

Verfahren zur Herstellung hierarchisch strukturierter poröser Membranen

Von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl.-Chem. Susann Ebert
geboren am 26.12.1979 in Karl-Marx-Stadt
eingereicht am 09.05.2011

Gutachter: Prof. Dr. W.A. Goedel
Prof. Dr. L. Engisch

Tag der Verteidigung: 21.09.2011

Bibliographische Beschreibung und Referat

Susann Ebert

Verfahren zur Herstellung hierarchisch strukturierter poröser Membranen

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation, 2011, 201 Seiten, 79 Abbildungen, 33 Tabellen

Poröse Polymermembranen spielen in der Industrie und Forschung als Filtrationsmedien eine bedeutende Rolle. Eine besondere Form dieser Membranen sind die sogenannten Mikrosiebe, die sich im Vergleich zu herkömmlichen Filtermedien durch eine Membrandicke kleiner als der Durchmesser der Poren, eine enge Porengrößenverteilung und eine hohe Porendichte auszeichnen. Dies führt zu einer hohen Selektivität und Permeabilität dieser Mikrosiebe. Aufgrund der geringen Membrandicke sind sie jedoch, beispielsweise beim Einsatz als Filtermedien, sehr empfindlich gegenüber mechanischer Belastung und benötigen üblicherweise eine zusätzliche (externe) Stützstruktur.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung mikrosiebartiger Polymermembranen, bei denen die Darstellung der späteren Trennschicht und Stützstruktur in einem Prozess erfolgt – den hierarchisch strukturierten porösen Membranen. Es werden zwei neue Verfahren zur Darstellung dieser Membranen vorgestellt.

Im ersten Verfahren wird das Prinzip der partikel-assistierten Benetzung mit den sogenannten Kondensationsmustern (Breath Figures Patterns), im zweiten Verfahren mit der Tintenstrahltechnik kombiniert. In beiden Fällen enthalten die resultierenden Polymermembranen die gewünschte hierarchische Porenstruktur, d. h. sie weisen eine Trennschicht mit submikrometergroßen Poren auf der einen Seite und eine Stützstruktur mit größeren, mikrometergroßen Poren auf der anderen Seite auf.

Um die Membranen, welche durch Kombination der partikel-assistierten Benetzung mit den Kondensationsmustern hergestellt werden, für einen möglichen Einsatz als Filtrationsmedium zu charakterisieren, werden Untersuchungen bezüglich des Permeatflusses und der Permeabilität sowie zum Rückhaltevermögen durchgeführt.

Stichworte: poröse Membran, Mikrosieb, partikel-assistierte Benetzung, Polymethylmethacrylat, Siliziumdioxid-Partikel, Kondensationsmuster, Tintenstrahl Druckverfahren, Filtration, Rasterelektronenmikroskopie

Inhaltsverzeichnis

<i>Inhaltsverzeichnis</i>	<i>iii</i>
<i>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole</i>	<i>vi</i>
Abkürzungen	vi
Symbole	ix
1 Einleitung und Motivation der Arbeit	1
2 Verfahren zur Herstellung hierarchisch strukturierter Membranen durch Kombination von Kondensationsmustern mit dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung	10
2.1 Einleitung.....	10
2.2 Ergebnisse.....	15
2.3 Zusammenfassung	24
2.4 Experimenteller Teil	25
2.4.1 Synthese der Siliziumdioxid-Partikel.....	25
2.4.2 Membranherstellung	26
2.4.2.1 Herstellung der Partikel-Polymer-Dispersionen	26
2.4.2.2 Herstellung der Membranen	28
2.4.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung	29
2.4.4 Verwendete Chemikalien	30
2.4.4.1 Herstellung der Siliziumdioxid-Partikel nach Stöber	30
2.4.4.2 Herstellung der Membranen	30
3 Untersuchung der Filtrationseigenschaften der hierarchisch strukturierten porösen Membranen.....	31
3.1 Einleitung.....	31
3.1.1 Filtration	31
3.1.2 Ultrafiltration und Mikrofiltration - Prozessführung	36
3.1.2.1 Dead-End-Filtration	37
3.1.2.2 Querstrom-Filtration	40
3.1.3 Membranfouling	41
3.1.4 Mikrofiltration mit Mikrosieben	42
3.2 Ergebnisse.....	45
3.2.1 Bestimmung der Porosität	46
3.2.2 Bestimmung der Leistungsfähigkeit der hierarchisch strukturierten Membranen	49
3.2.3 Bestimmung des Rückhaltevermögens der hierarchisch strukturierten Membranen	56
3.2.3.1 Filtration von Hefezellen	56
3.2.3.2 Filtration von Rhodamin B markierten Melamin-Partikeln	58
3.3 Zusammenfassung	60
3.4 Experimenteller Teil	62

3.4.1	Herstellung poröser Membranen für Filtrationsversuche	62
3.4.2	Permeatfluss- und Permeabilitätsmessungen	62
3.4.3	Filtrationsmessungen	63
3.4.3.1	Filtration von Hefezellen	63
3.4.3.2	Filtration von Rhodamin B markierten Melamin-Partikeln	64
3.4.4	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung	64
3.4.5	Verwendete Chemikalien	65
3.4.5.1	Herstellung der Membranen	65
3.4.5.2	Permeatfluss- und Permeabilitätsmessungen	65
3.4.5.3	Filtrationsmessungen	66
3.5	Anhang	67
3.5.1	Anhang 3.1 - Ergebnisse der Porositätsbestimmung	67
3.5.2	Anhang 3.2 - Ergebnisse der Bestimmung der Permeatflüsse und Permeabilitäten	78
3.5.3	Anhang 3.3 - Ergebnisse der Filtrationsmessungen	83
4	<i>Herstellung poröser Membranen mittels Inkjet-Technologie.....</i>	86
4.1	Einleitung.....	87
4.1.1	Inkjet-Technologie (Tintenstrahltechnik)	87
4.1.2	Ober- und Grenzflächenthermodynamik.....	91
4.1.3	Herstellung poröser Membranen mit Hilfe der Inkjet-Technologie	96
4.2	Ergebnisse.....	97
4.2.1	Druckprozess	98
4.2.2	Membranherstellungsprozess	104
4.2.2.1	Membranherstellung mittels Filmziehrahmen	105
4.2.2.2	Membranherstellung mittels Ringmethode	107
4.2.2.3	Vergleich zwischen theoretischem und experimentell ermitteltem Porendurchmesser	110
4.2.2.4	Porosität	116
4.3	Zusammenfassung	118
4.4	Experimenteller Teil	119
4.4.1	Herstellen der Substrate	119
4.4.2	Druckprozess	119
4.4.2.1	Herstellung der Tinte und Befüllen der Patrone	120
4.4.2.2	Einstellung des Druckers	120
4.4.3	Membranherstellung	121
4.4.3.1	Herstellung der Polymerlösungen	121
4.4.3.2	Herstellung und Aufarbeitung der Membranen	122
4.4.4	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung	123
4.4.5	Verwendete Chemikalien	124
4.4.5.1	Herstellung der Substrate.....	124
4.4.5.2	Druckprozess	124
4.4.5.3	Membranherstellung.....	124
4.5	Anhang	125

5	<i>Verfahren zur Herstellung hierarchisch strukturierter Membranen durch Kombination der Inkjet-Technologie mit dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung</i>	127
5.1	Einleitung	128
5.1.1	Dünne Polymerfilme	128
5.1.2	Dynamik des Verdunstungsprozesses	129
5.2	Ergebnisse	132
5.2.1	Einfluss der Partikel auf die Membranherstellung	134
5.2.2	Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung der Partikel und des Partikel : Polymer-Verhältnisses	137
5.2.3	Einfluss des Lösungsmittels	144
5.2.3.1	Membranherstellung mit einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und 1-Dekalin	146
5.2.3.2	Membranherstellung mit einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und 3-Pentanon	148
5.2.3.3	Porosität	153
5.3	Zusammenfassung	155
5.4	Experimenteller Teil	158
5.4.1	Herstellung der Substrate	158
5.4.2	Druckprozess	158
5.4.2.1	Herstellung der Tinte und Befüllen der Patrone	159
5.4.2.2	Einstellung des Druckers	159
5.4.3	Membranherstellung	160
5.4.3.1	Herstellung der Siliziumdioxid-Partikel	160
5.4.3.2	Herstellung der Partikel-Polymer-Dispersion	162
5.4.3.3	Herstellung und Aufarbeitung der Membranen	164
5.4.4	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung	164
5.4.5	Verwendete Chemikalien	166
5.4.5.1	Synthese der Siliziumdioxid-Partikel	166
5.4.5.2	Herstellung der Substrate	167
5.4.5.3	Druckprozess	167
5.4.5.4	Membranherstellung	167
6	<i>Zusammenfassung</i>	168
7	<i>Literatur</i>	172
	<i>Abbildungsverzeichnis</i>	180
	<i>Tabellenverzeichnis</i>	184
	<i>Selbständigkeitserklärung</i>	185
	<i>Circum Vitae</i>	186

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

°	Grad
°C	Grad Celsius
1-D	1-Dekalin
3-P	3-Pentanon
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
APTS	3-Aminopropyltriethoxysilan
Ar	Argon
bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
CHCl ₃	Trichlormethan, Chloroform
CHF ₃	Trifluormethan
CIJ	Continuous Inkjet, Kontinuierlicher Tintenstrahldruck
cm ²	Quadratzentimeter
cm ³	Kubikzentimeter
CVD	Chemical Vapor Deposition, Chemische Gasphasenabscheidung
d	Durchmesser
d _{innen}	Innendurchmesser
d. h.	das heißt
DK	Druckkopf
DMP	Dimatix Materials Printer
DOD	Drop on Demand, Tropfenbildung auf Abruf
DS	drop space, Tropfenabstand
Dynam.	Dynamisch(e)
E/W	Ethylenglykol/Wasser
E-Modul	Elastizitätsmodul
ENAS	Fraunhofer-Einrichtung für Elektronische Nanosysteme
et. al	und Mitarbeiter
etc.	und so weiter
EtOH	Ethanol

exp.	experimentell(er)
Fa.	Firma
g	Gramm
G/W	Glycerol/Wasser
Gew.%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
h	Stunde
H ₂ O	Wasser
HF	Fluorwasserstoff, Flusssäure
HMDS	Hexamethyldisilazan
HSL	Hochschullieferung
J	Joule
K	Kelvin
kg	Kilogramm
L	Liter
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapour Deposition, Niederdruck-Chemische Gasphasenabscheidung
lt.	laut
m	Meter
m ²	Quadratmeter
m ³	Kubikmeter
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mm ²	Quadratmillimeter
mol	Mol
Mot./min	motion per minute, Schüttelbewegung pro Minute
MPTS	2-[Methoxy(polyethylenoxy)-propyl]trimethoxysilan
MW	Mittelwert
μL	Mikroliter
μm	Mikrometer
N	Newton
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ Cl	Ammoniumchlorid
nm	Nanometer

nPTS	n-Propyltriethoxysilan
O ₂	Sauerstoff
o. a.	oder ähnliches
ODES	Octadecyltriethoxysilan
OFET	Organic Field-Effect Transistor, organischer Feldeffekttransistor
OS	Oberseite
Pa	Pascal
PE	Polyethylen
PFOTES	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan
pL	Pikoliter
PLED	polymere light emitting diode, polymere Leuchtdiode
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
px	Pixel
REM	Rasterelektronenmikroskop
R _a	arithmetische Rauheit
R _H	relative Luftfeuchtigkeit
R _q	quadratische Rauheit
R _t	maximale Rautiefe
RK	Reaktionskoordinate
s	Sekunde
S.	Seite
SL	Stammlösung
St.-abw.	Standardabweichung
Tab.	Tabelle
techn.	technisch(e)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat
theoret.	theoretisch(er)
TPM	3-(Trimethoxysilyl)-propylmethacrylat
u. a.	unter anderem
U/min	Umdrehungen pro Minute
unterschiedl.	unterschiedlich(er)
US	Unterseite

UV	Ultraviolett
V	Volumen
V(P)	aufgetragenes Volumen an Polymerlösung
Vgl.	Vergleich
Vol%	Volumenprozent
z. A.	zur Analyse
z. B.	zum Beispiel
z. S.	zur Synthese

Symbole

A	angeströmte Membranfläche
b	Breite
c	Konzentration
d	Durchmesser
d_i	Poreninnendurchmesser
d_{innen}	Innendurchmesser
F	Kraft
$\Delta_{mix}H$	Mischungsenthalpie
h	Höhe
k_B	Boltzmann-Konstante
l_k	Länge der Kapillare
m	Masse
N_A	Avogadro-Konstante
P	Permeabilität
p	Druck (Kapitel 3)
p	Dampfdruck der Flüssigkeit über einer gekrümmten Oberfläche (Kapitel 4)
p_0	Dampfdruck der Flüssigkeit über einer ebenen Oberfläche
p_a	Druck außerhalb des Tropfens
p_i	Druck innerhalb des Tropfens (Kapitel 4)
Δp	transmembrane Druckdifferenz (Kapitel 3)
Δp	Druckdifferenz (Laplace-Druck) (Kapitel 4)
Q	Permeatfluss
R	allgemeine Gaskonstante

R_1, R_2	Krümmungsradius 1 bzw. 2
R_i	Rückhaltevermögen
R_m	mittlerer Krümmungsradius
r_i	Poreninnenradius
r	Radius
S_{ij}	Selektivität der Komponente i bzw. j
T_G	Glas(übergangs)temperatur
T_{H_2O}	Temperatur der Wasser-Subphase
t	Zeit
V	durchströmtes Volumen
$V(P)$	aufgetragenes Volumen an Polymerlösung
V_{ges}	Gesamtvolumen der Membran
V_m	molares Volumen
V_P	Volumenanteil der Poren
w_{iF}, w_{jF}	Massenanteil der Komponente i bzw. j im Feed
w_{iP}, w_{jP}	Massenanteil der Komponente i bzw. j im Permeat
x_{iF}, x_{jF}	Stoffmengenanteil der Komponente i bzw. j im Feed
x_{iP}, x_{jP}	Stoffmengenanteil der Komponente i bzw. j im Permeat
α	spezifischer Widerstand des Filterkuchens
β_{FK}	reeller Widerstand des Filterkuchens
β_M	Membranwiderstand
β_{ges}	Gesamtwiderstand
γ	Ober- bzw. Grenzflächenenergie
δ	Hansen-Löslichkeitsparameter
δ_L^H	Hansen-Parameter für die Wasserstoffbrückenbindungen des Lösungsmittels
δ_P^H	Hansen-Parameter für die Wasserstoffbrückenbindungen des Polymers
δ_L^D	Hansen-Parameter für die Dispersionskräfte des Lösungsmittels
δ_P^D	Hansen-Parameter für die Dispersionskräfte des Polymers
δ_L^P	Hansen-Parameter für die polaren Wechselwirkungskräfte des Lösungsmittels
δ_P^P	Hansen-Parameter für die polaren Wechselwirkungskräfte des Polymers
ε	Porosität
η	dynamische Viskosität
θ	Kontaktwinkel (Kapitel 4)
θ_{adv}	fortschreitender Kontaktwinkel

θ_{rec}	rückziehender Kontaktwinkel
λ_{em}	Wellenlänge der Emission
λ_{ex}	Wellenlänge der Extinktion
ρ_{PMMA}	Dichte des Polymethylmethacrylats
ρ_i	Dichte des Lösungsmittels
φ_L	Volumenbruch des Lösungsmittels
φ_P	Volumenbruch des Polymers
σ	Oberflächenspannung
σ_{lg}	Grenzflächenspannung zwischen Flüssig- und Gasphase
σ_{sg}	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Gasphase
σ_{sl}	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigphase
ω	Feststoffgehalt
ω_P	Massenbruch des Polymers
ω_i	Massenbruch des Lösungsmittels
χ	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

1 Einleitung und Motivation der Arbeit

Die Membrantrenntechnologie stellt eines der wichtigsten modernen Verfahren zur Reinigung und Trennung von Stoffgemischen dar. Unter einer Membran versteht man eine sehr dünne, meist selbsttragende flächige Schicht eines Materials, die feste, flüssige oder gasförmige Substanzen einer Mischung gezielt zurückhalten kann, während sie für andere Stoffe durchlässig ist ^[1]. Diese erwünschte selektive Durchlässigkeit (Permeabilität) der Membranen beruht in der Regel auf Löslichkeits- oder Größenunterschieden bezüglich der zu trennenden Bestandteile. Im Gegensatz zu alternativen Trennverfahren, wie z. B. der Destillation, ist der energetische Aufwand der Membrantrenntechnik wesentlich geringer und es können außerdem Stoffgemische, wie Azeotrope, erfolgreich separiert werden ^[2].

Eine vielen Menschen bekannte, natürlich vorkommende Membran ist die Zellmembran, welche für kleine lipophile Moleküle und Wasser durchlässig ist, jedoch große Moleküle und Ionen zurückhält. Ihre Permeabilität wird von der Zelle über spezielle porenbildende Membranproteine aktiv gesteuert ^[3]. Basierend auf den Erfahrungen aus natürlichen Systemen, werden seit dem letzten Jahrhundert neue, künstliche Membransysteme entwickelt. Bereits 1920 stellten die deutschen Sartorius Werke die ersten synthetischen Polymermembranen aus Zellulosenitrat und Zelluloseacetat her, welche für die Abtrennung von Bakterien in der Medizin genutzt wurden ^[3].

In der Membrantechnik werden zwei große Gruppen von Polymermembranen unterschieden: dichte und poröse Membranen. Dichte Membranen zeichnen sich durch einen Porendurchmesser kleiner als 2 nm aus ^[4] und werden vorwiegend zur Trennung von Gasgemischen (z. B. Sauerstoff/Stickstoff ^[5], Methan/Kohlenstoffdioxid ^[6]) oder von Flüssigkeitsgemischen (z. B. aromatische/aliphatische Kohlenwasserstoffe ^[7]) eingesetzt.

Dichte Membranen werden in der Literatur auch als Lösungs-Diffusions-Membranen bezeichnet, ihr Trenneffekt basiert auf einem unterschiedlichen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten der zu trennenden Komponenten in dem Membranmaterial. Der Transportprozess beginnt mit der Adsorption der einzelnen Substanzen einer Mischung an der Membranoberfläche. Anschließend absorbieren sie zunächst, in Abhängigkeit von ihrem Löslichkeitskoeffizienten, unterschiedlich stark in der

Membran (geschwindigkeitsbestimmender Schritt) und werden nachfolgend, entsprechend ihres Diffusionskoeffizienten, unterschiedlich schnell durch die Membran transportiert. Auf der Membrarückseite desorbieren sie schließlich und werden abtransportiert. Die Differenz des chemischen Potentials zu beiden Seiten der Membran ist hierbei entscheidend für den diffusiven Stofftransport, der über die Gesetzmäßigkeiten der Diffusion (*Ficksches Gesetz*) beschrieben werden kann ^[1,8,9].

Poröse Membranen besitzen Poren mit einer Größe größer gleich 2 nm und dienen zur Separation von Feststoffen aus Dispersionen. Die Trennung der Komponenten erfolgt rein diffusionsgesteuert nach dem Größenausschlussprinzip. Somit stellen die Membranen für die zu trennenden Medien eine physikalische Barriere dar ^[1,4,10]. Die porösen Membranen zählen zu den wichtigsten Membransystemen, da sie ein weites Anwendungsspektrum besitzen. Sie werden beispielsweise als Trägermaterial für Katalysatoren in der heterogenen Katalyse eingesetzt ^[11]. Weiterhin finden sie Anwendung in der Biotechnologie als Zuchtmedium für Zellen oder als Mikro-Reaktionsgefäße für bioanalytische Zwecke ^[12,13]. Von besonderer Bedeutung ist jedoch ihr Einsatz als **Filtrationsmedium** in der chemischen oder pharmazeutischen Industrie sowie in der medizinischen und biologischen Verfahrenstechnik ^[10,14 - 16]. Unter Verwendung der Ultra- bzw. Mikrofiltration ist es beispielsweise möglich, Partikel, Kolloide und Makromoleküle bis zu einer minimalen Größe von 5 nm aus Trink-, Brauch- und Abwasser zu entfernen. Speziell im biomedizinischen Bereich werden poröse Membranen bei der Sterilfiltration von wässrigen Lösungen, hitzeempfindlichen Nährlösungen, Virusimpfstoffen und Proteinlösungen verwendet ^[17].

Für die Herstellung der Polymermembranen ist eine Vielzahl von Verfahren bekannt. Je nach Herstellungstechnik, können bestimmte Strukturparameter gezielt nach ihrem Verwendungszweck eingestellt werden. So ist es beispielsweise möglich, die Membrandicke oder auch die Porengröße zu variieren. Dichte Membranen erhält man unter anderem durch das *Verdampfungsverfahren*. Eine Polymerlösung wird, z. B. mit Hilfe eines Filmziehrahmens, auf ein geeignetes Substrat aufgetragen. Anschließend wird das Lösungsmittel aus dem Gemisch entfernt und ein dichter, teilkristalliner Polymerfilm bleibt zurück. Werden die Bedingungen so gewählt, dass die kristallinen Bereiche eine Ausrichtung erfahren, kann dieser Polymerfilm anschließend durch mono- oder biaxiales *Verstrecken* zu einer mikroporösen Membran (Abb. 1.1 A) umgewandelt werden. Durch das Strecken entstehen Mikrorisse im Polymer mit einer Größe von 0.1 µm bis 3 µm ^[4].

Poröse Polymermembranen erhält man weiterhin durch *Phaseninversion* oder durch das *Kernspurverfahren* ^[4]. Bei der Phaseninversion wird die Polymerlösung zu einem Film ausgestrichen – entweder freistehend oder auf einem porösen Vlies – und anschließend in ein Bad mit einem Nichtlösemittel getaucht. Dadurch wird eine Phasenseparation eingeleitet, wobei das Polymer ausfällt und

die Membranstruktur bildet. Das sich dabei bildende Gemisch aus Lösungs- und Fällungsmittel wird währenddessen innerhalb des Polymers als kleine Tröpfchen eingelagert und fungiert als Porenbildner. Die Phasenseparation kann auch durch die Änderung anderer Parameter, wie der Temperatur oder dem Verdampfen des Lösungsmittels, ausgelöst werden. Abb. 1.1 B zeigt eine Phaseninversionsmembran.

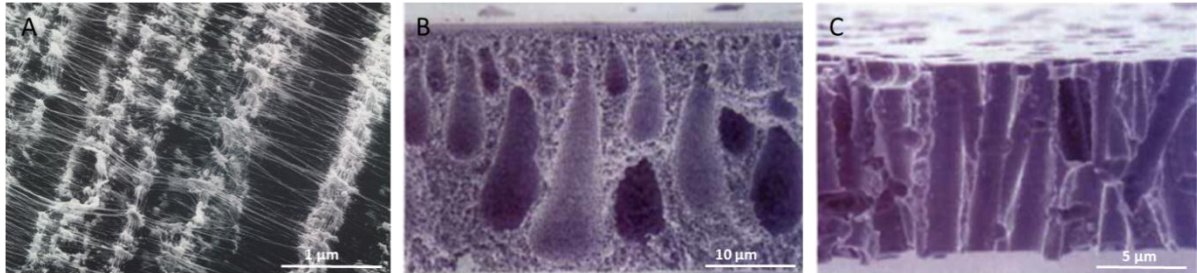


Abb. 1.1 Membranen, hergestellt durch (A) biaxiales Verstrecken, (B) Phaseninversion, (C) Kernspur-Verfahren ^[4]

Durch das Kernspur-Verfahren (sogenanntes Track Etching) können Membranen mit definierten, zylindrischen Poren hergestellt werden (Abb. 1.1 C). Dabei werden dichte Membranen, z. B. aus Polycarbonaten, mit Argon- oder Xenonionen beschossen. Beim Durchtritt der Ionen durch die dichten Membranen, verursachen diese Strukturfehler in der Polymermatrix, die Kernspuren. An diesen Fehlstellen wird das Polymer, z. B. durch Ätzen mit Kaliumhydroxid entfernt. Die Porengröße richtet sich nach den Ätzbedingungen, die Porenanzahl nach der Dauer des Beschusses ^[4].

Bis auf das Kernspur-Verfahren erzeugen alle genannten Techniken Membranen ohne einheitliche Porengröße und/oder Porenform. Zudem haben die konventionellen Membranen den Nachteil, dass ihre Dicke, im Vergleich zum Porendurchmesser, sehr groß ist.

Die Wirtschaftlichkeit einer porösen Membran bei der Filtration hängt jedoch im Wesentlichen von zwei Faktoren ab: der Selektivität und der Permeabilität ^[9]. Unter der Selektivität versteht man die Fähigkeit einer Membran, bestimmte Komponenten einer Mischung gezielt zurückzuhalten. Die Permeabilität entspricht der Durchlässigkeit einer Membran. Eine hohe Selektivität erhält man durch eine enge Porengrößenverteilung innerhalb der Membran. Eine hohe Permeabilität beruht auf einer geringen Schichtdicke und einer hohen Porosität der Membran. Durch die geringe Membrandicke wird der Strömungswiderstand verringert und die Permeatleistung steigt ^[8]. Zusätzlich bewirkt die geringe Dicke eine verminderte Gefahr der Adsorption von Partikeln an den Porenwänden oder der Ablagerung von Feststoff in der labyrinthartigen Porenstruktur und verringert somit ein Zusetzen der Kanalstrukturen während der Filtration.

Erst mit der Entwicklung der sogenannten **Mikrosiebe** ^[18] von der Arbeitsgruppe um C. van Rijn in den 1990iger Jahren konnten sowohl eine hohe Selektivität, als auch eine hohe Permeabilität in einem Filtermedium realisiert werden.

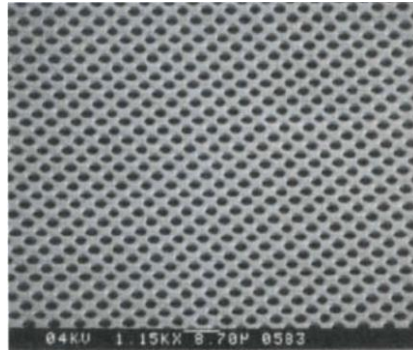


Abb. 1.2 REM-Aufnahme der Oberfläche eines Mikrosiebes ^[18]

Mikrosiebe sind dünne Membranen mit einheitlicher Porengröße und Membrandicken kleiner als die Porendurchmesser (Abb. 1.2) ^[18]. Durch die enge Porengrößenverteilung besitzen die Mikrosiebe eine hohe Größenselektivität bezüglich der zu trennenden Komponenten. In Verbindung mit der geringen Dicke und einer hohen Porendichte sind die Mikrosiebe wirtschaftlich äußerst effektive Filtrationsmedien.

