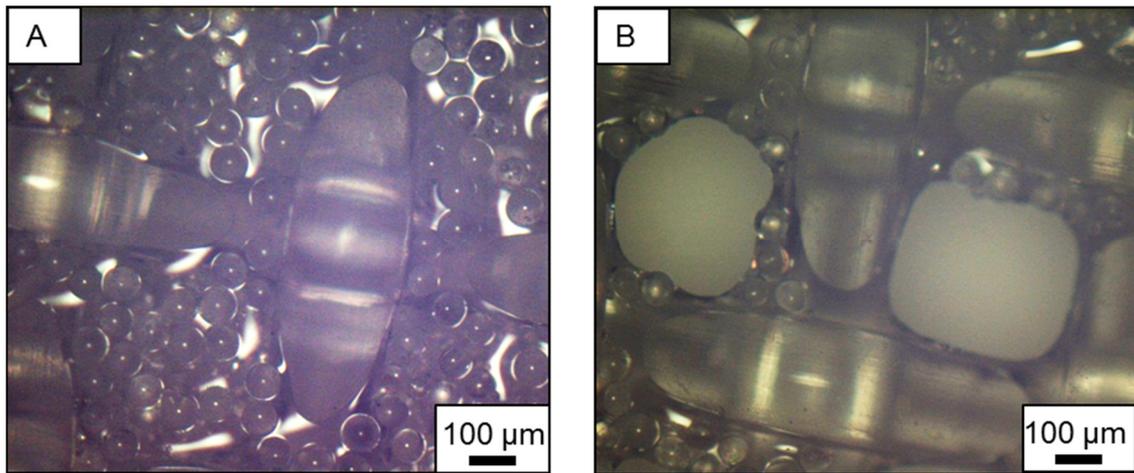


Abb. 43: Lichtmikroskopische Aufnahmen der SG-Membran-2 mit einem $m_M:m_P$ von 1:4,2,

A: Oberseite mit Multilagen von Porenbildnern in den Fächern,
 B: Oberseite mit offenen Fächern.

Betrachtet man die Unterseite der SG-Membran-2 (Abb. 44 A und B), so erkennt man ebenfalls Multilagen der Porenbildner und die Löcher in den Fächern. Weiterhin ist in beiden Aufnahmen (Abb. 44 A und B) ersichtlich, dass die Unterseite der Stege des Siebgewebes kaum Porenbildner aufweisen. Dies wird über die gesamte Fläche der Membranunterseite beobachtet.

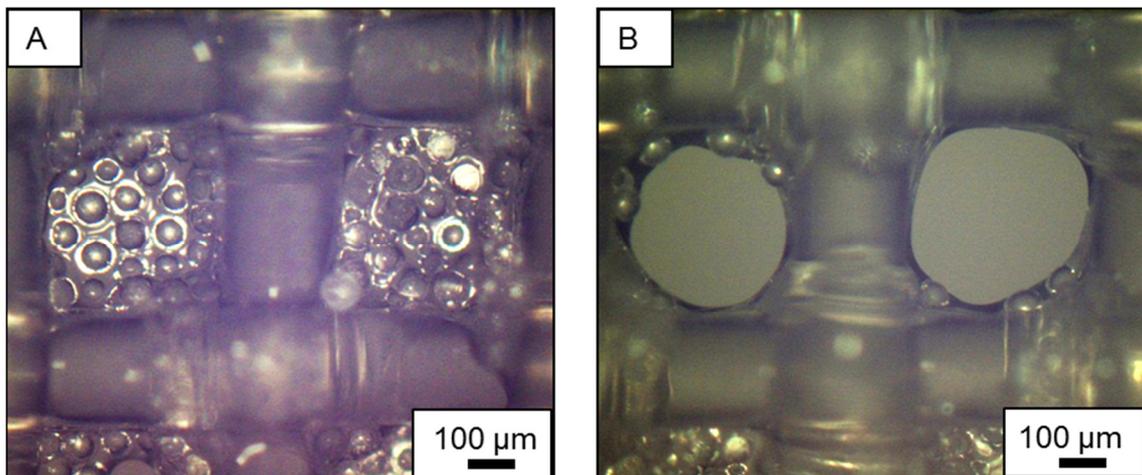


Abb. 44: Lichtmikroskopische Aufnahmen der SG-Membran-3 mit einem $m_M:m_P$ von 1:4,2,

A: Unterseite mit Multilagen von Porenbildnern in den Fächern,
 B: Unterseite mit offenen Fächern.

Nach dem Verfahren II können somit Membranen mit integrierter Stützstruktur hergestellt werden. Dabei liegen die Fächer überwiegend gefüllt mit Polymer und Porenbildner sowie die Stege nahezu frei von Porenbildnern vor. Um Multilagen in den Fächern zu beheben, wird die Fächerweite im nächsten Schritt vergrößert. Hierfür wird ein Siebgewebe Sefar Fluortex 09-2000/60 mit einer Fächerweite von 2000 μm ausgewählt und die SG-Membran-3 nach dem Verfahren II hergestellt.

Die Defekte, wie Multilagen bzw. Löcher in den Fächern, können mit der Vergrößerung der Fächer von 420 μm auf 2000 μm erfolgreich beseitigt werden. In Abb. 45 ist die SG-Membran-3 dargestellt. Sie weist sowohl auf der Oberseite (Abb. 45 A) als auch auf der Unterseite (Abb. 45 B) keine derartigen Defekte auf.

Betrachtet man jedoch die Stege der Oberseite der SG-Membran-3 (Abb. 45 A) etwas genauer, so werden glänzende Bereiche an den Kreuzungsstellen ersichtlich (Pfeil in Abb. 45 A). Anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen erkennt man, dass es sich dabei um eine Polymerschicht handelt.

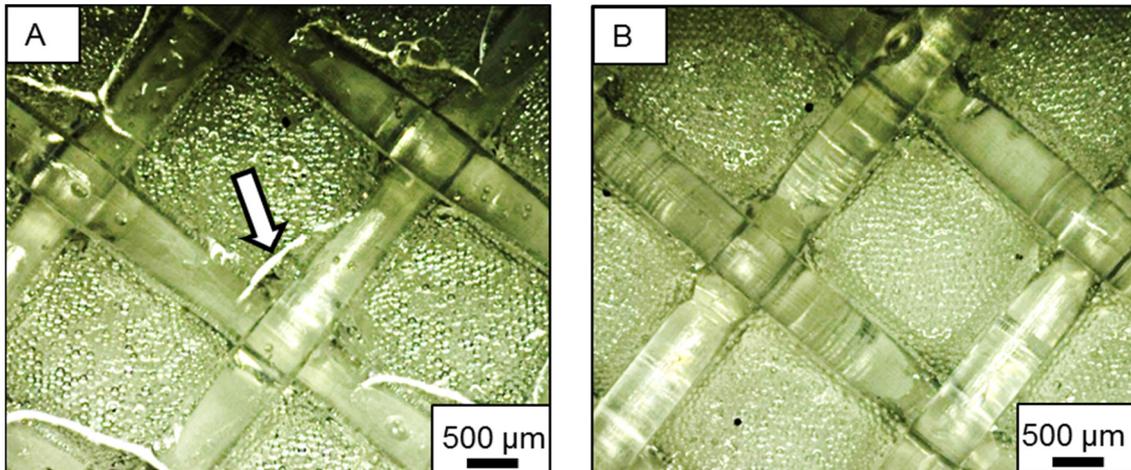


Abb. 45: 3D-digitale mikroskopische Aufnahmen der SG-Membran-3 mit einem $m_M:m_P$ von 1:4,2,
 A: Oberseite mit Polymersicht an den Kreuzungsstellen,
 B: Unterseite.

Dies hat zur Folge, dass in diesen Bereichen die Porenbildner nicht aus dem Polymer herausragen können. In Abb. 46 A ist diese Polymerschicht um die Stege ersichtlich. In der Mitte des Faches ragen die Porenbildner aus der Oberseite des Polymers heraus. Betrachtet man hingegen die Unterseite dieses Faches (Abb. 46 B), so erkennt man, dass überall Porenbildner aus dem Polymer herausragen.

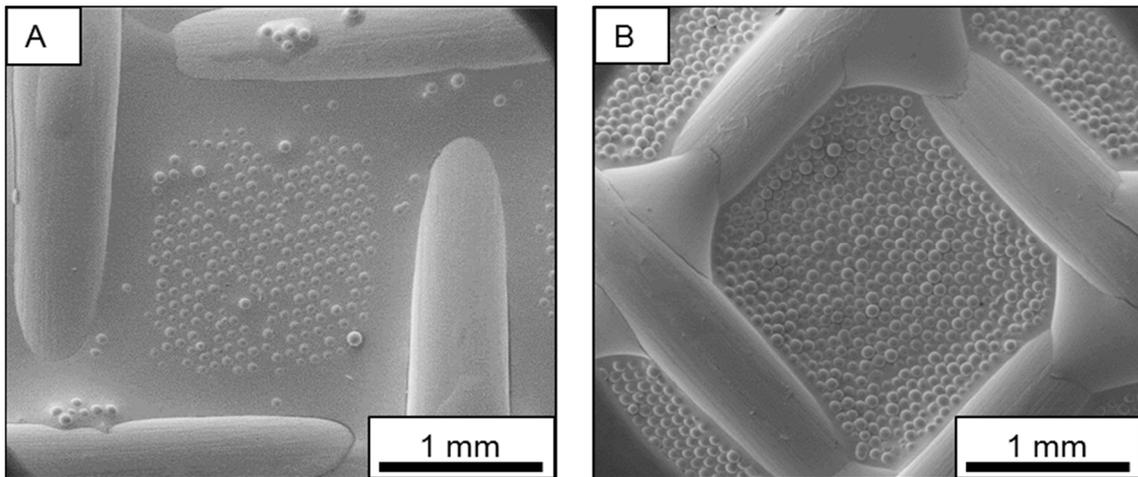


Abb. 46: REM-Aufnahme der SG-Membran 3 mit einem $m_M:m_P$ von 1:4,2,
A: Oberseite,
B: Unterseite.

Nach dem Entfernen der Porenbildner sind in der Mitte der Fächer sowohl zur Oberseite (Abb. 47 A, markierter Bereich) als auch zur Unterseite (Abb. 47 B, markierter Bereich) Poren zu erkennen. Auf der Membranoberseite zum Rand der Stege ist nur die Polymerschicht ohne Poren zu sehen (Abb. 47 A). Auf der Unterseite sind ebenfalls in diesem Bereich Öffnungen in Form von Vertiefungen erkennbar. Jedoch sind diese Öffnungen nicht durchgängig und stehen somit nicht für spätere Filtrationsanwendungen zur Verfügung.

Im Folgenden wird das Wort Pore ausschließlich für den Fall verwendet, dass eine durchgängige Öffnung zu beiden Seiten der Membran erfolgt. Fehlt die Durchgängigkeit, wird lediglich von einer Vertiefung gesprochen.

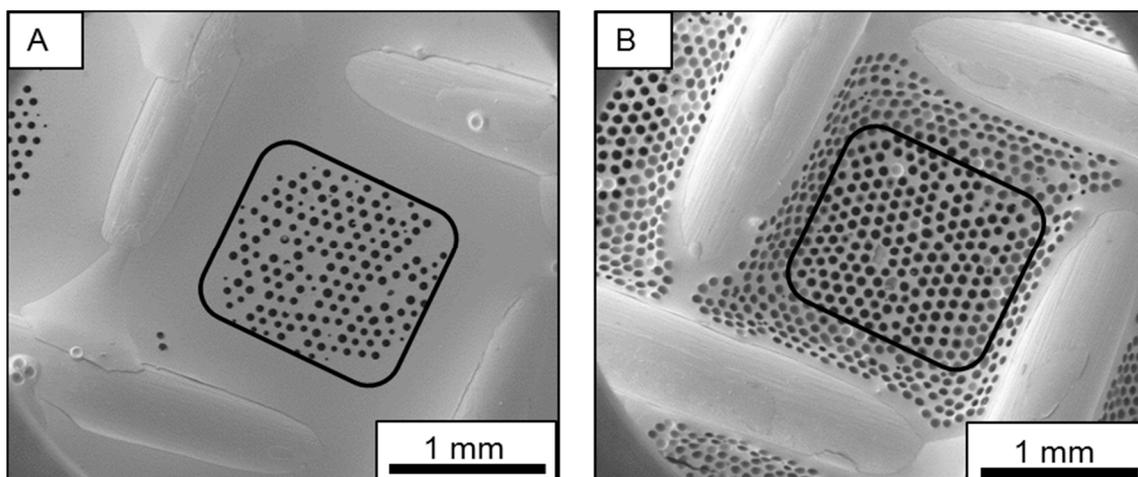


Abb. 47: REM-Aufnahme der SG-Membran 3 mit einem $m_M:m_P$ von 1:4,2,
A: Oberseite, im markierten Bereich liegen Poren vor,
B: Unterseite, im markierten Bereich liegen Poren vor.

Aus diesem Grund wird eine weitere Stützstruktur zur mechanischen Stabilisierung der Membranen herangezogen und analysiert.

3.2.3 Membranen mit integrierter Stützstruktur – Extrudiertes Gitter (EG)

Die neue Stützstruktur muss folgende Bedingungen erfüllen:

- flache und schmale Stege
- feste Verbindungen der einzelnen Stege miteinander
- einheitliche Maschen- / Fachweite.

Das extrudierte Gitter mit der Bezeichnung Tenax OS 101, welches aus Polypropylen besteht und eine Maschenweite von 3500 μm aufweist, erfüllt alle drei Bedingungen und kann daher als Stützstruktur verwendet werden. Zur Membranherstellung wird das Verfahren II (siehe 3.2.2) durch drei Modifikationen variiert und im Folgenden als Verfahren III beschrieben.

Um Membranen mit einem derartigen integrierten Gitter herzustellen, wird bei Verfahren III (Abb. 51) im Vergleich zum Verfahren II (Abb. 42) eine Drahtbügelkonstruktion (siehe Abb. 48) in die Petrischale eingehangen.



Abb. 48: Fotografische Aufnahme der Petrischale mit einer Drahtbügelkonstruktion zur Membranherstellung.

Dies ist wichtig, da bei der Herstellung dieser Membranen mit einem Durchmesser von 10 cm ohne Drahtbügelkonstruktion die Ränder der jeweiligen Stützstruktur, während des Abdampfens der leichtflüchtigen Komponente, in die Wasserphase absinken.

Neben der Einführung der Drahtbügelkonstruktion wird ein weiterer wichtiger Punkt bei Verfahren III angepasst. In Verfahren I und II bilden die Porenbildner eine Monolage in den Fächern, welche hier bei den extrudierten Gittern als Maschen bezeichnet werden, durch die Anwendung von Ultraschall aus. Dies ist bei der Herstellung von Membranen mit einem Durchmesser von 10 cm nicht mehr ohne weiteres möglich, da die Petrischalen, bedingt durch die zunehmende Größe, nicht in die vorhandenen Ultraschallbäder passen bzw. der Einsatz einer Handultraschallsonde nicht den erwünschten Erfolg bringt. Die Ausbildung der Monolage in den Maschen wird somit nicht per Ultraschall sondern per Selbstorganisation der Porenbildner realisiert.

In Abb. 49 A sind Porenbildner auf der Wasseroberfläche in den Maschen vor der Selbstorganisation zu sehen. Der Pfeil weist auf Agglomerationen von Porenbildnern hin. Betrachtet man hingegen die gleiche Petrischale nach einer Wartezeit von 19 Stunden, so wird eine einheitliche Oberfläche von Porenbildnern sichtbar (Abb. 49 B).

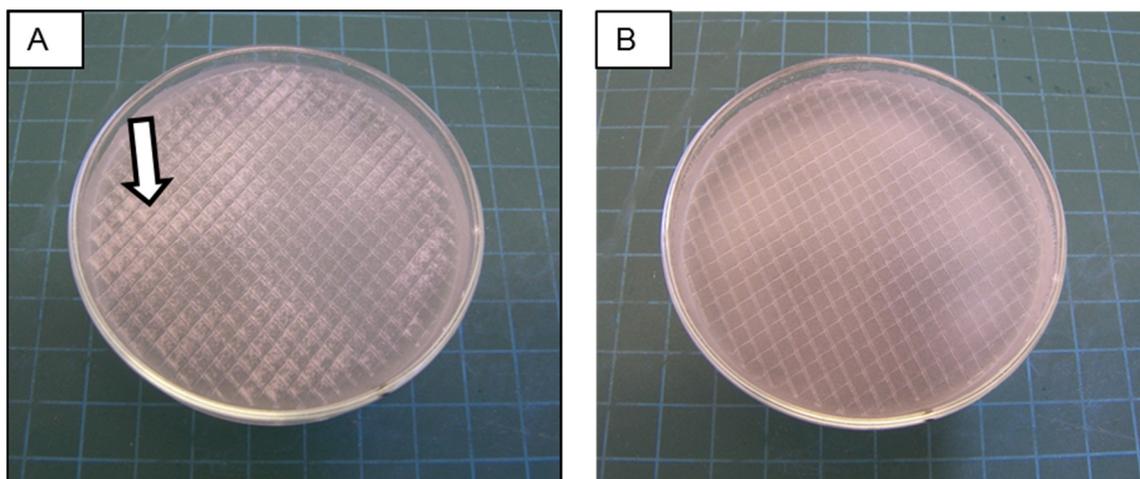


Abb. 49: Fotografische Aufnahme aufgestreuter Mikroglasskugeln (Porenbildner) auf einer Wasseroberfläche mit extrudiertem Gitter,
A: direkt nach dem Aufstreuen,
B: nach der Selbstorganisation (19 Stunden).

Neben der Selbstorganisation spielt das korrekte Auftragen der Spreitlösung auf der Porenbildner-Maschensteg-Oberfläche zur Herstellung von defektfreien EG-Membranen eine entscheidende Rolle. Hier zeigt sich, dass das Auftragen der kompletten Spreitlösung in einem Schritt auf diese Oberfläche große Löcher in den Maschen erzeugt (Abb. 50).

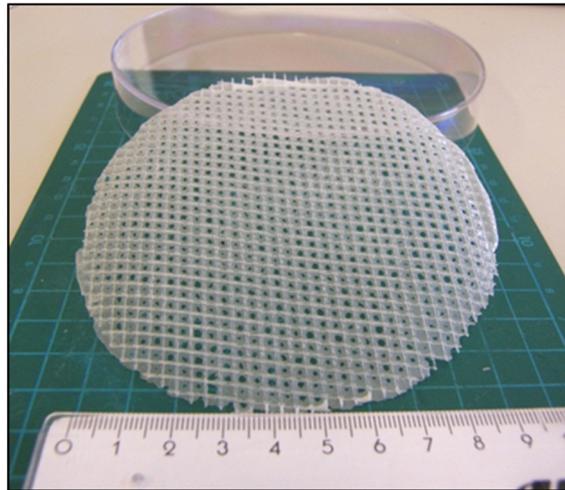


Abb. 50: Fotografische Aufnahme der EG-Membran mit einem $m_M:m_P$ von 1:5,7, mit Löchern in den Maschen.

Das Wasser bildet in den Maschen einen Meniskus aus, wodurch sich die Spreitlösung verstärkt in der Mitte der jeweiligen Masche ansammelt. Die in der Mitte angesammelten Tropfen können von den Porenbildnern nicht getragen werden, sinken zusammen mit ihnen in die Wasserphase ab und hinterlassen große mittige Löcher. Dies erfolgt jedoch nur, wenn die gesamte Spreitlösung in einem Schritt tropfenweise über die gesamte Porenbildner-Maschensteg-Oberfläche aufgetragen wird.

In der Mitte der Maschen sammeln sich keine großen Tropfen an, wenn nur ein Teil der Spreitlösung auf diese Oberfläche aufgetragen wird, sodass die matte Oberfläche der Porenbildner komplett glänzend erscheint, anschließend diese gespreitete Lösung abdampft und dieser Vorgang solange wiederholt wird, bis die gesamte Spreitlösung aufgebraucht ist.

Mit diesen drei beschriebenen Modifikationen können somit Membranen mit integriertem extrudiertem Gitter nach dem Verfahren III erzeugt werden.

Verfahren III – Auflegen einer Stützstruktur auf die Wasseroberfläche, Selbstorganisation der Porenbildner

In diesem Verfahren wird als erstes die Drahtbügelkonstruktion in die Petrischale eingehangen und die Petrischale mit Wasser gefüllt, sodass die Drahtbügelkonstruktion vom Wasser bedeckt ist (Abb. 51, Schritt A). Anschließend erfolgt das Auflegen der Stützstruktur auf diese Drahtbügelkonstruktion (Abb. 51, Schritt B). Danach werden die beschichteten Porenbildner über die Stützstruktur auf die Wasseroberfläche aufgestreut. Die Porenbildner ordnen sich, auf Grund der Selbstorganisation, innerhalb von 19 Stunden eigenständig in einer Monolage an (Abb. 51, Schritt C).

Anschließend erfolgt das Auftragen einer Spreitlösung (Monomerlösung) auf den Stegen der Stützstruktur (Abb. 51, Schritt D). Nach dem Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente erfolgt die UV-Polymerisation des Monomers zum Polymer (Abb. 51, Schritt E). Die ausgehärtete Membran wird von der Wasseroberfläche abgehoben (Abb. 51, Schritt F) und die Porenbildner aus der Membran entfernt, wobei Poren zurückbleiben und eine mechanisch, stabilisierte Membran erhalten wird (Abb. 51, Schritt G).

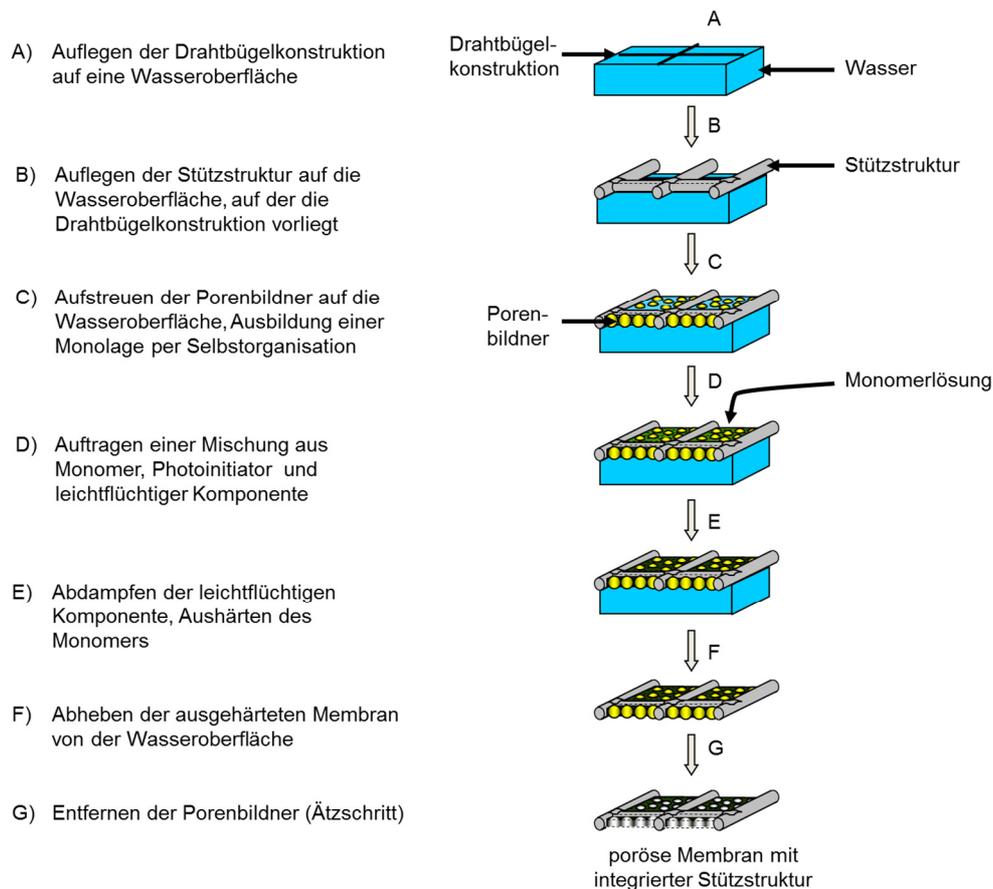


Abb. 51: Verfahren III – Auflegen einer Stützstruktur auf die Wasseroberfläche, Selbstorganisation der Porenbildner.