Die Mikrosiebe werden in der Arbeitsgruppe von C. van Rijn über Lithographieprozesse hergestellt (Abb. 1.3). Als Stützstruktur dient ein einkristalliner, 380 µm dicker, Silizium <100> Wafer (1), welcher von der Rückseite über optische Lithographie und mit Kalziumhydroxid auf eine Dicke von 15 µm vorgeätzt wird. Auf die Oberfläche des vorgeätzten Wafers wird über *low pressure chemical vapour deposition* (LPCVD) eine Siliziumnitridschicht (0.1 µm) (2) durch eine Reaktion von Dichlorsilan mit Ammoniak bei 850 °C aufgetragen. Auf diese Schicht, wird eine Chromschicht (3) aufgedampft, wobei die Stellen, an denen später die Löcher der Membran entstehen sollen, ausgespart werden. Als letzte Schicht wird ein Fotolack (4) aufgetragen, in welchem das Lochmuster mit einem UV-Laser über Interferenzerscheinungen und einer „*Lloyd's mirror configuration*“ eingearbeitet wird. Durch anschließendes Ätzen mit einem CHF_3/O_2 -Plasma wird das Muster in die Siliziumnitridschicht übertragen (5). Zum Abschluss wird der Wafer auf der Rückseite bis zur Mikrosiebschicht geätzt ^[18 - 20].

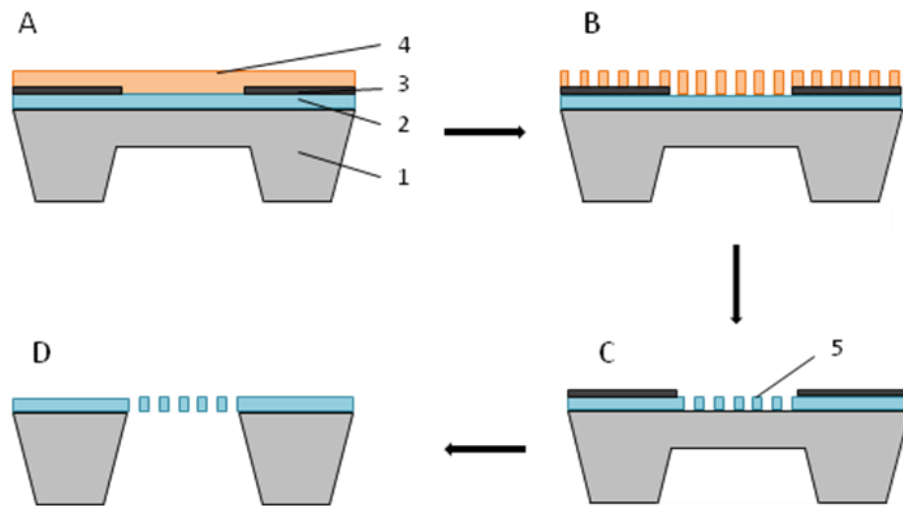


Abb. 1.3 Schematische Darstellung des Lithographieprozesses^[18]

Die Herstellung der Mikrosiebe mittels Lithographie birgt allerdings eine Limitierung der Mikrosiebfläche auf wenige Quadratzentimeter. Zudem ist die Herstellung sehr kostspielig und kann nur unter Reinraumbedingungen erfolgen.

Eine alternative, in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Methode zur Herstellung von Mikrosieben basiert auf dem Prinzip der Selbstorganisation von Nano- bzw. Mikropartikeln an Flüssig/Flüssig-Grenzflächen, dem Prinzip der **partikel-assistierte Benetzung**^[21 - 24].

Das Phänomen der Selbstorganisation von Nanopartikeln an Flüssig/Flüssig-Grenzflächen ist seit der Entwicklung der „Pickering Emulsionen“^[25] vor über 100 Jahren bekannt und findet beispielsweise bei der Stabilisierung von Mikroemulsionen in der kosmetischen Industrie großes Interesse^[26,27]. In zahlreichen Veröffentlichungen wird das Verhalten von anorganischen Nanopartikeln, wie Gold^[28], Silber^[29] - oder Siliziumdioxid-Nanopartikeln, oder biologischen Objekten, wie Proteinen^[30,31] oder Lipiden^[32] an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten beschrieben und eine Reihe von Anwendungen werden aufgezeigt.

Binks et. al entwickelten eine Theorie über die Selbstorganisation von Nanopartikeln an der Flüssig/Flüssig-Grenzfläche^[26,27,33]. Sie beobachteten die Benetzung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln mit unterschiedlich hydrophober Oberflächenbeschichtung an der Grenzfläche zwischen Wasser und einem organischen Lösungsmittel. Die verwendeten organischen Lösungsmittel variierten in ihren Polaritäten^[26]. Die Ergebnisse zeigten, dass die Anlagerung der Partikel an der Grenzfläche eine Verminderung der Grenzflächenspannung zwischen den beiden Flüssigkeiten bewirkte. Dies hatte wiederum zur Folge, dass sich die Partikel in einer Monolage an dieser Grenzfläche anlagern konnten. In Abhängigkeit vom Grad der Hydrophobie der Oberflächenbeschichtung konnte die Posi-

tion der Nanopartikel an der Grenzfläche eingestellt werden. Je hydrophober die Partikel waren, umso tiefer ragten sie in die organische Phase.

Bei dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung bewirken sphärische, oberflächenfunktionalisierte (Siliziumdioxid-)Partikel die Benetzung einer Wasseroberfläche mit einer unpolaren Flüssigkeit^[21-24]. Wie bekannt ist, bilden unpolare Flüssigkeiten, bis auf sehr wenige Ausnahmen, auf einer Wasseroberfläche Linsen, anstelle einer gleichmäßig dünnen Benetzungsschicht^[34]. Bestimmt wird die Benetzung nicht nur von günstigen, kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen der wässrigen Subphase und der Benetzungsflüssigkeit, sondern auch durch langreichweitige Wechselwirkungen zwischen den permanenten und induzierten Dipolmomenten innerhalb der beiden Flüssigphasen. Um die Benetzung zu begünstigen, können dem System sogenannte Benetzungshilfen, wie Tenside, zugefügt werden. Diese beeinflussen allerdings nur die kurzreichweitigen Wechselwirkungen, zeigen jedoch keine Wirkung bei der Benetzung der Wasseroberfläche mit der unpolaren Flüssigkeit. Alternative Benetzungshilfen, die aufgrund ihrer Größe die Benetzung begünstigen, stellen (sub)mikrometergroße Partikel dar^[23,35]. Die Partikel haben grenzflächenaktive Eigenschaften und lagern sich an die Grenzfläche zwischen dem Wasser und der unpolaren Flüssigkeit an. Sie ersetzen dabei partiell die Flüssig/Flüssig-Grenzfläche und reduzieren die totale Grenzflächenenergie des Systems. Die unpolare Flüssigkeit wird durch kapillare Kräfte in die freien Zwischenräume der Partikelmonoschicht gezogen und eine Benetzung der Wasseroberfläche wird somit induziert.

Bei der Darstellung der Mikrosiebe nach dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung dienen die (Siliziumdioxid-)Partikel neben ihrer Funktion als Benetzungshilfe gleichzeitig als Porenbildner in den späteren dünnen Membranen. Die Abb. 1.4 zeigt schematisch die Herstellung der Membranen nach dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung.

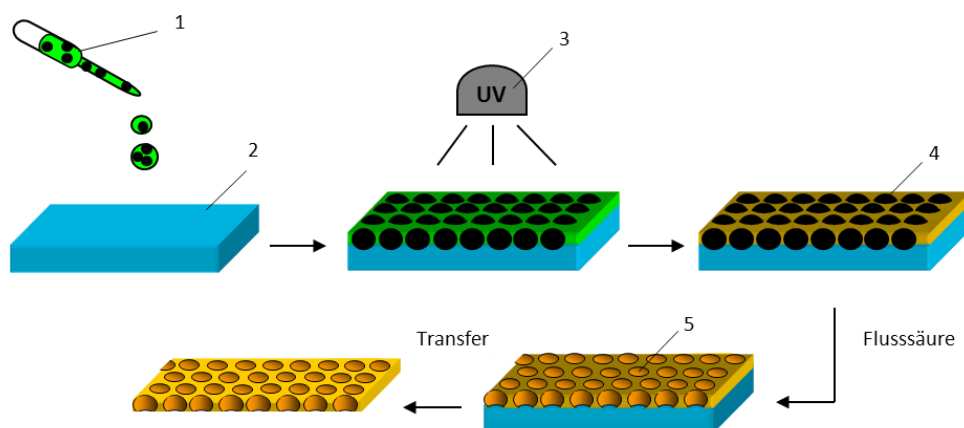


Abb. 1.4 Schematische Darstellung der Herstellung eines Mikrosiebes nach dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung

Die Partikel werden in einer Lösung aus Monomer, Fotoinitiator und Lösungsmittel dispergiert (1). Diese Lösung wird anschließend auf eine Wasseroberfläche (2) aufgetragen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird das Monomer mittels UV-Strahlung (3) polymerisiert. Man erhält eine dünne Polymermembran mit eingebetteten Partikeln (4). Im Fall von Siliziumdioxid-Partikeln können diese durch Ätzen mit Flusssäure entfernt werden und an deren Stelle bleiben Poren im Polymer zurück.

Je nach Größe der eingesetzten (Siliziumdioxid-)Partikel lassen sich nach diesem Prinzip Mikrosiebe mit Poren im Submikrometer- und Mikrometerbereich (5) herstellen. In Abb. 1.5 wird exemplarisch eine Membran gezeigt, welche nach dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung hergestellt wurde. Die eingelagerten Partikel in Abb. 1.5 A entsprechen ca. 80 μm großen Glaskugeln. In Abb. 1.5 B enthält die Membran ca. 70 μm große Poren, welche nach dem Herauslösen der Partikel durch Ätzen mit Flusssäure zurückbleiben.

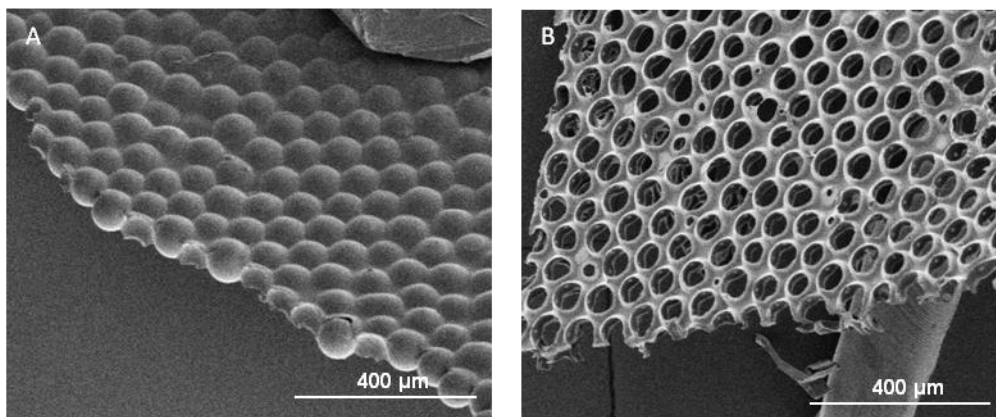


Abb. 1.5 REM-Aufnahmen einer Membran, hergestellt nach dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung, (A) mit eingebetteten Glaskügelchen, (B) nach dem Entfernen der Glaskügelchen

Je kleiner der Porendurchmesser der Mikrosiebe ist, desto geringer ist laut Definition ihre Dicke. Gleichzeitig werden die Mikrosiebe mit abnehmender Dicke empfindlicher gegenüber mechanischen Beanspruchungen. Um diesem Effekt entgegen zu wirken, werden die Mikrosiebe auf eine externe poröse Stützstruktur, wie ein Netz für die Transmissionselektronenmikroskopie oder eine dünne Fleece-Schicht, übergeführt. Allerdings birgt dieser Transfer das Risiko der Beschädigung und/oder der unvollständigen Adhäsion des Mikrosiebes auf dem Stützmedium. Durch unterschiedliche Materialeigenschaften, wie z. B. unterschiedliche E-Module oder thermische Ausdehnungskoeffizienten, wird die Adhäsion zusätzlich verringert.

Aus dieser Problematik ergibt sich die **Motivation** der vorliegenden Dissertation: es sollen Verfahren zur Herstellung hierarchisch strukturierter poröser Membranen entwickelt werden.

Unter einer hierarchisch strukturierten Membran versteht man einen dünnen Polymerfilm, in welchem Poren unterschiedlichen Durchmessers schichtweise angeordnet und permeabel miteinander verbunden sind (Abb. 1.6). Auf diese Weise wird in die Membran eine Trennschicht aus submikrometergroßen Poren und eine poröse Stützstruktur aus Mikrometergroßen Poren integriert. Durch die schichtweise Anordnung der Poren wird die Membrandicke vergrößert, wodurch sich die mechanische Stabilität der Membran erhöht, ohne die positiven Eigenschaften, wie den geringen Filterwiderstand und die Selektivität, zu beeinflussen.

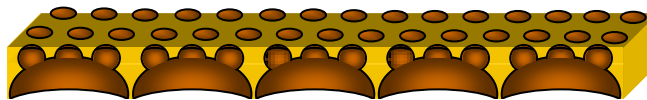


Abb. 1.6 Schematische Darstellung einer hierarchisch strukturierten porösen Membran

In Kapitel 2 wird dazu ein Verfahren vorgestellt, welches das Prinzip der partikel-assistierten Benetzung mit den sogenannten **Kondensationsmustern** kombiniert. Die Methode der Kondensationsmuster basiert auf der Selbstorganisation kleiner kondensierter Wassertropfen in einem Polymerfilm, so dass dieser durch eine wabenartige Porenanordnung strukturiert wird. Spreitet man eine Polymerlösung in einer feuchten Atmosphäre auf einer Wasseroberfläche, dann kondensiert Wasserdampf aus der Umgebung auf der sich durch das Verdunsten des Lösungsmittels abkühlenden Polymeroberfläche. Nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels und dem Trocknen der Membran, hinterlassen die kondensierten Wassertropfen ihren Abdruck in dem Polymer^[12,36 - 41]. Diese Methode soll zur Bildung der größeren, Mikrometergroßen Poren der Stützstruktur angewendet werden. Zur Darstellung der kleinen, submikrometergroßen Poren der Trennschicht, sollen der Polymerlösung zusätzlich 300 nm bis 500 nm große Siliziumdioxid-Partikel zugefügt werden, die sich während des Kondensationsprozesses in einer Monolage an der Unterseite des Polymerfilms anlagern. Nach dem Entfernen der Partikel bleibt eine dünne Schicht kleiner Poren in dem Polymerfilm zurück, welche durchlässig mit den größeren Poren der Stützschicht verbunden ist.

In Kapitel 3 werden die Membranen, welche nach dem in Kapitel 2 vorgestellte Verfahren synthetisiert werden, hinsichtlich ihrer Membraneigenschaften bewertet. Dazu werden Permeatfluss- und Permeabilitätsuntersuchungen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln sowie Messungen zum Rückhaltevermögen durch Filtrationsversuche mit Partikeln verschiedener Größe durchgeführt.

In den Kapiteln 4 und 5 wird ein zweites Verfahren zu Herstellung hierarchisch strukturierter poröser Membranen näher erläutert, bei dem das bekannte Prinzip der partikel-assistierten Benetzung mit der **Inkjet-Technologie** verknüpft wird. Die Inkjet-Technologie ist ein geeignetes Verfahren um

kleinste Volumina einer Flüssigkeit gezielt auf einem Substrat zu platzieren. Sie ist allgemein durch ihren weit verbreiteten Einsatz von Tintenstrahldruckern im Heim- und Bürobereich bekannt, sie wird aber auch in der Industrie und Technik zur Herstellung planarer und dreidimensionaler Strukturen verwendet ^[42 - 47].

Bei dem genannten Verfahren werden mit Hilfe eines Tintenstrahldruckers flüssige Templatstrukturen auf ein Substrat gedruckt. Diese sinken nicht in das Substrat ein, sondern bleiben als sitzende Tropfen erhalten und werden im Anschluss mit einer Polymerlösung überschichtet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und dem Aushärten des Polymers erhält man Polymerfilme mit dem Abdruck der gedruckten Templatstrukturen. In Kapitel 4 wird zunächst die Herstellung von Mikrosieben ohne hierarchische Struktur gezeigt. Neben dem Einfluss druckerspezifischer Parameter wird auch die Auswirkung tinten- und polymerspezifischer Einflussgrößen gezeigt und diskutiert.

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4, wird das Verfahren in Kapitel 5 erweitert: den Polymerlösungen werden zusätzlich submikrometergroße Siliziumdioxid-Partikel zugegeben, welche sich an der Grenzfläche zwischen gedruckter Flüssigkeit und Polymerlösung anlagern. Sie verbleiben zunächst in der sich bildenden Polymermembran und werden nach dem vollständigen Aushärten des Polymers entfernt, so dass an deren Stelle submikrometergroßen Poren im Polymer zurückbleiben. Das Ergebnis dieses Verfahrens sind hierarchisch strukturierte Membranen mit einer Trennschicht aus submikrometergroßen Poren, und einer Stützstruktur aus mikrometergroßen Poren, resultierend aus den gedruckten Templatstrukturen.

2 Verfahren zur Herstellung hierarchisch strukturierter Membranen durch Kombination von Kondensationsmustern mit dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit einer neuen Methode zur Herstellung von hierarchisch strukturierten porösen Polymermembranen^[48]. Es wird gezeigt, dass durch die gezielte Kombination der sogenannten Kondensationsmustern^[49] mit dem im Kapitel 1 beschriebenen Prinzip der partikel-assistierten Benetzung^[21 - 24] dünne poröse Polymermembranen mit hierarchischer Porenstruktur dargestellt werden können.

2.1 Einleitung

Die Nano- und Mikrostrukturierung von Oberflächen ist seit Jahren eine weitverbreitete Technik zur Herstellung von photonischen Kristallen^[50 - 52], optischen Speichermedien^[53] oder katalytischen Systemen^[54]. Die Photolithographie hat sich dabei zu einem der bekanntesten und bewährtesten Verfahren zur Erzeugung von definierten Oberflächenstrukturen im Mikrometermaßstab entwickelt. Allerdings bedarf sie spezieller Geräteausstattung und zählt zu den kostenintensiveren Verfahren. Andere Methoden der Strukturierung von Oberflächen bedienen sich beispielsweise der Abformung lithographisch hergestellter Strukturen, der Selbstorganisation oder der Abformung von selbstorganisierten Strukturen sowie der Entnetzung. Beispiele für diese Verfahren sind die Soft-Lithographie^[55], das Microcontact Printing^[56], die gezielte Entnetzung^[57 - 59] oder die selektive Benetzung physiko-chemisch inhomogener Oberflächen^[60 - 62].

Die Kondensation von Wasserdampf aus der Atmosphäre auf kühleren Oberflächen ist sowohl im alltäglichen Leben, als auch in der Forschung ein bekanntes Phänomen. Bereits 1893 untersuchte J. Aitken^[63,64] die Kondensation kleiner Wassertropfen auf festen Oberflächen. 1911 führte L. Rayleigh diese Untersuchungen weiter^[65,66]. Kondensiert eine Flüssigkeit auf einer Oberfläche, die nur partiell benetzt wird, bilden sich liegende Tropfen, welche die Oberfläche strukturieren. Diese

Tropfen können in ihrer Größe einheitlich sein oder eine charakteristische Größenverteilung haben und periodisch oder auf andere Art regelmäßig über die Oberfläche verteilt sein. Die sich hierbei ausbildenden Muster werden aufgrund ihrer Entstehung Kondensationsmuster genannt.

Grundlagen zum Verständnis der Kondensationsmuster erforschten C. M. Knobler und D. Beysens. 1986 untersuchten sie mittels Lichtmikroskopie bzw. Lichtstreuung die Kinetik des Kondensationsprozesses auf Glassubstraten^[67]. 1988 publizierten sie, dass sich die Kondensationsmuster nicht zwangsläufig nur auf festen Oberflächen bilden, sondern die Kondensation auch in Flüssigkeiten, wie Paraffinöl, erfolgen kann^[39,67]. Sie beobachteten das Wachstum einer dichten hexagonalen Anordnung von Wassertropfen im Paraffinöl. Durch das Einsinken der Wassertropfen in die Ölphase wurden dabei zweidimensionale Strukturen gebildet.

Auf festen Substraten sind die Tropfen unbeweglich und entstehen an zufälligen Plätzen. Das Wachstum der Tropfen wird in der Regel durch Koaleszenz bestimmt. In einer Flüssigphase ist dagegen die Musterbildung wesentlich komplexer^[40]. Das Wachstum der Tropfen erfolgt allein durch Kondensation von Wasserdampf aus der Atmosphäre. Zwischen den Tropfen existieren repulsive Wechselwirkungen, so dass die Tropfen ihre Position in der Flüssigphase durch zusätzliche laterale Beweglichkeit verändern können. Durch die Ortsverlagerung wird eine Koaleszenz zwischen den Tropfen vermieden, auch wenn diese wachsen. Zusätzlich können die Tropfen in die Flüssigphase einsinken. Die an der Flüssig/Flüssig-Grenzfläche herrschende Grenzflächenspannung hängt von der Tropfengröße ab, so dass es im Gegensatz zur „normalen“ Ostwaldreifung zu einer bevorzugten Tropfengröße kommt. Obwohl Wasser eine höhere Dichte als Öl hat, sinken die Tropfen nicht auf den Boden der Ölphase, denn die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Luft gleicht das Gewicht der Tropfen aus^[40].

Die Herstellung poröser Membranen mittels Kondensationsmustern wurde erstmals 1994 von G. Widawski, M. Rawiso und B. François publiziert^[37]. Sie verwendeten eine Lösung von Poly(p-phenylen)-block-polystyren in Kohlenstoffdisulfid und spreiteten diese in einer feuchten Atmosphäre auf einem festen Substrat. Die Autoren beobachteten die Entstehung einer gleichmäßigen Porenstruktur und führten diese zunächst auf die Verwendung von sternförmigen Polymeren oder Block-Copolymeren und eine, durch die feuchte Atmosphäre induzierte Phasenseparation, zurück. Erst später wurde erkannt, dass sich die Polymeroberfläche während des Verdunstens des Kohlenstoffdisulfids abkühlte und Wassertropfen aus der Umgebung in dem Polymer kondensierten. Die Wassertropfen fungierten als Template für die spätere poröse Struktur^[36,68,69].

Wie Widawski et al.^[37], aber auch andere Arbeitsgruppen^[49,70,71] zeigten, ist ein ideales Wachstum der Kondensationsmuster von einer Vielzahl von Faktoren abhängig, welche die Größe und Form der entstehenden Poren beeinflussen. Neben der relativen Luftfeuchtigkeit und der Temperatur der

Umgebung, spielen auch die Polymerkonzentration und die Art des Polymers eine entscheidende Rolle. In den letzten Jahren wurde von verschiedenen Arbeitskreisen die Bildung der Kondensationsmuster für eine Reihe von Polymer-Lösungsmittel-Systemen untersucht. Neben Polystyren-Sternpolymeren^[13], Blockpolymeren^[38] und Homopolymeren^[15,72] wurden auch konjugierte Polymere mit Halbleitereigenschaften^[73,74], Polyimide^[75], lichtemittierende Polymere^[76] und flüssigkristalline Polymere^[77] eingesetzt. Je nach Polymer und Kondensationsbedingungen lagen die erhaltenen Porendurchmesser zwischen 20 nm^[78] und 20 µm^[41]. Von besonderer Faszination ist dabei die enge Porengrößenverteilung und die dichte, hexagonale Anordnung der Poren über große Bereiche (4 mm² – 20 cm²)^[49] (Abb. 2.1).

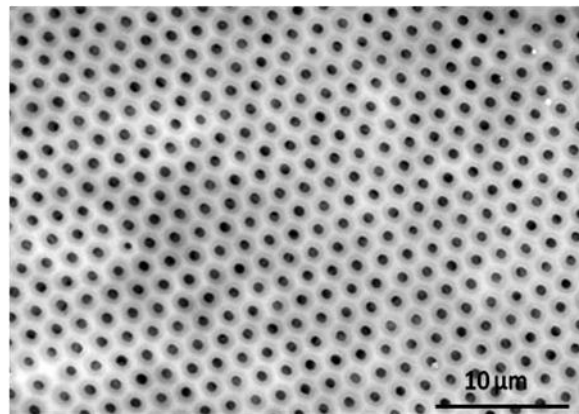


Abb. 2.1 REM-Aufnahme der Oberseite einer Membran aus Polymethylmethacrylat, strukturiert durch Kondensationsmuster^[79]

Je nach Porengröße werden für die Membranen unterschiedliche Anwendungen, z. B. in der Opto-^[52,80] und Mikroelektronik^[81], der Katalyse als Mikroreaktoren^[82,83] oder der Biomedizin als Zuchtmedien für lebende Zellen^[13] und Gewebe^[12], diskutiert.