Nach dem Verfahren III können somit defektfreie Membranen mit integriertem extrudierten Gitter hergestellt werden. Weiterhin werden sowohl TPM-beschichtete als auch ODES-beschichtete Porenbildner zur Membranherstellung eingesetzt. Beide Sorten ragen sowohl zur Oberseite als auch zur Unterseite der jeweiligen Membranen heraus.

Die bei PLEX-Membran-5 bis -7 auftretende Polymerschicht über den TPM-beschichteten Porenbildnern (siehe 3.2.1) kann hier vermieden werden, da das Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente gleichmäßiger in den Gittern lokal auf einer jeweils kleineren Fläche erfolgt. Somit können die TPM- und die ODES-beschichteten Porenbildner zur Membranherstellung mit integriertem extrudierten Gitter eingesetzt und jeweils Poren erhalten werden.

Weiterhin können mit der Einführung der extrudierten Gitter, welche schmalere und flachere Stege als die Siebgewebe aufweisen, die Polymerschichten am Rand der Stege, welche bei der SG-Membran-3 beobachtet werden, beseitigt werden.

Bei der Herstellung der EG-Membran werden die Komponenten der Spreitlösung (PLEX, Lucirin, Toluol) analog zur SG-Membran-3 beibehalten. Zur Verringerung der Membrandicke in den Maschen wird das Massenverhältnis von Monomer zu Porenbildner ($m_M:m_P$) von 1:5,7 eingestellt.

In Abb. 52 ist die Oberseite der EG-Membran (Abb. 52 A) vor dem Entfernen der Porenbildner und die Oberseite (Abb. 52 B) der EG-Membran nach dem Entfernen der Porenbildner gezeigt. Beide Seiten weisen keine sichtbaren Defekte, wie zum Beispiel Löcher, auf. Der unregelmäßige Rand der Membran ist auf das manuell ausgeschnittene, extrudierte Gitter zurückzuführen.

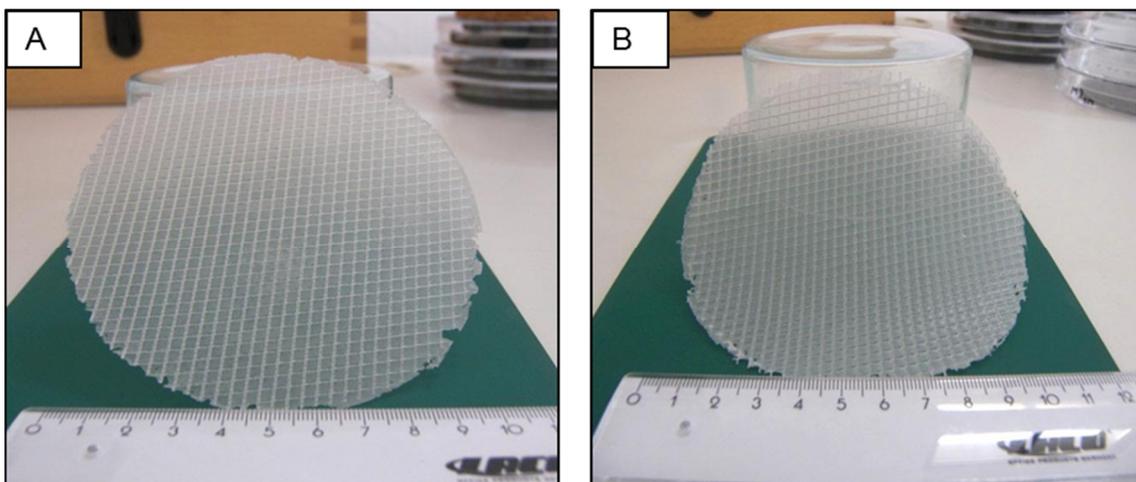


Abb. 52: Fotografische Aufnahme der EG-Membran mit einem $m_M:m_P$ von 1:5,7, A: vor dem Entfernen der Porenbildner, B: nach dem Entfernen der Porenbildner.

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Ober- (Abb. 53 A) und Unterseite (Abb. 53 B) einer Masche der EG-Membran ist in Abb. 53 zu sehen. Beide Seiten weisen keine Defekte wie Löcher oder Multilagen auf.

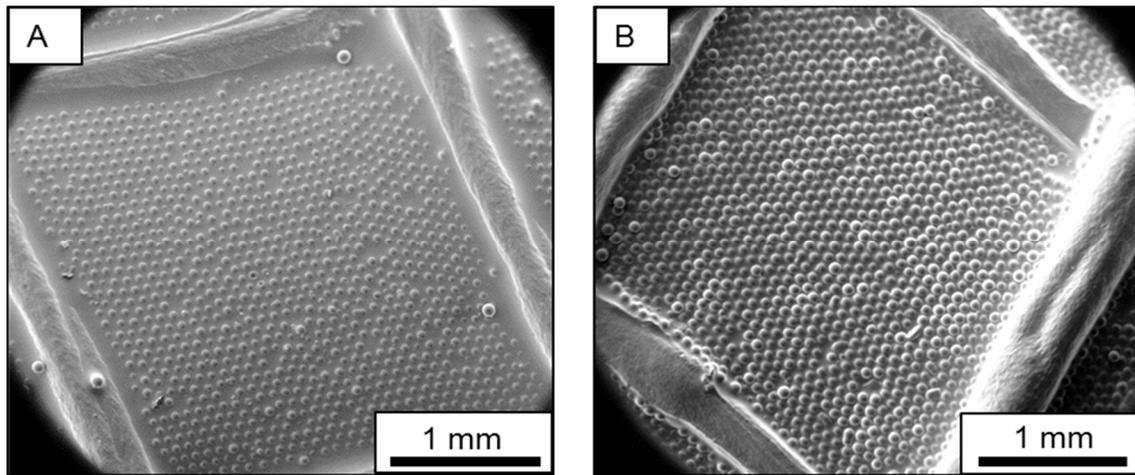


Abb. 53: REM-Aufnahme der EG-Membran mit einem $m_M:m_P$ von 1:5,7,
A: Oberseite,
B: Unterseite.

Nach dem Entfernen der Porenbildner bleiben in der EG-Membran überwiegend Poren in den Maschen zurück. In Abb. 54 ist eine Ober- (Abb. 54 A) und Unterseite (Abb. 54 B) einer derartigen Masche gezeigt. In beiden Abbildungen sind die meisten Poren durchgängig.

Sowohl auf der Oberseite als auch auf der Unterseite sind jedoch in geringer Anzahl auch Vertiefungen zu sehen, welche nicht durchgängig sind. Diese Vertiefungen können auf die als Porenbildner eingesetzten Mikrogaskugeln zurückgeführt werden. Diese positionieren sich nicht immer ganz mittig im Polymer an und ragen nur zu einer Membranseite heraus. Nach dem Aushärten des Monomers und dem Entfernen der Mikrogaskugeln bleiben Abdrücke der Mikrogaskugeln in Form von Vertiefungen im Polymer zurück.

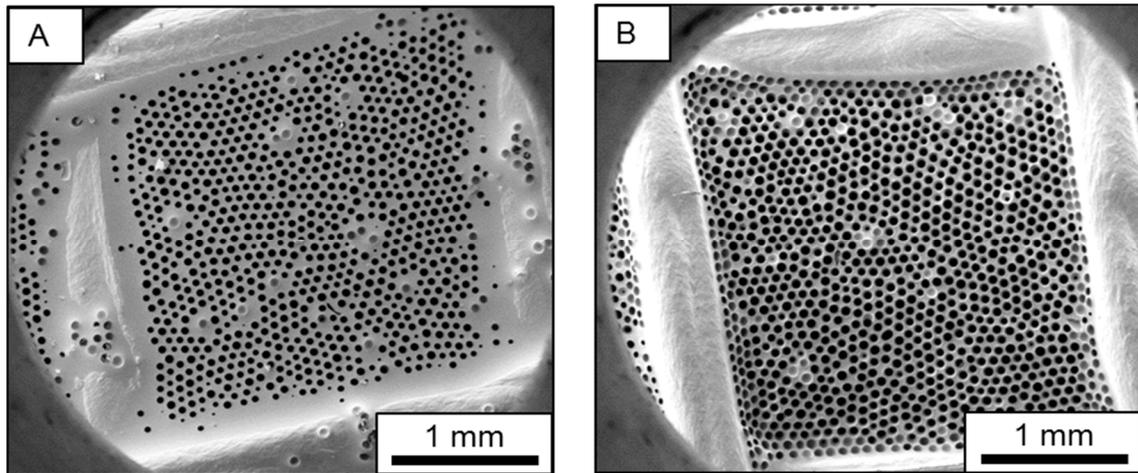


Abb. 54: REM-Aufnahme der EG-Membran mit einem $m_M:m_P$ von 1:5,7,
 A: Oberseite,
 B: Unterseite.

Mit der Einführung der extrudierten Gitter als Stützstruktur können poröse und defektfreie Membranen ohne Löcher und Multilagen mit einem Durchmesser von 10 cm hergestellt werden.

3.2.4 Membranen mit integrierter Stützstruktur – Fliegengitter (FG)

Das Fliegengitter, welches aus Polyester besteht und eine Maschenweite von 1200 μm aufweist, erfüllt ebenfalls die unter 3.2.3 beschriebenen Bedingungen und kann daher als Stützstruktur verwendet werden. Neben diesen Auswahlkriterien trat der Preis der Stützstruktur als ein weiteres Kriterium in den Vordergrund. Da die Membranen mit integrierter Stützstruktur für eine spätere Einsatzmöglichkeit im Bereich der Filtration als Einwegprodukt günstig zu erwerben sein sollen, fällt die Wahl auf das Fliegengitter als herkömmliches Gewirk.

Die Herstellung erfolgt nach dem unter 3.2.3 beschriebenen Verfahren III. Als Stützstruktur können die Fliegengitter nur verwendet werden, wenn diese gezielt beschichtet vorliegen. Dazu wird auf die Fliegengitter eine Beschichtungslösung, bestehend aus einem Monomer, einem Photoinitiator und einer leichtflüchtigen Komponente aufgetragen. Die leichtflüchtige Komponente verdunstet und das Monomer wird mittels UV-Strahlen ausgehärtet. Für die Membranherstellung der FG-Membran wird ein Massenverhältnis von Monomer zu Porenbildner ($m_M:m_P$) von 1:5,4 verwendet. Das Auftragen der Spreitlösung erfolgt schrittweise. Bei der

Herstellung der FG-Membran werden die Komponenten der Spreitlösung (PLEX, Lucirin, Toluol) analog zur EG-Membran beibehalten.

Weiterhin ist es für die Membranherstellung wichtig, dass die Fliegengitter nach dem Beschichten keine wellige Struktur aufweisen. Dies kann bei der Beschichtung durch ein straffes Aufspannen der Fliegengitter über eine Petrischale erreicht werden.

Wird dies nicht beachtet, so können nach dem Aushärten des Monomers auf der Membranoberfläche große Bereiche beobachtet werden, in denen das Polymer mit den Porenbildnern nicht in den Maschen sondern über diesen vorliegen. Einer dieser Bereiche ist in Abb. 55 durch einen Pfeil gekennzeichnet. Mit zunehmender Größe dieser Bereiche kann das Fliegengitter leicht von dem Polymer mit den Porenbildnern abgezogen werden und die Membranstabilität geht verloren.

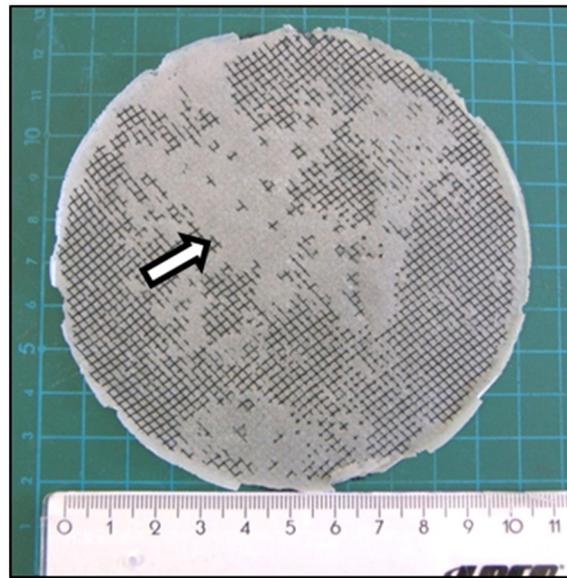


Abb. 55: Fotografische Aufnahme von Defekten der FG-Membran mit einem $m_M:m_P$ von 1:5,4.

Mit dem straffen Aufspannen der Fliegengitter beim Beschichten können diese defekten Bereiche vollständig vermieden werden. Die Ober- (Abb. 56 A) und die Unterseite (Abb. 56 B) der FG-Membran ohne derartige defekte Bereiche ist in Abb. 56 gezeigt. Auf beiden Seiten liegt das Polymer mit den Porenbildnern in den Maschen des Fliegengitters vor.

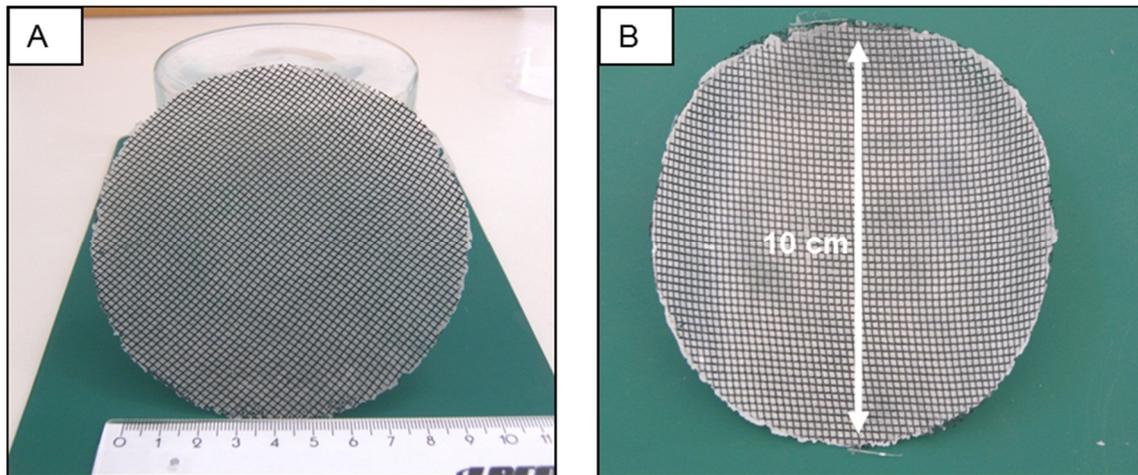


Abb. 56: Fotografische Aufnahme der FG-Membran mit einem $m_M:m_P$ von 1:5,4,
A: Oberseite,
B: Unterseite.

In Abb. 57 ist eine REM-Aufnahme der Ober- (Abb. 57 A) und der Unterseite (Abb. 57 B) einer Masche mit Polymer und Porenbildner gezeigt. Zu beiden Seiten der Masche ragen die Porenbildner aus dem Polymer heraus und liegen in einer Monolage vor. Vergleicht man beide Seiten miteinander, so erkennt man, dass sich auf der Oberseite (Abb. 57 A) an den Maschenstegen vereinzelt Porenbildner angelagert haben, diese störien jedoch nicht weiter.

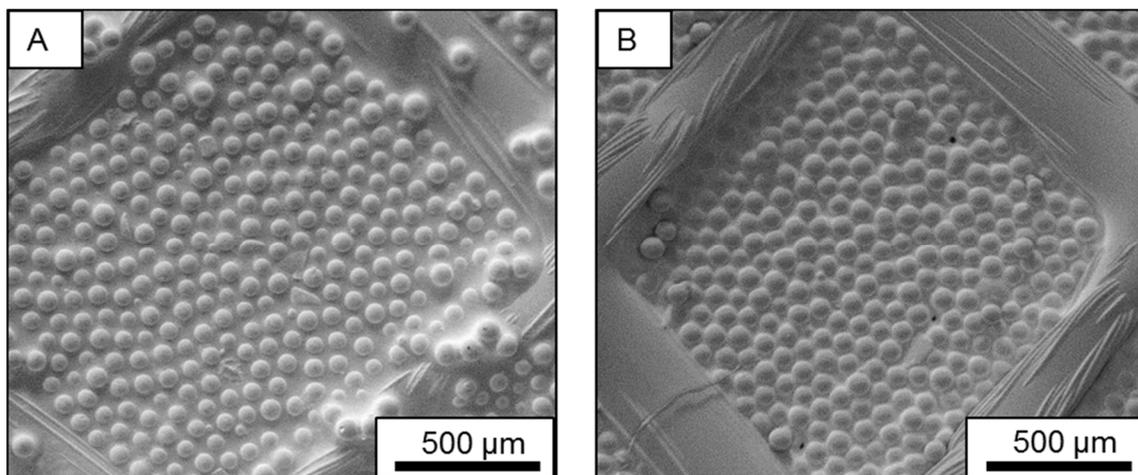


Abb. 57: REM-Aufnahme der FG-Membran mit einem $m_M:m_P$ von 1:5,4,
A: Oberseite,
B: Unterseite.

Nach dem Entfernen der Porenbildner bleiben im Polymer überwiegend Poren zurück. In Abb. 58 ist eine derartige Masche abgebildet. Auf der Oberseite der Masche (Abb. 58 A) sind auf den Stegen (hellgraue durchgezogene erscheinende

Bereiche) Vertiefungen zu erkennen. Diese sind in der Regel nicht durchgängig. Neben diesen Vertiefungen auf den Stegen sind weitere Vertiefungen in den Maschen zu sehen (Abb. 58 B, Pfeil), welche auf die als Porenbildner eingesetzten Mikroglasskugeln zurückgeführt werden können. Dieses Phänomen ist bereits bei der SG-Membran-1 näher erläutert worden und stört hier nicht weiter.

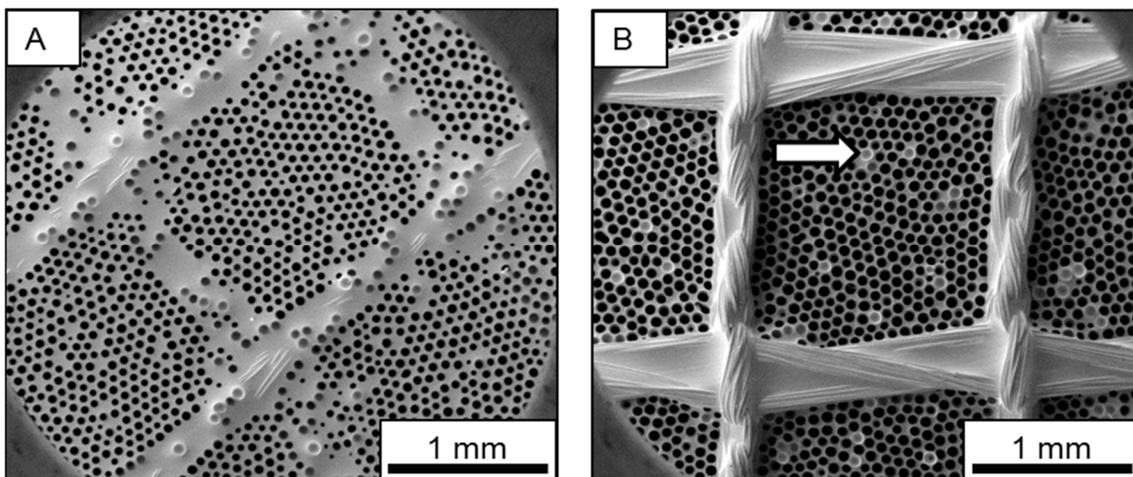


Abb. 58: REM-Aufnahme der FG-Membran mit einem $m_M:m_P$ von 1:5,4,
A: Oberseite,
B: Unterseite.

Mit der Einführung der beschichteten Fliegengitter als Stützstruktur können poröse und defektfreie Membranen ohne Löcher und Multilagen mit einem Durchmesser von 10 cm hergestellt werden.

3.3 Analysemethoden

3.3.1 Qualitative optische Kontrolle der Membranen

Zur qualitativen optischen Kontrolle auf Risse bzw. unerwünschte Löcher in den porösen Bereichen der Membranen ohne (PLEX-Membranen-10) und mit (EG- und FG-Membranen) integrierter Stützstruktur, vor den Filtrationsversuchen und Stabilitätsmessungen, werden ein Diaprojektor (Abb. 59 A) und eine umgebaute Einspannvorrichtung (Abb. 59 B) eingesetzt.

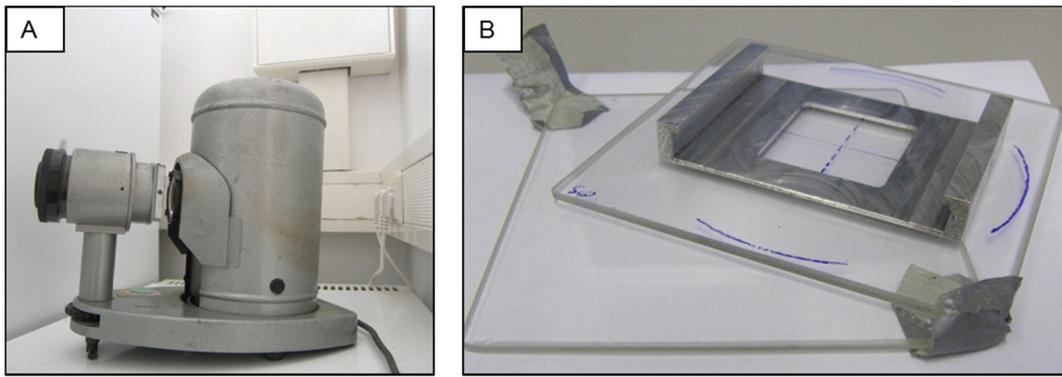


Abb. 59: Fotografische Aufnahmen von
A: Diaprojektor,
B: Einspannvorrichtung für die Membranen.

Die Membranen werden einzeln in die Einspannvorrichtung fest zwischen zwei herkömmlichen Glasplatten eingelegt und die gesamte Vorrichtung wird in den Diaprojektor eingesetzt. Analog der Betrachtung von Diabildern wird der Bereich der Membranunterseite auf einer Leinwand vergrößert dargestellt. Hierbei erreicht man eine Vergrößerung der Abbildung um den Faktor 25. Es wird nur der innere Bereich der jeweiligen Membran (Länge x Breite: 3,5 x 3,5 cm), welcher für die Filtrationsversuche und Stabilitätsmessungen genutzt wird, betrachtet und auf Löcher bzw. Risse untersucht.

In Abb. 60 ist ein typischer Ausschnitt einer Membranprojektion auf eine Leinwand abgebildet. Der Ausschnitt wird mit einer herkömmlichen Digitalkamera fotografiert und digital so stark vergrößert, dass die durchgängigen Poren zu erkennen sind. In diesem Ausschnitt (Abb. 60) ist der innere Teil einer FG-Membran mit sechs Maschen abgebildet. Die hellen, runden Bereiche in den einzelnen Maschen stellen die Poren dar. Die dunkleren, runden Bereiche weisen wiederum auf Vertiefungen hin, die nicht durchgängig sind. Diese Vertiefungen können bei der Membranherstellung nicht vermieden werden und werden bei den Filtrationsversuchen und Stabilitätsmessungen vernachlässigt.