Der genaue Prozess, der zur Bildung der hexagonalen Anordnung der Kondensationsmuster führt, ist bis heute nicht vollständig geklärt^[49]. Srinivasarao et al.^[41,84] begründen die Entstehung der hexagonalen Anordnung mit der Bénard-Marangoni Konvektion^[85 - 87], deren Ursache in Gradienten der Temperatur und Oberflächenspannung zwischen innerer Flüssigkeitsphase und Oberfläche liegt, sowie der Rayleigh-Bénard-Konvektion^[88], deren Triebkraft ein temperaturabhängiger Dichtegradient innerhalb der Flüssigkeit ist^[88,89]. Die Polymeroberfläche kühlt sich aufgrund der Verdunstung des Lösungsmittels auf bis zu -6 °C^[41,90] ab und vergleichsweise warme Wassertropfen kondensieren. Diese wachsen und bewegen sich, aufgrund von Konvektion, auf der Polymeroberfläche ohne zu koaleszieren. Die Tropfen ordnen sich in einer dichten, hexagonalen Packung an, bevor sie schließlich in den Polymerfilm einsinken (Abb. 2.2 A)^[41,73]. Pitois und François argumentieren dagegen, dass sich die Tropfen nicht frei auf der Polymeroberfläche bewegen, sondern dass sich bei deren Berüh-

nung mit der Polymeroberfläche ein dünner Polymerfilm um die Tropfen bildet, welcher eine Koaleszenz dieser verhindert (Abb. 2.2 B) ^[36,68,69]. In dem von Shimomura beschriebenen Prozess bewirken die Marangoni-Konvektion und thermokapillare Kräfte* dagegen ein Eintauchen der kondensierten Tropfen in die Polymerphase, wo sie sich von der Dreiphasenkontaktlinie her hexagonal dicht anordnen (Abb. 2.2 C) ^[90].

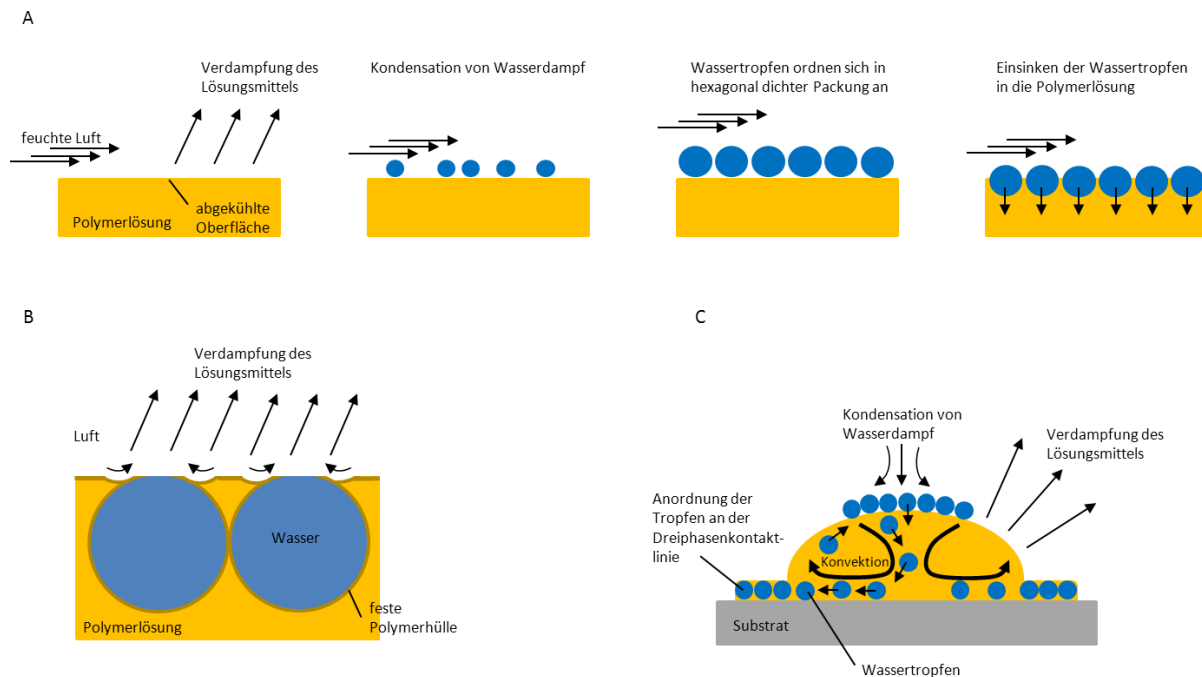


Abb. 2.2 Schematische Darstellung der diskutierten Kondensationsprozesse, (A) Prinzip nach Srinivasarao et al. ^[41,84], (B) Prinzip nach Pitois und François ^[36,68,69], (C) Prinzip nach Shimomura et al. ^[90]

Durch das Einsinken der kondensierten Tropfen in den Polymerfilm bleibt nach dem Verglasen des Polymers eine bienenwabenhähnliche Porenstruktur (Honeycomb-Structure) im Polymer zurück ^[37,49]. Neben zweidimensionalen porösen Netzwerken sind auch dreidimensionale Strukturen durch eine Anordnung der Kondensationsmuster in Multischichten möglich (Abb. 2.3 B). Wie anhand der Abb. 2.3 sichtbar wird, sind bei beiden Membranen die Poren nur zur Oberseite geöffnet, während der Polymerfilm auf der Unterseite der Membranen jedoch geschlossen ist. In der Literatur sind bisher nur wenige Arbeiten bekannt, die Membranen mit Poren, welche von der Ober- zur Unterseite der Membran durchgängig sind, beschreiben.

* Unter thermokapillaren Kräften versteht man eine durch einen Temperaturgradienten hervorgerufene Bewegung von kleinen Tropfen der Flüssigkeit A in einer Flüssigkeit B, wobei Flüssigkeit A und Flüssigkeit B nicht miteinander mischbar sind ^[90].

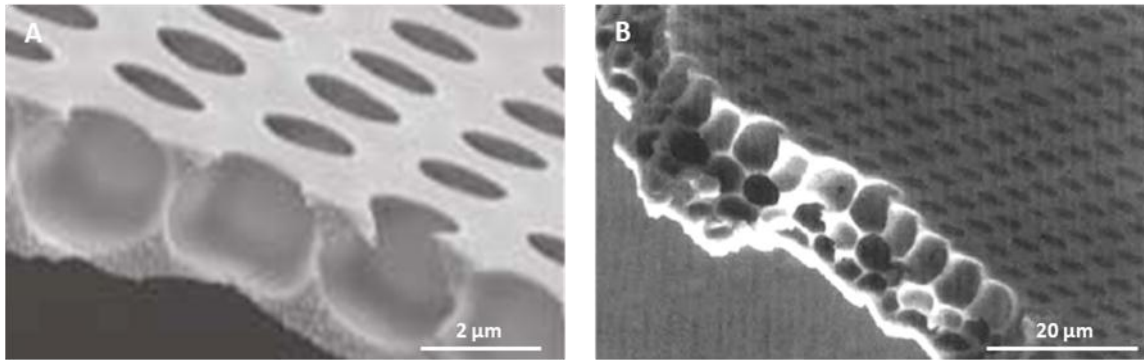


Abb. 2.3 REM-Aufnahmen des Querschnittes von Membranen mit (A) einer Monolage an Poren^[91] und (B) einer Multi-lage an Poren^[68]

Ein Weg zur Herstellung poröser Membranen nach der Methode der Kondensationsmuster, mit zu beiden Seiten durchgängigen Poren, wurde von Shimomura et al. publiziert^[92]. Sie spreiteten eine Lösung eines amphiphilen Polymers in Benzen auf einer Wasseroberfläche. Dabei untersuchten sie i) den Einfluss des Spreitverhaltens der Polymerlösung und der Verdunstungszeit des Lösungsmittels auf die Dicke der Membranen und ii) die Abhängigkeit der Morphologie (Porengröße) von der Polymerkonzentration und der Temperatur der Wasser-Subphase. Die Verwendung eines Wasserfilms als Substrat begünstigte offensichtlich ein Durchragen der Wassertropfen auf der Unterseite des Polymerfilms. Mit zunehmender Verdünnung der Polymerlösung und sinkender Temperatur der Wasser-Subphase konnten Membranen mit Poren, welche zu beiden Seiten des Polymerfilms offen sind, erzeugt werden.

Für die vorliegende Dissertation war es denkbar, die publizierten Ergebnisse von Shimomura et al. mit der in unserer Arbeitsgruppe praktizierten Methode der Membranherstellung nach dem Prinzip der partikel-assistierte Benetzung^[21 - 24] zu kombinieren. Dies bedeutet, dass man den Polymerlösungen (sub)mikrometergroße Partikel zufügen könnte, welche einerseits ein Spreiten der Polymerlösung auf der als Substrat dienenden Wasseroberfläche begünstigen und andererseits als zusätzliche Porenbildner im entstehenden Polymerfilm fungieren würden. Unter geeigneten Synthesebedingungen würden sich die Partikel auf der Unterseite der Kondensationsmuster im Polymer anlagern, so dass nach deren Herauslösen, neben den mikrometergroßen Poren der Kondensationsmuster, eine zusätzliche Schicht submikrometergroßer Poren an der Unterseite der Membran zurückbleiben würde. In den erhaltenen Membranen wäre eine hierarchische Porenstruktur integriert, wobei die mikrometergroßen Poren die Funktion der Stützstruktur und die submikrometergroßen Poren die der Trennschicht übernehmen würden.

2.2 Ergebnisse

Um die gewünschten hierarchisch strukturierten porösen Membranen zu präparieren, erfolgt deren Herstellung analog zu der von Shimomura et al. ^[92] beschriebenen Vorgehensweise auf einer Wasseroberfläche, allerdings mit der wesentlichen Neuerung, dass den Polymerlösungen sphärische, oberflächenfunktionalisierte Siliziumdioxid-Partikel zugefügt werden ^[48]. Diese fungieren als porenbildende Template zur Herstellung einer porösen Trennschicht auf der Unterseite der Membran. Um nach dem Entfernen der Partikel eine enge Porengrößenverteilung innerhalb der Trennschicht zu erhalten, müssen die Siliziumdioxid-Partikel möglichst monodispers sein. Dies bedeutet, die mittlere Standardabweichung der Partikeldurchmesser sollte kleiner gleich 5 % sein. Eine geeignete Synthese zur Darstellung der beschriebenen Siliziumdioxid-Partikel ist die Synthese nach Stöber ^[93]. Die Spanne der resultierenden Partikelgröße nach dieser Synthese reicht von einigen Nanometern bis hin zu ca. 1.2 μm . Zudem können die Siliziumdioxid-Partikel durch Zugabe verschiedener Agenzien in ihren Oberflächeneigenschaften funktionalisiert werden ^[94 - 96].

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Verfahren zur Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen ist in Abb. 2.4 dargestellt: in einer Atmosphäre mit einer hohen relativen Luftfeuchtigkeit wird eine Dispersion von hydrophob funktionalisierten Siliziumdioxid-Partikeln (1) in einer Lösung von Polymethylmethacrylat in Chloroform (2) auf einer Wasseroberfläche (3) gespreitet.

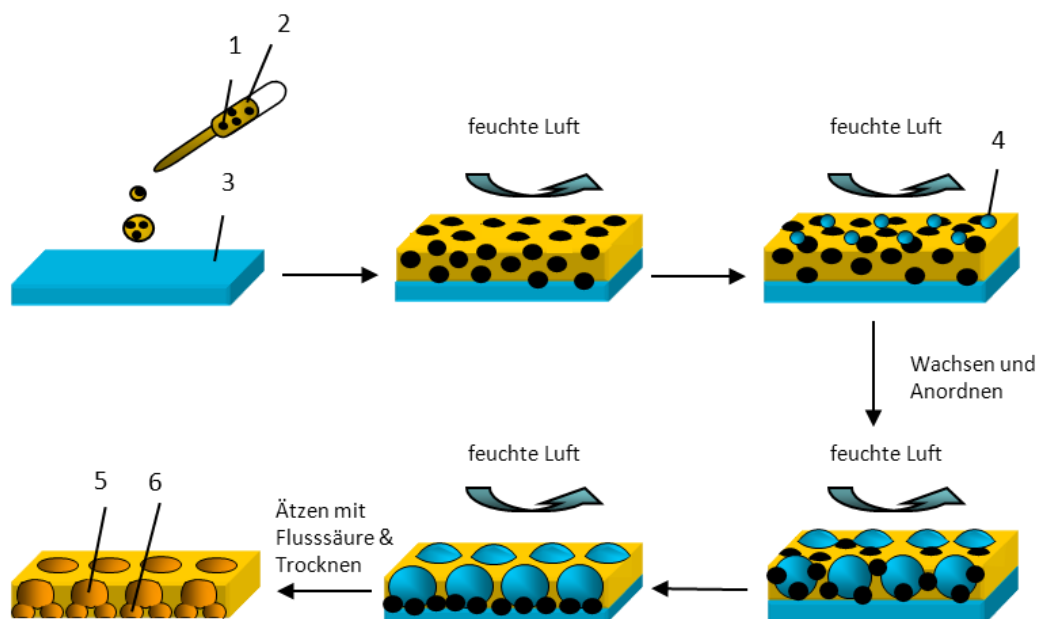


Abb. 2.4 Schematische Darstellung der Herstellung von hierarchisch strukturierten Membranen durch Kombination der Kondensationsmuster mit dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung

Wie bereits beschrieben, kühlt die Polymeroberfläche durch das Verdunsten des Chloroforms unter den Taupunkt des Wassers. Wasserdampf aus der Umgebung kondensiert und kleine Wassertropfen (4) wachsen. Diese ordnen sich von selbst in hexagonaler Packung an, sinken in die Polymerlösung und hinterlassen in dem ausgehärteten Polymerfilm schließlich ihren Abdruck (5). Gleichzeitig lagern sich die der Polymerlösung zugegebenen oberflächenfunktionalisierten Siliziumdioxid-Partikel gezielt an die Grenzfläche zwischen Wasser und Polymerlösung an und werden in den, durch das Verdunsten des Chloroforms, entstehenden Polymerfilm eingeschlossen. Anschließend werden die Partikel durch Ätzen mit Flusssäure (40 %) entfernt, so dass an deren Stelle submikrometergroße Poren (6) im Polymer zurückbleiben. Schließlich erhält man Polymermembranen, welche aus einer dünnen Schicht mit submikrometergroßen Poren auf der der Wasser-Subphase zugewandten Seite (Unterseite) und größeren, mikrometergroßen Poren (5) auf der Oberseite bestehen. Die Poren beider Schichten sind durchlässig miteinander verbunden. Diese hierarchische Porenstruktur bietet gleichzeitig kleine Poren mit einer engen Porengrößenverteilung für eine hohe Selektivität und eine großporigere, permeable Stützstruktur für eine bessere mechanische Stabilität.

Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, ist die Darstellung der Membranen ein Prozess, der von einer Vielzahl von Parametern abhängt ^[49,71]. Neben Parametern der Umgebung, wie Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit, beeinflussen auch polymer- und partikelspezifische Größen die Bildung der Kondensationsmuster und der hierarchischen Struktur. Durch systematisches Variieren dieser Einflussgrößen wurden die optimalen Bedingungen für die Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen empirisch ermittelt.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Arbeitsatmosphäre von 85 % - 90 % relativer Luftfeuchtigkeit, eine Umgebungstemperatur von 20 °C - 23 °C, eine Temperatur der Wasseroberfläche von ca. 5 °C und ein leichter Strom (0.5 L/h) von angefeuchtetem Argon die hexagonale Anordnung der Kondensationsmuster begünstigt. Die verwendeten Polymerlösungen bestehen aus Polymethylmethacrylat (PMMA) gelöst in Chloroform mit einer Konzentration von 0.02 g/mL bis 0.03 g/mL. Den Polymerlösungen wird eine Dispersion von Siliziumdioxid-Partikeln (280 nm $\pm$ 14 nm), beschichtet mit 3,3,3-Trifluoropropyltrimethoxysilan (Trifluoro-Partikel), in Ethanol zugefügt. Um eine dichte Anordnung der Siliziumdioxid-Partikel in einer Monolage zu erhalten, erweist sich ein Partikel : Polymer-Verhältnis von rund 1 : 5 als geeignet.

Beim Spreiten der beschriebenen Polymerlösung erhält man unter den genannten Bedingungen eine großflächige, dünne, milchig-weiße Polymermembran (Abb. 2.5 A). Trägt man unter gleichen Bedingungen eine Polymerlösung ohne zugefügte Siliziumdioxid-Partikel auf die Wasseroberfläche auf, entsteht ein inhomogener Polymerfilm (Abb. 2.5 B). Offensichtlich ermöglichen die Partikel ein

gleichmäßiges Spreiten der Polymerlösung, was mit den in der Literatur publizierten grenzflächenaktiven Eigenschaften der Partikel übereinstimmt ^[25 - 27].

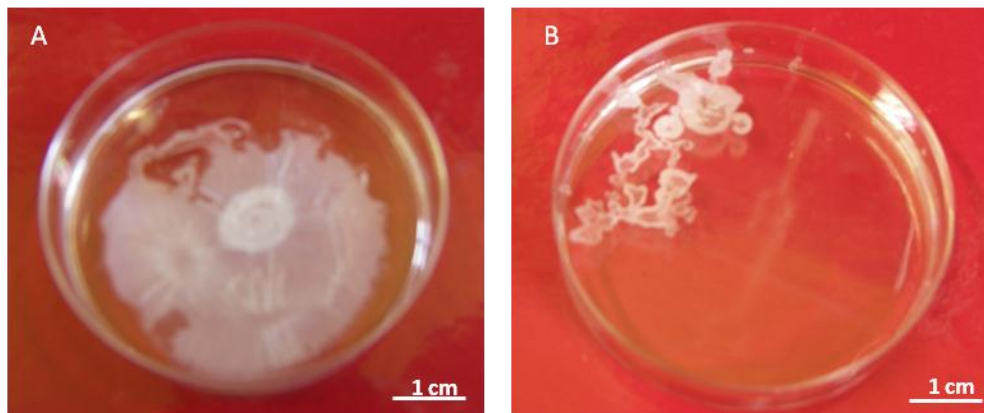


Abb. 2.5 (A) PMMA-Membran mit eingebetteten Siliziumdioxid-Partikeln ($280 \text{ nm} \pm 14 \text{ nm}$), beschichtet mit 3,3,3-Trifluoropropyltrimethoxysilan; (B) PMMA-Membran ohne Partikel

In Abb. 2.6 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Membran mit eingebetteten Siliziumdioxid-Partikeln, in Abb. 2.7 ist die gleiche Membran nach dem Entfernen der Partikel mit Fluorwasserstoff abgebildet. Der Blick auf die Oberseite der Membranen (Abb. 2.6 A - C und Abb. 2.7 A - C) zeigt die mikrometergroßen Poren der Stützstruktur, resultierend aus den Kondensationsmustern, mit einem Durchmesser von $1.5 \mu\text{m} \pm 0.2 \mu\text{m}$. Am Boden dieser Poren sind bereits die eingelagerten submikrometergroßen Siliziumdioxid-Partikel bzw. deren Poren, welche nach ihrem Herauslösen zurückbleiben, zu erkennen. Die Aufnahmen der Unterseite zeigen, dass sowohl die Partikel (Abb. 2.6 D - F) als auch die kleinen mikrometergroßen Poren (Abb. 2.7 D - F) nahezu dicht gepackt sind. Die kleinen Poren haben einen Durchmesser von $0.22 \mu\text{m} \pm 0.03 \mu\text{m}$. Besonders aufschlussreich sind die Querschnittsaufnahmen der Membranen. In Abb. 2.6 G - I kann man auf der Unterseite der Membran eine Monolage der Siliziumdioxid-Partikel und in Abb. 2.7 G - I eine Monolage der submikrometergroßen Poren erkennen. Die Partikel sind so in das Polymer eingelagert, dass sie sowohl die Unterseite der Membran, als auch den Boden der großen Poren durchdringen. Dies ist besonders wichtig für einen möglichen Einsatz der Membranen als Filtermedium.

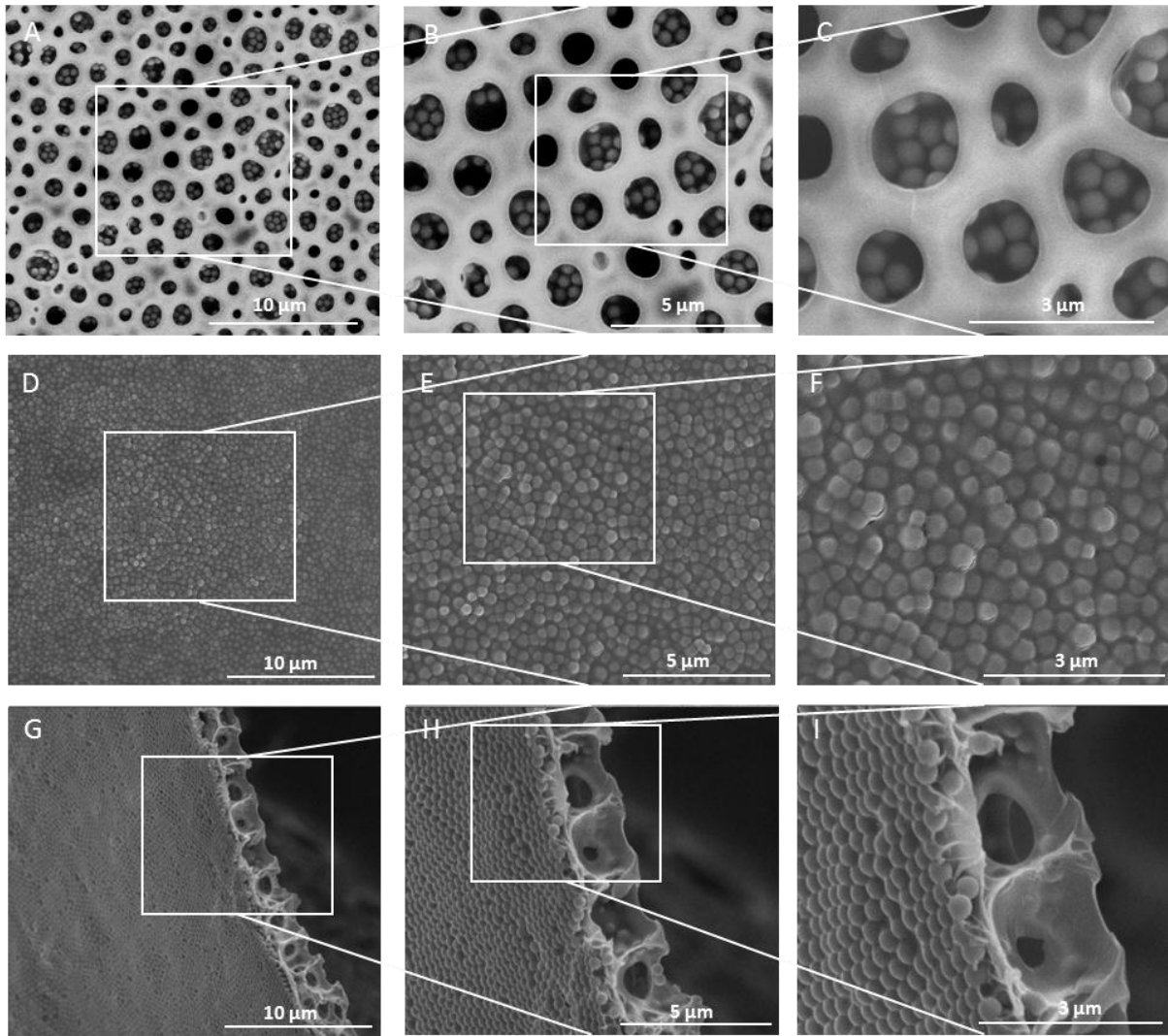


Abb. 2.6 REM-Aufnahmen einer Polymermembran mit eingebetteten Siliziumdioxid-Partikeln ($280 \text{ nm} \pm 14 \text{ nm}$): (A - C) Blick auf Oberseite der Membran mit großen Poren der Stützstruktur, (D - F) Blick auf Unterseite mit dicht gepackten Siliziumdioxid-Partikeln, (G - I) Querschnitt der Membran mit dicht gepackten Siliziumdioxid-Partikeln auf der Unterseite, welche die großen Poren der kondensierten Wassertropfen penetrieren

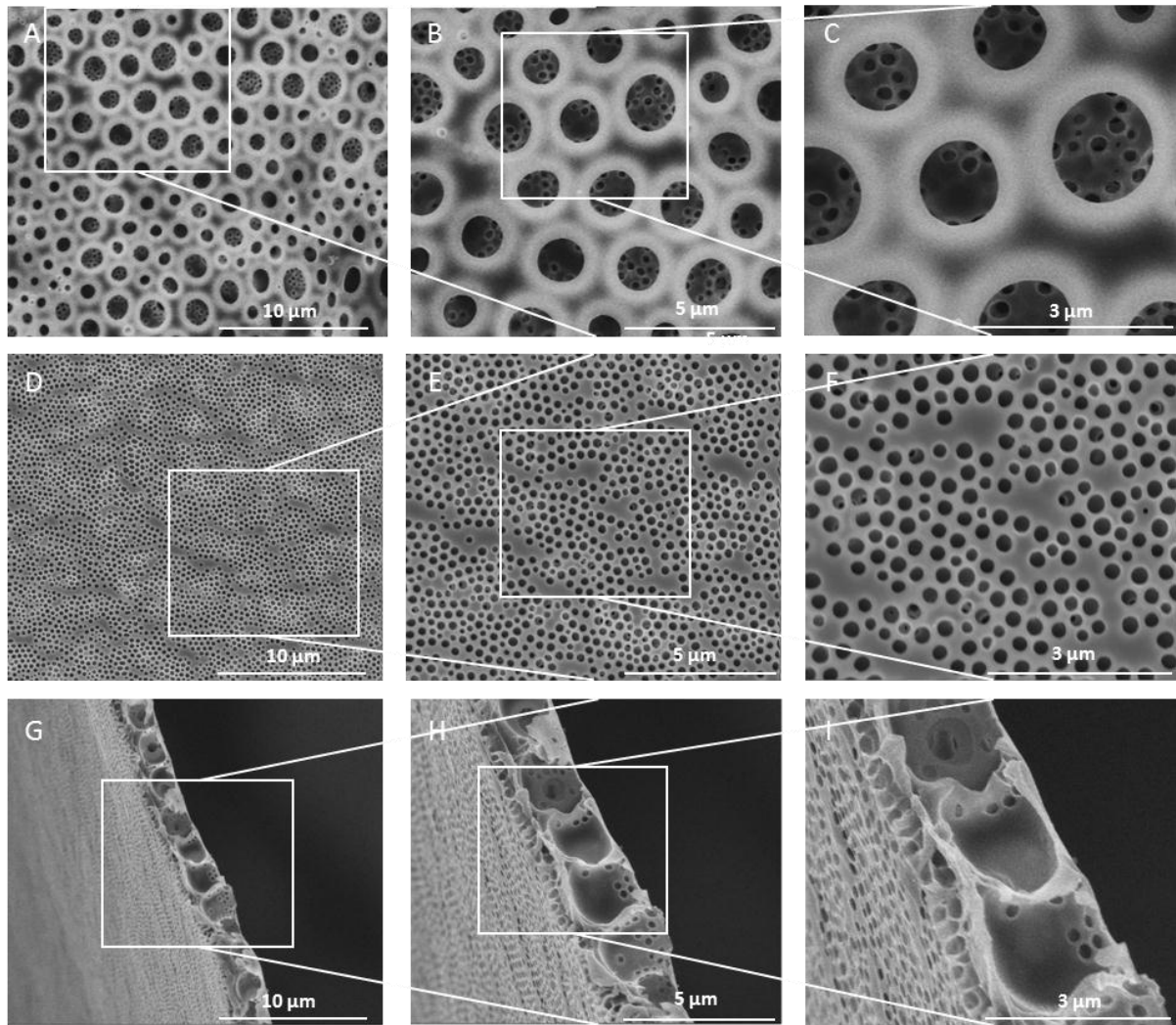


Abb. 2.7 REM-Aufnahmen einer Membran mit hierarchischer Porenstruktur, erhalten durch Entfernen der zuvor eingelagerten Partikel: (A - C) Blick auf Oberseite mit mikrometergroßen Poren der Stützstruktur, (D - F) Blick auf Unterseite mit nahezu dicht gepackten submikrometergroßen Poren, (G - I) Querschnitt der Membran mit einer dünnen Schicht submikrometergroßer Poren auf der Unterseite und großen Poren der kondensierten Wassertropfen auf der Oberseite

Die Regelmäßigkeit und Dichte der Kondensationsmuster ist, wie man in Abb. 2.6 A - C und Abb. 2.7 A - C sehen kann, geringer als in Membranen, welche ohne Partikel, jedoch auf festem Substrat hergestellt werden (Vgl. Abb. 2.1, S. 12). Offensichtlich beeinflussen die Partikel die laterale Beweglichkeit der kondensierten Wassertropfen und führen zu zusätzlichen Oberflächenkräften, weshalb die Tropfen nicht in sphärischer Form wachsen und sich nicht in dichter, hexagonaler Packung anordnen.

Die Herstellung der Membranen unter gleichen Umgebungsbedingungen, aber mit **veränderten Oberflächenbeschichtungen** der Partikel zeigt, dass diese sich nicht in gewünschter Weise, dicht gepackt und in Monolage, an der Unterseite der Membran anordnen. Die Oberflächenbeschichtung der Partikel bestimmt die Position, in welcher die Partikel im Polymer eingebettet werden. Bei einer stark hydrophoben Beschichtung, wie beispielsweise durch Reaktion mit 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-

octyltriethoxysilan (PFOTES), lagern sich die Partikel bevorzugt auf der Oberseite der Membran, an der Grenzfläche Polymerlösung/Luft, an (Abb. 2.8 A & B). Dies scheint zusätzlich den Wachstum und die Beweglichkeit der Kondensationsmuster erheblich zu stören. Wie in Abb. 2.8 A & B zu sehen ist, weisen die Poren der Kondensationsmuster sehr unterschiedliche Durchmesser und eine unregelmäßige Anordnung auf. Weniger stark hydrophobe Siliziumdioxid-Partikel, beispielsweise mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (TPM) oberflächenfunktionalisiert, ergeben dagegen Membranen, bei denen nur sehr wenige Partikel an der Unterseite eingebettet sind. Die Partikel scheinen sich bevorzugt an der Grenzfläche Polymer/kondensierter Tropfen angelagert zu haben. Es werden Membranen mit größeren Flächen ohne oder nur sehr wenigen Partikeln an der Unterseite erhalten (Abb. 2.8 C & D).

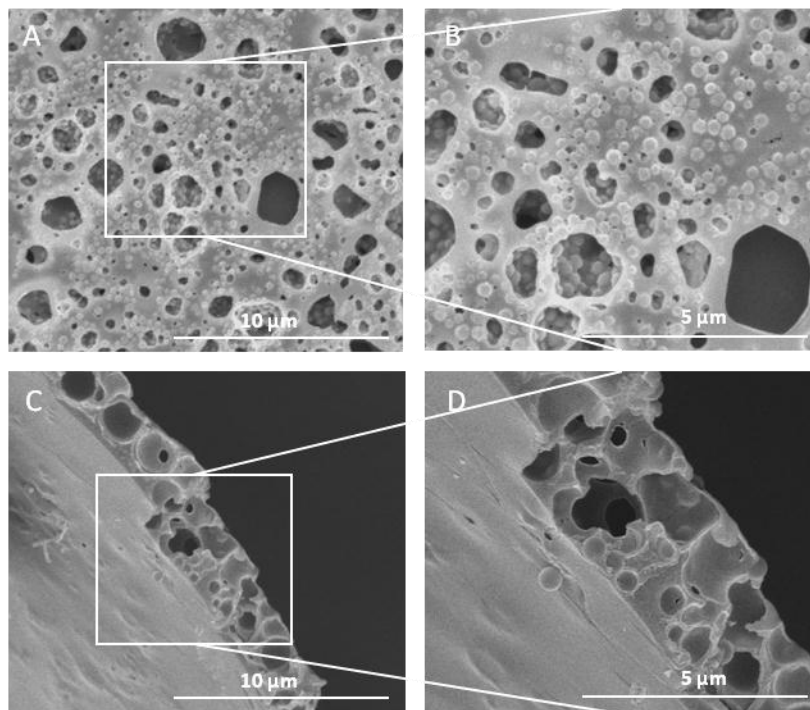


Abb. 2.8 REM-Aufnahmen von Membranen mit eingelagerten Siliziumdioxid-Partikeln, beschichtet mit (A & B) 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrimethoxysilan ($409 \text{ nm} \pm 19 \text{ nm}$), (C & D) 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat ($521 \text{ nm} \pm 23 \text{ nm}$)

Dagegen kann mit Hilfe des **Partikel : Polymer-Verhältnisses** eingestellt werden, wie dicht sich die Partikel an der Unterseite der Membran anordnen. Bei einem Verhältnis beispielsweise von 2 : 5 ist der Anteil an Partikeln zu hoch, sie bilden eine Multilage (Abb. 2.9 A & B). Bei einem Verhältnis von 0.5 : 5 ist dagegen der Mengenanteil an Partikeln zu gering und es sind nur partiell Partikel an der Unterseite in das Polymer eingebettet (Abb. 2.9 C & D).

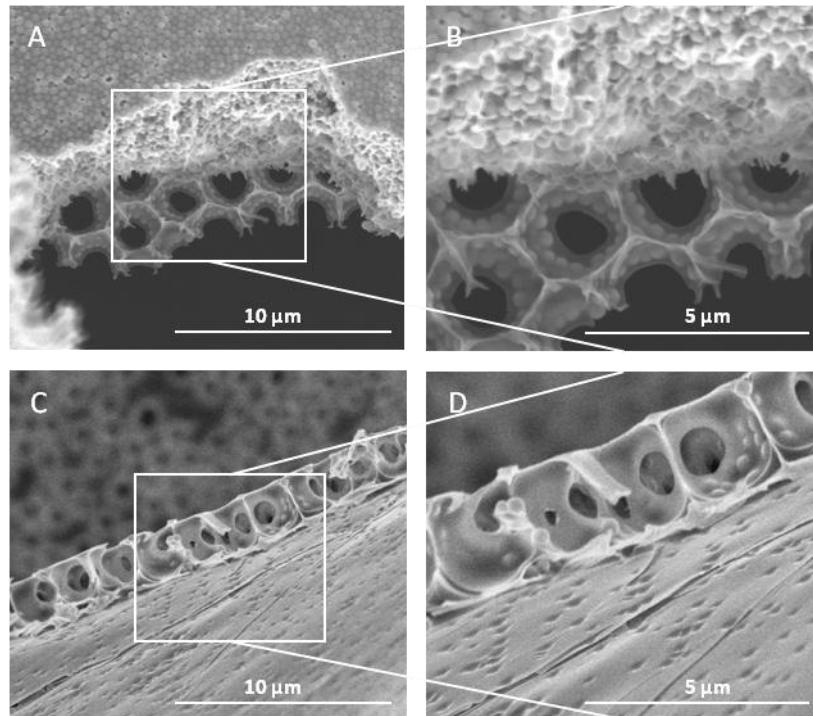


Abb. 2.9 REM-Aufnahmen von Membranen mit eingelagerten Trifluoro-Partikeln, hergestellt mit einem Partikel : Polymer-Verhältnis von (A & B) 2 : 5, (C & D) 0.5 : 5

Die Dicke einer Membran hängt maßgeblich von der **Konzentration der Polymerlösungen** ab. Je höher die Konzentration ist, desto dicker wird die Membran. Bei einer Konzentration der Polymerlösungen größer gleich 0.04 g/mL PMMA/CHCl₃ entstehen Membranen, bei denen der Polymerfilm auf der Unterseite so dick ist, dass ihn die eingebetteten Siliziumdioxid-Partikel nicht gleichzeitig an der Unterseite der Membran und am Boden der kondensierten Tropfen penetrieren können (Abb. 2.10 A & B). Ist die Polymerkonzentration dagegen geringer als 0.02 g/mL PMMA/CHCl₃, erhält man sehr dünne und fragile Polymermembranen. Diese enthalten entweder mikrometergroße Poren, die sowohl die Ober- als auch die Unterseite der Membran durchdringen (Abb. 2.10 C & D) oder es entstehen Polymerfilme ohne Kondensationsmuster, in die lediglich eine Monolage an Partikeln eingebettet ist.

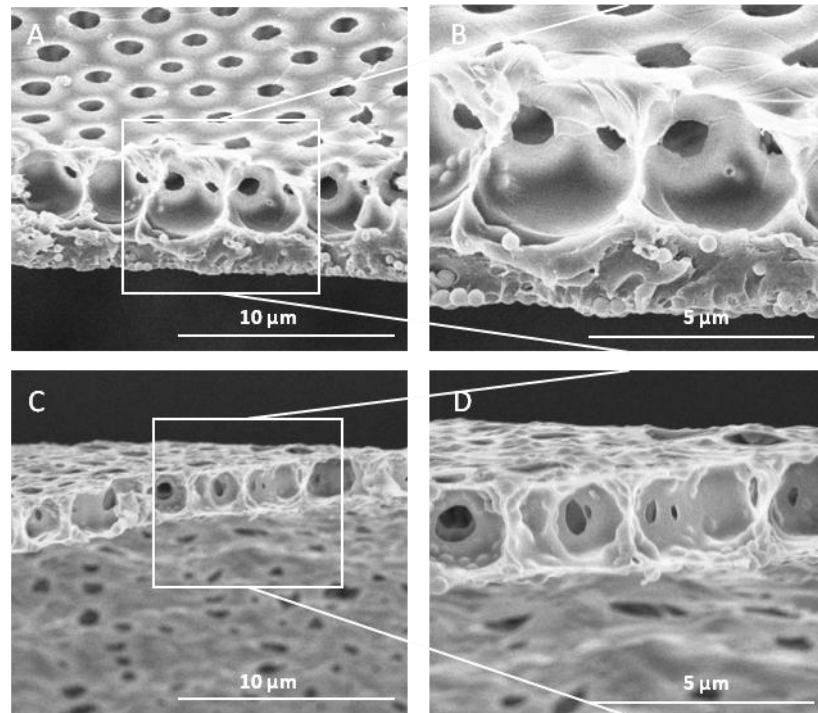


Abb. 2.10 REM-Aufnahmen von Membranen, hergestellt mit einer Polymerkonzentration von (A & B) 0.05 g/mL PMMA/ CHCl_3 , (C & D) 0.01 g/mL PMMA/ CHCl_3

Bezüglich der Größe und Anordnung der Kondensationsmuster wird der gleiche Trend beobachtet wie in der Literatur^[13,36,49]: der Porendurchmesser nimmt mit abnehmender relativer Luftfeuchtigkeit, steigender Wasser- und Umgebungstemperatur und stärkeren Flussraten des Stickstoffs ab.

Sinkt die **relative Luftfeuchtigkeit** unter 45 % ist nicht genug Wasserdampf in der Atmosphäre, welcher ein homogenes Wachstum der Wassertropfen und deren regelmäßige Anordnung im Polymer bewirkt. Durch Erhöhen der **Wasser- und Umgebungstemperatur** sowie der **Flussrate des angefeuchteten Stickstoffs** wird das Verdunsten des Chloroforms und somit das Aushärten des Polymethylmethacrylats beschleunigt. Dies führt zu einer verkürzten Wachstumsphase der Wassertropfen, weshalb die Porendurchmesser kleiner werden. Zudem steigt die Viskosität des aushärtenden Polymerfilms, so dass sich die kondensierten Tropfen nicht mehr ausreichend bewegen und in einer geordneten hexagonalen Packung anlagern können. Die Abb. 2.11 A - C zeigt Membranen, welche bei verschiedenen Temperaturen der Wasser-Subphase hergestellt wurden. Anhand dieser Abbildungen ist zu erkennen, dass mit zunehmender Wassertemperatur sowohl die Anzahl der kondensierten Wassertropfen als auch deren Durchmesser abnimmt.

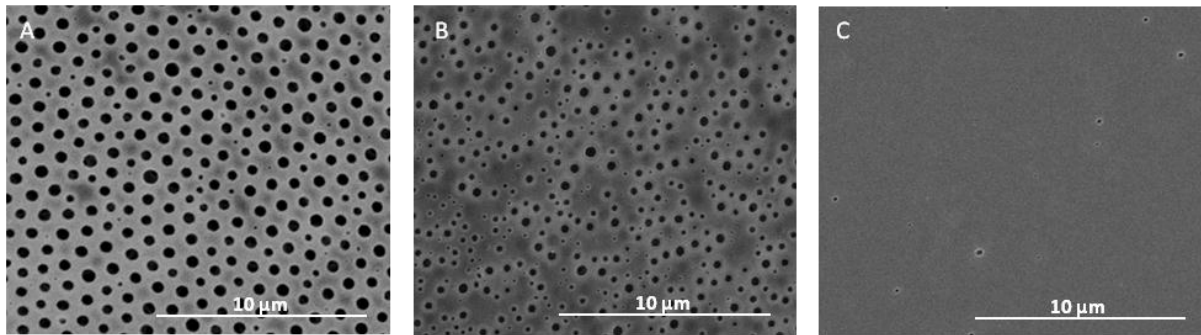


Abb. 2.11 A - C: REM-Aufnahmen von drei Membranen, welche auf unterschiedlich temperierten Wasseroberflächen hergestellt wurden; (A) $T_{\text{H}_2\text{O}}$: 5.0 °C, (B) $T_{\text{H}_2\text{O}}$: 20.0 °C, (C) $T_{\text{H}_2\text{O}}$: 35.0 °C

2.3 Zusammenfassung

Es wurde ein neues Verfahren zur Herstellung hierarchisch strukturierter poröser Membranen vorgestellt^[48]. Durch Kombination zweier bekannter Prinzipien, der partikel-assistierten Benetzung^[21 - 24] und dem der Kondensationsmustern^[36,37,68,69], entstehen dünne Polymermembranen mit einer Trennschicht aus submikrometergroßen Poren auf der Unterseite und einer Stützschiicht aus mikrometergroßen Poren auf der Oberseite.

Die Darstellung der Membranen ist ein Prozess der maßgeblich von einer Vielzahl äußerer Faktoren bestimmt wird. Die Herstellung der gewünschten Kondensationsmuster in den Polymerfilmen verlangt u. a. eine konstante relative Luftfeuchtigkeit zwischen 85 % und 90 %, eine Umgebungstemperatur von ca. 20 °C – 23 °C und eine Temperatur der Substratoberfläche von ca. 5 °C.

Neben den Parametern der Umgebung spielen auch polymer- und partikelspezifische Einflussgrößen eine wichtige Rolle im Herstellungsprozess der Membranen. Zur Optimierung der Methode wurden Polymerlösungen unterschiedlicher Konzentrationen sowie Siliziumdioxid-Partikel mit verschiedenen Oberflächenfunktionalisierungen eingesetzt. Zusätzlich wurde das Partikel : Polymer-Verhältnis variiert. Als bestmögliche Kombination erwies sich ein System aus Polymethylmethacrylat in Chloroform mit einer Konzentration von 0.02 g/mL - 0.03 g/mL und Siliziumdioxid-Partikeln mit einer Oberflächenfunktionalisierung von 3,3,3-Trifluoropropyltrimethoxysilan im Verhältnis Partikel : Polymer von 1 : 5. Nach dem Entfernen der Partikel erhält man die gewünschte hierarchische Porenstruktur: die Membranen weisen eine nahezu dichte Anordnung der submikrometergroßen Poren auf der Unterseite auf, welche den dünnen Polymerfilm am Boden der mikrometergroßen Poren der kondensierten Wassertropfen penetrieren.

2.4 Experimenteller Teil

2.4.1 Synthese der Siliziumdioxid-Partikel

Als Reaktionsgefäß dient ein 500 mL Rundkolben. Vor Beginn der Synthese wird dieser über Nacht mit konzentrierter Natriumhydroxid-Lösung gerührt. Anschließend wird der Kolben mehrfach mit deionisiertem Wasser gespült und im Trockenschrank bei ca. 120 °C getrocknet.

Zu Beginn der Synthese der Siliziumdioxid-Partikel werden in dem Rundkolben 200 mL absoluter Ethanol vorgelegt. Unter Rühren werden 16.0 mL (14.6 g, 0.415 mol) wässrige Ammoniak-Lösung (25 %) und 1.0 mL (1.0 g, 0.056 mol) deionisiertes Wasser zugegeben. Anschließend werden zu dieser Mischung rasch 9.0 mL (8.4 g, 0.040 mol) Tetraethylorthosilikat (TEOS) zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur ($T \approx 22\text{ °C}$) vier Stunden gerührt. Die Lösung bleibt zunächst klar. Nach wenigen Minuten tritt eine milchig-weiße Trübung ein, welche die einsetzende Keimbildung anzeigt. Mit zunehmender Reaktionsdauer verstärkt sich die Trübung bis die Lösung weiß-bläulich schimmert. Nach vier Stunden werden erneut 2.0 mL (1.82 g, 0.052 mol) wässrige Ammoniak-Lösung (25 %), 0.5 mL (0.5 g, 0.028 mol) deionisiertes Wasser und 1.0 mL (0.93 g, 0.0045 mol) TEOS zum Reaktionsgemisch zugegeben. Es wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden dem Reaktionsgemisch 0.82 mL (0.94 g, 0.0043 mol) 3,3,3-(Trifluoropropyl)-trimethoxysilan (s. Tab. 2.6) zugefügt. Dies bewirkt eine Hydrophobierung der Oberfläche der Siliziumdioxid-Partikel. Das Gemisch wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird zunächst ein Großteil des Ammoniaks über eine Wasserstrahlpumpe abgezogen. Danach wird die Dispersion am Rotationsverdampfer langsam einrotiert. Anschließend wird das verbleibende Pulver mit ca. 100 mL vergälltem Ethanol aufgeschlämmt und im Ultraschallbad redispergiert. Diese Dispersion wird auf 4 Zentrifugenröhrchen aufgeteilt und 10 Minuten bei 5600 U/min zentrifugiert. Der Waschethanol wird dekantiert und die Partikel werden in frischem vergällten Ethanol im Ultraschallbad redispergiert. Der Vorgang wird fünfmal wiederholt. Abschließend wird der Ethanol vollständig am Rotationsverdampfer abrotiert. Ein weißes, opaleszierendes Pulver bleibt zurück. Die erhaltenen Partikel haben einen Durchmesser von $280\text{ nm} \pm 14\text{ nm}$.

Die Synthese der Siliziumdioxid-Partikel mit 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan und 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat verläuft analog der beschriebenen Vorschrift, lediglich die Mengen der eingesetzten Edukte werden variiert. In Tab. 2.1 sind die eingesetzten Mengen und die erhaltenen Partikelgrößen zusammengefasst.

Tab. 2.1 Übersicht über die eingesetzten Edukte für die Herstellung der Siliziumdioxid-Partikel mit 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan- und 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat-Oberflächenfunktionalisierung

		1H,1H,2H,2H- Perfluorooctyltriethoxysilan			3-(Trimethoxysilyl)- propylmethacrylat		
		V [mL]	m [g]	n [mol]	V [mL]	m [g]	n [mol]
1. Zugabe	EtOH	200.0			350.0		
	NH ₃ 25%	28.0	25.480	0.726	45.0	40.950	1.167
	H ₂ O	2.0	2.000	0.111	1.5	1.500	0.083
	TEOS	8.0	7.464	0.036	16.0	14.928	0.072
2. Zugabe	NH ₃ 25%	4.0	3.640	0.104			
	H ₂ O						
	TEOS	1.0	0.933	0.004			
	Silan	0.82	0.932	0.004	0.82	0.857	0.003
Größe [nm]		409 ± 19			521 ± 23		

Zur Untersuchung der Siliziumdioxid-Partikel mittels Rasterelektronenmikroskop wird eine ca. 0.05 %ige Dispersion der Partikel in absolutem Ethanol hergestellt. Die Dispersion wird im Ultraschallbad homogenisiert und anschließend auf ein Stück Silizium-Wafer aufgetropft. Das Lösungsmittel wird anschließend vollständig verdunstet.

2.4.2 Membranherstellung

2.4.2.1 Herstellung der Partikel-Polymer-Dispersionen

Zur Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen mittels Kondensationsmustern werden Polymerlösungen von Polymethylmethacrylat (PMMA) in Chloroform verwendet. Vor der Membranherstellung werden den Polymerlösungen Dispersionen von oberflächenfunktionalisierten Siliziumdioxid-Partikeln in Ethanol hinzugefügt. Die Lösungen werden vor der Verwendung im Ultraschallbad homogenisiert.

Zur Optimierung der hierarchischen Struktur der Membranen werden zum einen die Polymerkonzentrationen, zum anderen das Partikel : Polymer-Verhältnis variiert. Die Zusammensetzungen der Lösungen sind in den Tab. 2.2 bis Tab. 2.5 aufgeführt.

Tab. 2.2 Zusammensetzung der verwendeten Polymerlösungen für die Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen mittels Kondensationsmustern

c(PMMA/CHCl ₃) [g/mL]	m(PMMA) : m(CHCl ₃)	Stammlösung (SL)
0.01	1 : 148	
0.02	1 : 75	SL 1
0.025	1 : 59	SL 2
0.03	1 : 48	SL 3
0.04	1 : 37	
0.05	1 : 30	
0.075	1 : 20	

Tab. 2.3 Zusammensetzung der Polymer-Partikel-Dispersionen für SL 1

Partikel-Dispersion (5 Gew.%) Zugabevolumen [μL]	m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)
20	0.10 : 1 : 1.9 : 75
40	0.20 : 1 : 3.8 : 75
60	0.30 : 1 : 5.7 : 75
80	0.40 : 1 : 7.6 : 75
100	0.50 : 1 : 9.4 : 75

Tab. 2.4 Zusammensetzung der Polymer-Partikel-Dispersionen für SL 2

Partikel-Dispersion (5 Gew.%) Zugabevolumen [μL]	m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)
20	0.08 : 1 : 1.5 : 59
40	0.16 : 1 : 3.0 : 59
60	0.24 : 1 : 4.5 : 59
80	0.31 : 1 : 6.0 : 59
100	0.39 : 1 : 7.5 : 59

Tab. 2.5 Zusammensetzung der Polymer-Partikel-Dispersionen für SL 3

Partikel-Dispersion (5 Gew.%) Zugabevolumen [μL]	m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)
20	0.07 : 1 : 1.2 : 49
40	0.13 : 1 : 2.5 : 49
60	0.20 : 1 : 3.7 : 49
80	0.26 : 1 : 5.0 : 49
100	0.33 : 1 : 6.2 : 49

2.4.2.2 Herstellung der Membranen

Die praktische Umsetzung der Versuche zur Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen mittels Kondensationsmustern erfolgt in einer eigen-konstruierten Glove Box. Die Abb. 2.12 zeigt den schematischen Aufbau der Versuchsanordnung.

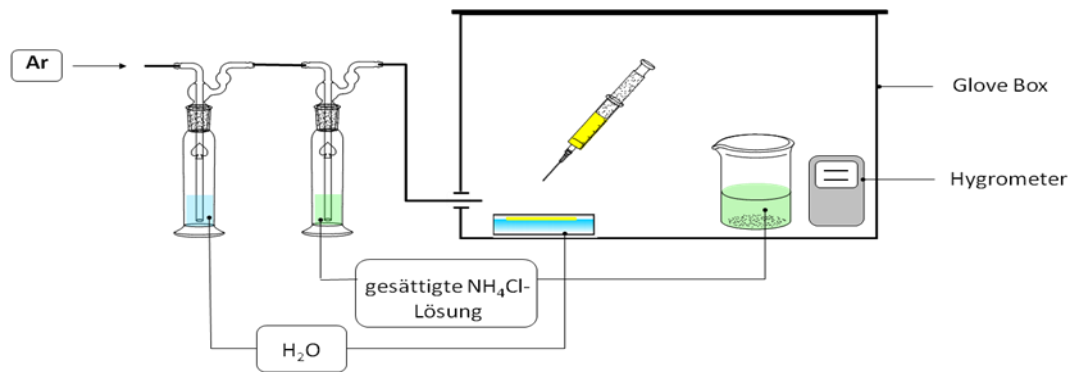


Abb. 2.12 Schematische Darstellung zum Aufbau der Glove Box

Vor Beginn der Herstellung muss in der Glove Box eine Atmosphäre mit einer sehr hohen relativen Luftfeuchtigkeit ($R_H > 85\%$, $T \approx 22^\circ\text{C}$) geschaffen werden. Um dies zu erreichen, wird am Abend vor der Präparation der Membranen ein 600 mL Becherglas, gefüllt mit heißem Wasser, in die Glove Box gesetzt. Zusätzlich befindet sich ein Becherglas mit ca. 300 mL einer gesättigten Ammoniumchlorid-lösung zur Regulierung der Luftfeuchtigkeit in der Glove Box. Die Überwachung der relativen Luftfeuchtigkeit erfolgt über ein digitales Thermo-Hygrometer (Fa. TFA). Dadurch, dass sich das Gleichgewicht in der Glove Box über eine lange Zeitspanne einstellen kann, ist die relative Luftfeuchtigkeit am nächsten Morgen so konstant, dass man die Glove Box für kurze Zeit öffnen kann, ohne das Gleichgewicht signifikant zu stören.