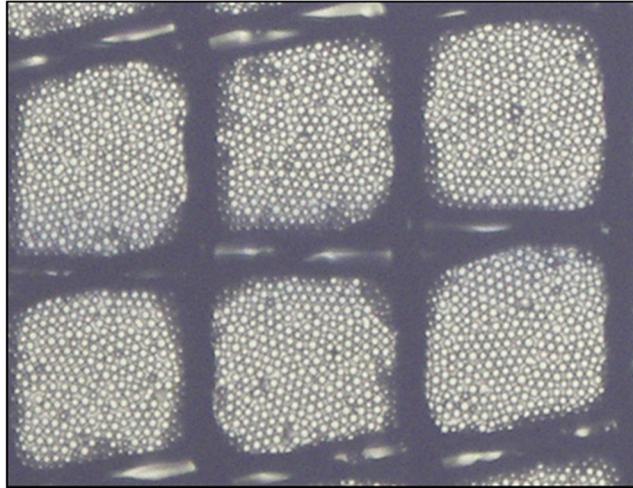


Abb. 60: Fotografische Aufnahme einer über einem Diaprojektor abgebildeten FG-Membran auf einer Leinwand.

3.3.2 Filtrationsversuche

Zur Filtration werden die Membranen ohne (PLEX-Membranen-10) und mit (EG- und FG-Membranen) integrierter Stützstruktur in einer Filtrationsapparatur (Abb. 61 B), welche aus Kleinflansch-Bauteilen (Material Aluminium, Abb. 61 A) aufgebaut ist, eingespannt. Es zeigt sich, dass alle Membranen lediglich am äußeren Rand aufliegend aber ansonsten freitragend eingespannt verwendet werden können, ohne zu reißen. Die technischen Daten für die Filtrationsapparatur sowie die Durchführung sind unter 5.3.2 beschrieben.

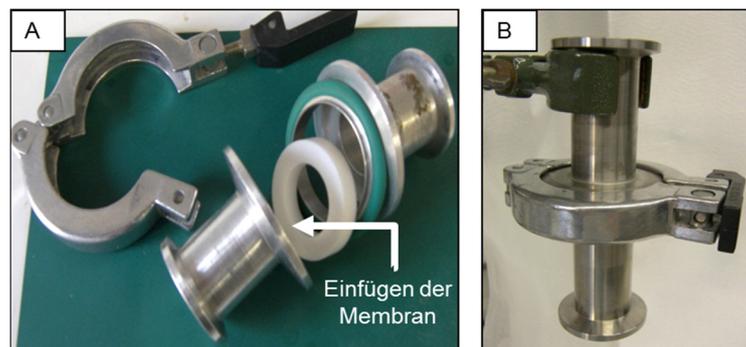


Abb. 61: Einzelteile zum Einspannen der Membran (A) und Aufbau der Filtrationsapparatur (B).

Alle eingesetzten Membranen werden mit der Unterseite nach oben in die Filtrationsapparatur eingespannt, da sich nach der Herstellung der Membranen gezeigt hat, dass die Unterseite ohne und mit integrierter Stützstruktur bedingt durch

den Kontakt mit der Wasseroberfläche sehr glatt vorliegt. Bei der Montage der Membranen zeigt sich, dass bei den Filtrationsprozessen die Membranen mit Stützstruktur viel einfacher als die Membranen ohne Stützstruktur zu handhaben sind und während des Einspannens nicht zerstört werden. Um das Einreißen der Membranen ohne Stützstruktur zu verhindern, müssen diese sehr behutsam in die Filtrationsapparatur eingespannt werden.

Mit den Partikelfiltrationsversuchen soll geprüft werden, ob die Stützstrukturen in den Membranen die Partikelfiltration beeinflussen. Hierfür wird in jeweils zehn Versuchen mit EG-, FG-Membranen und PLEX-Membranen-10 eine Partikeldispersion mit breiter Größenverteilung filtriert. Die Größenverteilung der Partikel des Filtrates und des Rückstandes werden analysiert und daraus auf Ausschlussgrenzen und Trennschärfe geschlossen. Aus den erhaltenen Partikeln des Filtrates und des Rückstandes werden die jeweiligen Partikeldurchmesser unter einem Lichtmikroskop ausgemessen und anschließend die absolute Häufigkeit berechnet. Zur Ermittlung der Durchmesser der Filtrationspartikel (Ausgangsdispersion) werden 1000 Partikel unter einem Lichtmikroskop manuell ausgemessen.

Um eine breite Größenverteilung der Ausgangsdispersion zu erreichen, werden zwei Glaspartikelchargen (VitraBio-Trisoperl nativ, Durchmesserbereich von 30 bis 60 μm und VitraBio-Trisoperl carboxy, Durchmesserbereich von 60 bis 130 μm) zu gleichen Massenanteilen vermischt.

In Abb. 62 ist die Häufigkeitsverteilung dieser Ausgangsdispersion als grüne Balken dargestellt. In der Mischung liegen Partikel mit Durchmessern von 30 bis 130 μm vor, wobei die Partikel mit Durchmesser über 120 μm nur in geringer Anzahl vorliegen. Die meisten Partikel haben Durchmesser im Bereich von 40 bis 85 μm .

Die Häufigkeitsverteilung der Membranporen ist in Abb. 62 als graue Balken dargestellt. Es werden hierfür ebenfalls 1000 Poren manuell ausgemessen und ausgewertet. Die meisten Poren weisen einen Durchmesser im Bereich von 50 bis 75 μm auf. Die eingesetzten Porenbildner zur Membranherstellung weisen einen Durchmesser von 75 bis 85 μm auf. Die Abweichung der Werte der Porendurchmesser von den Durchmesserwerten der Porenbildner kann auf die nicht

ganz mittige Position der Porenbildner im Polymer zurückgeführt werden. Bei den Porenbildnern handelt es sich um nahezu sphärische Kugeln, wobei die Kugelkappen auf Grund der unterschiedlichen Größe im Polymer teilweise unterschiedlich weit aus der Ober- und Unterseite der Membran herausragen. Nach dem Aushärten der Membranen und dem Entfernen der Porenbildner bleiben somit verschieden große Poren zurück.

Für die Filtrationsversuche erweisen sich somit die oben beschriebenen Filtrationspartikel (Ausgangsdispersion) mit einem Durchmesser von 30 bis 130 μm als geeignet, da die Porendurchmesser der verwendeten Membranen im Bereich von 50 bis 75 μm vorliegen.

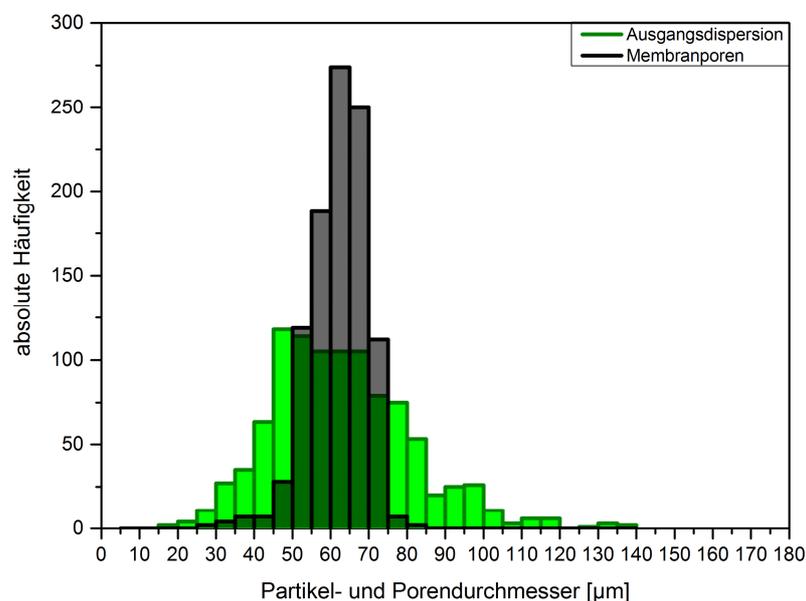


Abb. 62: Häufigkeit der Durchmesser der Ausgangsdispersion und der Membranporen.

In den folgenden drei Diagrammen (Abb. 63 bis Abb. 65) sind die Partikeldurchmesser des Filtrates (blaue Balken) und des Rückstandes (rote Balken) der jeweiligen Filtrationsversuche mit PLEX-Membranen-10, EG- und FG-Membran aufgezeigt. Es werden jeweils 200 Partikel aus dem Filtrat und dem Rückstand eines Versuches unter einem Lichtmikroskop manuell ausgemessen.

Die Ergebnisse von je zehn Messungen der PLEX-Membranen-10, EG- und FG-Membranen werden in den jeweiligen Diagrammen (Abb. 63 bis Abb. 65) gemittelt und die mittleren absolute Häufigkeiten der Partikeldurchmesser aufgetragen.

Gleichzeitig ist zur besseren Nachvollziehbarkeit der Bereich der Porendurchmesser (50 bis 75 μm) der Membranen in den drei Diagrammen als grauer Bereich eingezeichnet. Die Größenverteilung der Partikel des Filtrates und des Rückstandes sind in diesen Diagrammen annähernd normal verteilt. Hierbei entsprechen die linke Seite des Filtrates und die rechte Seite des Rückstandes erwartungsgemäß den entsprechenden Seiten der Ausgangsdispersion.

In allen drei Filtrationsergebnissen (siehe Diagramme Abb. 63 bis Abb. 65) ist die Häufigkeit der Partikel des Filtrates unterhalb des Durchmessers von 60 bis 65 μm höher als die des Rückstandes. Oberhalb des Durchmessers von 60 bis 65 μm ist hingegen die Häufigkeit der Partikel des Rückstandes höher als im Filtrat. Diese Grenze entspricht dem häufigsten Porendurchmesser.

Dies bedeutet, dass die Trennschärfe und die Filtrationseigenschaften der optischen Charakterisierung der Membranen entsprechen und durch das Einbringen der Stützstrukturen nicht beeinflusst werden.

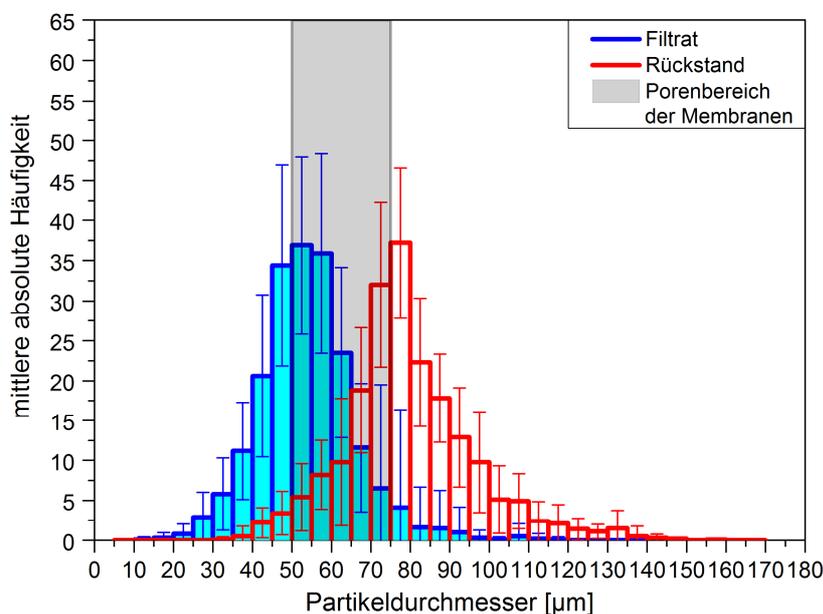


Abb. 63: Häufigkeit der Durchmesser der Partikel des Filtrates und des Rückstandes (PLEX-Membran-10), Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung, bei niedriger Häufigkeit sind die Werte allerdings eher Poisson- als Gauß-verteilt.

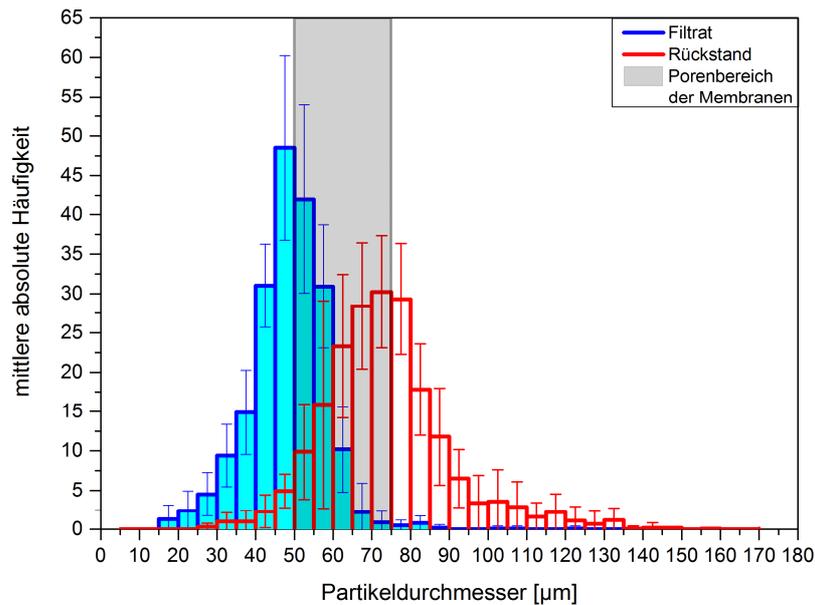


Abb. 64: Häufigkeit der Durchmesser der Partikel des Filtrates und des Rückstandes (EG-Membranen).

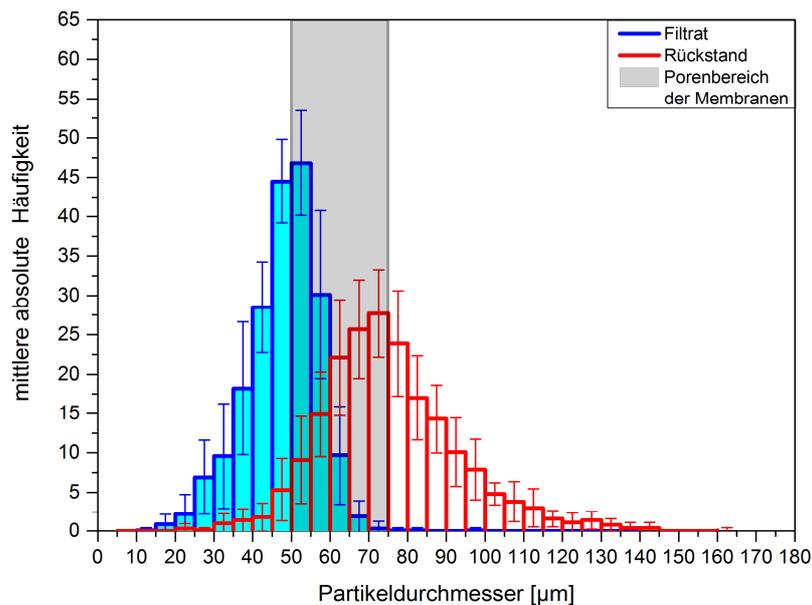


Abb. 65: Häufigkeit der Durchmesser der Partikel des Filtrates und des Rückstandes (FG-Membranen).

Die Größenverteilung der Partikel des Filtrates / Rückstandes ist erwartungsgemäß gegenüber der Ausgangsdispersion nach links / rechts verschoben. Interessant ist der Bereich, in welchem sich die Partikelgrößenverteilung von Filtrat und Rückstand überschneidet. Idealerweise sollte dieser Bereich möglichst schmal sein. Da jedoch die Poren nicht einheitlich sind (siehe Abb. 62), ist damit zu rechnen, dass es zu einer Überlappung der beiden Partikelgrößenverteilungen kommt. In der Tat

überlappen sich diese genau in dem Bereich, der den Porendurchmessern entspricht. Somit kann festgehalten werden, dass die Einführung einer Stützstruktur in die Membranen keinen negativen Einfluss auf die Partikelfiltration ausübt.

3.3.3 Stabilitätsmessungen

Für erste Stabilitätsmessungen an Membranen ohne (PLEX-Membranen-10) und mit (EG- und FG-Membranen) integrierter Stützstruktur stehen drei Messapparaturen zur Auswahl:

Eine Mikrobiegeprüfung an einem 3-Punkt- bzw. 4-Punkt-Biegeversuchsstand wird in der Professur Verbundwerkstoffe an der Technischen Universität Chemnitz durchgeführt. Es wird als erstes getestet, ob die PLEX-Membranen-10 mit dieser Apparatur zerstört werden können. Bei den Messungen wird beobachtet, dass sich diese Membranen, auf Grund ihrer hohen Verformbarkeit, am Prüfstempel anlagern und nicht zerstört werden.

Dieses Messverfahren kann somit nicht für Stabilitätsmessungen an diesen Membranen genutzt werden. Weiterhin wird getestet, ob Stabilitätsmessungen an den Membranen ohne und mit integrierter Stützstruktur mittels eines Nanoindenters durchgeführt werden können. Die Messungen werden in der Professur Physik fester Körper an der Technischen Universität Chemnitz durchgeführt. Es zeigt sich jedoch, dass auch mit dieser Apparatur die Membranen ohne und mit integrierter Stützstruktur nicht zerstört werden können.

Neben diesen zwei Apparaturen wird ein umgebauter Prüf- und Messstand (Abb. 66) im Sächsischen Textilforschungsinstitut e. V. Chemnitz für die Stabilitätsmessungen eingesetzt. Mit diesem Prüf- und Messstand können sowohl die Membranen ohne (PLEX-Membranen-10) als auch die Membranen mit (EG- und FG-Membranen) integrierter Stützstruktur vollständig zerstört werden und erste Stabilitätsergebnisse zu diesen Membranen erhalten werden. Die technischen Daten für den Prüf- und Messstand sowie die Durchführung sind unter 5.3.3 aufgeführt.

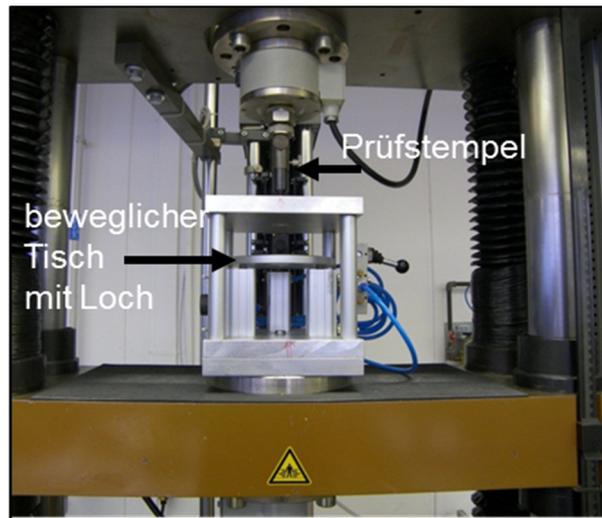


Abb. 66: Prüf- und Messstand (Sächsischen Textilforschungsinstitut e. V. Chemnitz) für die Durchdrückversuche.

Bei den Stabilitätsmessungen sollen folgende vier Parameter untersucht werden:

- Die benötigte Kraft zur Erzeugung der ersten sichtbaren Risse im porösen Bereich der Membran,
- die benötigte Kraft zur Zerstörung der Stützstruktur,
- Ort der Zerstörung bei der Membran und
- Art der Zerstörung bei der Stützstruktur.

Es werden nur Risse untersucht die mit bloßem Auge bzw. einer herkömmlichen CCD-Kamera zu erkennen sind. Mikroskopische Risse können mit diesem Messsystem nicht erfasst werden.

Bei der Untersuchung der Stabilität der Membranen ohne (PLEX-Membranen-10) und mit (EG- und FG-Membranen) integrierter Stützstruktur werden Kraft-Dehnungskurven aufgenommen und in den folgenden Diagrammen Abb. 67 bis Abb. 74 aufgezeigt.

Bei jeder Messung werden die Werte für die Kraft und die Dehnung (Auslenkung) vom Beginn des Aufsetzens des Prüfstempels bis zur vollständigen Zerstörung der jeweiligen Membran aufgenommen. Vollständige Zerstörung bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die jeweilige Membran soweit ausgelenkt wird, bis der

Prüfstempel unterhalb der Membran hervorragt. Der Prüfstempel wird mit einer Geschwindigkeit von 10 mm / min von oben durch die jeweilige Membran hindurchgedrückt. Weiterhin wird bei jeder Messung die jeweilige Membran mit dem Prüfstempel mit einer Vorkraft von 0,05 N belastet. Anschließend wird die Kraft gemessen, welche aufgebracht werden muss, um die Membran zu zerstören.

In Abb. 67 sind die einzelnen Kraft-Dehnungskurven der zehn Membranen ohne integrierte Stützstruktur (PLEX-Membranen-10) abgebildet. Die einzelnen Kurven steigen mit kontinuierlicher Zunahme der Kraft bis zu einem Maximalwert an. Dieser Wert entspricht dem ersten Riss, den man mit bloßem Auge sehen kann. Dieser Kraftwert ist bei den einzelnen Membranen verschieden und reicht von 0,12 bis hin zu 0,37 N. Diese breite Spanne kann auf die Membranqualität zurückgeführt werden. Es werden zwar alle Membranen nach dem gleichen Herstellungsverfahren hergestellt, jedoch lässt dieses manuelle Verfahren einen gewissen Spielraum zum Beispiel in der Membrandicke bzw. in der Membranporosität zu.

Betrachtet man den Verlauf der Kurven über die jeweilige maximale Kraft hinaus, so erkennt man, dass die Kurvenverläufe nicht weiter ansteigen sondern absinken. Dieses Absinken der einzelnen Kurven entspricht der Verringerung der Kraft, die das Gerät aufbringen muss, um die jeweilige Membran weiter auszulenken. Da die Membranen bereits eingerissen sind, kann der Prüfstempel ohne bzw. mit vermindertem Kraftaufwand durch die Membranen hindurchgleiten und die einzelnen Kurvenverläufe springen auf einen deutlich niedrigeren Wert. Die negativen Kraftwerte in diesem Diagramm (Abb. 67) resultieren aus der Messempfindlichkeit des verwendeten Prüf- und Messstandes.

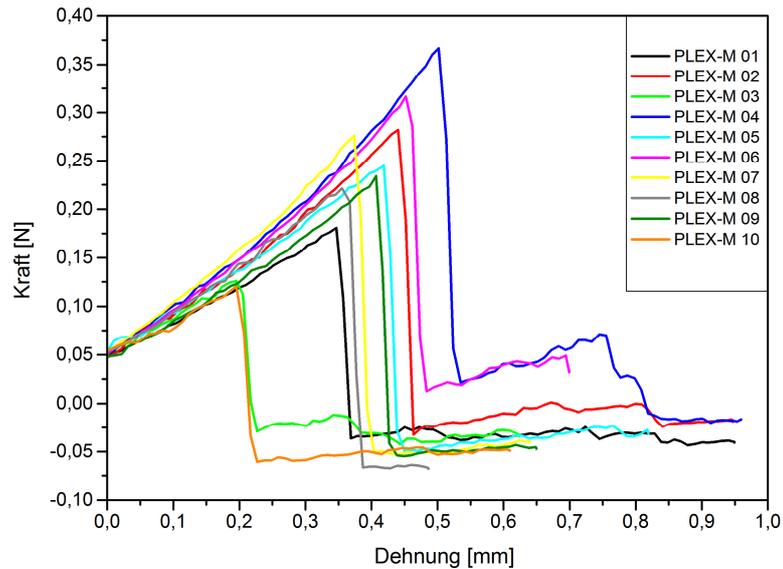


Abb. 67: Zerstörung der Membranen ohne integrierte Stützstruktur (PLEX-Membranen-10) mittels Durchdruckversuch, Kraft-Dehnungskurven.

Vor den Messungen an EG-Membranen werden zunächst zehn Kraft-Dehnungskurven der reinen extrudierten Gitter aufgenommen (Abb. 68 A). Anschließend erfolgt die Aufnahme der Kraft-Dehnungskurven von zehn EG-Membranen (Abb. 68 B).

In Abb. 68 A ist zu erkennen, dass für die reinen extrudierten Gitter zu Beginn der Messung der Dehnungsweg bis zum Kraftwert von 4 N nahezu kontinuierlich zunimmt. Nach diesem Kraftwert wird bei diesen aus Polypropylen bestehenden Gittern eine Art Fließen beobachtet. Dieses Fließen erfolgt für die einzelnen Gitter unterschiedlich stark. In einem Bereich von 4 bis 7 N sind die Gitter soweit gedehnt bzw. verformt, dass der Prüfstempel durch die Gitter hindurchgleiten kann. Die Gitter werden bei einem mittleren Kraftwert von 5,99 N mit einer absoluten Standardabweichung von $\pm 0,54$ N, (siehe Tab. 1, Seite 88) nicht zerstört, sondern nur verformt.

In Abb. 68 B sind die Kraft-Dehnungskurven der EG-Membranen zu sehen. Die Dehnungswege in den meisten EG-Membranen im Bereich der Kraftwerte von 4 bis 7 N sind länger als bei den reinen Gittern. Diese Beobachtungen können darauf zurückgeführt werden, dass die extrudierten Gitter in den porösen EG-Membranen fest integriert sind und dadurch ein Verformen der Gitter erschwert wird. Somit kann

der Prüfstempel nicht so schnell durch die Gitter hindurchgleiten und ein längerer Dehnungsweg ist das Resultat.

Weiterhin liegen bei den meisten EG-Membranen im Bereich des Dehnungsweges von 4 bis 18 mm im Vergleich zu den reinen Gittern höhere Kraftwerte vor. Die integrierten Gitter verstärken die porösen Bereiche in der jeweiligen EG-Membran, wodurch die Dehnbarkeit der gesamten Membran abnimmt und eine höhere Kraftereinwirkung (gemittelter Kraftwert von 7,39 N mit einer absoluten Standardabweichung von $\pm 1,77$ N, siehe Tab. 1, Seite 88) zur vollständigen Zerstörung der EG-Membranen aufgewendet werden muss.

Dieser Verstärkungseffekt durch die Gitter ist jedoch nicht bei allen EG-Membranen zu beobachten. Die Abweichung des Verstärkungseffekts und der Kraft-Dehnungskurven der einzelnen EG-Membranen untereinander können auf die manuelle Membranherstellung zurückgeführt werden.

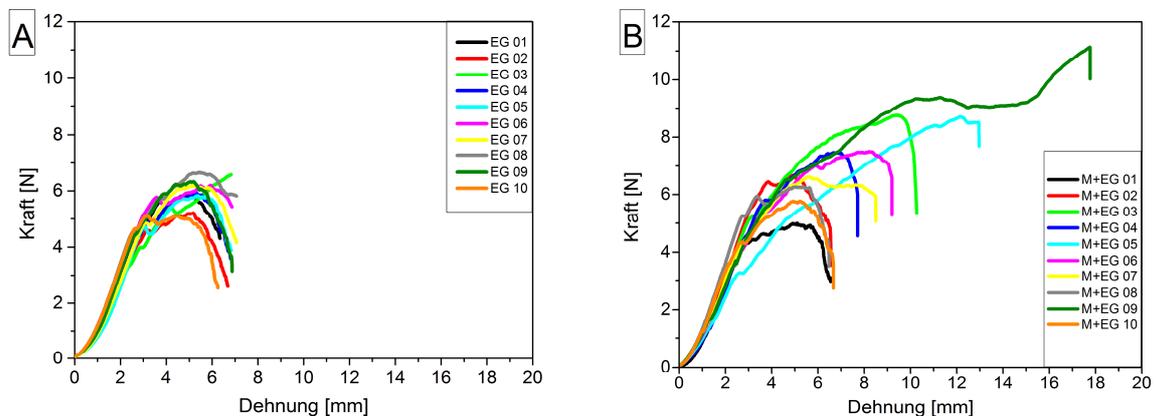


Abb. 68: Zerstörung der reinen extrudierten Gitter (A) und der EG-Membranen (B) mittels Durchdrückversuch, Kraft-Dehnungskurven.

Zur Auswertung des Einflusses der extrudierten Gitter auf die Stabilität der Membranen wird der untere Bereich der Kraft-Dehnungskurve aus Abb. 68 B in der Abb. 69 A vergrößert dargestellt. Zum Vergleich ist der gleiche Bereich der Kraft-Dehnungskurve des Diagramms der Membranen ohne Stützstruktur (Abb. 69 B) mit gleicher Achsenskalierung dargestellt.

Die Kurvenverläufe bei den EG-Membranen (Abb. 69 A) lassen jedoch nicht erkennen, ob bei der Krafteinwirkung von 0,05 bis hin zu 0,40 N erste Risse, die mit bloßem Auge beobachtbar sind, in den porösen Bereichen der jeweiligen EG-Membran auftreten. In den einzelnen Kurven sind zwar kleine Peaks zu erkennen, diese können jedoch auf das Messverfahren zurückgeführt werden. Da die extrudierten Gitter in der jeweiligen Membran erst bei einer viel höheren Krafteinwirkung vollständig zerstört werden, steigt der Kurvenverlauf in dem Bereich 0,05 bis 0,4 N weiter an.

Somit kann an diesem Diagramm keine Aussage vorgenommen werden, wann die porösen Bereiche in den Maschen erste sichtbare Risse aufweisen.

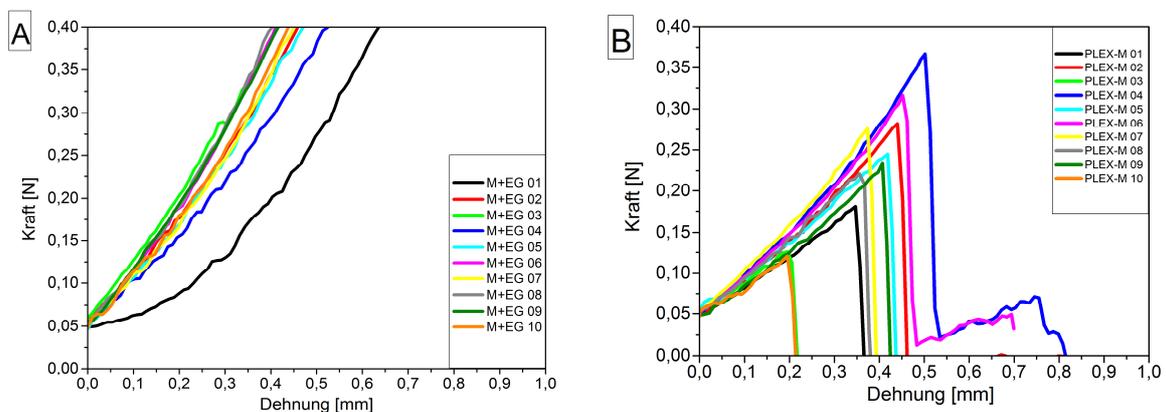


Abb. 69: Zerstörung der EG-Membranen (A) und der PLEX-Membranen-10 (B) mittels Durchdrückversuch, Kraft-Dehnungskurven, Bereich 0,05 bis 0,4 N.

Weiterhin ist in Abb. 70 der untere Bereich der Kraft-Dehnungskurven der EG-Membranen (Abb. 70 A) den reinen extrudierten Gittern (Abb. 70 B) gegenübergestellt. Bis auf eine EG-Membran weisen alle anderen einen ähnlichen Kurvenverlauf, wie die reinen extrudierten Gitter, auf. Des Weiteren treten ebenfalls in beiden Diagrammen in den einzelnen Kurvenverläufen die bereits diskutierten Peaks auf, welche auf das Messverfahren zurückgeführt werden können.

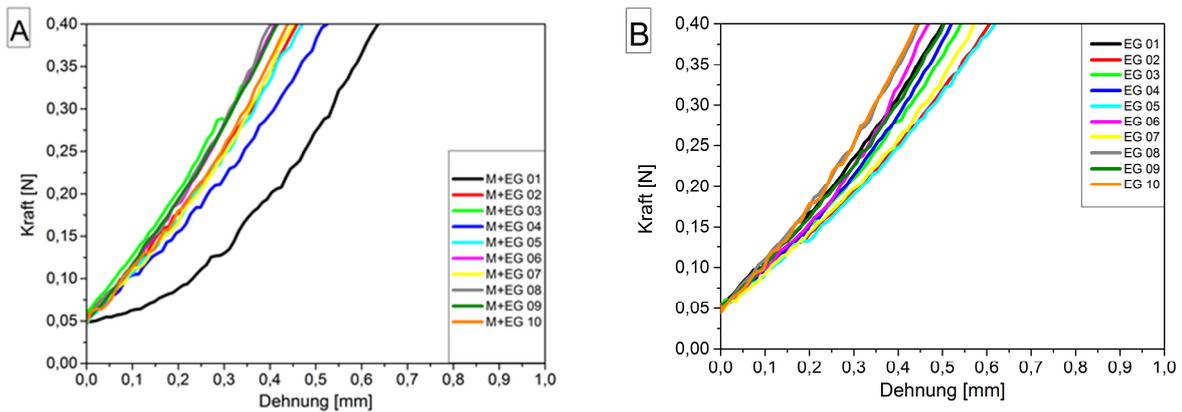


Abb. 70: Diagramm der Zerstörung der EG-Membranen (A) und der reinen extrudierten Gitter (B) mittels Durchdrückversuch, Kraft-Dehnungskurven, Bereich 0,05 bis 0,4 N.

Für die FG-Membranen werden ebenfalls zunächst zehn Kraft-Dehnungskurven der reinen beschichteten Fliegengitter aufgenommen (Abb. 71 A). Anschließend erfolgt die Aufnahme der Kraft-Dehnungskurven der zehn FG-Membranen (Abb. 71 B). In der Abb. 71 sind diese zwei Diagramme gegenübergestellt.

Beim Vergleich dieser Diagramme ist zu erkennen, dass für die reinen beschichteten Fliegengitter (Abb. 71 A) zu Beginn der Messung der Dehnungsweg bis zum Kraftwert von 4 N zunimmt. Nach diesem Kraftwert kann bei diesen aus Polyester bestehenden Fliegengittern eine gezackte Struktur in einigen der Kurven beobachtet werden. Diese gezackte Kurvenstruktur ist ebenfalls bei einigen Kurven der FG-Membranen in dem Diagramm der Abb. 71 B zu sehen.

Die reinen beschichteten Fliegengitter (Abb. 71 A) und FG-Membranen (Abb. 71 B) weisen somit zwei verschiedene charakteristische Kurvenverläufe auf. Ein typischer Kurvenverlauf (z. B. rote Kurve, Abb. 71 A) wirkt im oberen Bereich stärker gezackt als im unteren Bereich. In einem weiteren typischen Kurvenverlauf (z. B. grüne Kurve, Abb. 71 A) tritt diese gezackte Struktur nicht auf. Dies kann durch die Positionierung der Fliegengitter in der Apparatur für die Durchdrückversuche erklärt werden.

Der Prüfstempel trifft entweder direkt auf eine der Kreuzungsstellen der Maschen oder neben diesen Stellen in einer Masche auf. Je nachdem wo der Prüfstempel auf das jeweilige Fliegengitter auftrifft wird ein Fadenstrang zerstört und der Stempel gleitet hindurch. Oder aber mehrere Fadenstränge werden nacheinander zerstört und

es kommt zur Ausbildung dieser gezackten Struktur im oberen Bereich der jeweiligen Kurve. Der Aufbau der Apparatur für die Durchdrückversuche lässt jedoch keine einheitliche Positionierung der reinen beschichteten Fliegengitter und FG-Membranen zu.

Die Zerstörung eines einzelnen Fadenstrangs bzw. der Fadenstränge erfolgt bei den reinen beschichteten Fliegengittern bei einem mittleren Kraftwert von 31,41 N mit einer absoluten Standardabweichung von $\pm 5,69$ N (siehe Tab. 1, Seite 88). Bei den EG-Membranen verstärkt das jeweilig integrierte Fliegengitter die porösen Bereiche, gleichzeitig nimmt die Dehnbarkeit der gesamten Membran ab. Zur vollständigen Zerstörung des Fadenstranges bzw. der Fadenstränge der Fliegengitter in den jeweiligen EG-Membranen muss ein mittlerer Kraftwert von 26,59 N mit einer absoluten Standardabweichung von $\pm 5,05$ N (siehe Tab. 1, Seite 88) aufgewendet werden.

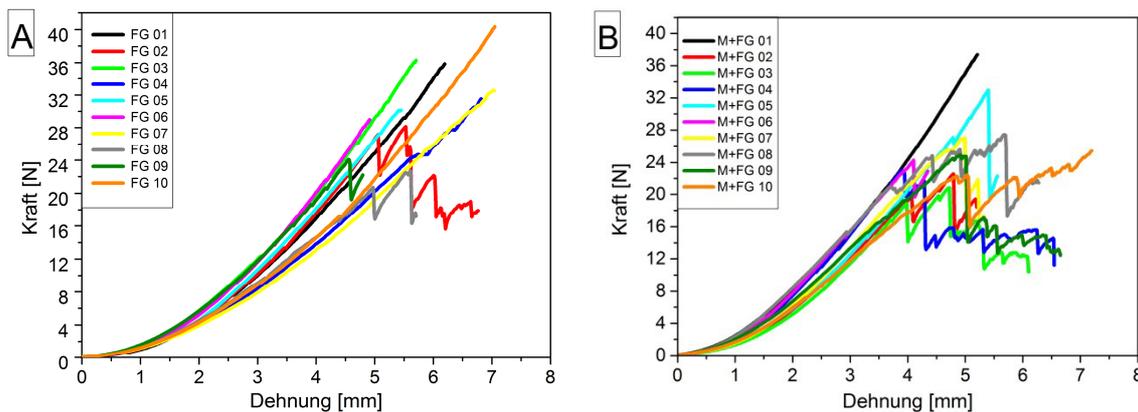


Abb. 71: Zerstörung der reinen beschichteten Fliegengitter (A) und der FG-Membranen (B) mittels Durchdrückversuch, Kraft-Dehnungskurven.

Zur Auswertung des Einflusses der reinen beschichteten Fliegengitter auf die Stabilität der Membranen ist der untere Bereich der Kraft-Dehnungskurven in Abb. 71 B in der Abb. 72 A vergrößert dargestellt. Dem gegenüber ist der gleiche Bereich der Kraft-Dehnungskurve des Diagramms der Membranen ohne Stützstruktur (Abb. 72 B) mit gleicher Achsenskalierung aufgezeigt.

Der Kurvenverlauf bei den FG-Membranen (Abb. 72 A) lässt ebenfalls nicht erkennen, ob bei einer Kräfteinwirkung von 0,05 bis hin zu 0,40 N erste Risse, die mit bloßem Auge beobachtbar sind, in den porösen Bereichen der jeweiligen FG-Membran auftreten. In den einzelnen Kurven sind zwar kleine Peaks zu erkennen, welche jedoch auf das Messverfahren zurückgeführt werden können.

Da die reinen beschichteten Fliegengitter in der jeweiligen Membran erst bei einer viel höheren Kräfteinwirkung zerstört werden, steigt der Kurvenverlauf in dem Bereich 0,05 bis 0,4 N weiter an. Somit kann ebenfalls, wie bei den EG-Membranen, an diesem Diagramm noch keine Aussage vorgenommen werden, wann die porösen Bereiche in den Maschen erste sichtbare Risse aufweisen.

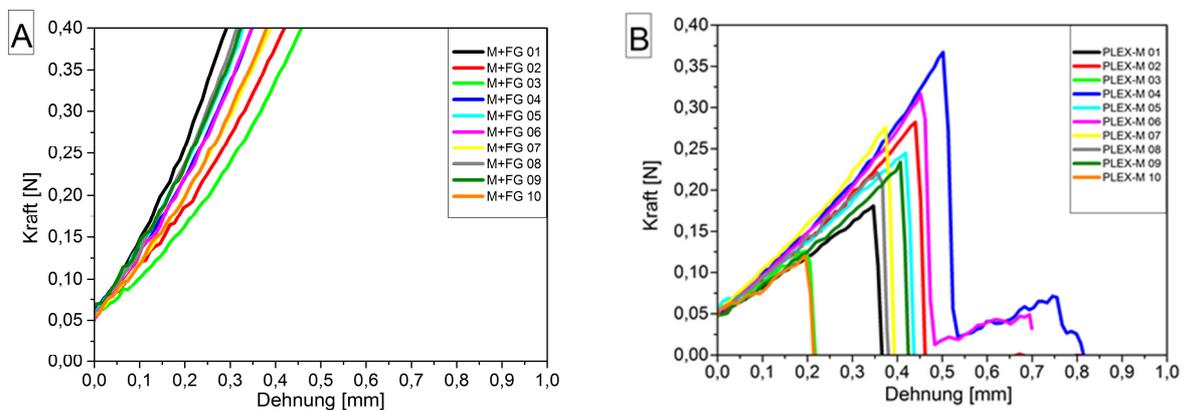


Abb. 72: Zerstörung der FG-Membranen (A) und der PLEX-Membranen-10 (B) mittels Durchdrückversuch, Kraft-Dehnungskurven, Bereich 0,05 bis 0,4 N.

In Abb. 73 ist der untere Bereich der Kraft-Dehnungskurven der FG-Membranen (Abb. 73 A) den reinen beschichteten Fliegengittern (Abb. 73 B) gegenübergestellt.

Die Kurven der FG-Membranen (Abb. 73 A) weisen alle einen sehr ähnlichen Verlauf, wie die der reinen beschichteten Fliegengitter (Abb. 73 B), auf. Des Weiteren sind auch hier in beiden Diagrammen die bereits diskutierten Peaks, welche auf das Messverfahren zurückgeführt werden können, in den einzelnen Kurvenverläufen sichtbar.

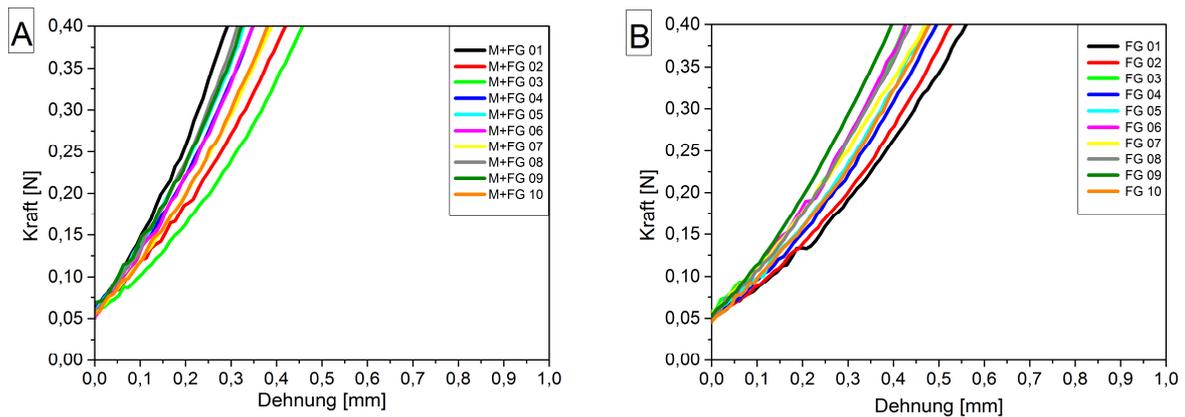


Abb. 73: Zerstörung der FG-Membranen (A) und der reinen beschichteten Fliegengitter (B) mittels Durchdrückversuch, Kraft-Dehnungskurven, Bereich 0,05 bis 0,4 N.

In Abb. 74 sind die unteren Bereiche (0,05 bis 0,4 N) aller Kraft-Dehnungskurven der PLEX-Membranen-10, EG- und FG-Membranen zusammengefasst dargestellt. Vergleicht man die Kurvenscharen der PLEX-Membranen-10 mit denen der EG- und FG-Membranen, so führt die Verstärkung der porösen Bereiche mit der jeweiligen intergrierten Stützstruktur zu einer Verringerung des Dehnungsverhalten der jeweiligen Membran. Die Dehnbarkeit dieser Membranen nimmt von PLEX-Membranen-10 über die EG-Membranen zu den FG-Membranen ab.

Diese Verringerung der Verformbarkeit der Membranen ist bei einer Filtrationsanwendung mit Druckwechselbelastung von großer Bedeutung, da die Membranen während dieser Filtration vollständig und flach auf einer Auflage in der Apparatur aufliegen müssen und sich auch bei Druckbelastung nicht von der Unterlage abheben sollen.

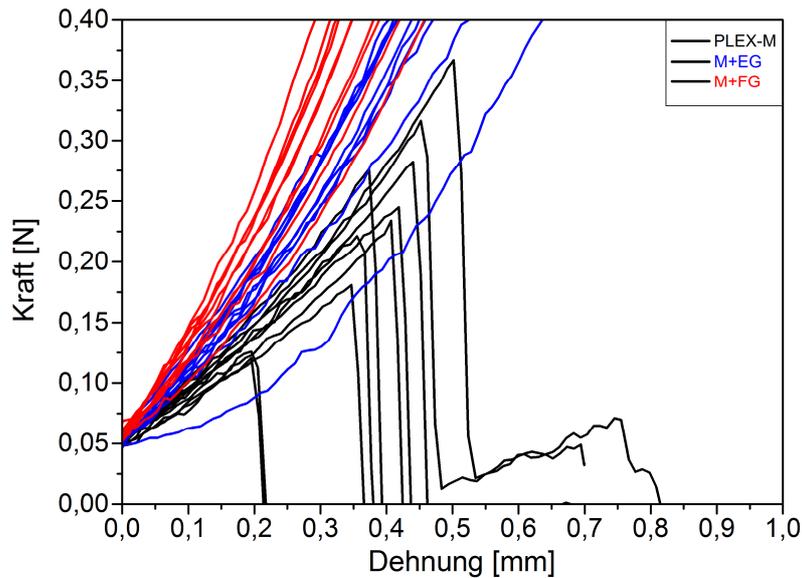


Abb. 74: Zerstörung der PLEX-Membranen-10, EG- und FG-Membranen (A) mittels Durchdrückversuch, Kraft-Dehnungskurven, Bereich 0,05 bis 0,4 N.

Da die aufgenommenen Kraft-Dehnungskurven der EG- und FG-Membranen keine genaue Aussage über die Kraftwerte, bei denen die ersten sichtbaren Risse in den porösen Bereichen der jeweiligen Membran entstehen zu lassen, wird zur Ermittlung dieser Kraftwerte im Prüf- und Messstand eine herkömmliche CCD-Kamera integriert.

Es wird erneut die vollständige Zerstörung der Membranen aufgezeichnet und anschließend digital ausgewertet. Gleichzeitig wird bei jeder Messung die Zeit für jeden einzelnen Kraft- und Dehnungswert aufgenommen, sodass man über die Zeitwerte und Nummer der Bilder den dazugehörigen Kraft- und Dehnungswert ermitteln kann. Die aufgenommenen Videos werden anschließend Bild für Bild betrachtet, und es wird beurteilt, nach welcher Zeit die ersten Risse auftreten.