Die Herstellung der Membranen erfolgt auf Wasser als Substrat. Dazu wird eine Glas-Petrischale mit einem Durchmesser von 5.4 cm zur Hälfte mit deionisiertem Wasser gefüllt und anschließend in der Glove Box platziert. Da die Synthesen der Membranen vorzugsweise bei einer Wassertemperatur von ca. 5°C durchgeführt werden, wird dieses zuvor mit Eis abgekühlt. Die nachfolgenden Schritte erfordern ein schnelles Arbeiten, um ein Aufwärmen des Wassers zu vermeiden.

250 μL der Polymer-Partikel-Dispersion werden mit einer Eppendorf-Pipette vorsichtig auf die Wasseroberfläche aufgetragen. Es muss darauf geachtet werden, dass die Tropfen nicht in der Wasserphase untergehen. Die Lösung spreitet auf der Wasseroberfläche und es bildet sich mit zunehmender Verdunstung des Chloroforms eine dünne, milchig-weiße Membran. Zur Unterstützung der Kon-

densation von Wasserdampf auf der Polymeroberfläche wird über einen dünnen Schlauch, welcher direkt über der Glas-Petrischale befestigt ist, ein leichter Strom (0.5 L/h) von angefeuchtetem Argon geleitet. Das Anfeuchten des Argons erfolgt in zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen, wobei die erste mit reinem deionisierten Wasser und die zweite mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung gefüllt ist. Die Flussrate des Argons wird über einen zuvor kalibrierten Strömungsmesser eingestellt.

Nachdem das Chloroform vollständig verdunstet und das Polymethylmethacrylat ausgehärtet ist, wird die Petrischale mit der entstandenen Membran aus der Glove Box herausgenommen. Die Polymermembran wird vorsichtig mit einer Pinzette in eine Petrischale aus Polypropylen (PP, $d = 5.4$ cm), welche zur Hälfte mit deionisiertem Wasser gefüllt ist, überführt.

Das Entfernen der Partikel erfolgt durch Ätzen mit Flusssäure (HF, 40 %). Dazu werden 3 - 4 Tropfen Flusssäure mit einer PE-Pasteurpipette in die Wasserphase unterhalb der Membran gegeben. Anschließend wird die Petrischale mit einem Deckel verschlossen und für 2 Stunden stehen gelassen. Danach wird die Flüssigphase vorsichtig mit einer PE-Pasteurpipette aufgezogen und in 40 %ige Calciumchlorid-Lösung übergeführt. Die Membran wird durch wiederholtes Waschen mit deionisiertem Wasser von letzten Resten an HF befreit.

2.4.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen werden in der Professur Analytik an Festkörperoberflächen (Prof. Dr. M. Hietschold) des Institutes für Physik der TU Chemnitz durchgeführt.

Die Proben der Siliziumdioxid-Partikel und Membranen werden auf kleinen Splittern eines Silizium-Wafers fixiert und mittels Carbon-Klebepad auf den Probentellern aufgeklebt. Vor den mikroskopischen Untersuchungen werden die Proben in einem Sputter Coater SCD 050 der Firma BAL-TEC im Vakuum 120 Sekunden bei 40 mA mit Platin bedampft. Die Bilder werden mit dem Rasterelektronenmikroskop Nova NanoSEM der Firma Fei aufgenommen. Das Ausmessen der Partikel- und Porendurchmesser erfolgt mit der Software „Image J“.

2.4.4 Verwendete Chemikalien

2.4.4.1 Herstellung der Siliziumdioxid-Partikel nach Stöber

Tab. 2.6 Verwendete Chemikalien für die Herstellung der Siliziumdioxid-Partikel nach Stöber

Chemikalien (Abkürzung)	Summen- formel	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm ³] (bei 25 °C)	Reinheit
Ammoniumhydroxid (25 %)	NH ₄ OH	35.10	0.910	techn. BASF
Ethanol (abs.)	C ₂ H ₆ O	46.07	0.785	99.99 % z. A. VWR
Ethanol (vergällt)	C ₂ H ₆ O	46.07	0.785	99 % Brenntag GmbH
1H,1H,2H,2H-Per- fluorooctyltriethoxy- silan (PFOTES)	C ₁₄ H ₁₉ F ₁₃ O ₃ Si	510.37	1.352	97 % ABCR
Tetraethylortho- silikat (TEOS)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	208.33	0.932 – 0.934	> 98 % Merck
3,3,3-Trifluoro- propyltrimethoxy- silan	C ₆ H ₁₃ F ₃ O ₃ Si	218.25	1.137	97 % Lancaster
3-(Trimethoxysilyl)- propylmethacrylat (TPM)	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si	248.35	1.045	97 % ABCR
Wasser (deionisiert)	H ₂ O	18.00	1.000	

2.4.4.2 Herstellung der Membranen

Tab. 2.7 Verwendete Chemikalien für die Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen

Chemikalien (Abkürzung)	Summen- formel	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm ³] (bei 25 °C)	Reinheit
Polymethyl- methacrylat M _w = 120000 g/mol	[C ₅ H ₈ O ₂] _n	100.12 (Monomer)	1.180 - 1.190	Restbestände Techn. Hoch- schule Karl- Marx-Stadt
Ethanol (vergällt)	C ₂ H ₅ OH	46.07	0.785	99 % Brenntag GmbH
Chloroform	CHCl ₃	119.38	1.480	z. S. Brenntag GmbH
Fluorwasserstoff- säure	HF	20.01	1.140	40 % VWR

3 Untersuchung der Filtrationseigenschaften der hierarchisch strukturierten porösen Membranen

In diesem Kapitel werden die hierarchisch strukturierten porösen Membranen, welche nach dem in Kapitel 2 vorgestellten Verfahren synthetisiert wurden, hinsichtlich ihrer Membraneigenschaften untersucht und bewertet. Dazu werden Messungen zur Bestimmung des Rückhaltevermögens durch Filtrationsversuche und Permeatfluss- und Permeabilitätsuntersuchungen mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt.

3.1 Einleitung

3.1.1 Filtration

Die Filtration ist eines der ältesten Verfahren zur Trennung von Flüssigkeits-Feststoff-Gemischen. Deren Geschichte geht bis in die Zeit der alten Ägypter zurück, die als „Sihr“ bezeichnete poröse Tongefäße zur Filtration von Trinkwasser, Wein und anderen Flüssigkeiten nutzten^[97]. Dabei wird das Flüssigkeits-Feststoff-Gemisch (Trübe, Feed) mit Hilfe einer porösen Schicht (Filtermittel), welche für die Flüssigkeit durchlässig ist und gleichzeitig den Feststoff zurückhält, in seine Komponenten Klärflüssigkeit (Filtrat, Permeat) und Feststoff (Filterkuchen) zerlegt^[98 - 101].

Neben der Filtration durch Schüttungen, Gewebe oder Papier spielt vor allem die Fest/Flüssig-Trennung durch organische oder anorganische Membranen, wie Polymer- oder Keramikmembranen eine bedeutende Rolle^[102].

Als Membranen werden natürliche oder künstlich hergestellte flächige Gebilde bezeichnet, die in der Lage sind, bestimmte Stoffe oder Stoffgruppen einer fluiden Phase selektiv passieren zu lassen, während andere Komponenten der Phase zurückgehalten werden. Die Membranen stellen für die zu trennenden Medien eine physikalische Barriere dar. Sofern die Membranen (elektro-)mikroskopisch zu erkennende Poren ($> 2 \text{ nm}$) aufweisen, spricht man von porösen Membranen, andernfalls werden sie als dichte Membranen bezeichnet^[9].

Zunächst denkt man bei der Fest/Flüssig-Filtration an die Abtrennung makroskopischer Partikel. Es gibt aber auch Membranen, deren Poren klein genug sind, dass sie gelöste Moleküle zurückhalten können. Im besonderen Fall der Zellmembranen beispielsweise, bewirken spezielle porenbildende Proteine, dass Wasser durch die Membran durchgelassen wird, während Zucker und andere wertvolle Moleküle diese nicht passieren können^[3]. Folglich spricht man heutzutage auch von Filtration, wenn die abgetrennte Substanz nicht ausschließlich in Form von Partikeln, sondern ebenso molekular gelöst vorliegt. Je nach Trenngrenze der Membran, d. h. der Größe, ab welcher Partikel oder Moleküle durch das Filtermedium zurückgehalten werden, unterscheidet man die Trennverfahren in Mikro-, Ultra- und Nanofiltration^[1,4,9].

Weiterhin kann die Fest/Flüssig-Filtration durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Filtermedium und Feststoff erfolgen. Aufgrund einer elektrostatischen Aufladung der Porenwände können gleichnamig geladene Partikel oder Moleküle nicht in die Poren eindringen, so dass sie selektiv zurückgehalten werden. Je nach Triebkraft unterscheidet man diese Verfahren in Dialyse oder Umkehrosmose^[1,4,9]. Die Tab. 3.1 fasst die verschiedenen Filtrationsprozesse, die jeweilige für den Stofftransport verantwortliche Triebkraft sowie den Trennmechanismus zusammen.

Zur Separation suspendierter Partikel und Tropfen werden poröse Membranen eingesetzt, wobei je nach Porengröße in Mikro- und Ultrafiltration unterschieden wird. Die Trennwirkung beruht auf einem Siebeffekt, d. h. Partikel werden entsprechend des Porendurchmessers der Membran vorwiegend auf der Oberfläche der Membran abgeschieden (Oberflächenfiltration). Während bei der Mikrofiltration Partikel mit einem Durchmesser größer 80 nm abgetrennt werden, können ausreichend feinporige Ultrafiltrationsmembranen auch gelöste Makromoleküle, z. B. von Eiweißen aus Molke, im Größenbereich zwischen 5 nm und 100 nm zurückhalten. Die Nanofiltration ist, wie die Mikro- und Ultrafiltration, ein druckgetriebenes Membranverfahren zur Aufbereitung wässriger Lösungen. Sie gliedert sich aufgrund ihrer Trenngröße (1 nm - 10 nm) zwischen der Ultrafiltration und der Umkehrosmose (Trenngrenze < 1 nm) ein.

Eine Besonderheit von Nanofiltrationsmembranen ist ihre Ionenselektivität: Salze mit einwertigen Anionen können die Membran in hohem Maße (allerdings nicht ungehindert) passieren, während Salze mit mehrwertigen Anionen in weit höherem Maße zurückgehalten werden. Die Umkehrosmose, die Dialyse und die Elektrodialyse werden zum Abtrennen von Elektrolyten aus wässrigen Lösungen genutzt. Bei den drei Verfahren kommen sowohl dichte als auch poröse Membranen zum Einsatz. Während bei der Umkehrosmose eine Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite als Triebkraft wirkt, laufen die Dialyse aufgrund eines Konzentrationsgefälles und die Elektrodialyse aufgrund einer elektrischen Potentialdifferenz ab^[4,9,102].

Tab. 3.1 Überblick über verschiedene Filtrationsprozesse, die für deren Stofftransport verantwortlichen Triebkräfte und die verwendeten Membrantypen ^[1,4,9]

	Membran- verfahren	zu trennendes System	Triebkraft	Trennmecha- nismus
Trennung nach Größe	Mikrofiltration	wässrige Suspension	hydrostatische Druckdifferenz (0.5 - 5) · 10 ³ Pa	Siebeffekt
	Ultrafiltration	Makromoleküle/Wasser, Kolloide/Wasser	hydrostatische Druckdifferenz (3 - 10) · 10 ³ Pa	Siebeffekt
	Nanofiltration	ein- oder zweiwertige Schwermetallionen/ Was- ser	hydrostatische Druckdifferenz (3 - 30) · 10 ³ Pa	Siebeffekt
Trennung nach Ladung	Umkehrosmose	Elektrolyt/Wasser	hydrostatische Druckdifferenz (10 - 100) · 10 ⁴ Pa	molekularer Siebeffekt, unterschiedl. Löslichkeit und Diffusion
	Dialyse	Elektrolyt/Wasser	Konzentrations- differenz	unterschiedl. Löslichkeit und Diffusion
	Elektrodialyse	Elektrolyt/Wasser	elektrische Poten- tialdifferenz	unterschiedl. Löslichkeit und Diffusion
Trennung bei gleichzeitiger Verdampfung	Pervaporation	organisches Sub- strat/Wasser, organisches Substrat/organisches Lösungsmittel	Partialdruck- differenz bis 1 · 10 ⁵ Pa	unterschiedl. Löslichkeit und Diffusion

Die Wirtschaftlichkeit der Membranfiltration in der Fest/Flüssig-Filtration hängt maßgeblich von folgenden Eigenschaften der Membran ab: der **Selektivität**, dem **Rückhaltevermögen** und der **Leistungsfähigkeit** ^[9,103].

Die **Selektivität** ist die Fähigkeit der Membran, gezielt zwischen den Komponenten des aufzubereitenden Stoffgemisches zu unterscheiden und eine oder mehrere Komponenten aus einer Mischung zurückzuhalten. Sie wird mathematisch über das Verhältnis der Zusammensetzungen der Feed-Lösung und der Permeat-Lösung beschrieben. Für eine binäre Mischung ergibt sich (Gl. 3.1 bzw. Gl. 3.2) ^[9,103]:

$$S_{ij} = \frac{x_{iP}/x_{jP}}{x_{iF}/x_{jF}} = \frac{x_{iP}/(1 - x_{iP})}{x_{iF}/(1 - x_{iF})} \quad \text{Gl. 3.1}$$

mit S_{ij} ... Selektivität der Komponente i bzw. j
 x_{iF}, x_{jF} ... Stoffmengenanteil der Komponente i bzw. j im Feed
 x_{iP}, x_{jP} ... Stoffmengenanteil der Komponente i bzw. j im Permeat

bzw. wenn man anstelle des Molenbruchs den Massenbruch verwendet

$$S_{ij} = \frac{w_{iP}/w_{jP}}{w_{iF}/w_{jF}} = \frac{w_{iP}/(1 - w_{iP})}{w_{iF}/(1 - w_{iF})} \quad \text{Gl. 3.2}^{[9]}$$

mit w_{iF}, w_{jF} ... Massenanteil der Komponente i bzw. j im Feed
 w_{iP}, w_{jP} ... Massenanteil der Komponente i bzw. j im Permeat.

Die Definitionen nach Gl. 3.1 und Gl. 3.2 schließen einander aus. Man muss für jede Messung spezifizieren, ob die Berechnung der Selektivität über den Stoffmengenanteil oder den Massenanteil erfolgen soll.

Das **Rückhaltevermögen** beschreibt den vom Filtermedium unter definierten Bedingungen zurückgehaltenen Anteil einer bestimmten Substanz und gibt das Verhältnis von der Konzentrationsverminderung einer Komponente zwischen Feed und Permeat zur Ausgangskonzentration im Feed wieder (Gl. 3.3)^[9,102]

$$R_i = \frac{w_{iF} - w_{iP}}{w_{iF}} = 1 - \frac{w_{iP}}{w_{iF}} \quad \text{Gl. 3.3}^{[9]}$$

mit R_i ... Rückhaltevermögen bezüglich der Komponente i.

Bei porösen Membranen steigen Selektivität und Rückhaltevermögen mit enger werdender Porengrößenverteilung. Grundlage für die Betrachtung ist der mittlere (nominale) Porendurchmesser. Je weniger die reellen Porendurchmesser vom mittleren Porendurchmesser abweichen, umso größer ist die Selektivität und das Rückhaltevermögen^[9,102].

Die **Leistungsfähigkeit** einer Membran wird durch den, unter bestimmten Bedingungen, zu erzielenden Permeatfluss durch die Membran beschrieben^[9]. Der Permeatfluss ergibt sich aus dem Verhältnis von durchströmtem Volumen zur Zeit (Gl. 3.4):

$$Q = \frac{V}{t} \quad \text{Gl. 3.4}^{[102]}$$

mit Q ... Permeatfluss [m^3/s]
 t ... Zeit [s]
 V ... durchströmtes Volumen [m^3].

Berücksichtigt man zudem die angeströmte Membranfläche, die transmembrane Druckdifferenz und die dynamische Viskosität der fluiden Phase, dann ergibt sich folgende Beziehung (Gl. 3.5):

$$\frac{V}{t \cdot A} = \frac{\Delta p}{\eta} \cdot P \quad \text{Gl. 3.5}$$

mit A ... angeströmte Membranfläche [m^2]
 η ... dynamische Viskosität [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]
 P ... Permeabilität [m]
 Δp ... transmembrane Druckdifferenz [Pa] ^[9,98 - 102].

Der Proportionalitätsfaktor P beschreibt die Permeabilität einer Membran. Sie wird häufig während einer Messung als konstant angenommen. Dies ist jedoch nur dann gerechtfertigt, wenn der Strömungsmechanismus innerhalb der Membran gleich bleibt. Beim Wechsel des Strömungsmechanismus, z. B. von laminarer zu turbulenter Strömung, muss sich P ändern. Aus Gl. 3.5 ergibt sich, dass das permeierende Volumen direkt proportional zur angeströmten Membranfläche und zur transmembranen Druckdifferenz und indirekt proportional zur dynamischen Viskosität der Flüssigkeit ist. Der Reziprokwert der Permeabilität entspricht dem Membranwiderstand (Gl. 3.6):

$$\beta_M = \frac{1}{P} = \frac{t \cdot \Delta p \cdot A}{V \cdot \eta} \quad \text{Gl. 3.6}$$

mit β_M ... Membranwiderstand [m^{-1}].

Stellt man Gl. 3.6 nach V/t um, ergibt sich für den Permeatfluss:

$$\frac{V}{t} = Q = \frac{\Delta p \cdot A}{\eta \cdot \beta_M} \quad \text{Gl. 3.7.}$$

Sowohl der Permeatfluss und als auch die Selektivität sind lokale Größen, die sich in der Regel in der Filteranlage entlang der Membran deutlich ändern. Eine erwünschte Steigerung des Flusses ist oft-

mals mit Einbußen hinsichtlich der Selektivität verbunden. Während eine geringere Leistungsfähigkeit einer Membran durch eine größere Filterfläche kompensiert werden kann, führt eine geringe Selektivität zwangsläufig zu mehrstufigen Prozessen. Diese können aber hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit häufig nicht mit Alternativverfahren konkurrieren ^[9].

Eine weitere Kenngröße, die großen Einfluss auf die Permeabilität der Membran hat, ist die Porosität. Damit wird der vom Membranwerkstoff nicht ausgefüllte Volumenanteil im Membraninneren bezeichnet (Gl. 3.8) ^[4].

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_{ges}} \quad \text{Gl. 3.8}$$

mit ε ... Porosität

V_p ... Volumenanteil der Poren [m³]

V_{ges} ... Gesamtvolumen der Membran [m³].

Neben den genannten Strukturparametern haben auch physikalische und chemische Eigenschaften der äußeren und inneren Membranoberfläche Einfluss auf die Filterleistung. Ein bedeutender Faktor ist die Benetzbarkeit der Membran, z. B. mit Wasser bzw. mit wässrigen Lösungen.

Viele der in der Industrie verwendeten Membranen bestehen aus hydrophoben Polymeren, wie Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid oder Polypropylen. Sie werden wegen ihrer guten Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit auch für die Filtration wässriger Lösungen eingesetzt ^[4]. Damit eine hohe Filtrationsleistung erreicht wird, ist eine Benetzung des gesamten Porensystems anzustreben. Bei hydrophoben Membranen verhindern allerdings die Oberflächeneigenschaften und die geringen Porendurchmesser, dass Wasser unterhalb eines bestimmten Druckes in die Membran eindringt. So werden trockene mikroporöse Membranen aus hydrophobem Polymer erst oberhalb einer transmembranen Druckdifferenz von $2 \cdot 10^5$ Pa von Wasser durchströmt ^[4]. Eine Möglichkeit die Benetzung zu begünstigen, ist das Spülen der Membran mit einer Flüssigkeit, die sowohl die Membran benetzt als auch in Wasser löslich ist. Geeignet sind beispielsweise eine Reihe von reinen Alkoholen, wie Ethanol oder Propanol. Nachdem die Alkohole in das Porensystem eingedrungen sind, wird die Membran mit Wasser gespült. Das Wasser kann so schon bei niedrigeren transmembranen Druckdifferenzen in die Poren eindringen ^[4,104].

3.1.2 Ultrafiltration und Mikrofiltration - Prozessführung

Die Mikro- und die Ultrafiltration sind, wie bereits in Kapitel 3.1.1 beschrieben, druckgetriebene Membranverfahren mit Porenmembranen, deren Trennmechanismus auf dem Siebeffekt beruht. Die

beiden Verfahren unterscheiden sich lediglich in der Porengröße und der angelegten transmembranen Druckdifferenz. Während bei der Ultrafiltration Partikel, Makromoleküle oder Kolloide im Größenbereich von 5 nm – 100 nm (entspricht Molekülmassen von ca. 2000 – 2 Mio. Dalton) abgetrennt werden, liegt die Trenngrenze der Mikrofiltration zwischen 80 nm und 10 µm. Die transmembranen Druckunterschiede betragen bei der Ultrafiltration zwischen $3 \cdot 10^3$ Pa und $10 \cdot 10^3$ Pa, bei der Mikrofiltration zwischen $0.5 \cdot 10^3$ Pa und $5 \cdot 10^3$ Pa ^[1,9,102]. Bei beiden Prozessen sind die Partikelabmessungen, die Molekül- und Kolloidgestalt sowie die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und der Membran von Bedeutung. Ob ein Partikel von der Membran zurückgehalten wird, hängt primär von seiner Größe und Struktur relativ zur Größe und Struktur der Membranporen ab. Unter Umständen können die Betriebsbedingungen die Form oder Flexibilität der Partikel oder Membran verändern.

Die Abscheidung der abgetrennten Komponenten erfolgt auf der äußeren Oberfläche der Membranen durch Bildung eines Belages, dem sogenannten Filterkuchen. Durch Adsorption kleinerer Teilchen an größeren Partikeln im Filterkuchen, übernimmt dieser die eigentlich Filtrationsaufgabe und die effektive Trenngröße verschiebt sich in Richtung kleinerer Partikeldurchmesser. So werden beispielsweise bei der Verwendung von Mikrofiltrationsmembranen in der Sterilfiltration die im Vergleich zu Bakterien wesentlich kleineren Viren zu einem hohen Prozentsatz zurückgehalten, obwohl die Größe der Membranporen keinen Rückhalt erwarten lässt. Auf diese Weise wird die Mikrofiltration zur Ultrafiltration. Ein weiterer Vorteil der Deckschichtbildung ist die Verringerung der inneren Membranverblockung durch sehr kleine Partikel, da diese von der Deckschicht zurückgehalten werden ^[9,102].

Gleichzeitig stellt die Bildung des Filterkuchens, neben dem Widerstand der Membran, einen zusätzlichen Strömungswiderstand dar, der zum Absinken des Permeatflusses durch die Membran führt, sofern die transmembrane Druckdifferenz konstant gehalten wird ^[9]. Daher ist das zentrale Problem bei der Ultra- und der Mikrofiltration die Gewährleistung eines hohen Permeatflusses. In Abhängigkeit des Feststoffgehaltes in der zu filtrierenden Suspension wird bei der Ultra- und Mikrofiltration zwischen einem statischen Betrieb (**Dead-End-Filtration**) und einem dynamischen Betrieb (**Querstrom-Filtration**) unterschieden ^[9].

3.1.2.1 Dead-End-Filtration

Die Dead-End-Filtration ist die klassische Form der Filtration. Sie ist ein diskontinuierlicher (statischer) Prozess bei dem die Membran senkrecht zur Membranoberfläche von der Filterlösung durchströmt wird (Abb. 3.1 A). Man spricht von einem sogenannten Zwei-End-Modul, da es nur einen Zu- und Ablauf im System gibt ^[9].

Der zeitliche Verlauf der Dead-End-Filtration wird stark von der zu filtrierenden Suspension sowie dem Gehalt und der Konsistenz der abzutrennenden Stoffe beeinflusst. Durch die orthogonale Strömungsrichtung der Suspension werden alle zurückgehaltenen Teilchen auf der Membran in Form des Filterkuchens abgelagert. Man erhält das Filtrat und den Filterkuchen getrennt voneinander. Mit zunehmender Dicke des Filterkuchens entsteht ein zeitlich anwachsender Strömungswiderstand, gekoppelt mit einem steigenden transmembranen Druckverlust. Folglich kommt es zur Abnahme des spezifischen Permeatflusses (Abb. 3.1 B) ^[4].

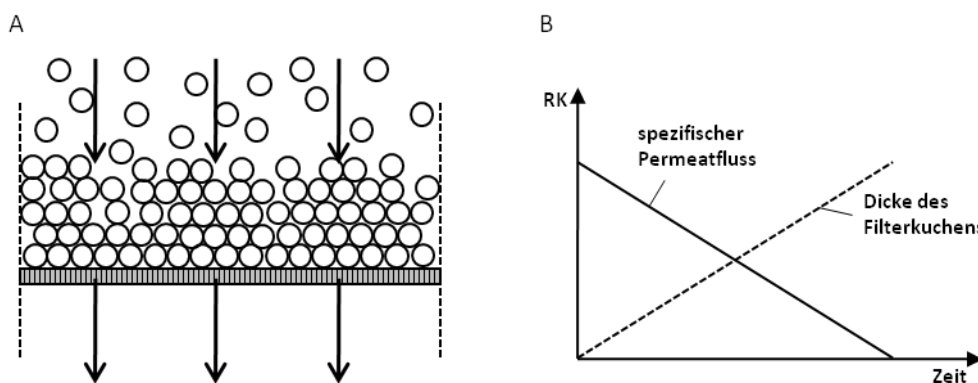


Abb. 3.1 A & B Prinzip der Dead-End-Filtration ^[4]

Als Konsequenz wird die Dead-End-Filtration lediglich bei Lösungen mit extrem niedrigen Feststoffgehalten ($< 1 \text{ mg/L}$) oder vergleichsweise grob dispergierten Teilchen angewendet ^[1,4,102]. Vorgesaltete Klärschritte (Filtrationen mit gröberer Trenngrenze) können den zeitlichen Verlauf der Filtration wesentlich beeinflussen ^[4]. Damit der Permeatfluss nicht völlig zum Erliegen kommt, wird in vielen Fällen der Druck auf der Feedseite mit zunehmender Filtrationsdauer erhöht. Zusätzlich muss das Modul nach jedem Filtrationsintervall gespült und die auf der Membran abgelagerte Deckschicht entfernt werden ^[9]. Eine häufig angewandte Methode zum intervallmäßigen Deckschichtabtrag ist die Permeatrückspülung: für ein kurzes Zeitintervall wird durch eine permeatseitige Druckerhöhung eine Flussumkehr durch die Membran erzwungen, welche ein Abplatzen der Deckschicht bewirkt. Je nach Modulaufbau kann die abgelöste Deckschicht aus dem Modul transportiert werden. Nachteil der regelmäßigen Permeatrückspülungen ist der Rücktransport von bereits filtrierter Lösung während jeder Spülung und die damit verbundene Verlangsamung des Gesamtprozesses ^[9].