Nach dieser Methode werden zehn PLEX-Membranen-10, zehn EG-Membranen und zehn FG-Membranen untersucht. Die gemittelten Kraftwerte, bei denen die ersten Risse entstanden, sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die ersten sichtbaren Risse im porösen Bereich der Membranen ohne Stützstruktur (PLEX-Membranen-10) werden bei einem mittleren Kraftwert von 0,24 N mit einer Standardabweichung von $\pm 0,08$ N beobachtet. In den porösen Bereichen der EG-Membranen treten erste sichtbare

Risse bei einem mittleren Kraftwert von 2,90 N mit einer absoluten Standardabweichung von $\pm 0,92$ N auf. Die FG-Membranen weisen hingegen die ersten Risse bei einem höheren mittleren Kraftwert von 11,16 N mit einer absoluten Standardabweichung von $\pm 6,18$ N auf. Bei den EG- und FG-Membranen ist die Kraft, bei der erste sichtbare Risse in den porösen Bereichen auftreten, stets kleiner als die Kraft, die zur vollständigen Zerstörung der jeweiligen Membran notwendig ist. Es ist dabei dennoch zu beobachten, dass Risse erst bei höherer Krafteinwirkung auftreten je stabiler die Stützstruktur ist.

Auf Grundlage dieser Stabilitätsmessungen kann gezeigt werden, dass die mechanische Stabilität der porösen Membranen (PAB) mit der Einführung einer Stützstruktur erhöht werden kann. Die Membranstabilität steigt von Membranen ohne Stützstruktur (PLEX-Membranen-10) über die EG-Membranen zu den FG-Membranen an.

Tab. 1: Messergebnisse der Stabilitätsmessungen an Membranen ohne und mit integrierter Stützstruktur und an den reinen Stützstrukturen.

	PLEX-Membranen-10	extrudierte Gitter (EG)	EG-Membranen	beschichtete Fliegengitter (FG)	FG-Membranen
$F_{\text{Stützstruktur}}$ [N]	---	5,99 ($\pm 0,54$)	7,39 ($\pm 1,77$)	31,41 ($\pm 5,69$)	26,59 ($\pm 5,05$)
F_{Membran} [N]	0,24 ($\pm 0,08$)	---	2,90 ($\pm 0,92$)	---	11,16 ($\pm 6,18$)

$F_{\text{Stützstruktur}}$ = gemittelter Kraftwert zur Zerstörung der Stützstruktur.

F_{Membran} = gemittelter Kraftwert zur Erzeugung der ersten sichtbaren Risse im porösen Bereich der Membran.

Die Zahlen in Klammern geben die absolute Standardabweichung von jeweils 10 Messungen an.

Die unterschiedliche Stabilität der EG-Membranen in Relation zu den FG-Membranen kann anhand des unterschiedlichen Haftungsverhaltens der porösen Bereiche der Membranen an den jeweiligen Maschenstegen erklärt werden. Die zwei REM-Aufnahmen in Abb. 75 zeigen eine EG-Membran (Abb. 75 A) und eine FG-Membran (Abb. 75 B) nach dem Durchdrückversuch. Bei der EG-Membran zeigt sich, dass der poröse Bereich in der jeweiligen Masche nicht zerstört wird, sondern

an den Maschenstegen abplatzt (Abb. 75 A). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei den Durchdrückversuchen die extrudierten Gitter nicht zerstört werden, sondern sich nur verformen.

Hingegen ist der poröse Bereich in den Maschen der FG-Membranen nach den Durchdrückversuchen in der Maschenmitte herausgebrochen und nicht an den Stegen abgeplatzt. In Abb. 75 B ist ersichtlich, dass Teile des porösen Bereiches an den Maschenstegen noch nach dem Versuch anhafteten. Somit kann auf ein besseres Haftungsverhalten des porösen Bereiches an den Fliegengitterstegen als bei den Stegen des extrudierten Gitters geschlossen werden.

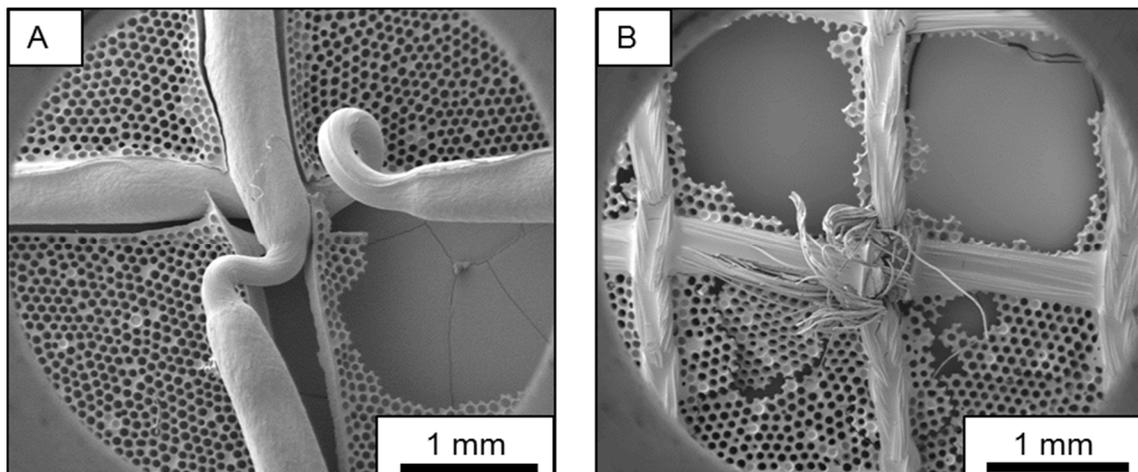


Abb. 75: REM-Aufnahme einer EG-Membran (A) und einer FG-Membran (B), Haftungsverhalten des porösen Bereiches in den Maschen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Membranen, die als Mikrosiebe bezeichnet werden, weisen im Vergleich zu derzeit auf dem Markt existierenden herkömmlichen Filtermedien eine enge Porengrößenverteilung sowie eine Membrandicke geringer als der Porendurchmesser auf. Bei einer Filtration kann somit zum Beispiel eine Verbesserung der Trennschärfe für eine bestimmte Partikelgröße erzielt und die Ausbildung eines Filterkuchens verringert werden. Derartige Membranen können beispielsweise auf Grundlage des Prinzips der partikelassistierten Benetzung (PAB) hergestellt werden. Jedoch verfügen diese Membranen in den meisten Fällen über keine ausreichende mechanische Stabilität.

In Rahmen dieser Arbeit wurden Membranen mit integrierter Stützstruktur, basierend auf dem Prinzip der partikelassistierten Benetzung, bis zu einem Durchmesser von 10 cm entwickelt, wobei ihre Membrandicke geringer als ihr Porendurchmesser war. Die mechanische Stabilität dieser Membranen konnte auf Grund der eingeführten Stützstrukturen im Vergleich zu den Membranen ohne integrierte Stützstruktur (PAB) erhöht werden.

Zum Erhalt dieser Membranen wurden die Herstellungsparameter für die Membranen ohne integrierte Stützstruktur, welche auf dem Prinzip der partikelassistierten Benetzung basieren, schrittweise optimiert. Die optimierten Parameter konnten dann auf die Herstellung der Membranen mit integrierten Stützstrukturen erfolgreich übertragen werden. Für die Optimierung wurde der Einfluss der leichtflüchtigen Komponente, die Vergrößerung des Membrandurchmessers, der Einfluss des Massenverhältnisses von Monomer zu Porenbildner ($m_M:m_P$) und der Einfluss der Beschichtung der Porenbildner untersucht. Unter der Verwendung der leichtflüchtigen Komponente Toluol, des Massenverhältnisses von Monomer zu Porenbildner ($m_M:m_P$) von 1:5,7 und der Beschichtung ODES für die Porenbildner bei der Membranherstellung, konnten Membranen ohne integrierte Stützstruktur (PLEX-Membranen-10) mit einem Durchmesser von bis zu 10 cm erzeugt werden.

Zur Stabilisierung dieser Membranen wurden Flächengebilde aus Kunststoff in Form von extrudierten Gittern (EG) und beschichteten Fliegengittern (FG) als Stützstruktur verwendet. Die Stützstrukturen waren direkt in den Membranen integriert und fest mit

dem porösen Bereich der jeweiligen Membran verbunden. Es konnten Membranen mit integrierten extrudierten Gittern (EG-Membranen) und mit integrierten beschichteten Fliegengittern (FG-Membranen) mit einem Durchmesser von bis zu 10 cm erfolgreich hergestellt werden.

Die PLEX-Membranen-10, EG- und FG-Membranen wurden bei Partikelfiltrationen als Filtermedien eingesetzt. Es wurde untersucht, ob die integrierten Stützstrukturen die Filtrationsergebnisse negativ beeinflussen. Die Filtrationsergebnisse der EG- und FG-Membranen unterschieden sich kaum von dem der Membranen ohne integrierte Stützstruktur (PLEX-Membranen-10). Somit konnte das erste Ziel, eine Stützstruktur in eine Membran einzubringen ohne die Filtrationseigenschaften der Membran zu beeinträchtigen, erreicht werden. Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass die Handhabung der Membranen mit integrierter Stützstruktur bei den einzelnen Filtrationsprozessen viel einfacher war als mit den Membranen ohne integrierte Stützstruktur.

In zukünftigen Anwendungen, zum Beispiel in der Filtration, bietet sich an weitere Materialien für Stützstrukturen zu erforschen. Es könnten beispielsweise gelaserte Strukturen aus Polymethylmethacrylat oder aber Polycarbonat als Stützstruktur eingesetzt und untersucht werden.

Zur Ermittlung der ersten sichtbaren Risse in den porösen Bereichen der Membranen wurden erste Stabilitätsmessungen in Form von Durchdrückversuchen durchgeführt. Der poröse Bereich der PLEX-Membranen-10 wies erste sichtbare Risse bereits bei einem mittleren Kraftwert von 0,24 N mit einer absoluten Standardabweichung von $\pm 0,08$ N auf. Hingegen wurden erste sichtbare Risse in den porösen Bereichen der EG-Membranen bei einem mittleren Kraftwert von 2,9 N mit einer absoluten Standardabweichung von $\pm 0,92$ N beobachtet. Die porösen Bereiche der FG-Membranen wiesen erste sichtbare Risse bei einem mittleren Kraftwert von 11,16 N mit einer absoluten Standardabweichung von $\pm 6,18$ N auf.

Es konnte nachgewiesen werden, dass mit der Einführung einer Stützstruktur, in Form von extrudierten Gittern bzw. von beschichteten Fliegengittern, die mechanische Stabilität dieser Membranen erhöht werden konnte. Betrachtet man

den Wert der Standardabweichung des Kraftwerts der FG-Membranen, so wird ersichtlich, dass der Stabilitätsunterschied zwischen EG- und FG-Membranen nicht sehr groß ist. Allgemein zeigen diese Messergebnisse eine erste Tendenz der Erhöhung der mechanischen Stabilität dieser Membranen auf. Sie steigt von PLEX-Membranen-10 über die EG-Membranen zu den FG-Membranen an. Somit konnte auch das zweite Ziel, der hier beschriebenen Forschung – die Verbesserung der mechanischen Stabilität der Ausgangsmembranen (PLEX-Membranen-10) durch Einbringen von Stützstrukturen erreicht werden.

Für eine Aussage, an welcher Stelle die ersten mikroskopischen Risse in den porösen Bereichen der jeweiligen Membran entstehen, könnten weitere Versuche an einem geeigneten Messstand intensiviert werden. In dem Zeitraum der Durchführung dieser Arbeit konnte jedoch kein geeigneter Messstand ausfindig gemacht werden, mit dem man diese Risse mit mikroskopischer Auflösung beobachten kann. Für weitere Untersuchungen derartiger Membranen könnte ein neuer Messstand, in dem anstelle einer herkömmlichen CCD-Kamera ein Mikroskop montiert ist, selbst konstruiert werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Grundlegende Komponenten zur Membranherstellung

5.1.1 Integrierbare Stützstrukturen

Zur Herstellung von mechanisch stabilisierten Membranen wurden in Vorversuchen verschiedenartige Fasern (bestehend aus z. B. Polymetaphenylenisophthalamid und Polyethylenaphthalat), Gitter (bestehend aus z. B. Polypropylen und Polyethylen) und Gewirke (bestehend aus z. B. Glasfasern und Polyester) als mögliche integrierbare Stützstrukturen untersucht. Auf Grundlage der Vorversuche, wie zum Beispiel Lösungsmitteltests, das Untersuchen des Beschichtungsverhaltens sowie die Untersuchung des Verhaltens der jeweiligen Materialien auf einer Wasseroberfläche, konnten aussichtsreiche Stützstrukturen gefunden werden.

Folgende Stützstrukturen wurden für die Herstellung und Optimierung der mechanisch stabilisierten Membranen ausgewählt.

Siebgewebe (SG) – Sefar Fluortex

Dieses Siebgewebe mit offenen Fächern (Monofilament-Gewebe, Abb. 76), welche aus Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen) (ETFE) bestehen, wurde mit zwei verschiedenen Fachweiten (420 und 2000 μm) zur Membranherstellung eingesetzt.

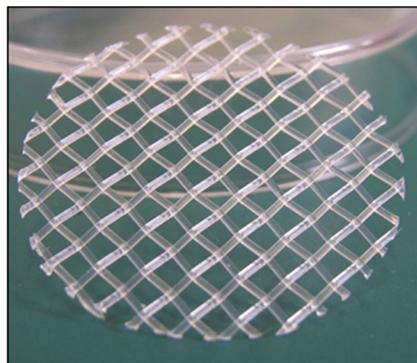


Abb. 76: Siebgewebe, Sefar Fluortex, 09-2000/60.

Bei der Firma Sefar AG sind diese zwei Gewebe unter der Bezeichnung 09-420/39 und 09-2000/60 erhältlich und wurden von der Firma pluriSelect als Schenkung zur Verfügung gestellt. Die grundlegenden Materialeigenschaften sind in Tab. 2 aufgelistet.

Tab. 2: Materialeigenschaften der Siebgewebe Sefar Fluortex mit der Bezeichnung 09-420/39 und 09-2000/60.¹¹⁹

	Siebgewebe Sefar Fluortex, 09-420/39	Siebgewebe Sefar Fluortex, 09-2000/60
Material	09 = Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen) (ETFE)	09 = Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen) (ETFE)
Fachweite [μm]	420	2000
offene Fläche [%]	39	60
Dicke [μm]	450	1130

Vor jeder Membranherstellung wurden die Siebgewebe mit Aceton (technisch, verwendet wie angeliefert) beidseitig gespült und anschließend luftgetrocknet als Stützstruktur eingesetzt. Weiterhin wurden zur Membranherstellung diese unbehandelten Siebgewebe an ihren Kreuzungsstellen gezielt verklebt (siehe unten). Alle verwendeten Siebgewebe wiesen einen Durchmesser von 5 cm auf.

Verklebung der Kreuzungsstellen eines Siebgewebes

Zur Verklebung der Kreuzungsstellen des Siebgewebes Sefar Fluortex (09-420/39 bzw. 09-2000/60) mit einem Durchmesser von 5 cm wurde die Beschichtungslösung, bestehend aus 7,7,9-(bzw.7,9,9-)Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-diol-dimethacrylat (PLEX, 3,98 ml, 4,42 g, 0,0094 mol), Photoinitiator Ethyl-2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinat (Lucirin, 0,12 ml, 0,13 g, 0,0004 mol) und leichtflüchtiger Komponente Toluol (7,74 ml, 6,73 g, 0,0730 mol) eingewogen. Anschließend wurden mittels einer Einwegspritze über eine Kanüle (Außendurchmesser von 0,6 mm, Länge von 30 mm) 4 ml dieser Beschichtungslösung beidseitig tropfenweise auf die Stege des jeweiligen Siebgewebes aufgebracht. Die Beschichtung in den Fächern wurde mit einem Luftstrom, welcher mit einem

Pumpball erzeugt wurde, entfernt. Das Toluol wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 40 Minuten abgedampft. Mittels einer UV-Handlampe (Firma Benda, Typ NU-6KL, Wellenlänge 254 / 366 nm, Intensität 3,22 mW / cm²) wurde das Monomer innerhalb von 20 Minuten ausgehärtet. Zuletzt wurden die Siebgewebe mit 10 ml Aceton (technisch, verwendet wie angeliefert) beidseitig gespült und an der Luft getrocknet.

Extrudiertes Gitter (EG) – Tenax OS 101

Diese extrudierten Gitter (Abb. 77), welche aus Polypropylen (PP) bestehen, wurden mit einer Maschenweite von 3500 µm (quer und längs) zur Membranherstellung eingesetzt.

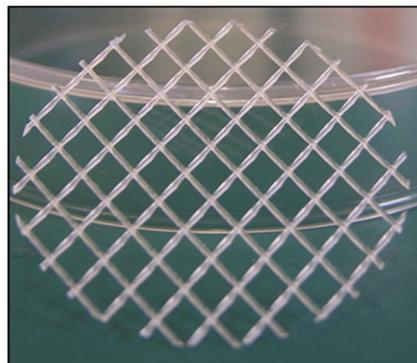


Abb. 77: Extrudiertes Gitter, Tenax OS 101.

Erste Musterproben (Tenax OS 101) wurden von der Firma Tenax Kunststoffe GmbH als Schenkung zu Verfügung gestellt. Die grundlegenden Materialeigenschaften dieser Gitter sind in Tab. 3 aufgelistet.

Tab. 3: Materialeigenschaften des extrudierten Gitters mit der Bezeichnung Tenax OS 101.¹²⁰

	Material	Maschenweite [µm]	Stegabstand [µm]	Dicke [µm]
Extrudiertes Gitter, Tenax OS 101	Polypropylen (PP)	quer – 3500 längs – 3500	quer – 4000 längs – 4000	720

Zur Membranherstellung wurden als Stützstruktur extrudierte Gitter mit einem Durchmesser von bis zu 10 cm eingesetzt. Diese Gitter wurden beidseitig mit 20 ml Ethanol (technisch, verwendet wie angeliefert) gespült und luftgetrocknet.

Gewirk – Fliegengitter (FG)

Die Fliegengitter (Abb. 78), welche aus Polyester (PES) bestehen, wurden mit einer Maschenweite von 1200 μm zur Membranherstellung eingesetzt.

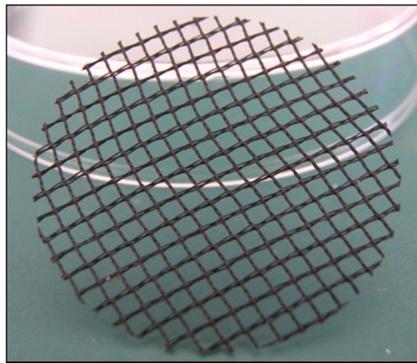


Abb. 78: Fliegengitter, Powerfix Profi+.

Die handelsüblichen Fliegengitter wurden von der Firma Powerfix Profi+ bezogen. Vor dem Einsatz der Fliegengitter bei der Membranherstellung wurden diese in einer wässrigen Lösung von herkömmlichem Textilwaschmittel in einer Waschmaschine bei 30° C gereinigt, mit destilliertem Wasser gründlich abgespült und anschließend an der Luft getrocknet. Danach erfolgte die Beschichtung der Fliegengitter.

Beschichtung der Fliegengitter

Variante 1 – Fliegengitter mit einem Durchmesser von 3 cm

Zur Beschichtung eines Fliegengitters wurde dieses auf einen Glasring mit einer Höhe von 2,5 cm und einem Innendurchmesser von 4 cm aufgespannt und mit einem Gummiband fixiert. Anschließend wurde der Ring in eine größere Glaspetrischale überführt und die Beschichtungslösung aufgetragen.

Es wurden 4 ml der Beschichtungslösung, bestehend aus 7,7,9-(bzw.7,9,9-)Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahehexadecan-1,16-diol-dimethacrylat (PLEX,

1,48 ml, 1,64 g, 0,0035 mol), Photoinitiator Ethyl-2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinat (Lucirin, 0,05 ml, 0,05 g, 0,0002 mol) und leichtflüchtiger Komponente Toluol (8,4 ml, 7,31 g, 0,0793 mol), mittels einer Einwegspritze über eine Kanüle (Außendurchmesser von 0,6 mm, Länge von 30 mm) tropfenweise auf die Oberseite des Fliegengitters gleichmäßig verteilt.

Anschließend wurde der Ring umgedreht, sodass dieses Fliegengitter auf dem Innenboden der Petrischale, in der sich die Beschichtungslösung gesammelt hatte, auflag. Danach wurde das Fliegengitter aus dieser Petrischale herausgehoben und die Beschichtung in den Maschen mit einem Luftstrom, welcher mit einem Pumpball erzeugt wurde, entfernt. Anschließend wurde 40 Minuten gewartet bis das Toluol bei Raumtemperatur abgedampft war. Mittels einer UV-Handlampe (Firma Benda, Typ NU-6KL, Wellenlänge 254 / 366 nm, Intensität 3,22 mW / cm²) wurde das Monomer innerhalb von 20 Minuten ausgehärtet.

Danach wurde das Fliegengitter für 14 Stunden aufgespannt auf dem Ring stehen gelassen. Zuletzt wurde es mit 10 ml Ethanol (technisch, verwendet wie angeliefert) beidseitig gespült, an der Luft getrocknet, von dem Ring entfernt und mittels eines handelsüblichen Stanzeisens ausgestanzt.

Variante 2 – Fliegengitter mit einem Durchmesser von 3 cm

Bei der Variante 2 wurde das Fliegengitter analog zu Variante 1 beschichtet. In der Beschichtungslösung wurde das Volumen des Monomers und des Photoinitiators erhöht und das Volumen der leichtflüchtigen Komponente verringert.

Es wurden 4 ml der Beschichtungslösung, bestehend aus PLEX (3,6 ml, 4 g, 0,0085 mol), Lucirin (0,11 ml, 0,12 g, 0,0004 mol) und Toluol (6,62 ml, 5,76 g, 0,0625 mol), mittels einer Einwegspritze über eine Kanüle (Außendurchmesser von 0,6 mm, Länge von 30 mm) tropfenweise auf die Oberseite dieses Fliegengitters gleichmäßig verteilt.

Des Weiteren wurde anstelle der unter Variante 1 erwähnten UV-Handlampe ein UV-Flächenstrahler 2000-PC (Abstand 10 cm, primäre Wellenlänge 366 nm, Strahlungsintensität 51 mW / cm²) der Firma Dymax eingesetzt und das Monomer innerhalb von 5 Minuten ausgehärtet.

Variante 3 – Fliegengitter mit einem Durchmesser von 10 cm

Zur Beschichtung des Fliegengitters wurde dieses auf einer Glaspetrischale mit einer Höhe von 1,8 cm und einem Innendurchmesser von 10 cm aufgespannt und mit einem Gummiband fixiert.

Es wurden 4 ml der Beschichtungslösung, bestehend aus PLEX (14,41 ml, 16 g, 0,0340 mol), Lucirin (0,44 ml, 0,48 g, 0,0015 mol) und Toluol (17,84 ml, 15,52 g, 0,1684 mol), mittels einer handelsüblichen Pumpsprühflasche auf die Oberseite dieses Fliegengitters gleichmäßig aufgesprüht.

Zum Beschichten der Unterseite des Fliegengitters wurde anschließend die Petrischale mit dem aufgespannten Fliegengitter umgedreht und in eine größere Glaspetrischale überführt. Durch das Zurücklaufen der Beschichtungslösung, welche sich beim Besprühen der Oberseite des Fliegengitters in der kleineren Petrischale angesammelt hatte, wurde somit ebenfalls die Fliegengitterunterseite beschichtet. Danach wurde die kleinere Petrischale aus der größeren Petrischale herausgehoben und die Beschichtung in den Maschen mit einem Luftstrom, welcher mit einem Pumpball erzeugt wurde, entfernt.