Berechnung des Permeatflusses bei der Dead-End-Filtration

Betrachtet man die Dead-End-Filtration zunächst unter der idealisierten Annahme, dass der sich bildende Filterkuchen einem Bündel kreisrunder, gerader Kapillaren gleichen Durchmessers und

gleicher Länge entspricht, welche von der fluiden Phase laminar durchströmt werden, kann die Berechnung des Permeatflusses nach dem Gesetz von *Hagen-Poiseuille* erfolgen (Gl. 3.9):

$$Q = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \eta \cdot l_k} \quad \text{Gl. 3.9}^{[4,9]}$$

mit r ... Porenradius [m]
 l_k ... Länge der Kapillare [m].

Der Permeatfluss ist direkt proportional zu dem Druckabfall durch den Kuchen und indirekt proportional zur dynamischen Viskosität des Fluids und der Kapillarlänge.

In der Praxis muss diese Gleichung jedoch modifiziert werden, da die Länge und die Radien der Kapillaren nicht gleich sein werden. Zudem wird auch der Druckabfall durch den Filterkuchen nicht konstant sein, da der Filterkuchen mit zunehmender Filtrationsdauer wächst. Der von dem Filterkuchen ausgehende Widerstand ist proportional zu seiner Dicke. Für die Berechnung des Permeatflusses bei einer Dead-End-Filtration muss der Filterkuchen demnach als zusätzlicher Strömungswiderstand berücksichtigt werden. Dieser errechnet sich nach Gl. 3.10:

$$\beta_{FK} = \frac{\alpha \cdot \omega \cdot V}{A} \quad \text{Gl. 3.10}$$

mit α ... spezifischer Widerstand des Filterkuchens [m/kg]
 β_{FK} ... reeller Widerstand des Filterkuchens [m⁻¹]
 ω ... Feststoffgehalt [kg/m³].

Für das Gesamtsystem bedeutet dies, dass sich durch den schichtweisen Aufbau des Filterkuchens auf der Membran eine serielle Anordnung der Einzelwiderstände (Membranwiderstand β_M und Filterkuchenwiderstand β_{FK}) ergibt. Für den resultierenden Gesamtwiderstand gilt Gl. 3.11:

$$\beta_{ges} = \beta_{FK} + \beta_M \quad \text{Gl. 3.11}$$

mit β_{ges} ... Gesamtwiderstand [m⁻¹].

Ausgehend von Gl. 3.7, allerdings unter Beachtung, dass der bisher verwendete Membranwiderstand β_M durch den Gesamtwiderstand β_{ges} ersetzt werden muss, erhält man für die Berechnung des Permeatflusses Gl. 3.12:

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{A \cdot \Delta p}{\eta} \cdot \left(\frac{1}{\beta_{FK} + \beta_M} \right) \quad \text{Gl. 3.12.}$$

Ersetzt man β_{FK} durch Gl. 3.10, erhält man schließlich die sogenannte *Carmansche* Gleichung (Gl. 3.13) für die Berechnung des Permeatflusses während der Dead-End-Filtration ^[101]:

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{A \cdot \Delta p}{\eta} \cdot \left(\frac{1}{\frac{\alpha \cdot \omega \cdot V}{A} + \beta_M} \right) \quad \text{Gl. 3.13}^{[4,101]}.$$

Ein großer Vorteil der Dead-End-Filtration ist deren geringer spezifischer Energiebedarf. Energie wird lediglich zur Druckerhöhung auf der Feedseite und für die Modulspülungen benötigt. Steigt der Feststoffgehalt in der zu filtrierenden Suspension, müssen der Druck auf der Feedseite erhöht und die Abstände zwischen den Modulspülungen verkürzt werden. Zusätzliche Rückspülungen sind mit zusätzlichem Filtrat- und somit Ausbeuteverlust verbunden. Bei höheren Feststoffgehalten wird die Dead-End-Technik daher ineffektiv und der Querstrom-Betrieb zunehmend attraktiver ^[9].

3.1.2.2 Querstrom-Filtration

Die Querstrom-Filtration (Cross-Flow-Filtration) ist ein kontinuierlicher (dynamischer) Filtrationsprozess, bei dem die Membran von der zu filtrierenden Suspension überströmt wird (Abb. 3.2 A). Dabei entstehen zwei Hauptströme, die senkrecht zueinander stehen: der Filtratstrom durch die Membran und der Kernstrom parallel zur Membranoberfläche. Im Fall der Querstrom-Filtration spricht man von einem 3-End-Modul: der Feedstrom wird in zwei Ströme unterschiedlicher Zusammensetzung, das Retentat sowie das Permeat, gespalten. Sowohl das Retentat als auch das Permeat stehen nach der Filtration zur Weiterverarbeitung zur Verfügung ^[102].

Beim Durchströmen des Feedstromes durch die Membran werden, wie bei der Dead-End-Filtration, Partikel auf der äußeren Membranoberfläche abgelagert und es entsteht ebenfalls eine Deckschicht. Durch die ständige Überströmung werden jedoch an der Membranoberfläche Scher- und Auftriebskräfte erzeugt, welche einen Großteil der abgetrennten Partikel aus der Deckschicht in die Kernströmung zurückführen. Ist ein teilweiser Abtrag der Deckschicht möglich, spricht man von einer reversiblen Deckschicht. Wie in Abb. 3.2 B zu sehen ist, verhält sich das System nach einer Einlaufphase stationär, d. h. die Ablagerung und die Entfernung der Partikel aus der Deckschicht verlaufen mit gleicher Geschwindigkeit und es stellt sich ein gleichmäßiger Permeatfluss ein ^[4].

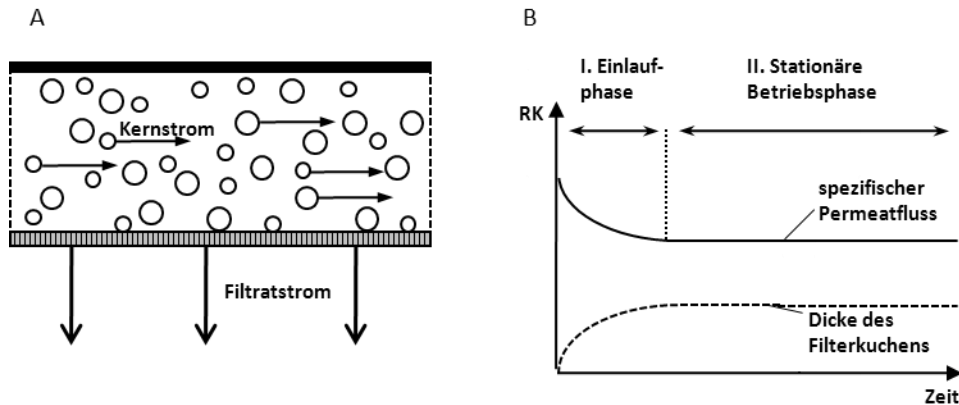


Abb. 3.2 A & B Prinzip der Querstrom-Filtration ^[4]

Es gibt aber auch Fälle, wo es durch Einlagerung klebriger oder schleimiger Partikel oder Makromoleküle zur Strukturveränderung der Deckschicht kommt. Dann reicht die Überströmung nicht aus, um die Deckschicht von der Membran zu lösen (irreversible Deckschicht), sondern es sind periodische Rückspülungen nötig. Durch eine Druckerhöhung auf der Permeatseite kommt es zu einer Flussumkehr, welche ein Ablösen der Deckschicht bewirkt ^[4,9].

Ein großer Vorteil der Querstrom-Filtration gegenüber der Dead-End-Filtration ist, dass Suspensionen mit wesentlich höherem Feststoffanteil filtriert werden können. Unter geeigneter Betriebsführung sind Feststoffgehalte von bis zu 15 g/L möglich ^[4,102].

Allerdings resultiert aus der hohen Überströmungsgeschwindigkeit ein feedseitiger Druckverlust über der Membran, weshalb die Betriebsweise der Querstrom-Filtration einen hohen Energiebedarf aufweist.

3.1.3 Membranfouling

Die Membranfiltration ist, sowohl bei der Dead-End- als auch bei der Querstrom-Prozessführung, sehr empfindlich gegenüber Belagsbildung, welche durch Verschmutzungen oder einer Änderung der Membranstruktur verursacht wird. Diese führt, wie der Filterkuchen, zu einer Verringerung des Permeatflusses. Die Gesamtheit der leistungsmindernden Vorgänge (bei konstanten Betriebsbedingungen) wird als **Membranfouling** bezeichnet ^[4,9]. Das Membranfouling kann durch physikalisch-chemische Wechselwirkungen zwischen den zurückgehaltenen Stoffen untereinander sowie zwischen einem zurückgehaltenen Stoff und der Membran verursacht werden. Diese Wechselwirkungen sorgen für eine Haftung der Partikel untereinander bzw. an der Membran. Sind die Partikel größer als die Porendurchmesser der Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen werden sie dementsprechend vollständig zurückgehalten und lagern sich auf der Membranoberseite oder am Porenmund ab. Dies führt zur Bildung einer irreversiblen Deckschicht bzw. einer Verblockung der Poren, welche wiederum den Fluss durch die Poren verhindert. Sind die Partikel dagegen kleiner als die Porendurchmes-

ser, können sie innerhalb der Membranporen an den Porenwänden adsorbieren. Dies hat eine Verengung des effektiven Porendurchmessers und damit einen höheren Filtrationswiderstand der Membran zur Folge ^[9,105,106]. Je nach Art der abgelagerten Partikel (Foulants) unterscheidet man anorganisches, organisches Fouling und Biofouling. Zu den natürlichen Substanzen zählen z. B. molekulare Bruchstücke von Pflanzen, Algen und Mikroorganismen oder extrazelluläre polymere Substanzen, wie schleimige Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen, die während der Filtration auf der Membran adsorbieren und sich dort gegebenenfalls vermehren (Biofouling) ^[9]. Proteine, Polysaccharide oder Öle und Fette gehören zu den organischen Foulants. Stark hydrophobe Substanzen, wie beispielsweise Silikonöle, verblocken die Membran oftmals dauerhaft durch irreversible Adsorption auf der äußeren und inneren Membranoberfläche. Proteine und Polysaccharide lagern sich dagegen bevorzugt am Porenmund ab und versperren die Porenöffnung (sterische Verblockung). Dadurch bildet sich eine Deckschicht adsorbierter Makromoleküle mit gegenüber der ursprünglichen Membran veränderten Eigenschaften. Metallhydroxid- und Metalloxidpartikel (anorganische Foulants) neigen zur Agglomeration und setzen sich bevorzugt unter Bildung einer Gelschicht auf der Membranoberfläche ab.

In allen Fällen wird der Fluss des Permeatstromes und somit die Leistungsfähigkeit der Membran reduziert ^[9]. Um ein vollständiges Erliegen des Filtrationsprozesses zu vermeiden, ist ein regelmäßiges Entfernen der Deckschicht und der Verblockungen durch periodisches Rückspülen erforderlich. Dabei müssen je nach Feststoffgehalt und den zu filtrierenden Substanzen die Intervallabstände zwischen den Rückspülungen, die Dauer der Rückspülung und der angelegte transmembrane Druckunterschied individuell angepasst werden ^[4,9]. Da die Membranen in der Regel nicht über längere Zeit vollständig freigespült werden können, ist neben der Permeatrückspülung von Zeit zu Zeit auch eine chemische Reinigung außerhalb des normalen Filtrationsbetriebes erforderlich. Nachteil der chemischen Reinigung ist eine mögliche Veränderung der Membranstruktur und -beschaffenheit durch die Chemikalien (Membranalterung) und ein damit verbundener Leistungsverlust ^[9].

3.1.4 Mikrofiltration mit Mikrosieben

Die Mikrosiebe sind, wie in Kapitel 1 beschrieben, eine vergleichsweise neue Klasse der Filtermedien. Seit Cees van Rijn 1994 ein Verfahren zur Herstellung der Mikrosiebe zum Patent angemeldet hat, erfahren sie zunehmende Aufmerksamkeit bei industriellen Filtrationsprozessen ^[107 - 109].

Die Mikrosiebe zeigen aufgrund ihrer besonderen Strukturparameter, wie der hohen Porendichte, ihrer einheitlichen Porendurchmesser und ihrer geringen Filterschichtdicke im Vergleich zum Porendurchmesser sehr gute Filtrationseigenschaften ^[20,110]. Während bei den konventionellen Filtermembranen die Poren kleinen Kanälen entsprechen und anfällig für Fouling-Prozesse sind, gleichen die Poren der Mikrosiebe kleinen Löchern in der umgebenden Matrix ^[103,111]. Die Abb. 3.3 A ^[20] zeigt

die Porengrößenverteilung und Abb. 3.3 B^[20] die Durchflussleistung eines Mikrosiebes im Vergleich zu einer Kernspur-Membran (Polymer Track Etched Membrane) und einer herkömmlichen anorganischen Membran mit unregelmäßiger Porenstruktur (Inorganic Tortuous Path Membrane).

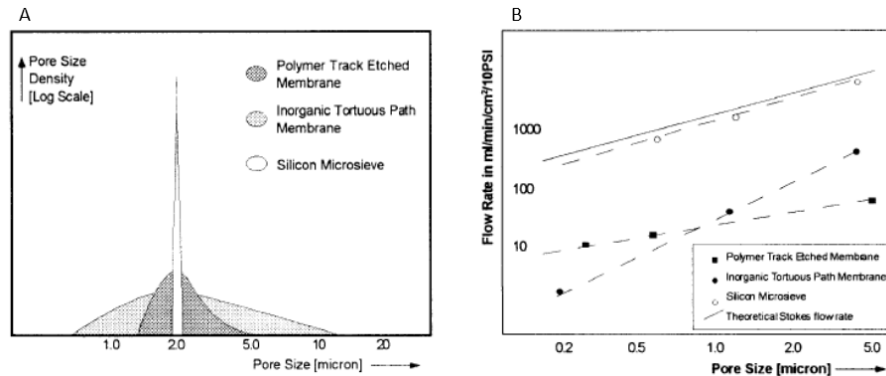


Abb. 3.3 A & B Vergleichende Darstellung der (A) Porengrößenverteilung und (B) Flussraten für verschiedene Arten von Membranen^[20]

Wie aus den beiden Abbildungen deutlich wird, besitzen die Mikrosiebe eine sehr enge Porengrößenverteilung, wodurch sich auch die hohe Selektivität der Mikrosiebe begründet. Durch die hohe Porendichte und die geringe Porenlänge weisen sie einen geringen Flusswiderstand auf und zeigen eine um bis zu zwei Größenordnungen höhere Flussrate gegenüber den herkömmlichen Filtermedien^[110].

Zudem besitzen die Mikrosiebe eine sehr glatte Oberfläche mit einer Rauigkeit unter 10 nm, was die Adsorption von Foulants erschwert und sie weniger anfällig für Fouling-Prozesse macht^[110,112].

Um den Einsatz ihrer Mikrosiebe für industrielle Zwecke zu prüfen, ließ die Arbeitsgruppe um van Rijn Filtrations-Testläufe in einer niederländischen Brauerei durchführen^[112]. Mittels Querstrom-Filtration wurden Hefezellen und andere organische Partikel (Proteine, Zellbestandteile) aus Lagerbier entfernt. Die Untersuchungen umfassten Beobachtungen und Messungen zur Membranverschmutzung, zur Permeattrübung und zum Durchfluss. Besonders bemerkenswert sind die erzielten Flussraten von bis zu $4 \cdot 10^3 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$, sie sind bis zu einer Größenordnung höher als bei Filtrationen über Kieselgur und bis zu zwei Größenordnungen höher als bei Filtrationen über herkömmliche Keramikfilter, wobei das Filtrat klar und ohne Rest-Feststoffanteil war. Durch regelmäßige Rückspülungen konnten abgelagerte Hefezellen und Proteine von dem Mikrosieb entfernt werden, so dass eine Laufzeit von 10 Stunden ohne signifikanten Leistungsabfall möglich war.

Weiterhin untersuchte die Arbeitsgruppe die mechanische Belastbarkeit der Mikrosiebe im technischen Betrieb. Aufgrund der geringen Filterschichtdicken benötigen die Mikrosiebe in jedem Fall eine zusätzliche makroporöse Stützstruktur^[20,110]. Wird an einem Mikrosieb ein transmembraner

Druck angelegt, biegen sich die Siebe in der Mitte der perforierten Fläche stärker durch als an den Randbereichen, wo sie auf der Stützstruktur fixiert sind. Dies hat zur Folge, dass die mechanische Belastung an den Rändern zur Stützstruktur, insbesondere in den Ecken, außerordentlich hoch ist. Mit zunehmender Porosität der Mikrosiebe steigt die Flexibilität und damit das Ausmaß des Durchbiegens, allerdings auch die mechanische Beanspruchung an den Rändern. Als Konsequenz bleibt für die Herstellung der Mikrosiebe nur ein schmaler Bereich zwischen hoher mechanischer Stabilität und hoher Porosität ^[110,111].

3.2 Ergebnisse

Die hierarchisch strukturierten porösen Membranen, welche nach dem in Kapitel 2 vorgestellten Verfahren der Kondensationsmuster in Kombination mit dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung hergestellt wurden, werden im folgenden Kapitel hinsichtlich ihrer Membraneigenschaften charakterisiert. Neben der Berechnung der Porosität der Membranen, werden Permeatfluss- und Permeabilitätsmessungen zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit und Filtrationsversuche zur Untersuchung des Rückhaltevermögens durchgeführt.

Für die Versuche werden Membranen verwendet, die in ihrem äußeren Erscheinungsbild sehr einheitlich wirken und deren rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen auf einen annähernd optimalen hierarchischen Aufbau schließen lassen. Dies bedeutet, die REM-Aufnahmen zeigen Membranen mit einer Monolage von nahezu dicht gepackten submikrometergroßen Poren auf der Unterseite (Abb. 3.4 A) und annähernd hexagonal gepackten mikrometergroßen Poren der Kondensationsmuster auf der Oberseite (Abb. 3.4 B). Zusätzlich sind die Membranen so dünn, dass beide Schichten von Poren permeabel miteinander verbunden sind.

Bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen werden jedoch nur kleine Ausschnitte verschiedener Stellen der Membranen untersucht, weshalb Abweichungen von den ermittelten Werten für die Porosität, Leistungsfähigkeit und das Rückhaltevermögen innerhalb der Membranen realistisch sind.

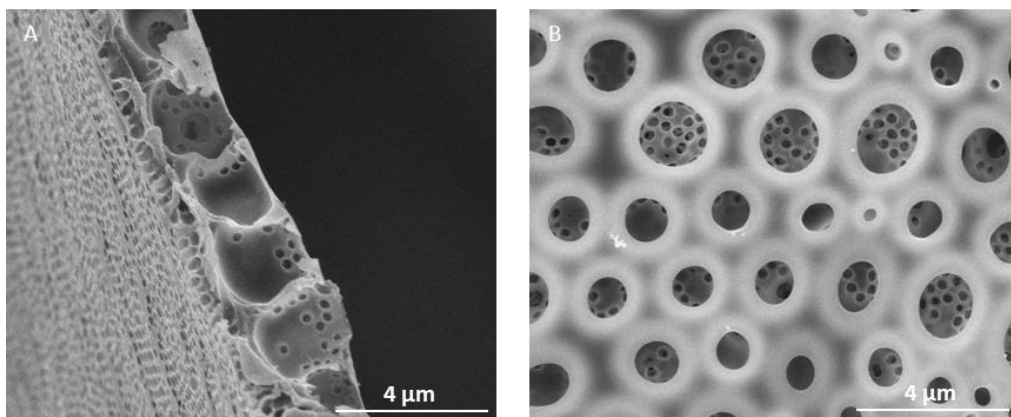


Abb. 3.4 A & B REM-Aufnahmen einer Membran mit hierarchischer Struktur (A) Blick auf Querschnitt, (B) Blick auf Oberseite

3.2.1 Bestimmung der Porosität

Als Porosität wird das Verhältnis des Volumenanteils der Poren zum Gesamtvolumen der Membran bezeichnet (Gl. 3.8) ^[4]. Bei sehr dünnen Membranen, bei denen die Poren als Löcher und nicht als Kanäle betrachtet werden können, kann die Porosität auch als Verhältnis der Porenfläche zur Gesamtfläche der Membran gedeutet werden.

Je höher die Porenfläche einer Membran ist, desto höher ist die Membranleistung. Dabei kann die Porosität durch die Porendichte und/oder den Durchmesser der Poren bestimmt werden.

Für die hierarchisch strukturierten porösen Membranen, welche nach dem in Kapitel 2 beschriebenen Verfahren hergestellt werden, lässt sich die Porosität sowohl für die submikrometergroßen Poren der Trennschicht auf der Unterseite, als auch für die größeren Poren der Stützstruktur auf der Oberseite bestimmen (Abb. 3.5).

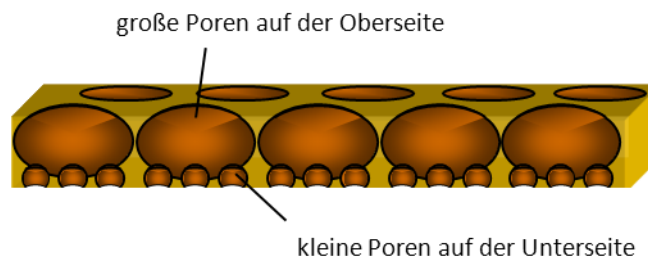


Abb. 3.5 Schematische Darstellung einer hierarchisch strukturierten Membran

Bei der Analyse der Membranleistung muss jedoch die **effektive Porosität** betrachtet werden. Diese wird durch den Anteil der submikrometergroßen Poren definiert, welche den Polymerfilm sowohl auf der Unterseite, als auch zur Oberseite am Boden der mikrometergroßen Poren penetrieren. Sie wird demnach als das Verhältnis der Fläche der zu beiden Seiten durchgängigen submikrometergroßen Poren zur Gesamtfläche bezeichnet. Um die effektive Porosität in den verwendeten Membranen zu ermitteln, wird mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie abgeschätzt, ob die submikrometergroßen Poren am Boden der größeren Poren durchgängig sind oder ob sie nur den Abdrücken der zuvor eingelagerten Partikel entsprechen. Die bisherigen Erfahrungen am Rasterelektronenmikroskop zeigten, dass ein geschlossener Polymerfilm in unterschiedlichen Grautönen zu erkennen ist, während durchgängige Poren schwarz erscheinen. Auf diese Weise wurden für 20 Membranen die durchgängigen Poren auf einer Gesamtfläche von je $150 \mu\text{m}^2$ ausgezählt. Zudem wurden für diese Membran die Porendurchmesser ermittelt, indem 200 submikroskopische und 100 mikroskopische Poren mit Hilfe der Software „Image J“ vermessen wurden. Die zusammengefassten Daten bezüglich Porendurchmesser und Porosität der untersuchten Membranen befinden sich im Anhang 3.1.

Die ermittelte Porosität der Membranunterseite ist nur bei einem Drittel der Membranen größer als 10 %, wobei die Membranen mit nahezu dicht gepackten submikrometergroßen Poren eine Porosität größer 30 % aufweisen. Allerdings penetrieren bei drei Vierteln der verwendeten Membranen weniger als 30 % der submikrometergroßen Poren den dünnen Polymerfilm auch am Boden der mikrometergroßen Poren. Dies führt zu einer effektiven Porosität kleiner 2 % bei mehr als der Hälfte der Membranen.

Wie am Beispiel der Membran in Abb. 3.4 zu sehen ist, weist diese mit ca. 36 % eine vergleichsweise hohe Porosität der Unterseite auf. Dennoch durchragen nur ca. 11 % der kleinen Poren den Polymerfilm in Richtung der großen Poren, wodurch die effektive Porosität auf ca. 4 % sinkt.

Die Ursachen für die niedrigen Werte der verschiedenen Porositäten liegen im Herstellungsprozess begründet. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben ist, führen schon geringe Änderungen der umgebungs- und polymerspezifischen Parameter zu Membranen, welche nicht die gewünschte hierarchische Struktur aufweisen. Ist beispielsweise die Konzentration der Polymerlösung zu hoch, dann entstehen Membranen, bei denen der Polymerfilm auf der Unterseite so dick ist, dass ihn die eingelagerten Siliziumdioxid-Partikel nicht am Boden der mikroskopischen Poren und auf der Membranunterseite penetrieren können (Abb. 2.10 A & B, S. 22). In diesem Fall sinkt nach dem Herauslösen der Partikel die Anzahl der zu beiden Seiten durchgängigen submikrometergroßen Poren und somit die effektive Porosität. Ist die Polymerkonzentration dagegen zu gering, erhält man sehr dünne Polymermembranen, bei denen die eingelagerten Siliziumdioxid-Partikel zu beiden Seiten aus dem Polymerfilm herausragen. Nach dem Entfernen der Partikel besitzen die Membranen eine hohe effektive Porosität, allerdings sind sie so dünn, dass auch die Poren der zuvor kondensierten Wassertropfen die Membranunterseite durchdringen (Abb. 2.10 C & D, S. 22). Dies führt zu ungewollten Fehlstrukturen in Form von mikrometergroßen Poren an der Unterseite.