Anschließend wurde 40 Minuten gewartet bis das Toluol bei Raumtemperatur abgedampft war. Mit einem UV-Flächenstrahler 2000-PC (Abstand 10 cm, primäre Wellenlänge 366 nm, Strahlungsintensität 51 mW / cm²) der Firma Dymax wurde das Monomer innerhalb von 5 Minuten ausgehärtet.

Danach wurde das Fliegengitter 14 Stunden aufgespannt auf der Petrischale stehen gelassen. Zuletzt wurde mit 20 ml Ethanol (technisch, verwendet wie angeliefert) beidseitig gespült, an der Luft getrocknet und von der Petrischale entfernt.

5.1.2 Membranmaterialien und Photoinitiatoren

Zur Membranherstellung wurde das Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA), das Monomer Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) und das Monomer 7,7,9-(bzw.7,9,9-)Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahehexadecan-1,16-diol-dimethacrylat (PLEX) eingesetzt.

Polymer – PMMA

Polymethylmethacrylat (PMMA) wurde direkt vom Chemikalienlager der Technischen Universität Chemnitz aus Restbeständen der Technischen Hochschule Karl-Marx-Stadt bezogen und wies ein Molekulargewicht von 120000 g / mol auf.

Monomere und Photoinitiatoren – TMPTMA / PLEX und BIE / Lucirin

Die Monomere Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA, Tab. 4) und 7,7,9-(bzw.7,9,9-)Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-diol-dimethacrylat (PLEX) wurden getrennt voneinander als UV-aushärtbare, schwerflüchtige Komponente für die Membranherstellung verwendet. Zur Aushärtung des Monomers TMPTMA bei einer primären Wellenlänge von 254 nm wurde der Photoinitiator Benzoinisobutylether (BIE) und bei einer primären Wellenlänge von 366 nm der Photoinitiator Ethyl-2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinat (Lucirin) eingesetzt. Zur Aushärtung des Monomers PLEX, bei einer Wellenlänge von 366 nm wurde der Photoinitiator Ethyl-2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinat (Lucirin) verwendet.

5.1.3 Porenbildner und Funktionalisierung

Zur Erzeugung von Poren in den Membranen wurden verschiedenartige Porenbildner in Vorversuchen untersucht. Hierfür wurden als Porenbildner sphärische Partikel bestehend aus zum Beispiel Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Methylsilsesquioxan und Glas (Hauptbestandteil Siliziumdioxid) erforscht. Als finale Partikelsorte fanden Mikroglasskugeln als Porenbildner Anwendung in den Membranen.

Mikroglasskugeln (MGK)

Die Mikroglasskugeln wurden unter dem handelsüblichen Namen Glass Beads Acid Washed 75 µm bei der Firma Sigma-Aldrich erworben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Durchmesser von 1000 Mikroglasskugeln manuell mittels lichtmikroskopischen Aufnahmen und dem Programm ImageJ 1.38Jx Launcher (Wayne Rashand, 2002) bestimmt. Es ergab sich ein Durchmesserbereich

von 75 bis 85 μm , wobei die Mikroglaskugeln einen mittleren Durchmesser von 80 μm mit einer absoluten Standardabweichung von $\pm 4,09 \mu\text{m}$ aufwiesen.

Mikroglaskugeln (MGK) – Reinigung und Funktionalisierung

Zur Reinigung der Oberfläche der Mikroglaskugeln mit Piranha-Lösung wurden 10 g MKG in einem mit 10 ml Wasserstoffperoxid (11,3 g, 0,3323 mol, 35% stab., HSL) gefüllten Becherglas vorgelegt. Anschließend wurde vorsichtig 30 ml konzentrierte Schwefelsäure (55,2 g, 0,5628 mol, chem. rein 96%, HSL) hinzugefügt, wobei eine starke Wärmeentwicklung erfolgte.

Dieses Piranha-MGK-Gemisch wurde im Abzug 10 Minuten gerührt. Anschließend wurde die überstehende Piranha-Lösung dekantiert und die MGK mit deionisiertem Wasser neutral gewaschen. Danach wurde die überstehende neutrale wässrige Lösung dekantiert, die MGK in einem Trockenschrank bei 140 °C zwei Stunden getrocknet und zuletzt an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Funktionalisierung dieser MGK erfolgte anschließend die Zugabe von 50 ml Toluol (43,5 g, 0,4721 mol) und tropfenweise 0,2 ml [3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM, 0,21 g, 0,0008 mol) bzw. 0,2 ml n-Octadecyltriethoxysilan (ODES, 0,17 g, 0,0004 mol).

Anschließend wurde das Becherglas mit einer Uhrglasschale bedeckt, mit Parafilm luftdicht verschlossen und 18 Stunden im Abzug gerührt. Danach erfolgte das Spülen der MGK viermal mittels jeweils 40 ml Toluol (techn., verwendet wie angeliefert) und danach viermal mittels jeweils 40 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert). Zuletzt wurden die MGK an der Luft getrocknet.

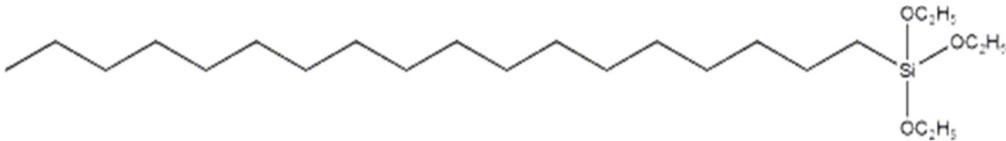
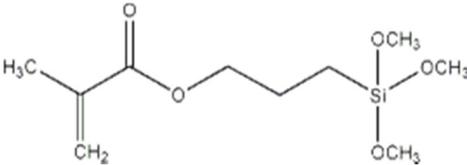
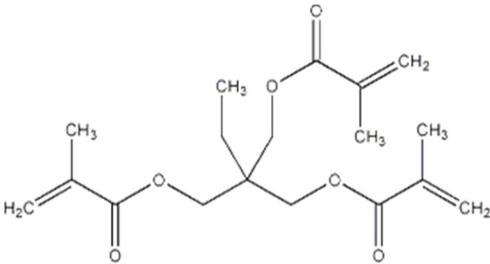
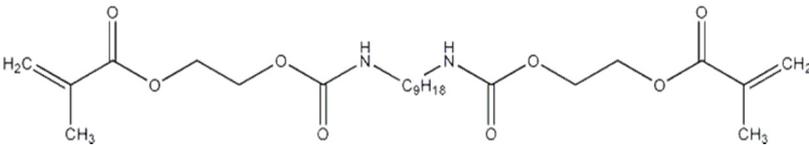
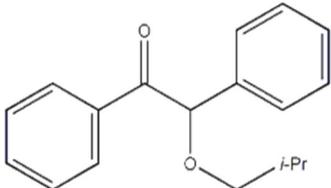
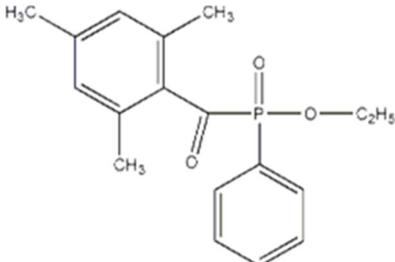
5.1.4 Verwendete Chemikalien

Tab. 4: Charakteristische Daten aller verwendeten Chemikalien.

Chemikalien / Abkürzung und vollständige Bezeichnung	Summen- formel	Molare Masse [g / mol]	Dichte [g / cm ³]	Reinheit / Bezogen von
ODES, n-Octadecyltri- ethoxysilan	C ₂₄ H ₅₂ O ₃ Si	416,75	0,87 (bei 20 °C)	94 %, ABCR GmbH & Co
TPM, [3-(Methacryl- oxyloxy)propyl]t rimethoxysilan	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si	248,35	1,05 (bei 20 °C)	97 %, Alfa Aesar
PMMA, Polymethyl- methacrylat	[C ₅ H ₈ O ₂] _n	100,11	1,19 (bei 25 °C)	techn., verwendet wie geliefert, Restbestand der Technischen Hochschule Karl-Marx- Stadt
TMPTMA, Trimethylol- propantri- methacrylat	C ₁₈ H ₂₆ O ₆	338,40	1,06 (bei 25 °C)	techn., Sigma Aldrich
PLEX (bzw. VISIOMER HEMATMDI), 7,7,9- (bzw.7,9,9-)Trimethyl- 4,13-dioxo- 3,14-dioxa- 5,12- diazahexa- decan-1,16- diol- dimethacrylat	C ₂₃ H ₃₈ N ₂ O ₈	471	1,11 (bei 20 °C)	min. 95.0 %, Schenkung von Evonik Industries AG
BIE, Benzoiniso- butylether	C ₁₈ H ₂₀ O ₂	268,36	0,99 (bei 25 °C)	90 %, techn., Sigma-Aldrich
Lucirin, Ethyl-2,4,6- Trimethyl- benzoylphenyl phosphinat	C ₁₈ H ₂₁ O ₃ P	316,33	1,1 (bei 20 °C)	min. 95 %, Schenkung von BASF

Chemikalien / Abkürzung und vollständige Bezeichnung	Summen- formel	Molare Masse [g / mol]	Dichte [g / cm ³]	Reinheit / Bezogen von
Chloroform	CHCl ₃	119,38	1,48 (bei 20 °C)	techn., verwendet wie geliefert, HSL
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,07	0,81 (bei 20 °C)	techn., verwendet wie geliefert, HSL
n-Pentan	C ₅ H ₁₂	72,15	0,63 (bei 20 °C)	zur Analyse, Merck
Toluol	C ₇ H ₈	92,14	0,87 (bei 20 °C)	techn., verwendet wie geliefert, HSL

Tab. 5: Strukturformeln ausgewählter Chemikalien.

Chemikalien	Strukturformel
ODES	
TPM	
TMPTMA	
PLEX	
BIE	
Lucirin	

5.2 Membranherstellung und Optimierung

5.2.1 Membranen ohne Stützstruktur (PAB)

Herstellung von PMMA-, TMPTMA- und PLEX-Membranen

In diesen Vorversuchen wurden ein Polymer (PMMA) und zwei Monomere (TMPTMA und PLEX) als Membranmaterial zur Membranherstellung eingesetzt. Die Herstellung der jeweiligen Membranen erfolgte nach dem Herstellungsverfahren 1 (siehe unten), wobei einzelne Schritte, bedingt durch die jeweiligen eingesetzten Komponenten, geringfügig angepasst wurden. Diese Schritte und die eingewogenen Massen sind für die jeweilige Membran in der Tab. 6 bis Tab. 9 aufgeführt.

Herstellungsverfahren 1

Zur Membranherstellung wurde jeweils eine Glaspetrischale, mit einer Höhe von 1,2 cm und einem Innendurchmesser von 5 cm, bis 0,5 cm unter dem Rand mit Ultrapurem Wasser (Typ: ASTM I Ultra Pure Water, TOC Wert: 5 ppb, elektrische Leitfähigkeit: 0,055 $\mu\text{S} / \text{cm}$) gefüllt.

Auf diese Wasseroberfläche wurden beschichtete Mikroglasskugeln (MGK) über ein Rollrandgläschen per Hand gleichmäßig aufgestreut. Danach wurde die Petrischale vorsichtig in ein Ultraschallbad (Transsonic T310) der Firma Camlab überführt und die MGK 5 Minuten dem Ultraschall ausgesetzt (Schritt I).

Anschließend wurde eine Spreitlösung per Einwegspritze mit einer Kanüle (Außendurchmesser von 0,4 mm, Länge von 20 mm) auf die MGK per Hand tropfenweise aufgetragen. Das Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente erfolgte innerhalb eines definierten Zeitraums (Schritt II).

Danach wurde die Membran ausgehärtet (Schritt III), von der Wasseroberfläche abgehoben, beidseitig gespült (Schritt IV) und an der Luft getrocknet.

Tab. 6: Herstellung der PMMA-Membran-1.

Spreitlösung	Polymer	0,0932 g PMMA-Granulat (0,0009 mol)
	leichtflüchtige Komponente	0,52 ml Toluol (0,45 g, 0,0049 mol)
	Besonderheiten	zum Lösen des PMMA-Granulates in Toluol wurde 44 Stunden auf mittlerer Rührstufe ohne Wärmezufuhr gerührt
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM)	
Masse der Porenbildner	0,2988 g TPM-MKG	
$m_M : m_P$	1 : 3,2	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 50 Minuten	
Schritt III	mit Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente erfolgte die Aushärtung des PMMA's	
Schritt IV	mit 10 ml deionisiertem Wasser gespült	
Membrandurchmesser	5 cm	

Tab. 7: Herstellung der TMPTMA-Membran-1.

Spreitlösung	Monomer	0,0745 g TMPTMA (0,07 ml, 0,0002 mol)
	Photoinitiator	0,0024 g BIE (0,002 ml, $8,94 \cdot 10^{-6}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	0,12 ml / 0,06 ml Chloroform / Ethanol (0,1776 g, 0,0015 mol / 0,0486 g, 0,0011 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM)	
Masse der Porenbildner	0,2683 g TPM-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 3,6	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 30 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 15 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 4 cm, Quecksilberniederdruckstrahler, Umex, Dresden, primäre Wellenlänge 254 nm, Strahlungsintensität $0,08 \text{ W} / \text{cm}^2$) Aushärtung erfolgte unter Schutzgasatmosphäre (erste 3 Minuten Ar-Strom: 200 l / h, danach UV-Lampe 15 Minuten, dabei Ar-Strom: 60 l / h)	
Schritt IV	mit 10 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	5 cm	

Tab. 8: Herstellung der TMPTMA-Membran-2.

Spreitlösung	Monomer	0,0708 g TMPTMA (0,07 ml, 0,0002 mol)
	Photoinitiator	0,0023 g Lucirin (0,002 ml, $7,27 \cdot 10^{-6}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	0,12 ml / 0,06 ml Chloroform / Ethanol (0,1776 g, 0,0015 mol / 0,0486 g, 0,0011 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM)	
Masse der Porenbildner	0,2789 g TPM-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 3,9	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 30 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 45 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 4 cm, UV- Handlampe Typ NU-6 KL, Benda, primäre Wellenlänge 366 nm (extra dazu geschalten 254 nm), Strahlungsintensität $0,0032 \text{ W} / \text{cm}^2$) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 10 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	5 cm	

Tab. 9: Herstellung der PLEX-Membran-1.

Spreitlösung	Monomer	0,0778 g PLEX (0,07 ml, 0,0002 mol)
	Photoinitiator	0,0024 g Lucirin (0,002 ml, $7,59 \cdot 10^{-6}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	0,12 ml / 0,06 ml Chloroform / Ethanol (0,1776 g, 0,0015 mol / 0,0486 g, 0,0011 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM)	
Masse der Porenbildner	0,2992 g TPM-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 3,8	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 15 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 45 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 4 cm, UV- Handlampe Typ NU-6 KL, Benda, primäre Wellenlänge 366 nm (extra dazu geschalten 254 nm), Strahlungsintensität $0,0032 \text{ W} / \text{cm}^2$) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 10 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	5 cm	

Optimierung der PLEX-Membranen

Einfluss der leichtflüchtigen Komponente

Die Herstellung der jeweiligen PLEX-Membran erfolgte ebenfalls nach dem Herstellungsverfahren 1 (siehe Seite 104). Die Schritte und die eingewogenen Massen sind für die jeweilige Membran in Tab. 10 bis Tab. 12 aufgeführt.

Tab. 10: Herstellung der PLEX-Membran-2.

Spreitlösung	Monomer	0,0799 g PLEX (0,07 ml, 0,0002 mol)
	Photoinitiator	0,0076 g Lucirin (0,007 ml, $2,4 \cdot 10^{-5}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	0,29 ml Ethanol (0,2349 g, 0,0051 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM)	
Masse der Porenbildner	0,3187 g TPM-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 4	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 30 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 20 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 4 cm, UV-Handlampe Typ NU-6 KL, Benda, primäre Wellenlänge 366 nm (extra dazu geschaltet 254 nm), Strahlungsintensität $0,0032 \text{ W / cm}^2$) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 10 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	5 cm	

Tab. 11: Herstellung der PLEX-Membran-3.

Spreitlösung	Monomer	0,0716 g PLEX (0,06 ml, 0,0002 mol)
	Photoinitiator	0,007 g Lucirin (0,006 ml, $2,21 \cdot 10^{-5}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	0,34 ml n-Pentan (0,2142 g, 0,003 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM)	
Masse der Porenbildner	0,3060 g TPM-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 4,3	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 20 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 20 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 4 cm, UV- Handlampe Typ NU-6 KL, Benda, primäre Wellenlänge 366 nm (extra dazu geschalten 254 nm), Strahlungsintensität $0,0032 \text{ W / cm}^2$) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 10 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	5 cm	

Tab. 12: Herstellung der PLEX-Membran-4.

Spreitlösung	Monomer	0,072 g PLEX (0,0649 ml, 0,0002 mol)
	Photoinitiator	0,0022 g Lucirin (0,002 ml, $6,96 \cdot 10^{-6}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	0,25 ml Toluol (0,2175 g, 0,0024 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM)	
Masse der Porenbildner	0,2874 g TPM-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 4	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 40 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 45 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 4 cm, UV- Handlampe Typ NU-6 KL, Benda, primäre Wellenlänge 366 nm (extra dazu geschalten 254 nm), Strahlungsintensität $0,0032 \text{ W / cm}^2$) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 10 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	5 cm	

Vergrößerung des Membrandurchmessers

Die zuvor hergestellten Membranen wiesen alle einen Durchmesser von 5 cm auf. Dieser Durchmesser wurde bei der Herstellung der PLEX-Membran-5 auf 10 cm vergrößert. Die Herstellung der PLEX-Membran-5 erfolgte nach Herstellungsverfahren 2.

Herstellungsverfahren 2

Zur Membranherstellung wurde eine Glaspetrischale, mit einer Höhe von 1,8 cm und einem Innendurchmesser von 10 cm, bis 0,5 cm unter dem Rand mit Ultrapurem Wasser (Typ: ASTM I Ultra Pure Water, TOC Wert: 5 ppb, elektrische Leitfähigkeit: 0,055 $\mu\text{S} / \text{cm}$) gefüllt.

Auf diese Wasseroberfläche wurden beschichtete Mikroglasskugeln (MGK) über ein handelsübliches Sieb (viereckige Maschen, Maschenweite von 0,05 cm) per Hand gleichmäßig aufgestreut. Danach wurde die Petrischale für 5 Stunden im Abzug abgedeckt stehen gelassen (Schritt I).

Anschließend wurde eine Spreitlösung per Einwegspritze mit einer Kanüle (Außendurchmesser von 0,4 mm, Länge von 20 mm) auf die MGK per Hand tropfenweise aufgetragen. Das Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente erfolgte innerhalb eines definierten Zeitraums (Schritt II).

Danach wurde die Membran ausgehärtet (Schritt III), von der Wasseroberfläche abgehoben, beidseitig gespült (Schritt IV) und an der Luft getrocknet.

Tab. 13: Herstellung der PLEX-Membran-5.

Spreitlösung	Monomer	0,2946 g PLEX (0,27 ml, 0,0006 mol)
	Photoinitiator	0,0091 g Lucirin (0,008 ml, $2,88 \cdot 10^{-5}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	1,03 ml Toluol (0,8961 g, 0,0097 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM)	
Masse der Porenbildner	1,2039 g TPM-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 4,1	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 40 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 5 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 10 cm, UV- Flächenstrahler 2000-PC, DYMAX, primäre Wellenlänge 366 nm, Strahlungsintensität $51 \text{ mW} / \text{cm}^2$) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 20 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	10 cm	

Einfluss des Massenverhältnisses von Monomer zu Porenbildner

Die Menge des Monomers wurde bei der PLEX-Membran-6 und -7 verringert und ein Massenverhältnis von Monomer zu Porenbildner ($m_M:m_P$) von 1:5,1 und von 1:6,2 eingestellt. Die Herstellung erfolgte nach dem zuvor beschriebenen Herstellungsverfahren 2 (siehe Seite 112).

Tab. 14: Herstellung der PLEX-Membran-6.

Spreitlösung	Monomer	0,2137 g PLEX (0,19 ml, 0,0005 mol)
	Photoinitiator	0,0067 g Lucirin (0,006 ml, $2,12 \cdot 10^{-5}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	2,47 ml Toluol (2,1489 g, 0,0233 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM)	
Masse der Porenbildner	1,098 g TPM-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 5,1	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 40 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 5 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 10 cm, UV- Flächenstrahler 2000-PC, DYMAX, primäre Wellenlänge 366 nm, Strahlungsintensität $51 \text{ mW} / \text{cm}^2$) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 20 ml Ethanol (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	10 cm	

Tab. 15: Herstellung der PLEX-Membran-7.

Spreitlösung	Monomer	0,1892 g PLEX (0,17 ml, 0,0004 mol)
	Photoinitiator	0,0059 g Lucirin (0,005 ml, $1,87 \cdot 10^{-5}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	2,14 ml Toluol (1,8618 g, 0,0202 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM)	
Masse der Porenbildner	1,1745 g TPM-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 6,2	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 40 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 5 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 10 cm, UV- Flächenstrahler 2000-PC, DYMAX, primäre Wellenlänge 366 nm, Strahlungsintensität 51 mW / cm ²) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 20 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	10 cm	

Einfluss der Beschichtung der Porenbildner (MGK)

Zur weiteren Optimierung der Membranherstellung erfolgte der Einsatz von n-Octadecyltriethoxysilan (ODES) beschichteten Mikrogaskugeln (ODES-MGK) anstelle den zuvor verwendeten 3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM) beschichteten Mikrogaskugeln (TPM-MGK). Die Herstellung der PLEX-Membran-8 bis -10 erfolgte nach dem Herstellungsverfahren 2 (siehe Seite 112).

Tab. 16: Herstellung der PLEX-Membran-8.

Spreitlösung	Monomer	0,2974 g PLEX (0,27 ml, 0,0006 mol)
	Photoinitiator	0,0095 g Lucirin (0,009 ml, $3 \cdot 10^{-5}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	3,42 ml Toluol (2,9754 g, 0,0323 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	n-Octadecyltriethoxysilan (ODES)	
Masse der Porenbildner	1,2554 g ODES-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 4,2	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 40 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 5 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 10 cm, UV-Flächenstrahler 2000-PC, DYMAX, primäre Wellenlänge 366 nm, Strahlungsintensität 51 mW / cm ²) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 20 ml Aceton (technisch, verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	10 cm	

Tab. 17: Herstellung der PLEX-Membran-9.

Spreitlösung	Monomer	0,2316 g PLEX (0,21 ml 0,0005 mol)
	Photoinitiator	0,0068 g Lucirin (0,006 ml, $2,15 \cdot 10^{-5}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	2,66 ml Toluol (2,3142 g, 0,0251 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	n-Octadecyltriethoxysilan (ODES)	
Masse der Porenbildner	1,2375 g ODES-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 5,3	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 40 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 5 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 10 cm, UV- Flächenstrahler 2000-PC, DYMAX, primäre Wellenlänge 366 nm, Strahlungsintensität $51 \text{ mW} / \text{cm}^2$) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 20 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	10 cm	

Tab. 18: Herstellung der PLEX-Membran-10.

Spreitlösung	Monomer	0,2068 g PLEX (0,19 ml, 0,0004 mol)
	Photoinitiator	0,0064 g Lucirin (0,006 ml, $2,02 \cdot 10^{-5}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	2,33 ml Toluol (2,0271 g, 0,022 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	n-Octadecyltriethoxysilan (ODES)	
Masse der Porenbildner	1,1690 g ODES-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 5,7	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 40 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 5 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 10 cm, UV- Flächenstrahler 2000-PC, DYMAX, primäre Wellenlänge 366 nm, Strahlungsintensität 51 mW / cm ²) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 20 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	10 cm	

5.2.2 Membranen mit integrierter Stützstruktur – Siebgewebe (SG)

Zur mechanischen Stabilisierung der Membranen mit einem Durchmesser von 5 cm wurden Siebgewebe von der Firma Sefar AG als Stützstruktur in die Membranen integriert. Die Herstellung dieser Membranen erfolgte nach zwei Verfahren.