In Abb. 3.6 ist je eine Membran mit höherer und niedrigerer effektiver Porosität abgebildet. Wie anhand der Membran in Abb. 3.6 A, mit vergleichsweise hoher effektiver Porosität, zu sehen ist, weist diese gegenüber der Membran mit niedrigerer effektiver Porosität (Abb. 3.6 B) wesentlich mehr Defekte durch die genannten mikrometergroßen Poren an der Membranunterseite auf. Die Schere zwischen Membranen mit möglichst vielen submikrometergroßen Poren, und somit einer hohen effektiven Porosität, aber auch einer höheren Anzahl an Defekten, und defektfreien Membranen, mit herabgesetzter effektiven Porosität, ist demzufolge sehr eng.

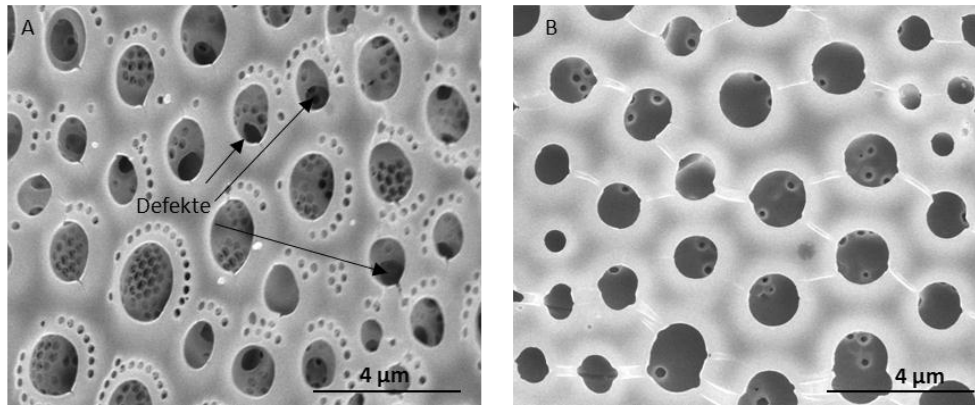


Abb. 3.6 A & B REM-Aufnahmen hierarchisch strukturierter Membranen mit (A) einer hohen effektiven Porosität und (B) einer niedrigen effektiven Porosität

Dies wird auch anhand von Abb. 3.7 deutlich. Die zur Auswertung herangezogenen Membranen mit einer niedrigen effektiven Porosität weisen entweder keine oder nur sehr wenige Defekte auf. Bereits ab einer effektiven Porosität größer als 0,8 % ist jedoch ein klarer Anstieg der Defektzahl zu erkennen.

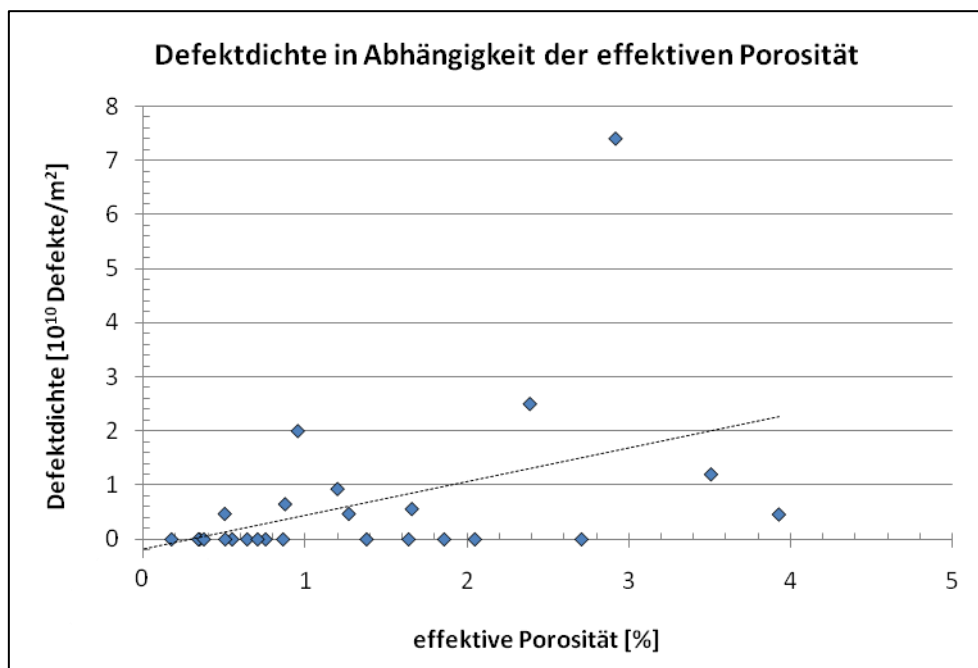


Abb. 3.7 Graphische Darstellung der Defektanzahl in Abhängigkeit der effektiven Porosität

Eine weitere wichtige Größe, welche die effektive Porosität beeinflusst, ist der Durchmesser der mikrometergroßen Poren. Dieser wird, wie in Kapitel 2.2. erläutert, u. a. von der Verdunstungszeit des Lösungsmittels beeinflusst. Je schneller das Chloroform verdampft, desto weniger Zeit bleibt für die Kondensation der Wassertropfen. Folglich werden die Porendurchmesser kleiner und somit die Fläche, an welcher sich die Partikel anlagern und diese schließlich penetrieren.

Eine zusätzliche Erscheinung, die auftritt, wenn das Chloroform zu schnell verdunstet, ist die Bildung einer dünnen Polymerhaut um die Partikel. Diese bewirkt, dass der effektive mittlere Porendurchmesser der kleinen Poren geringer ist als der mittlere Durchmesser der zuvor eingelagerten Partikel. Um die Bildung der dünnen Polymerhaut um die Partikel zu unterbinden, könnte man, ähnlich wie in Kapitel 5.2.3, eine weitere Lösungsmittelkomponente mit einem im Vergleich zum Chloroform wesentlich geringeren Dampfdruck zufügen. Dadurch verlängern sich der Verdunstungsprozess des Lösungsmittels und die Dauer des Aushärtens des Polymers. Die Ergebnisse in Kapitel 5.2.3 zeigen, dass dadurch die Hautbildung um die Partikel verhindert werden kann.

3.2.2 Bestimmung der Leistungsfähigkeit der hierarchisch strukturierten Membranen

Zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit der hierarchisch strukturierten porösen Membranen werden Permeatflussmessungen und Messungen bezüglich der Permeabilität der Membran durchgeführt. Dazu wurde, in Anlehnung an die Arbeit von B. Gates ^[113], eine Filter-Apparatur konstruiert, welche aus zwei separaten Glasplatten besteht. An jeder Platte ist ein 90°-gewinkeltes Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 1.2 mm befestigt. An dem feedseitigen Glasrohr befindet sich zusätzlich ein Vorratsgefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 mL (Abb. 3.8).



Abb. 3.8 Eigen-konstruierte Apparatur für Filtrations- und Permeabilitätsmessungen

Zwischen den beiden Platten wird ein ca. 5 mm x 5 mm großes Stück der zu untersuchenden Membran so eingespannt, dass die Trennschicht mit den submikrometergroßen Poren in Richtung Zulauf ausgerichtet ist und die Öffnungen der Glasrohre vollständig bedeckt sind. Anschließend werden die Membranfragmente mit verschiedenen reinen polaren und unpolaren Lösungsmitteln durchströmt. Es wird die Zeit ermittelt, welche ein definiertes Volumen der verschiedenen Lösungsmittel zum Durchströmen der Membranen benötigt.

Für die Versuche wurden Stücke von zwei verschiedenen Membranen (Membran A und B) eingesetzt. Die Daten bezüglich Porengröße und Porosität dieser beiden Membranen sind in Tab. 3.2 und Tab. 3.3 zusammengefasst. Im Rahmen der Streuung der Werte sind keine signifikanten Unterschiede zwischen diesen beiden Membranen ersichtlich.

Tab. 3.2 Porengröße und Porosität der **Membran A**

	Porengröße [μm]		Porosität		
	Mittelwert [μm]	Standardabweichung [μm]	Anzahl Poren/ m^2	Porosität	Standardabweichung
Unterseite (kleine Poren)	0.179	0.061	1.01E+12	2.54E-02	3.00E-03
Oberseite (kleine Poren)	0.146	0.046	1.62E+12	2.71E-02	2.70E-03
Oberseite (große Poren)	0.891	0.345	4.07E+11	2.54E-01	3.80E-02
Effektive Porosität	2.7 %				
Anzahl Defekte pro m^2	0				

Tab. 3.3 Porengröße und Porosität der **Membran B**

	Porengröße [μm]		Porosität		
	Mittelwert [μm]	Standardabweichung [μm]	Anzahl Poren/ m^2	Porosität	Standardabweichung
Unterseite (kleine Poren)	0.220	0.042	7.87E+12	2.99E-01	1.10E-02
Oberseite (kleine Poren)	0.208	0.046	6.02E+11	2.05E-02	9.80E-04
Oberseite (große Poren)	1.541	0.398	1.56E+11	2.81E-01	1.90E-02
Effektive Porosität	2.1 %				
Anzahl Defekte pro m^2	0				

Die Berechnung des **Permeatflusses** erfolgt nach Gl. 3.4 (S. 35), indem das durchströmte Volumen ins Verhältnis zur Zeit gesetzt wird. Die Abb. 3.9 A & B zeigen die Permeatflüsse der verschiedenen Lösungsmittel durch die beiden Membranen A und B.

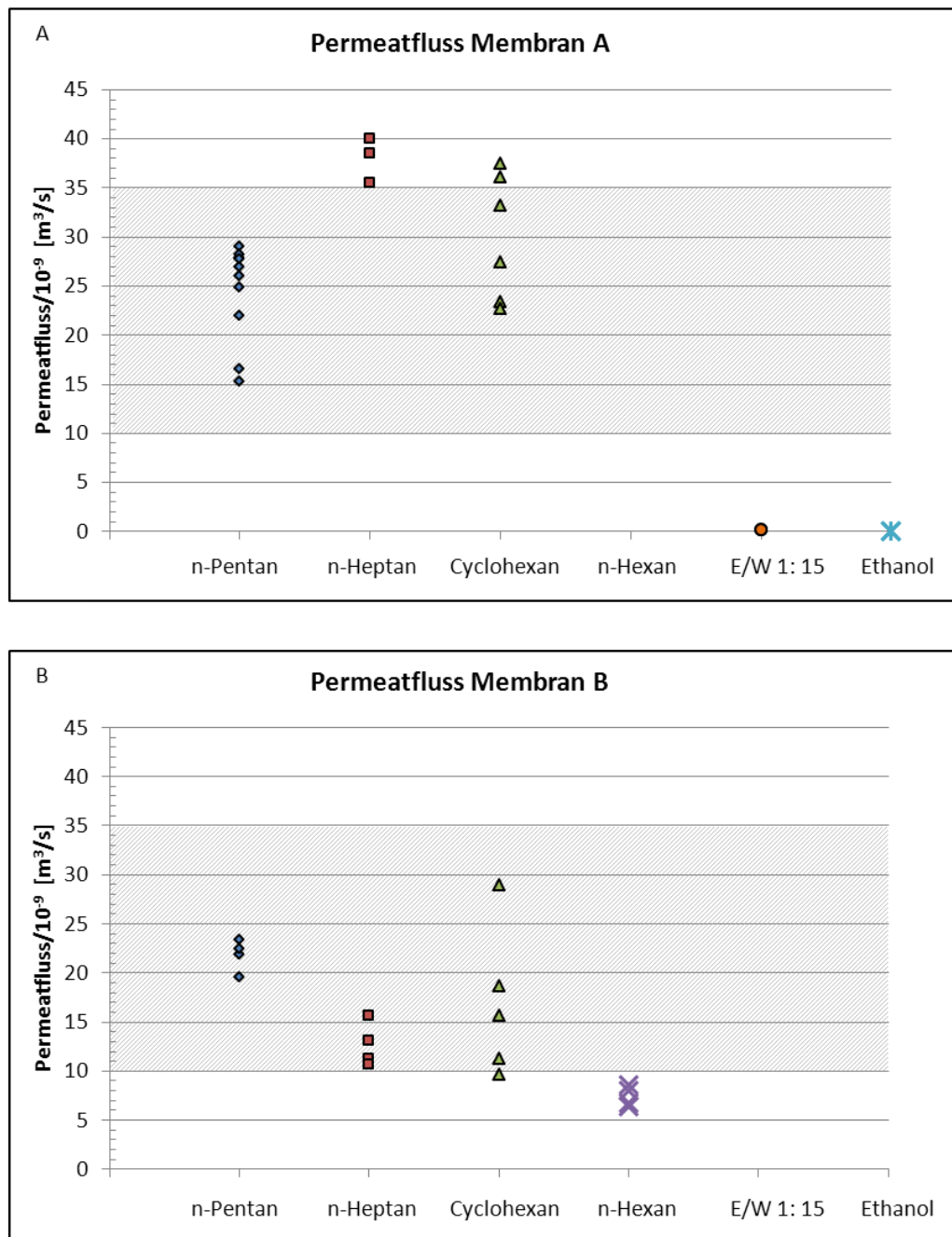


Abb. 3.9 A & B Graphische Darstellung der Permeatflüsse verschiedener Lösungsmittel durch (A) die Membran A und (B) die Membran B

Versuche mit deionisiertem Wasser wurden mehrfach abgebrochen, da auch nach mehreren Stunden kein Durchfluss des Wassers durch die Membranen zu beobachten war. Sie sind aus diesem Grund nicht in den Abb. 3.9 A & B aufgeführt. Laut Literatur werden trockene mikroporöse Membranen erst oberhalb einer transmembranen Druckdifferenz von $2.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ von Wasser durchströmt ^[4]. Die in der Versuchsanordnung vorherrschende transmembrane Druckdifferenz beträgt für Wasser jedoch nur $1.1 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

Dagegen werden die Membranen von den organischen Lösungsmitteln, wie n-Hexan oder Cyclohexan, ohne augenscheinliche Verzögerung durchströmt. Die Werte gleicher Lösungsmittel variieren zwischen den beiden Membranen, was durch die unterschiedliche Porosität beider Membranen begründet wird. Zudem wurde für jeden Versuch ein neues Stück Membran verwendet, so dass es durch mögliche Unregelmäßigkeiten in den Fragmenten ebenfalls zu Abweichungen kommen kann. Wie aus den beiden Abb. 3.9 A & B deutlich wird, konzentrieren sich die Messpunkte der Permeatflüsse der organischen Lösungsmittel im Bereich zwischen $10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ und $35 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Bei Membran A wird zudem ein deutlicher Unterschied hinsichtlich der Permeatflüsse zwischen den polaren und unpolaren Lösungsmitteln sichtbar. Während die Mehrheit der Werte des Permeatflusses für die unpolaren Lösungsmittel (n-Pentan, n-Hexan, Cyclohexan und n-Heptan) zwischen $15 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ und $40 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ liegen, sind die der polaren Lösungsmittel mit $1.1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ für Ethanol und $3.7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ für das Ethylenglykol/Wasser-Gemisch (1 : 15) um bis zu drei Potenzen kleiner.

Eine Erklärung für diesen Trend liegt in der unterschiedlichen Benetzbarkeit der PMMA-Membranen mit den verwendeten Lösungsmitteln. In Tab. 3.4 sind die Kontaktwinkel, welche sich zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln und der PMMA-Oberfläche einstellen, aufgelistet. PMMA besitzt durch seine Polymerstruktur unpolare Oberflächeneigenschaften, weswegen die Membranen von unpolaren Lösungsmitteln sehr gut benetzt und somit auch besser durchströmt werden als von polaren Lösungsmitteln. Betrachtet man den Kontaktwinkel von Ethanol auf PMMA, dann lässt dieser ebenfalls auf eine gute Benetzung der Membran schließen und einen hohen Permeatfluss erwarten.

Tab. 3.4 Kontaktwinkel verschiedener Lösungsmittel(gemische) auf PMMA

Substanz	Kontaktwinkel	
	$\theta_{\text{adv}} [^\circ]$	$\theta_{\text{rec}} [^\circ]$
n-Pentan	8.34	- [†]
n-Hexan	3.87	- [†]
n-Heptan	< 1	- [†]
Cyclohexan	6.18	- [†]
Wasser	70.34	67.14
Ethanol	< 1	- [†]
E/W 1 : 15	67.75	63.97

[†] Die Bestimmung der rückziehenden Kontaktwinkel war aufgrund der geringen Werte für die fortschreitenden Kontaktwinkel messtechnisch nicht möglich

Wie jedoch bereits im vorigen Abschnitt beschrieben, widersprechen die experimentellen Ergebnisse dieser Annahme. Eine mögliche Ursache für dieses widersprüchliche Verhalten könnte in dem Quellverhalten der PMMA-Membran in Kontakt mit Ethanol liegen. Um dies abzuschätzen, wurden Berechnungen mit Hilfe der Hansen-Löslichkeitsparameter durchgeführt (Gl. 3.14)^[114]. Je kleiner die Differenz der Hansen-Löslichkeitsparameter $\Delta\delta$ in Gl. 3.14 ist, umso besser wird das Lösungsmittel in das Polymer diffundieren und somit zur Quellung führen bzw. das Polymer lösen. Zudem kann über die Differenz der Hansen-Löslichkeitsparameter der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ berechnet werden (Gl. 3.15). Dieser ermöglicht ebenfalls Rückschlüsse auf das Löslichkeitsverhalten zweier Komponenten. Ist χ bei Molekülen unterschiedlichen Molekulargewichts, wie z. B. PMMA und Ethanol, kleiner 0.25, dann sind sie vollständig miteinander mischbar. Ist χ größer 0.25 bedeutet dies, dass es eine Mischungslücke für die beiden Stoffe gibt.

$$\Delta\delta = \frac{\Delta_{mix}H}{\varphi_L\varphi_P \cdot V_m} = \sqrt{(\delta_L^D - \delta_P^D)^2 + (\delta_L^P - \delta_P^P)^2 + (\delta_L^H - \delta_P^H)^2} \quad \text{Gl. 3.14}^{[118]}$$

mit	$\Delta\delta$	... Differenz der Hansen-Löslichkeitsparameter [MPa ^{1/2}]
	δ_L^D	... Hansen-Parameter der Dispersionskräfte des Lösungsmittels [MPa ^{1/2}]
	δ_P^D	... Hansen-Parameter der Dispersionskräfte des Polymers [MPa ^{1/2}]
	δ_L^P	... Hansen-Parameter der polaren Wechselwirkungskräfte des Lösungsmittels [MPa ^{1/2}]
	δ_P^P	... Hansen-Parameter der polaren Wechselwirkungskräfte des Polymers [MPa ^{1/2}]
	δ_L^H	... Hansen-Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen des Lösungsmittels [MPa ^{1/2}]
	δ_P^H	... Hansen-Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen des Polymers [MPa ^{1/2}]
	φ_L	... Volumenbruch des Lösungsmittels
	φ_P	... Volumenbruch des Polymers
	$\Delta_{mix}H$	... Mischungsenthalpie [J/mol]
	V_m	... Molares Volumen [m ³ /mol].

$$\chi = \frac{\Delta\delta^2 \cdot V_m}{k_B \cdot T \cdot N_A} \quad \text{Gl. 3.15}^{[118]}$$

mit	k_B	... Boltzmann-Konstante [J/K]
	N_A	... Avogadro-Konstante [mol ⁻¹]
	χ	... Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter.

Die Hansen-Parameter von PMMA und den verwendeten reinen Lösungsmittel sowie die sich daraus ergebenden Ergebnisse für $\Delta\delta$ und χ sind in Tab. 3.5 aufgeführt. Für das Ethylenglykol/Wasser-Gemisch (1 : 15) konnten die Parameter leider nicht ermittelt werden, aufgrund des Mischungsverhältnisses und des Kontaktwinkels ist aber anzunehmen, dass sie ähnlich denen von Wasser sind. Betrachtet man zunächst das Ergebnis der Berechnung der Hansen-Löslichkeitsparameter für PMMA/Ethanol, dann ist der Wert nur geringfügig kleiner als die Werte der unpolaren Lösungsmittel (n-Pentan, n-Hexan, Cyclohexan und n-Heptan). Dagegen ist das Ergebnis des Flory-Huggins Wechselwirkungsparameters für PMMA/Ethanol deutlich kleiner als das der vier unpolaren Lösungsmittel. Dies ist ein Indiz dafür, dass die PMMA-Membran während der Permeatfluss- und Permeabilitätsmessungen bei Kontakt mit Ethanol quillt. Dadurch verkleinern sich die Porendurchmesser, was wiederum zu den beobachteten reduzierten Permeatflüssen führt. Der beschriebene Effekt des Quellens von PMMA bei Kontakt mit Ethanol ist ebenfalls in der Literatur bekannt^[115,116] und wird u. a. zum „Ausheilen“ von Mikrorissen in PMMA-Filmen genutzt^[117].

Tab. 3.5 Hansen- und Flory-Huggins-Parameter der verschiedenen Lösungsmittel und von PMMA

Substanz	Hansen-Parameter [MPa ^{1/2}] ^[118,119]				χ
	δ^D	δ^P	δ^H	$\Delta\delta$	
PMMA	18.6	10.5	7.5	-	-
n-Pentan	14.5	0	0	13.5	8.5
n-Hexan	14.9	0	0	13.4	9.5
n-Heptan	15.3	0	0	13.3	10.6
Cyclohexan	16.8	0	0.2	12.9	7.3
Wasser	15.6	16.0	42.3	35.4	9.1
Ethanol	15.8	8.8	19.4	12.3	3.6
E/W 1 : 15	-	-	-	-	-

Die Berechnung der **Permeabilität** erfolgt nach Gl. 3.5 (S. 35) unter Berücksichtigung der angeströmten Membranfläche, des hydrostatischen Druckes und der dynamischen Viskosität der Lösungsmittel.

Bei der Betrachtung der Permeabilität (Abb. 3.10 A & B) bezüglich der verschiedenen Lösungsmittel ist die gleiche Tendenz zu beobachten wie bei den Permeatflüssen. Obwohl die Werte der Permeabilität für gleiche Lösungsmittel zwischen den beiden Membranen A und B unterschiedlich sind, ist sie für die unpolaren Lösungsmittel höher als für die polaren. Die Permeabilität hinsichtlich der unpolaren Lösungsmittel streut zwischen $5 \cdot 10^{-9}$ m und $33 \cdot 10^{-9}$ m, die Permeabilität von Ethanol beträgt

rund $3.6 \cdot 10^{-11}$ m und die vom Ethylenglykol/Wasser-Gemisch (1 : 15) rund $1.1 \cdot 10^{-12}$ m. Die zusammengefassten Werte der Permeatfluss- und Permeabilitätsmessungen der einzelnen Lösungsmittel befinden sich im Anhang 3.2.

Eine Beobachtung, welche beim Vergleich der Permeabilität der Membran bezüglich der vier unpolaren organischen Lösungsmittel auffällt, sind die vergleichsweise hohen Werte für Cyclohexan. Diese ergeben sich durch die Unterschiede bezüglich der dynamischen Viskosität und dem hydrostatischen Druck.

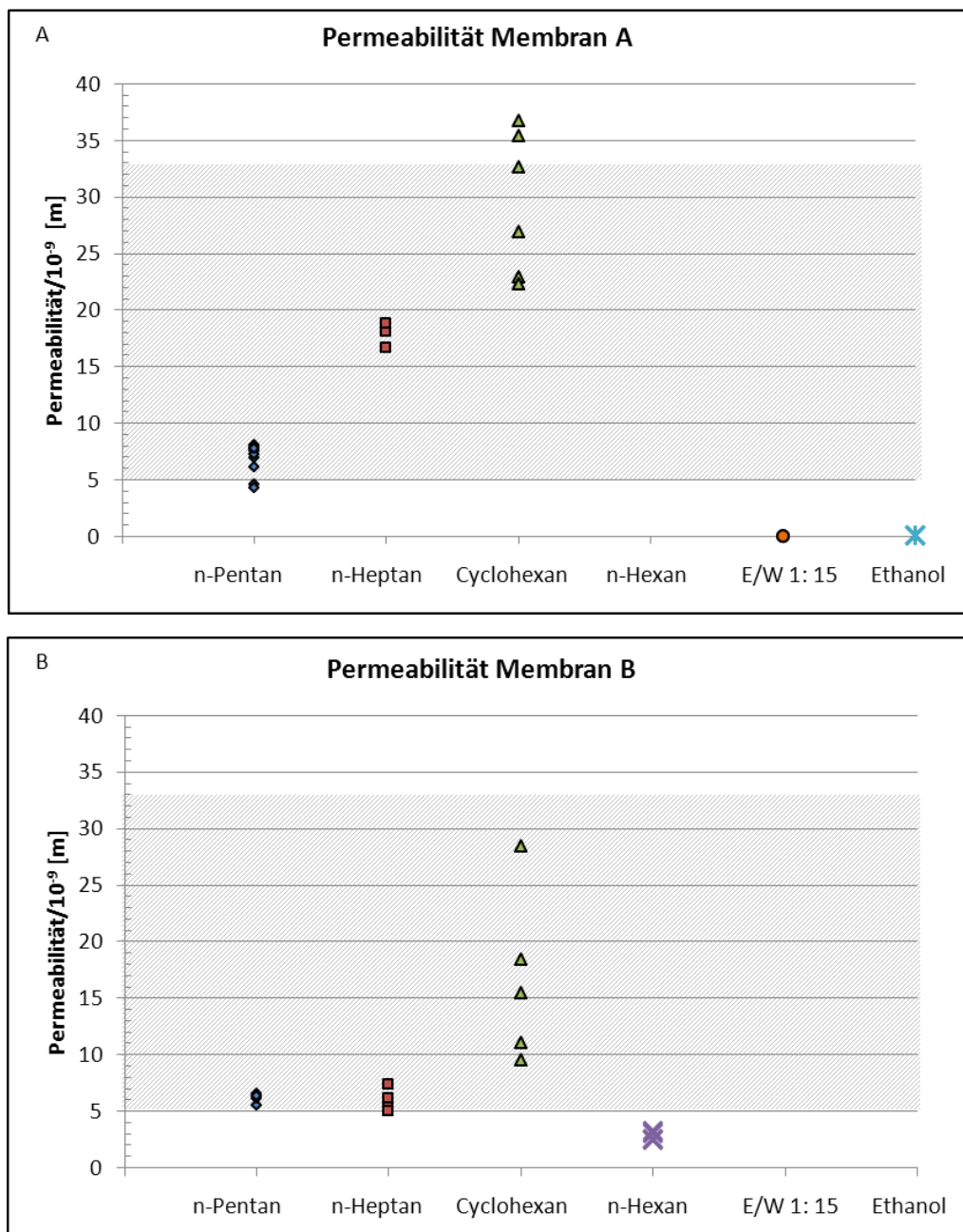


Abb. 3.10 A & B Graphische Darstellung der Permeabilität der Membranen A (A) und B (B) für verschiedene Lösungsmittel

3.2.3 Bestimmung des Rückhaltevermögens der hierarchisch strukturierten Membranen

Die Versuche zur Analyse des Rückhaltevermögens der Membranen werden mittels Dead-End-Filtration in der eigen-konstruierten Filtrationsapparatur (Abb. 3.8) durchgeführt. Als zu filtrierende Feststoffe werden Hefezellen und mit Rhodamin B markierte Melamin-Partikel (kurz Rhodamin B - Partikel) gewählt. Die Hefezellen und Rhodamin B - Partikel unterscheiden sich in Größe und Form. Während die Hefezellen Größen zwischen $5\text{ }\mu\text{m}$ – $10\text{ }\mu\text{m}$ und eine uneinheitliche Form aufweisen, sind die Rhodamin B - Partikel von homogener sphärischer Gestalt und besitzen eine Größe von $1\text{ }\mu\text{m} \pm 0.01\text{ }\mu\text{m}$.