*Verfahren I – Auflegen einer Stützstruktur auf die Porenbildner
(siehe Tab. 19)*

Zur Membranherstellung wurde eine Teflonpetrischale, mit einer Höhe von 1,1 cm und einem Innendurchmesser von 5 cm, bis 0,1 cm unter dem Rand mit Ultrapurem Wasser (Typ: ASTM I Ultra Pure Water, TOC Wert: 5 ppb, elektrische Leitfähigkeit: 0,055 $\mu\text{S} / \text{cm}$) gefüllt.

Auf diese Wasseroberfläche wurden beschichtete Mikroglasskugeln (MGK) über ein handelsübliches Sieb (viereckige Maschen, Maschenweite von 0,05 cm) per Hand gleichmäßig aufgestreut. Danach wurde die Petrischale vorsichtig in ein Ultraschallbad (Transsonic T310) der Firma Camlab überführt und die MGK 5 Minuten dem Ultraschall ausgesetzt. Dann wurde eine Stützstruktur vorsichtig auf die Mikroglasskugeln aufgelegt (Schritt I).

Anschließend wurde eine Spreitlösung per Einwegspritze mit einer Kanüle (Außendurchmesser von 0,4 mm, Länge von 20 mm) auf die Stege der Stützstruktur per Hand tropfenweise aufgetragen. Das Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente erfolgte innerhalb eines definierten Zeitraums (Schritt II).

Danach wurde die Membran ausgehärtet (Schritt III), von der Wasseroberfläche abgehoben, beidseitig gespült (Schritt IV) und an der Luft getrocknet.

*Verfahren II – Auflegen einer Stützstruktur auf die Wasseroberfläche
(siehe Tab. 20 und Tab. 21)*

Zur Membranherstellung wurde eine Teflonpetrischale, mit einer Höhe von 1,1 cm und einem Innendurchmesser von 5 cm, bis 0,1 cm unter dem Rand mit Ultrareinstwasser (Typ: ASTM I Ultra Pure Water, TOC Wert: 5 ppb, elektrische Leitfähigkeit: 0,055 $\mu\text{S} / \text{cm}$) gefüllt.

Auf diese Wasseroberfläche wurde eine Stützstruktur vorsichtig aufgelegt. Anschließend wurden beschichtete Mikroglasskugeln (MGK) über ein handelsübliches Sieb (viereckige Maschen, Maschenweite von 0,05 cm) per Hand gleichmäßig aufgestreut. Danach wurde die Petrischale vorsichtig in ein Ultraschallbad (Transsonic T310) der Firma Camlab überführt und die MGK 5 Minuten dem Ultraschall ausgesetzt (Schritt I).

Anschließend wurde eine Spreitlösung per Einwegspritze mit einer Kanüle (Außendurchmesser von 0,4 mm, Länge von 20 mm) auf die Stege der Stützstruktur per Hand tropfenweise aufgetragen. Das Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente erfolgte innerhalb eines definierten Zeitraums (Schritt II).

Danach wurde die Membran ausgehärtet (Schritt III), von der Wasseroberfläche abgehoben, beidseitig gespült (Schritt IV) und an der Luft getrocknet.

Tab. 19: Herstellung der SG-Membran-1.

Spreitlösung	Monomer	0,0705 g PLEX (0,06 ml, 0,0002 mol)
	Photoinitiator	0,002 g Lucirin (0,002 ml, $6,32 \cdot 10^{-6}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	0,12 ml Toluol (0,1044 g, 0,0011 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM)	
Masse der Porenbildner	0,2942 g TPM-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 4,2	
Stützstruktur	beschichtete Siebgewebe Sefar Fluortex – 09-420/39	
Verfahren	Verfahren I	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 40 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 45 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 4 cm, UV- Handlampe Typ NU-6 KL, Benda, primäre Wellenlänge 366 nm (extra dazu geschalten 254 nm), Strahlungsintensität $0,0032 \text{ W / cm}^2$) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 10 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	5 cm	

Tab. 20: Herstellung der SG-Membran-2.

Spreitlösung	Monomer	0,0718 g PLEX (0,06 ml, 0,0002 mol)
	Photoinitiator	0,0022 g Lucirin (0,002 ml, $7 \cdot 10^{-6}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	0,12 ml Toluol (0,1044 g, 0,0011 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM)	
Masse der Porenbildner	0,3002 g TPM-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 4,2	
Stützstruktur	beschichtete Siebgewebe Sefar Fluortex – 09-420/39	
Verfahren	Verfahren II	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 40 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 45 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 4 cm, UV- Handlampe Typ NU-6 KL, Benda, primäre Wellenlänge 366 nm (extra dazu geschalten 254 nm), Strahlungsintensität $0,0032 \text{ W / cm}^2$) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 10 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	5 cm	

Tab. 21: Herstellung der SG-Membran-3.

Spreitlösung	Monomer	0,0924 g PLEX (0,08 ml, 0,0002 mol)
	Photoinitiator	0,0014 g Lucirin (0,001 ml, $4,43 \cdot 10^{-6}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	0,08 ml Toluol (0,0696 g, 0,0008 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan (TPM)	
Masse der Porenbildner	0,3033 g TPM-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 3,3	
Stützstruktur	beschichtete Siebgewebe Sefar Fluortex – 09-2000/60	
Verfahren	Verfahren II	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 40 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 45 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 4 cm, UV- Handlampe Typ NU-6 KL, Benda, primäre Wellenlänge 366 nm (extra dazu geschalten 254 nm), Strahlungsintensität $0,0032 \text{ W / cm}^2$) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 10 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	5 cm	

5.2.3 Membranen mit integrierter Stützstruktur – extrudiertes Gitter (EG)

Zur mechanischen Stabilisierung der Membranen mit einem Durchmesser von 10 cm wurden extrudierte Gitter von der Firma Tenax Kunststoffe GmbH als Stützstruktur in die Membranen integriert. Die Herstellung dieser Membranen erfolgte nach dem Verfahren III.

*Verfahren III – Auflegen einer Stützstruktur auf die Wasseroberfläche, Selbstorganisation der Porenbildner
(siehe Tab. 22 und Tab. 23)*

Zur Membranherstellung wurde jeweils eine Glaspetrischale, mit einer Höhe von 1,8 cm und einem Innendurchmesser von 10 cm, mit Ultrapurem Wasser (Typ: ASTM I Ultra Pure Water, TOC Wert: 5 ppb, elektrische Leitfähigkeit: 0,055 $\mu\text{S} / \text{cm}$) gefüllt.

Weiterhin wurde eine Drahtbügelkonstruktion (siehe Abb. 48, Seite 60) in die Petrischale eingehangen. Hierbei war wichtig, dass der Wasserstand in der Petrischale so gewählt wurde, dass die Drähte mit Wasser bedeckt waren. Anschließend wurden beschichtete Mikroglasskugeln (MGK) über ein handelsübliches Sieb (viereckige Maschen, Maschenweite von 0,05 cm) per Hand gleichmäßig aufgestreut. Danach wurde die Petrischale für 19 Stunden im Abzug abgedeckt stehen gelassen (Schritt I).

Danach wurde ein Teil der Spreitlösung per Einwegspritze mit einer Kanüle (Außendurchmesser von 0,4 mm, Länge von 20 mm) auf die Stege der Stützstruktur per Hand tropfenweise verteilt, bis die Oberfläche der Porenbildner komplett glänzend erschien. Das Abdampfen der leichtflüchtigen Komponente erfolgte innerhalb eines definierten Zeitraums (Schritt II), bis die Oberfläche matt wirkte. Dieser Vorgang des Auftragens weiterer Mengen an Spreitlösung und dem darauf folgenden Abdampfen wurde so oft wiederholt, bis die Spreitlösung für eine Membran aufgebraucht war.

Danach wurde die Membran ausgehärtet (Schritt III), von der Wasseroberfläche abgehoben, beidseitig gespült (Schritt IV) und an der Luft getrocknet.

Tab. 22: Herstellung der EG-Membran.

Spreitlösung	Monomer	0,2656 g PLEX (0,24 ml, 0,0006 mol)
	Photoinitiator	0,0082 g Lucirin (0,007 ml, $2,59 \cdot 10^{-5}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	0,93 ml Toluol (0,8091 g, 0,0088 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan oder n-Octadecyltriethoxysilan (TPM oder ODES)	
Masse der Porenbildner	1,5030 g TPM- oder ODES-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 5,7	
Stützstruktur	extrudiertes Gitter Tenax OS 101	
Verfahren	Verfahren III	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 2 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 5 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 10 cm, UV- Flächenstrahler 2000-PC, DYMAX, primäre Wellenlänge 366 nm, Strahlungsintensität $51 \text{ mW} / \text{cm}^2$) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 20 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	10 cm	

5.2.4 Membranen mit integrierter Stützstruktur – Fliegengitter (FG)

Zur mechanischen Stabilisierung der Membranen mit einem Durchmesser von 10 cm wurden beschichtete Fliegengitter von der Firma Powerfix Profi+ als Stützstruktur in die Membranen integriert. Die Herstellung dieser Membranen erfolgte nach dem Verfahren III (siehe Seite 124).

Tab. 23: Herstellung der FG-Membran.

Spreitlösung	Monomer	0,2661 g PLEX (0,24 ml, 0,0006 mol)
	Photoinitiator	0,0081 g Lucirin (0,007 ml, $2,56 \cdot 10^{-5}$ mol)
	leichtflüchtige Komponente	0,93 ml Toluol (0,8091 g, 0,0088 mol)
	Besonderheiten	---
Beschichtung der Porenbildner	[3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilan oder n-Octadecyltriethoxysilan (TPM oder ODES)	
Masse der Porenbildner	1,4380 g TPM- oder ODES-MGK	
$m_M : m_P$	1 : 5,4	
Stützstruktur	beschichtete Fliegengitter	
Verfahren	Verfahren III	
Schritt I	keine Anpassung vorgenommen	
Schritt II	Zeit des Abdampfens: 2 Minuten	
Schritt III	mittels UV-Lampe (Dauer 5 Minuten, Abstand Petrischale zur UV-Lampe 10 cm, UV-Flächenstrahler 2000-PC, DYMAX, primäre Wellenlänge 366 nm, Strahlungsintensität 51 mW / cm ²) Aushärtung erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre	
Schritt IV	mit 20 ml Aceton (techn., verwendet wie angeliefert) gespült	
Membrandurchmesser	10 cm	

5.2.5 Ätzschrift – Entfernung der Porenbildner

Zum Entfernen der Porenbildner (Mikroglaskugeln) wurden die unter 5.2.1 bis 5.2.4 hergestellten Membranen jeweils in eine Plastikpetrischale, mit einer Höhe von 2 cm und einem Innendurchmesser von 14 cm, gefüllt mit 80 ml deionisiertem Wasser, überführt. Anschließend wurde das Wasser mit jeweils 6 ml wässriger Flusssäurelösung (40 %) sowie 6 ml halbkonzentrierter Salzsäure (HSL, zur Analyse) versetzt, die Petrischale abgedeckt und 3 Tage im Abzug stehen gelassen. Für die Neutralisation der Lösung wurde die verbleibende Säure in einer Calciumacetat-Lösung überführt und als Calciumfluorid ausgefällt. Die Membranen wurden danach mit deionisiertem Wasser neutral gewaschen. Zuletzt wurden die Membranen zweimal beidseitig mit 10 ml Aceton (technisch, verwendet wie angeliefert) gespült und an der Luft getrocknet.

Vorsicht: Flusssäure ist stark gesundheitsgefährdend und darf nur von geschultem Personal gehandhabt werden.

5.3 Charakterisierungs- und Analysemethoden

5.3.1 Charakterisierung

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Am Institut für Physik der Technischen Universität Chemnitz, am Lehrstuhl für Analytik an Festkörperoberflächen (Prof. Dr. M. Hietschold) wurden alle REM-Aufnahmen am Gerät NovaNanoSEM-System der Firma FEI aufgenommen. Vor der rasterelektronenmikroskopischen Analyse wurden die Oberflächen der einzelnen Proben in einem Sputter Coater 050 der Firma BAL-TEC im Hochvakuum beschichtet. Hierfür wurde bei 40 mA und innerhalb von 120 Sekunden eine Platinschicht von 20 nm auf die Membranen ohne Stützstruktur und die Mikroglaskugeln aufgedampft.

Bei Membranen mit einer integrierten Stützstruktur erfolgte das Aufdampfen einer 40 nm dicken Platinschicht bei 40 mA innerhalb von 240 Sekunden. Zur

rasterelektronenmikroskopischen Analyse der beschichteten Mikroglaskugeln wurden diese direkt trocken fein verteilt auf einen Probenhalter mit Carbon-Klebeband aufgestreut. Die hergestellten Membranen sowie reinen Stützstrukturen wurden direkt auf ein Carbon-Klebeband auf dem Probenhalter fixiert.

Die manuellen Ausmessungen von zum Beispiel Maschen- / Fachweiten, Mikroglaskugel- und Porendurchmesser erfolgte direkt über die aufgenommenen REM-Bilder, unterstützt durch das Programm ImageJ 1.38x Launcher (Wayne Rashand, 2002).

Lichtmikroskopie und 3D-digitale Mikroskopie

Zur Aufnahme von lichtmikroskopischen Bildern wurde ein ZEISS Polarisationsmikroskop Axioskop 40 (Axio Version AC) und das dazugehörige Programm ProgRes Capture Pro 2.8 – Jenoptik – optisches System verwendet. Weiterhin wurde am Institut für Physik der Technischen Universität Chemnitz, am Lehrstuhl für Analytik an Festkörperoberflächen (Prof. Dr. M. Hietschold) ein Keyence 3D-digitale Mikroskopie VHX-500 verwendet.

Diaprojektor

Zur quantitativ optischen Kontrolle auf unerwünschte Löcher bzw. Risse in den Membranen wurden ein Diaprojektor (siehe 3.3.1, Abb. 59 A) und eine umgebaute Einspannvorrichtung (siehe 3.3.1, Abb. 59 B) verwendet. In die Einspannvorrichtung wurden die jeweiligen Membranen fest zwischen zwei herkömmlichen Glasplatten eingelegt. Die gesamte Vorrichtung wurde in den Diaprojektor eingesetzt. Der Bereich der Membranunterseite wurde auf einer Leinwand vergrößert dargestellt. Hierbei wurde eine Vergrößerung der jeweiligen Abbildung um den Faktor 25 eingestellt. Es wurde nur der innere Bereich der jeweiligen Membranunterseite (Länge x Breite: 3,5 x 3,5 cm), welcher für die Filtrationsversuche und Stabilitätsmessungen genutzt wurde, betrachtet und auf Defekte wie Löcher bzw. Risse untersucht

5.3.2 Filtrationsversuche

Für die Filtrationsversuche wurden die Membranen ohne (PLEX-Membranen-10) und mit (EG- und FG-Membranen) integrierten Stützstrukturen in eine Apparatur (Aufbau siehe 3.3.2, Abb. 61), aufgebaut aus Kleinflansch-Bauteilen (Material Aluminium), eingespannt und Partikelfiltrationen durchgeführt. Alle eingesetzten Membranen wurden auf einen Durchmesser von 3 cm mit einem herkömmlichen Stanzeisen ausgestanzt bzw. manuell zurecht geschnitten. Die jeweilige Membranfläche, die zur Filtration zur Verfügung stand, betrug $0,0005 \text{ m}^2$. Die Ränder der jeweiligen Membran wurden oben und unten mit jeweils einem dreilagigen Parafilmring (Breite 5 mm) versiegelt. Dies war notwendig, um keine Flüssigkeit bzw. Partikel an den Rändern vorbeifließen zu lassen. Danach wurde jede Membran mit der Unterseite nach oben in die Apparatur eingespannt.

Für die Partikelfiltration wurden Glaspartikel mit der Bezeichnung VitraBio-Trisoperl und mit einem Partikeldurchmesser von 30 bis 60 μm (nativ) und 60 bis 130 μm (carboxy) eingesetzt. Zur Erzeugung einer wässrigen Glaspartikeldispersion wurden jeweils 0,013 g VitraBio-Trisoperl nativ und 0,013 g VitraBio-Trisoperl carboxy Glaspartikel eingewogen und mit 4 ml Ultrareinstwasser (Typ: ASTM I Ultra Pure Water, TOC Wert: 5 ppb, elektrische Leitfähigkeit: $0,055 \mu\text{S} / \text{cm}$) versetzt. Für jede einzelne Filtration wurde eine solche Glaspartikeldispersion angesetzt und auf die jeweilige Membran überführt.

Danach wurden bei jeder Filtration 32 ml Ultrareinstwasser portionsweise zugegeben, mit einem Pumpball ein geringer Überdruck erzeugt und das Filtrat aufgefangen. Anschließend wurde mit 200 ml Ultrareinstwasser nachgespült und dieses aufgefangene Filtrat verworfen. Zum Erhalt des Rückstandes, welcher nach der Filtration auf der Membran zurückblieb, wurde die gesamte Filtrationsapparatur mit der jeweiligen eingespannten Membran umgedreht, mit 36 ml Ultrareinstwasser gespült und der Rückstand aufgefangen. Alle erhaltenen Proben wurden über Nacht stehen gelassen, sodass sich die Partikel aus dem Filtrat bzw. aus dem Rückstand absetzen konnten. Diese Partikel wurden anschließend jeweils mit einer neuen Plastikpipette aufgesaugt und auf einzelne Deckgläschen, welche in einer kleinen Petrischale vorlagen, überführt. Die gebildeten Tropfen auf den Deckgläschen

wurden solange halb abgedeckt stehen gelassen, bis nur noch die Partikel übrig blieben. Die manuellen Ausmessungen der Partikeldurchmesser erfolgten direkt über die aufgenommenen lichtmikroskopischen Bilder, unterstützt durch das Programm ImageJ 1.38x Launcher (Wayne Rashand, 2002).

5.3.3 Stabilitätsmessungen

Für die Stabilitätsmessungen an den Membranen ohne (PLEX-Membranen-10) und mit (EG- und FG-Membranen) integrierten Stützstrukturen und den einzelnen Stützstrukturen wurde ein umgebauter Prüf- und Messstand (ZMART PRO, siehe 3.3.3, Abb. 66) von der Firma Zwick / Roell, welcher vom Sächsischen Textilforschungsinstitut e. V. Chemnitz zur Verfügung gestellt wurde, eingesetzt. Die zu untersuchenden Membranen wurden zwischen zwei Platten (Platten mit einem Innenlochdurchmesser von 20 mm, Abrundung der Kanten auf einen Krümmungsradius von 5 mm, Einspannung DIN EN 863) fest eingespannt. Die Zerstörung der jeweiligen Membran erfolgte durch einen Prüfstempel mit einem kugelförmigen Ende und einem Kugeldurchmesser von 6 mm, welcher von oben durch die Membranen mit einer Geschwindigkeit von 10 mm / min. hindurchgedrückt wurde.

5.4 Berechnung der Masse der Porenbildner für eine Membranherstellung

Zur Berechnung einer hexagonal dicht gepackten Monolage von sphärischen Porenbildnern auf einer Wasseroberfläche wird die dazu benötigte Gleichung 1 aus Abb. 79 abgeleitet.⁹

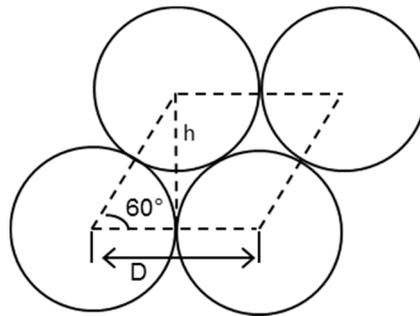


Abb. 79: Darstellung hexagonal dicht gepackter Porenbildner, Abbildung entnommen aus Ref. 9.

$$\frac{A}{n} = D \cdot h = D^2 \cdot \sin 60^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot D^2$$

[Gl. 1]

$\frac{A}{n}$	Fläche eines Porenbildners
n	Gesamtanzahl der Porenbildner auf einer Wasseroberfläche
h	Höhe
D	Durchmesser eines Porenbildners

Die Masse eines Porenbildners (m) wird nach Gleichung 2 folgendermaßen definiert.

$$m = V \cdot \rho = \frac{\pi}{6} \cdot D^3 \cdot \rho \quad [\text{Gl. 2}]$$

m	Masse eines Porenbildners
V	Kugelvolumen
ρ	Dichte eines Porenbildners
D	Durchmesser eines Porenbildners

Nach dem Einsetzen der Gleichungen 1 und 2 in die Gleichung 3 erhält man die theoretische Masse der Porenbildner für die Ausbildung einer hexagonal dicht gepackten Monolage (m_P).

$$m_P = n \cdot \frac{m}{w} = \frac{A}{\frac{A}{n}} \cdot \frac{m}{w} = \frac{\pi}{3 \cdot \sqrt{3}} \cdot \frac{\rho \cdot D \cdot A}{w} \quad [\text{Gl. 3}]$$

m_p	Masse der Porenbildner für eine hexagonal dicht gepackte Monolage
n	Gesamtanzahl der Porenbildner auf einer Wasseroberfläche
m	Masse eines Porenbildners
w	Massenbruch
A	Wasseroberfläche
$\frac{A}{n}$	Fläche eines Porenbildners
ρ	Dichte eines Porenbildners
D	Durchmesser eines Porenbildners

Für die Berechnung der theoretischen benötigten Massen an Porenbildner (m_p) wurde in der Gleichung 3 jeweils eine Dichte für die Mikrogaskugeln von $2,5 \text{ g / cm}^3$ und ein Massenbruch w von 1 eingesetzt. Die erhaltenen Massenwerte sind in Tab. 24 aufgelistet.

Tab. 24: Theoretische Massen der Porenbildner zur Ausbildung einer hexagonal dicht gepackten Monolage auf einer Wasseroberfläche.

Innendurchmesser der Petrischale [m]	Durchmesser der Porenbildner [μm]	Wasseroberfläche [m^2]	theoretische Masse der Porenbildner für eine hexagonal dicht gepackte Monolage [g]
0,05	85	0,002	0,257
0,1	85	0,0079	1,015

6 Literaturverzeichnis

- 1 C. J. M. van Rijn, "*Nano and Micro Engineered Membrane Technology (Membrane Science and Technology Series 10)*", Elsevier Verlag **2004**, Seite 41.
- 2 C. J. M. van Rijn, M. van Wekken, W. Nijdam, M. Elwenspoek, *Journal of Microelectromechanical Systems* **1997**, 6, 48-54.
- 3 Siehe Ref. 1, Seite 172-222.
- 4 S. Kuiper, C. J. M. van Rijn, W. Nijdam, G. J. M. Krijnen, M. C. Elwenspoek, *Journal of Membrane Science* **2000**, 180, 15-28.
- 5 Siehe Ref. 1, Seite 37-77.
- 6 Firma Aquamarijn, www.aquamarijn.eu, Stand November **2012**.
- 7 W. A. Goedel, *Patent / Patentantrag – „Poröse Membranen, deren Herstellung und Verwendung“*, **DE10058258B4**.
- 8 H. Xu, W. A. Goedel, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, 42, 4694-4696.
- 9 F. Yan, W. A. Goedel, *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 1622-1626.
- 10 H. Xu, W. A. Goedel, *Langmuir* **2003**, 19, 4950-4952.
- 11 H. Schürmann, „*Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg – 2. bearbeitete und erweiterte Auflage **2005 / 2007**, Seite 19-21.
- 12 H. Gasper, „*Handbuch der industriellen Fest / Flüssig-Filtration*“, Hüthig Buch Verlag GmbH Heidelberg **1990**, Seite 250.
- 13 E. Staude, „*Membranen und Membranprozesse – Grundlagen und Anwendungen*“, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim **1992**, Seite 5.
- 14 W. Pusch, A. Walch, *Angewandte Chemie – International Edition* **1982**, 21, 660-685.
- 15 T. Melin, R. Rautenbach, „*Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg – 3. aktualisierte und erweiterte Auflage **2007**, Seite 20-22, 63-65.
- 16 J. G. A. Bitter, "*Transport Mechanisms in Membrane Separation Processes*", Plenum Press New York **1991**, Seite 3-8.
- 17 K. Scott, "*Handbook of Industrial Membranes – Second Edition*", Elsevier B. V. **1998**, Seite 16, 64-67.

- 18 Siehe Ref. 13, Seite 5-7.
- 19 S. Ripperger, „*Mikrofiltration mit Membranen – Grundlagen, Verfahren, Anwendungen*“, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim **1992**, Seite 16.
- 20 Siehe Ref. 15, Seite 22.
- 21 Siehe Ref. 13, Seite 6.
- 22 Siehe Ref. 19, Seite 16-17.
- 23 Siehe Ref. 15, Seite 22-23.
- 24 S. Darvishmanesh, J. C. Jansen, F. Tasselli, E. Tocci, P. Luis, J. Degreve, E. Drioli, B. van Bruggen, *Journal of Membrane Science* **2011**, 379, 60-68.
- 25 L. J. Zeman, A. L. Zydney, „*Microfiltration and Ultrafiltration – Principles and Applications*“, Marcel Dekker Inc. New York **1996**, Seite 17-19.
- 26 H.-W. Rösler, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, 77, 487-503.
- 27 B. F. Barton, J. L. Reeve, A. J. McHugh, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1997**, 35, 569-585.
- 28 H. J. Kim, R. K. Tyagi, A. E. Fouda, K. Jonasson, *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 62, 621-629.
- 29 Y. S. Kang, H. J. Kim, U. Y. Kim, *Journal of Membrane Science* **1991**, 60, 219-232.
- 30 P. S. T. Machado, A. C. Habert, C. P. Borges, *Journal of Membrane Science* **1999**, 155, 171-183.
- 31 S. H. Yoo, J. H. Kim, J. Y. Jho, J. Won, Y. S. Kang, *Journal of Membrane Science* **2004**, 236, 203-207.
- 32 I.-C. Kim, H.-G. Yun, K.-H. Lee, *Journal of Membrane Science* **2002**, 199, 75-84.
- 33 B. Chakrabarty, A. K. Ghoshal, M. K. Purkait, *Journal of Membrane Science* **2008**, 315, 36-47.
- 34 S. S. Madaeni, P. Moradi, *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 121, 2157-2167.
- 35 J.-F. Blanco, J. Sublet, Q. T. Nguyen, P. Schaetzel, *Journal of Membrane Science* **2006**, 283, 27-37.
- 36 Siehe Ref. 19, Seite 19-26.
- 37 Siehe Ref. 15, Seite 37-42.
- 38 L. Setiawan, L. Shi, W. B. Krantz, R. Wang, *Journal of Membrane Science* **2012**, 423-424, 73-84.

- 39 J. Yao, K. Wang, M. Ren, J. Z. Liu, H. Wang, *Journal of Membrane Science* **2012**, 421-422, 8-14.
- 40 F. Edwie, T.-S. Chung, *Journal of Membrane Science* **2012**, 421-422, 111-123.
- 41 Siehe Ref. 19, Seite 28.
- 42 Siehe Ref. 13, Seite 17-18.
- 43 P. Apel, *Radiation Measurements* **2001**, 34, 559-566.
- 44 E. Ferain, R. Legras, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **1994**, 84, 331-336.
- 45 S. K. Chakarvarti, *Radiation Measurements* **2009**, 44, 1085-1092.
- 46 P. Y. Apel, I. V. Blonskaya, A. Y. Didyk, S. N. Dmitriev, O. L. Orelovitch, D. Root, L. I. Samoiloova, V. A. Vutsadakis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2001**, 179, 55-62.
- 47 P. Y. Apel, I. V. Blonskaya, S. N. Dmitriev, O. L. Orelovitch, B. Sartowska, *Journal of Membrane Science* **2006**, 282, 393-400.
- 48 H. Mukaibo, L. P. Horne, D. Park, C. R. Martin, *Small* **2009**, 5, 2474-2479.
- 49 B. C. Ferrari, G. Oregaard, S. J. Sorensen, *Microbial Ecology* **2004**, 48, 239-245.
- 50 H. Hanot, E. Ferain, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2009**, 267, 1019-1022.
- 51 R. E. Baltus, A. R. Badireddy, W. Xu, S. Chellam, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 48, 2404-2413.
- 52 L. S. Worrel, J. A. Morehouse, L. A. Shimko, D. R. Lloyd, D. E. Lawler, B. D. Freeman, *Separation and Purification Technology* **2007**, 53, 71-80.
- 53 A. Duek, E. Arkhangelsky, R. Krush, A. Brenner, V. Gitis, *Water Research* **2012**, 46, 2505-2514.
- 54 S. Kuiper, C. J. M. van Rijn, W. Nijdam, M. Elwenspoek, *Journal of Membrane Science* **1998**, 150, 1-8.
- 55 M. E. Warkiani, C.-P. Lou, H.-Q. Gong, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2011**, 21, 1-8.
- 56 S. Kuiper, *Dissertation – “Development and Application of Microsieves”*, **2000**, University of Twente, Enschede.

- 57 S. Kuiper, H. van Wolferen, C. J. M. van Rijn, W. Nijdam, G. Krijnen, M. Elwenspoek, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2001**, *11*, 33-37.
- 58 C. J. M. van Rijn, W. Nijdam, S. Kuiper, G. J. Veldhuis, H. van Wolferen, M. Elwenspoek, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **1999**, *9*, 170-172.
- 59 A. M. Prenen, J. C. A. van Werf, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1751-1755.
- 60 I. Gehrke, *Dissertation – „Metallische Mikrosiebe - Mikrotechnische Herstellung und filtertechnische Charakterisierung“*, **2007**, Ruhr-Universität Bochum, 31-32.
- 61 W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, *Nature Materials* **2006**, *5*, 741-747.
- 62 L. E. Gutierrez-Rivera, E. J. de Carvalho, M. A. Silva, L. Cescato, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2005**, *15*, 1932-1937.
- 63 M. G. Nogue, I. J. Akbarsyah, L. A. M. Bolhuis-Versteeg, R. G. H. Lammertink, M. Wessling, *Journal of Membrane Science* **2006**, *285*, 323-333.
- 64 M. Girones, R. G. H. Lammertink, M. Wessling, *Journal of Membrane Science* **2006**, *273*, 68-76.
- 65 S. Kuiper, C. J. M. van Rijn, W. Nijdam, O. Raspe, H. van Wolferen, G. Krijnen, M. Elwenspoek, *Journal of Membrane Science* **2002**, *196*, 159-170.
- 66 Siehe Ref. 1, Seite 37-86.
- 67 C. J. M. van Rijn, *Patent / Patentantrag – „Verfahren zur Herstellung einer Membran“*, **DE69434999T2**.
- 68 S. Kuiper, R. Brink, W. Nijdam, G. J. M. Krijnen, M. Elwenspoek, *Journal of Membrane Science* **2002**, *196*, 149-157.
- 69 C. J. M. van Rijn, G. J. Veldhuis, S. Kuiper, *Nanotechnology* **1998**, *9*, 343-345.
- 70 Siehe Ref. 1, Seite 169-172.
- 71 W. A. Goedel, *Europhysics Letters* **2003**, *62*, 607-613.
- 72 A. Ding, *Dissertation – “Particle Assisted Wetting”*, **2007**, Technische Universität Chemnitz.
- 73 A. Ding, W. A. Goedel, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 4930-4931.
- 74 A. Ding, B. P. Binks, W. A. Goedel, *Langmuir* **2005**, *21*, 1371-1376.

- 75 W. A. Goedel, *Colloidal Particles at Liquid Interfaces – Cambridge University Press* **2006**, 152-166.
- 76 H. Xu, F. Yan, P. Tierno, D. Marczewski, W. A. Goedel, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2005**, *17*, 465-476.
- 77 P. Tierno, K. Thonke, W. A. Goedel, *Langmuir* **2005**, *21*, 9476-9481.
- 78 W. A. Goedel, H. Xu, F. Yan, A. Ding, D. Marczewski, *Nachrichten aus der Chemie* **2006**, *54*, 740-745.
- 79 D. Marczewski, *Dissertation – “Membranes via Particle Assisted Wetting”*, **2008**, Technische Universität Chemnitz, Seite 27-42.
- 80 H.-D. Dörfler, „*Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme – Physik und Chemie*“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2002**. Seite 75-76.
- 81 J. N. Israelachvili, *“Intermolecular and Surface Forces”*, Academic Press Limited London **1992**, 192.
- 82 J. H. Clint, S. E. Taylo, *Colloids and Surfaces* **1992**, *65*, 61-67.
- 83 B. P. Binks, J. H. Clint, *Langmuir* **2002**, *18*, 1270-1273.
- 84 Siehe Ref. 56, Seite 6-11.
- 85 S. Kuiper, M. de Boer, C. J. M. van Rijn, W. Nijdam, G. Krijnen, M. Elwenspoek, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2000**, *10*, 171-174.
- 86 Siehe Ref. 56, Seite 7-8.
- 87 A.-M. Popa, P. Niedermann, H. Heinzelmann, J. A. Hubbell, R. Pugin, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 485303 (11 pp).
- 88 H. D. Tong, F. C. Gielens, J. G. E. Gardeniers, H. V. Jansen, J. W. Berenschot, M. J. de Boer, J. H. de Bo, C. J. M. van Rijn, M. Elwenspoek, *Journal of Microelectromechanical Systems* **2005**, *14*, 113-124.
- 89 M. E. Warkiani, C.-P. Lou, H.-Q. Gong, *Biomechanics* **2011**, *5*, 036504 (9 pp).
- 90 H. D. Tong, H. V. Jansen, V. J. Gadgil, C. G. Bostan, E. Berenschot, C. J. M. van Rijn, M. Elwenspoek, *Nano Letters* **2004**, *4*, 283-287.
- 91 M. Girones, I. J. Akbarsyah, W. Nijdam, C. J. M. van Rijn, H. V. Jansen, R. G. H. Lammertink, M. Wessling, *Journal of Membrane Science* **2006**, *283*, 411-424.
- 92 M. G. Nogue, *Dissertation – “Inorganic and Polymeric Microsieves – Strategies to Reduce Fouling”*, **2005**, University of Twente Enschede, Seite 123-152.

- 93 L. Vogelaar, R. G. H. Lammertink, J. N. Barsema, W. Nijdam, L. A. M. Bolhuis-Versteeg, C. J. M. van Rijn, M. Wessling, *Small* **2005**, *1*, 645-655.
- 94 L. Vogelaar, J. N. Barsema, C. J. M. van Rijn, W. Nijdam, M. Wessling, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1385-1389.
- 95 M. Bikel, P. Z. Culfaz, L. A. M. Bolhuis-Versteeg, J. G. Perez, R. G. H. Lammertink, M. Wessling, *Journal of Membrane Science* **2010**, *347*, 93-100.
- 96 D. Wachner, D. Marczewski, W. A. Goedel, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 278-283.
- 97 D. Marczewski, D. Wachner, W. A. Goedel, *Patent / Patentantrag – „Poröse Membran mit asymmetrischer Struktur und das Verfahren zu ihrer Herstellung“*, **DE102007029444A1**.
- 98 Siehe Ref. 79, Seite 43-72.
- 99 D. Wachner, *Diplomarbeit – „Hierarchisch strukturierte Membranen durch Verwenden von Partikelmischungen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung“*, **2008**, Technische Universität Chemnitz.
- 100 J. Hammerschmidt, F. M Wolf, W. A. Goedel, R. R. Baumann, *Langmuir* **2012**, *28*, 3316-3321.
- 101 J. Hammerschmidt, S. F. Jahn, D. Wachner, W. A. Goedel, R. R. Baumann, *International Conference on Digital Printing Technologies - Conference Paper* **2009**, 780-783.
- 102 D. Wachner, W. A. Goedel, J. Hammerschmidt, S. F. Jahn, R. R. Baumann, A. Morschhauser, J. Nestler, T. Gessner, *Patent / Patentantrag – „Verfahren zur Herstellung eines mikrostrukturierten Films und mikrostrukturierter Film“*, **DE102009006064.2**.
- 103 C. Greiser, S. Ebert, W. A. Goedel, *Langmuir* **2008**, *24*, 617-620.
- 104 C. Greiser, S. Kaufmann, D. Marczewski, W. A. Goedel, *Patent / Patentantrag – „Filtermembranen aus einem Verbund einer porösen Schicht und einem Träger und Verfahren zu Ihrer Herstellung“*, **DE102006010831A1**.
- 105 F. Yan, A. Ding, M. Girones, R. G. H. Lammertink, M. Wessling, L. Börger, K. Vilsmeier, W. A. Goedel, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 1551-1557.
- 106 K. Hilbert, W. Pietsch, *„Technologie der Textilindustrie“*, VEB Fachbuchverlag Leipzig **1963**, Seite 155-157.
- 107 Siehe Ref. 106, Seite 155.

- ¹⁰⁸ M. Seidel, „*Textile Hüllen – Bauen mit biegeweichen Tragelementen: Materialien, Konstruktion, Montage*“, Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH & Co. KG. Berlin **2008**, Seite 47-51.
- ¹⁰⁹ D. Markert, „*Maschen ABC*“, Deutscher Fachverlag GmbH Frankfurt am Main – 9. Auflage **1990**, Seite 161-164.
- ¹¹⁰ Herausgegeben vom Amt für Standardisierung der DDR, „*Taschenbuch 11 DDR- und Fachbereichstandards – Textiltechnik Band 3 Gewirke und Gestricke*“ – 1. Auflage, VEB Fachbuchverlag Leipzig **1963**, Seite 27.
- ¹¹¹ P. Offermann, H. Tausch-Marton, „*Grundlagen der Maschenwarentechnologie*“, VEB Fachbuchverlag Leipzig **1978**, Seite 12-13.
- ¹¹² Siehe Ref. 106, Seite 204.
- ¹¹³ Siehe Ref. 106, Seite 203.
- ¹¹⁴ H. Greif, A. Limper, G. Fattmann, S. Seibel, „*Technologie der Extrusion – Lern- und Arbeitsbuch für die Aus- und Weiterbildung*“, Carl Hanser Verlag München Wien **2004**, Seite 24.
- ¹¹⁵ G. W. Becker, D. Braun, B. Carlowitz, „*Die Kunststoffe, Chemie, Physik, Technologie – Kunststoff – Handbuch Band 1*“, Carl Hanser Verlag München Wien **1990**, Seite 356.
- ¹¹⁶ Tenax Kunststoffe GmbH, www.tenax-net.de/2/industrie/herstellung/TENAX_herstellung.htm, Stand vom November **2012**.
- ¹¹⁷ S. A. Rogowin, „*Chemiefasern – Grundlagen der Chemie und Technologie*“, VEB Fachbuchverlag Leipzig **1960**, Seite 10.
- ¹¹⁸ R. Bauer, H. J. Koslowski, „*Chemiefaser Lexikon*“, Deutscher Fachverlag GmbH Frankfurt am Main **1993**, Seite 94.
- ¹¹⁹ Produktübersicht der Firma Sefar: Precision Woven Synthetic Monofilament Fabrics / Synthetische Monofilament-Präzisionsgewebe, Filtration Solutions Open Mesh Fabrics Sefar.
- ¹²⁰ Tenax Kunststoffe GmbH, http://www.tenax-net.de/2/industrie/funktionen/draenen/TENAX_draenen3.htm, Stand vom Juni **2012**.
- ¹²¹ Siehe Ref. 72, Seite 41-62.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Doreen Wachner
Geburtsdatum	16. November 1982
Geburtsort	Zwickau

Ausbildung

10 / 2008 – 02 / 2013	Promotionsarbeit an der Technischen Universität Chemnitz an der Professur Physikalische Chemie (Prof. Dr. Werner A. Goedel) Thema der Promotionsarbeit: „Membranen mit integrierter Stützstruktur“
10 / 2002 – 09 / 2008	Diplomstudium Chemie an der Technischen Universität Chemnitz Thema der Diplomarbeit: „Hierarchisch strukturierte Membranen durch Verwenden von Partikelmischungen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung“ (Prof. Dr. Werner A. Goedel)
09 / 1999 – 06 / 2002	Berufliches Schulzentrum für Wirtschaft und Sozialwesen, Meerane Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
09 / 1994 – 07 / 1999	Mittelschule Oberwiera / Remse Abschluss: Realschulabschluss

Veröffentlichungen

Publikationen

1. D. Wachner, D. Marczewski, W. A. Goedel, *“Utilising Spontaneous Self-organisation of Particles to Prepare Asymmetric, Hierarchical Membranes Comprising Microsieve-Like Parts”*, *Advanced Materials* **2013**, 25, 278-283.
2. J. Hammerschmidt, S. F. Jahn, D. Wachner, W. A. Goedel, R. R. Baumann, *“Digital Fabrication of Support Structures for Improved Mechanical Stability of Fragile Microsieves” – Conference Paper*, 25th International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication, Louisville, KY, USA, **2009**, 780-783.

Poster

1. D. Wachner, W. A. Goedel, *“Microsieves with integrated support structure”*, 4th Aachen-Dresden International Textile Conference, Dresden, November **2010**.
2. D. Wachner, W. A. Goedel, *“Microsieves with integrated support structure“*, 6. Thüringer Grenz- und Oberflächentage, Gera, September **2010**.
3. D. Wachner, W. A. Goedel, *“Microsieves with integrated support structure“*, 6th Zsigmondy Colloquium, Chemnitz, März **2010**.
4. J. Hammerschmidt, D. Wachner, W. A. Goedel, R. R. Baumann, *“Printed mechanical stabilization: Supporting structures for fragile polymer microsieves”*, 6th Zsigmondy Colloquium, Chemnitz, März **2010**.
5. A. Morschhauser, D. Wachner, J. Hammerschmidt, J. Nestler, S. F. Jahn, W. A. Goedel, R. R. Baumann, T. Geßner, *„Hierarchisches mikrofluidisches System“*, Mikrosystemtechnik Kongress, Berlin, Oktober **2009**.

6. D. Wachner, D. Marczewski, W. A. Goedel, "*Hierarchically structured porous membranes*", 15. Tagung Festkörperanalytik, Chemnitz, Juli **2009**.
7. D. Wachner, D. Marczewski, W. A. Goedel, "*Hierarchically structured porous membranes*", 16th Wolfgang-Ostwald-Colloquium, Leipzig, September **2008**.
8. D. Wachner, D. Marczewski, W. A. Goedel, "*Hierarchically structured porous membranes*", 43rd Meeting of the Colloid Society, Mainz, Oktober **2007**.

Patente / Patentanträge

Status – Anhängig / in Kraft

1. D. Wachner, W. A. Goedel, J. Hammerschmidt, S. F. Jahn, R. R. Baumann, A. Morschhauser, J. Nestler, T. Geßner, „*Verfahren zur Herstellung eines mikrostrukturierten Films und mikrostrukturierter Film*“, **DE 102009006064.2**, Anmeldetag 26.01.2009, Offenlegungstag 26.08.2010, Erteilung 06.12.2012.
2. D. Marczewski, D. Wachner, W. A. Goedel, „*Poröse Membran mit asymmetrischer Struktur und das Verfahren zu ihrer Herstellung*“, **DE102007029444A1**, Anmeldetag 22.06.2007, Offenlegungstag 24.12.2008.

Status – Nicht anhängig / erloschen

3. A. Morschhauser, J. Nestler, T. Geßner, T. Otto, D. Wachner, W. A. Goedel, J. Hammerschmidt, S. F. Jahn, R. R. Baumann, „*Mikrofluidische Einrichtung und Verfahren zur Herstellung einer mikrofluidischen Einrichtung*“, **DE102009006065A1**, Anmeldetag 26.01.2009, Offenlegungstag 29.07.2010.

Danksagung

In erster Linie möchte ich meinen Eltern von Herzen danken, dass ihr immer für mich da wart / seid. Ich danke euch für die moralische und finanzielle Unterstützung während des gesamten Studiums und dass ihr mir immer mit Rat und Tat zu Seite steht.

Prof. Dr. W. A. Goedel danke ich für die herzliche Aufnahme in die Forschungsgruppe Physikalische Chemie, für die Bereitstellung dieses interessanten und spannenden Themas, für die sehr gute Betreuung, für die kompetente Beratung in fachlichen Fragen, die vielen Freiheiten in der Bearbeitung meiner Dissertation und die Möglichkeiten der Weiterbildung auf zahlreichen Tagungen.

Ich danke Prof. Dr. J. Friedrich (Theoretische Chemie, Technische Universität Chemnitz) für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Der Forschungsgruppe (G. Baumann, T. Jagemann und Dr. S. Schulze) um Prof. Dr. M. Hietschold am Institut für Physik der Technischen Universität Chemnitz danke ich für die Möglichkeit am Rasterelektronenmikroskop und 3D-digitalen Mikroskop zu messen. Besonders bedanken möchte ich mich bei Frau G. Baumann für die freundliche und kompetente fachliche Einführung im Umgang mit dem Rasterelektronenmikroskop.

Der akkreditierten Prüfstelle (Abteilungsleiter, Herr Dr. Mägel) im Sächsischen Textilforschungsinstitut e. V. Chemnitz (stfi) danke ich für die Möglichkeit der Durchführung der Stabilitätsmessungen im Institut. Besonders bedanken möchte ich mich bei Frau B. Bieber und Herrn M. Kermer für die Einarbeitung und Unterstützung am Prüf- und Messstand.

Bei Andre Clausner und Adrian Schütze möchte ich mich für ihre kompetente Betreuung bei den Stabilitätsmessungen am Nanoindenter (Professur Physik fester Körper an der Technischen Universität Chemnitz) bedanken.

Prof. Dr. B. Wielage (Professur Verbundwerkstoffe, Technische Universität Chemnitz) danke ich für die Möglichkeit der Nutzung des Biegeversuchsstandes und des Nanoindenters, insbesondere danke ich Frau Dr. D. Nestler, Frau S. Nehr Korn und Frau H. Böhme für die Tests am Nanoindenter und für die Durchführung der Biegeversuche.

Bei Dr. J.-M. Heinrich und C. Mohr von der Firma pluriSelect bedanke ich mich für die vielen Schenkungen (Siebgewebe, Porenbildner und vieles mehr), welche für meine Forschung sehr nützlich waren.

Ein großes Dankeschön geht an meine Schwerpunktpraktikanten, Diplomanden und „HiWis“ – Ralf Schulze, Felix Dallmann, Matthias Hintze und Benjamin Mielke. Danke für die sehr gute kompetente, fachliche Arbeit und die große Ausdauer an den verschiedenen Messapparaturen.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Professur Physikalische Chemie für die herzliche Aufnahme und hilfreichen, fachlichen Diskussionen und Tipps bedanken.

Bei Yana Wang möchte ich mich besonders für die vielen kompetenten, fachlichen Diskussionen und die schöne Zeit im und außerhalb des Labors bedanken.

Bei Dr. Sven Hensel, Dr. Janett Kühnert, Dr. Manuela Müller und Cornell Wüstner möchte ich mich sehr für das Korrekturlesen meiner Dissertation bedanken.

Zuletzt möchte ich noch ein großes Dankeschön an all meine „außerchemischen“ Freunde richten. Danke, dass ihr immer da wart / seid und mich aufgebaut habt, wenn ich es gebraucht habe.

„Danke!“

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Chemnitz, den 19. Februar 2013