Für die Filtrationsversuche werden ca. $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ große Stücke der zwanzig, im Anhang 3.1 aufgelisteten Membranen in die Filtrationsapparatur eingespannt. Anschließend wird ein definiertes Volumen einer wässrigen Suspension der Rhodamin B - Partikel bzw. Hefezellen in das Vorratsgefäß der Filtrationsapparatur eingefüllt. Die Suspensionen werden zuvor für ca. fünf Minuten im Ultraschallbad dispergiert. Da es während der Filtration zum Reißen oder Verschieben der Membranfragmente kommen kann, wird das Filtrat in mehreren Fraktionen aufgefangen.

Die verschiedenen Fraktionen und die Stammlösungen werden im Anschluss hinsichtlich der Konzentration an Hefezellen bzw. an Rhodamin B - Partikeln untersucht. Dies erfolgt für die Hefezellen durch Auszählen mit einer Zählkammer ‚Neubauer Improved‘. Bei den Rhodamin B - Partikel wird die Konzentration über Intensitätsmessungen am Fluoreszenzspektrometer bestimmt.

In ca. 35 % der Versuche waren offensichtlich schon vor Beginn der Messung mikroskopische Risse oder Fehlstellen in der Membran oder die Apparatur war undicht, so dass die Versuche vorzeitig abgebrochen wurden. Bei den verbleibenden Messungen war eine Abnahme der Konzentration an Hefezellen oder Rhodamin B - Partikeln zu erkennen. Es wurde das Rückhaltevermögen bestimmt. Die für die Auswertung herangezogenen Messreihen sind im Anhang 3.3 zusammengefasst.

3.2.3.1 Filtration von Hefezellen

Wie die Werte in Abb. 3.11 zeigen, werden bei ca. 55 % der Versuche mehr als 50 % der Hefezellen abfiltriert, jedoch nur bei knapp einem Drittel der Filtrationen werden mehr als 80 % der Hefezellen aus der Feedlösung entfernt. Dies entspricht einem durchschnittlichen Rückhaltevermögen von $55\% \pm 30\%$. Dies ist leider enttäuschend gering, in der Praxis wäre ein Rückhaltevermögen größer 99 % wünschenswert.

Gründe für die zum Teil geringen Werte des Rückhaltevermögens liegen möglicherweise in Fehlstellen in den Membranen, wie beispielsweise mikrometergroßen Rissen. Diese Fehlstellen können be-

reits während der Synthese, der Präparation der Membranen für die Filtration oder während der Filtration durch mechanische Beanspruchung entstanden sein.

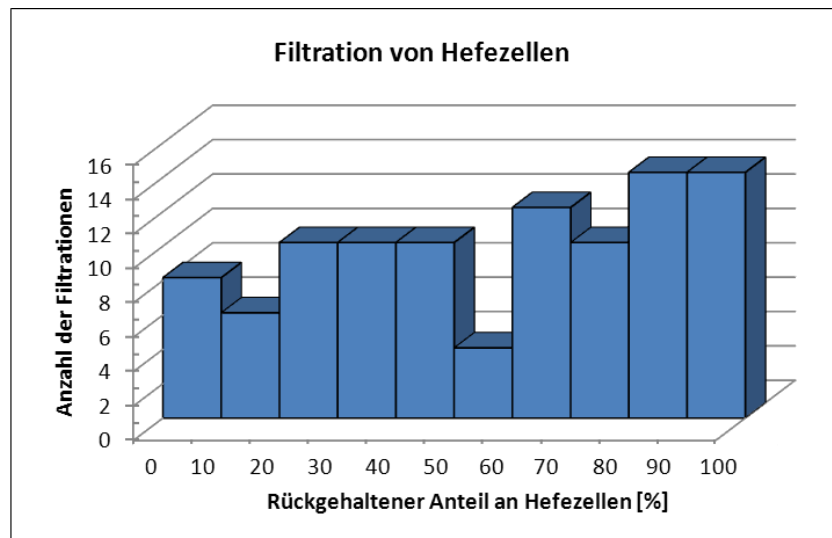


Abb. 3.11 Graphische Darstellung des rückgehaltenen Anteils an Hefezellen

Die Filtration der Hefezellen wird maßgeblich von Filterkuchenbildung und Membranfouling begleitet. Mit zunehmender Filtrationsdauer lagern sich Hefezellen in Form eines Filterkuchens auf der Membranoberfläche ab. Diese übernehmen im Verlauf der Filtration die eigentliche Filtrationsaufgabe und halten nachfolgende Hefezellen zurück. In Abb. 3.12 sind fünf Filtrationen (Filtration A – E), welche mit Fragmenten unterschiedlicher Membranen durchgeführt wurden, dargestellt. Bei allen fünf Messreihen sinkt der Restanteil an Hefezellen im Filtrat mit steigender Fraktionsnummer, unabhängig vom letztlichen Rückhaltevermögen der einzelnen Filtrationen.

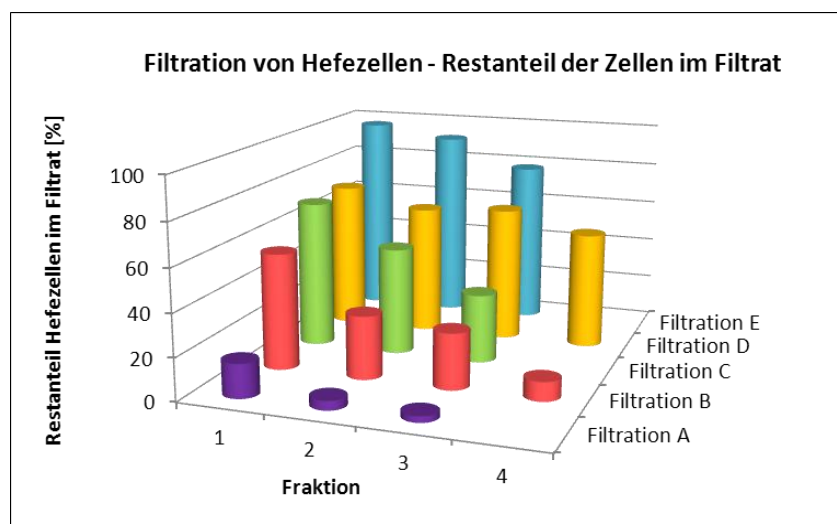


Abb. 3.12 Graphische Darstellung der Abnahme des Restanteils an Hefezellen innerhalb der Fraktionen

Neben den Hefezellen setzen auch kleinere Zellfragmente oder makromolekulare Begleitstoffe aus der Feedlösung einen Großteil der Poren zu (Membranfouling). Damit nimmt die Zahl der effektiven

Poren innerhalb einer Membran ab. Dies hat zur Folge, dass der Gesamtwiderstand der Filtration steigt und die Filtrationsdauer zunimmt.

Um die Effekte der Filterkuchenbildung und des Membranfoulings näher zu untersuchen, werden die verwendeten Membranfragmente mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. In Abb. 3.13 A sieht man die Aufnahme der Trennschicht einer Membran vor der Filtration, in Abb. 3.13 B - D Aufnahmen der gleichen Membran nach der Filtration. In Abb. 3.13 B ist der Filterkuchen durch die Ablagerung von Hefezellen auf der Trennschicht zu erkennen. Abb. 3.13 C zeigt die Großaufnahme zweier abfiltrierter Hefezellen und Abb. 3.13 D den Effekt des Membranfoulings durch schleimige Bestandteile.

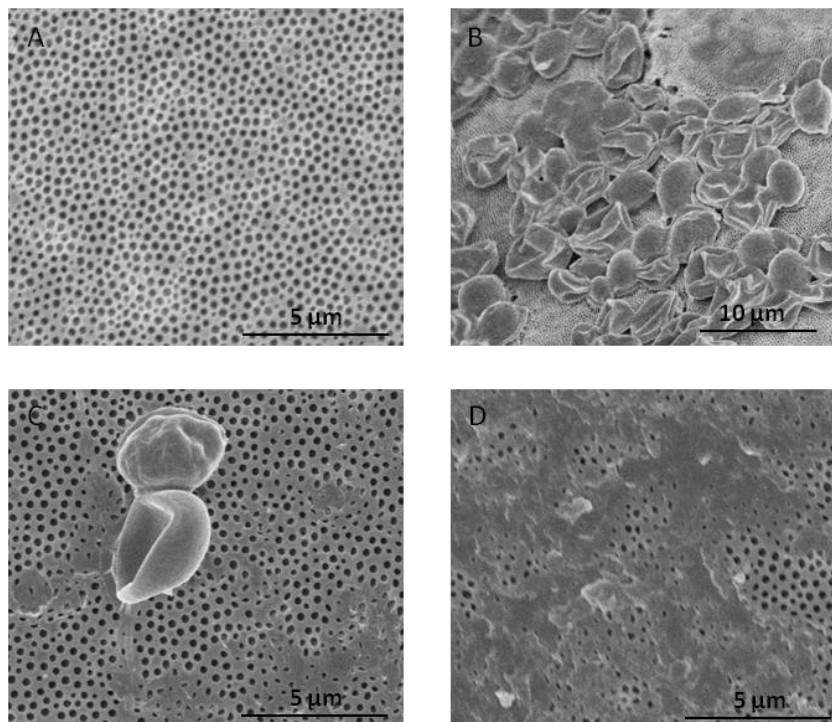


Abb. 3.13 REM-Aufnahmen einer Membran (A) vor der Filtration mit Hefezellen, (B - D) nach der Filtration mit Hefezellen, (B) Filterkuchen aus Hefezellen, (C) einzelne abgelagerte Hefezellen, (D) Membranfouling durch schleimige Bestandteile

3.2.3.2 Filtration von Rhodamin B markierten Melamin-Partikeln

Wie die graphische Auswertung (Abb. 3.14) der Filtrationsmessungen der Rhodamin B - Partikel zeigt, werden bei knapp drei Vierteln der Filtrationen weniger als 50 % der Partikel zurückgehalten. Das durchschnittliche Rückhaltevermögen liegt bei $33 \% \pm 26 \%$ und damit deutlich unter den Werten des Rückhaltevermögens für die Hefezellen. Die Ergebnisse entsprechen ebenfalls nicht den Erwartungen und sind für eine medizinische und industrielle Anwendung indiskutabel.

Ein Grund für die Abweichung zu den Filtrationen mit den Hefezellen ist der Größenunterschied zwischen den beiden Feststoffarten. Die Wahrscheinlichkeit, dass die kleineren Rhodamin B - Partikel mikroskopische Risse passieren können, ist wesentlich höher als bei den Hefezellen.

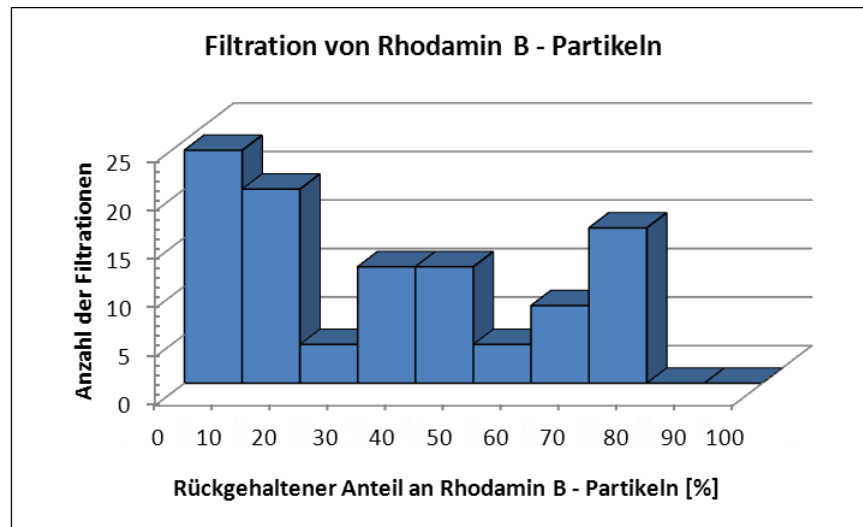


Abb. 3.14 Graphische Darstellung des rückgehaltenen Anteils an Rhodamin B - Partikel

Die Rhodamin B - Partikel lagern sich während der Filtrationen ebenfalls auf der Membranoberfläche ab (Abb. 3.15). Allerdings wirkt sich die Bildung des Filterkuchens, im Vergleich zu den Hefezellen, weniger stark auf die Filtrationsgeschwindigkeiten aus. Dies liegt zum einen an dem geringeren zurückgehaltenen Feststoffanteil, der weniger Poren blockiert. Zum anderen tritt bei diesen Filtrationen, aufgrund der Partikelbeschaffenheit, kein Membranfouling auf.

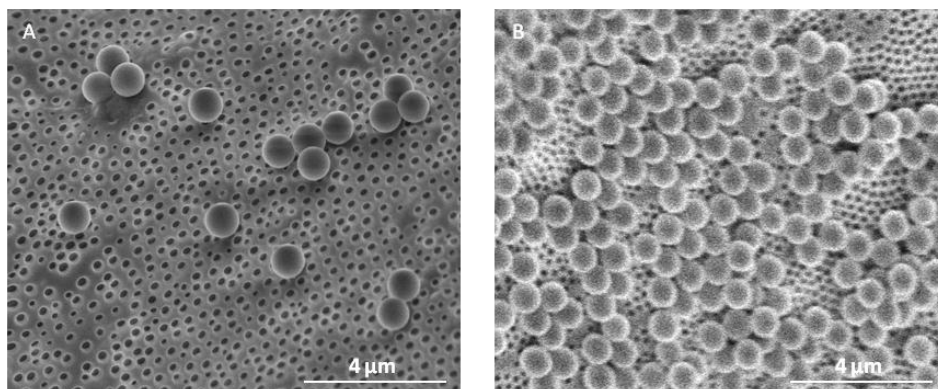


Abb. 3.15 (A & B) REM-Aufnahmen einer Membran mit (A) einzelnen zurückgehaltenen Rhodamin B – Partikeln und (B) einem Filterkuchen der Rhodamin B - Partikel

Sowohl bei den Filtrationen der Hefezellen als auch bei den Filtrationen der Rhodamin B - Partikel konnte gezeigt werden, dass die Zellen/Partikel zurückgehalten werden können, während die Flüssigphase die Membran passieren kann. Jedoch zeigten die Ergebnisse, dass ein Großteil der für die Versuche verwendeten Membranfragmente mikroskopische und makroskopische Fehlstellen aufweist.

3.3 Zusammenfassung

Die hierarchisch strukturierten porösen Membranen, welche durch Kombination der Kondensationsmuster mit dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung hergestellt werden, wurden hinsichtlich ihrer Membraneigenschaften charakterisiert.

Neben der Berechnung der Porosität der Trennschicht und der Stützstruktur, wurde die effektive Porosität der Membranen ermittelt. Trotz hoher Porosität der beiden Schichten, liegt die effektive Porosität bei mehr als der Hälfte der Membranen unter 2 %.

Die Permeabilitätsmessungen zeigen einen deutlichen Unterschied für polare und unpolare Lösungsmittel. Die PMMA-Membranen mit ihren hydrophoben Oberflächeneigenschaften werden von unpolaren Lösungsmitteln, wie n-Pentan oder n-Heptan, wesentlich besser benetzt als von polaren Lösungsmitteln, wie Ethanol. Die Permeatflüsse der unpolaren Lösungsmittel waren um bis zu drei Potenzen höher als die der polaren. Bei der Bestimmung der Permeabilität ergab sich der gleiche Trend wie bei den Permeatflussmessungen – die Permeabilität der PMMA-Membranen ist für unpolare Lösungsmittel höher als für polare.

Aus den Filtrationsversuchen resultiert, dass sich die hierarchisch strukturierten Membranen durchaus als Mikrosiebe eignen. Ihr Rückhaltevermögen ist jedoch für industrielle und medizinische Zwecke noch nicht ausreichend hoch. Während das durchschnittliche Rückhaltevermögen der Membranen für die Hefezellen bei $55 \% \pm 30 \%$ liegt, konnten bei den Rhodamin B - Partikeln im Durchschnitt nur $33 \% \pm 26 \%$ zurückgehalten werden. Da die Rhodamin B - Partikel mit einer Größe von $1 \mu\text{m}$ deutlich kleiner sind als die Hefezellen, lässt dies darauf schließen, dass die Partikel eher durch mikroskopische Fehlstellen gelangen können.

Bei der Filtration der Hefezellen konnten zudem deutlich die Effekte der Filterkuchenbildung und des Membranfoulings beobachtet werden. Dies zeigte sich u. a. durch eine signifikante Abnahme der Filtrationsgeschwindigkeit mit zunehmender Filtrationsdauer.

Sowohl die Untersuchung bezüglich der Leistungsfähigkeit als auch die Filtrationsmessungen legen nahe, dass die Membranen signifikante Defekte aufweisen. Deren Zahl ist laut der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen gering, scheint jedoch ausreichend hoch zu sein, um die Ergebnisse zu dominieren. Andererseits zeigen die REM-Bilder der zur Filtration eingesetzten Membranen (Abb. 3.13 und Abb. 3.15), dass sich Hefezellen und Rhodamin B - Partikel auf diesen abgelagert haben und die Filtrationen in geplanter Weise funktionierten.

Es ist denkbar, dass es unter erheblichem Aufwand möglich gewesen wäre, die (effektive) Porosität der Membranen zu erhöhen und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Defekte zu minimieren. Wie aber bereits erwähnt wurde, hängt die Darstellung der hierarchisch strukturierten Membranen durch Kombination der Kondensationsmuster mit dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung von einer Vielzahl an Parametern ab. Die Änderung einer Einflussgröße hat in der Regel Auswirkungen auf das Zusammenspiel aller Größen, wodurch die Optimierung des Prozesses eine sehr komplexe Aufgabenstellung darstellt. Die Lösung liegt häufig in einem Kompromiss.

Es wäre beispielsweise vorstellbar, mittels stabileren Prozessbedingungen (z. B. in einer abgeschlossenen Glove Box mit konstanter relativer Luftfeuchtigkeit und Umgebungstemperatur und einem integriertem Peltier-Element zum Kühlen der Wasser-Subphase) die Kondensation der Wassertropfen aus der Atmosphäre zu verbessern. Dadurch wäre es gegebenenfalls möglich, den Durchmesser der mikrometergroßen Poren der Stützstruktur zu vergrößern. Je größer dieser ist, umso größer wird auch die Fläche am Boden dieser Poren, in welche sich die submikrometergroßen Siliziumdioxid-Partikel anlagern können, so dass nach deren Entfernen Membranen mit einer höheren effektiven Porosität zurückbleiben würden. Dies würde jedoch eine erneute Optimierung der Polymerkonzentration und des Partikel : Polymer-Verhältnisses erfordern. Gleichzeitig gilt jedoch zu bedenken, dass sich mit zunehmend größer werdender perforierter Fläche am Boden der mikrometergroßen Poren, sich diese bei mechanischer Belastung zunehmend durchbiegt und somit die Gefahr der Zerstörung steigt ^[110,111].

Im Laufe der Arbeit zeigte sich zudem, dass es wesentlich lohnenswerter ist, die Wassertropfen nicht in situ, während des Verdunstens des Chloroforms, wachsen zu lassen, sondern vorgefertigte Wassertropfen für die Bildung der Stützstruktur zu nutzen. Dies wird ausführlich in den Kapiteln 4 und 5 diskutiert.

3.4 Experimenteller Teil

3.4.1 Herstellung poröser Membranen für Filtrationsversuche

Die Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen erfolgt nach dem in Kapitel 2.4.2.2 beschriebenen Verfahren.

Auf Basis der optimierten Parameter aus Kapitel 2.2 wurden die in Tab. 3.6 aufgeführten Polymer-Partikel-Dispersionen verwendet. Als Porenbildner für die submikrometergroßen Poren werden den Polymerlösungen mit 3,3,3-Trifluoropropyltrimethoxysilan beschichtete Siliziumdioxid-Partikel ($280 \text{ nm} \pm 14 \text{ nm}$) (Synthese Kapitel 2.4.1) zugegeben. Die Dispersionen werden vor Beginn der Synthese im Ultraschallbad homogenisiert.

Tab. 3.6 Überblick über die verwendeten Partikel-Polymer-Dispersionen

$c(\text{PMMA}/\text{CHCl}_3)$ [g/mL]	$m(\text{Partikel}) : m(\text{PMMA}) : m(\text{EtOH}) : m(\text{CHCl}_3)$
0.02	0.20 : 1 : 3.8 : 75
0.025	0.16 : 1 : 3.0 : 59
0.03	0.13 : 1 : 2.5 : 49

3.4.2 Permeatfluss- und Permeabilitätsmessungen

Die Permeabilitätsmessungen werden in einer eigen-konstruierten Filtrationsapparatur (Abb. 3.8) durchgeführt. Zur Vorbereitung wird die geätzte Polymermembran mit einem Skalpell in ca. 5 mm x 5 mm große Stücke geschnitten und getrocknet. Anschließend wird ein Stück der Membran mit einer Pinzette zwischen den beiden Glasplatten der Filtrationsapparatur fixiert, so dass die Kapillaröffnung des Zulaufs vollständig bedeckt und die Trennschicht aus submikrometergroßen Poren in Richtung Zulauf ausgerichtet ist. Nach dem Einbau der Filtrationsapparatur in ein Stativ werden mit einer Spritze 10 mL des jeweiligen Lösungsmittels (Tab. 3.8) in das Vorratsgefäß eingefüllt. Mit einer Stoppuhr wird die Zeit gemessen, in der das Lösungsmittel die Membran vollständig passiert. Nach jeder Messung wird die Apparatur auseinandergebaut, mit Aceton gespült und getrocknet.

Die Kontaktwinkel, welche sich zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln und der Oberfläche der PMMA-Membran einstellen, werden mit einem Kontaktwinkelmessgerät G2 (Fa. Krüss) gemessen. Dazu werden von jedem Lösungsmittel mindestens 10 Tropfen auf eine PMMA-Membran gesetzt.

Mittels Young-Laplace-Methode werden der fortschreitende und, wenn möglich, der rückziehende Kontaktwinkel vermessen.

3.4.3 Filtrationsmessungen

Für die Filtrationen werden die unter Kapitel 3.4.1 hergestellten Membranen in ca. 5 mm x 5 mm große Stücke geschnitten und getrocknet. Diese Stücke werden anschließend so zwischen den beiden Glasplatten der Filtrationsapparatur fixiert, dass die Membran die Kapillaröffnungen vollständig bedeckt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Trennschicht aus submikrometergroßen Poren in Richtung Zulauf ausgerichtet ist. Nachdem die Filtrationsapparatur im Stativ eingebaut wurde, wird die Filtratlösung mit einer Spritze in das Vorratsgefäß eingefüllt. Für die Filtrationen werden Hefezellen mit einer Größe von 5 μm – 10 μm (Trockenbackhefe, Fa. Windhagen) sowie fluoreszierende Melamin-Partikel, markiert mit Rhodamin B, mit einem Durchmesser von 1 $\mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$ (Fa. Fluka) verwendet. Von den Hefezellen bzw. Partikeln werden wässrige Stammlösungen definierter Konzentration hergestellt. Um Agglomerationen oder Ablagerungen in den Gefäßen zu vermeiden, werden die Lösungen vor jeder Messung im Ultraschallbad redispergiert. Um eine bessere Benetzung der Membran mit den wässrigen Filtratlösungen zu ermöglichen, wird die Filtrationsapparatur mit wenig Ethanol vorgespült.

Da es während der Filtration zum Reißen oder Verschieben der Membran kommen kann, wird das Filtrat in mehreren Fraktionen aufgefangen. Nach jeder Filtration wird die Apparatur auseinandergebaut, mehrfach mit deionisiertem Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet. Die verwendeten Membranen werden vorsichtig mit einer Pinzette von der Apparatur abgelöst und für die raster-elektronenmikroskopische Untersuchung auf kleine Stücke eines Silizium-Wafers fixiert und getrocknet.

3.4.3.1 Filtration von Hefezellen

Um ein reproduzierbares Auszählen der Hefezellen in den Filtraten und Stammlösungen mit dem Lichtmikroskop zu gewährleisten, werden Stammlösungen mit einer Konzentration von 0.001 g/mL bzw. 0.0001 g/mL hergestellt, indem man die entsprechende Masse Trockenhefe (0.1 g für $c = 0.001 \text{ g/mL}$, 0.01 g für $c = 0.0001 \text{ g/mL}$) in 100 mL deionisiertem Wasser dispergiert. Da die Trockenhefe schnell zur Agglomeration neigt, werden die Stammlösungen vor jeder neuen Filtration im Ultraschallbad redispergiert bzw. frisch vor den Filtrationen hergestellt. Für jeden Filtrationsversuch werden 10 mL Hefezell-Suspension verwendet.

Die Stammlösungen und die erhaltenen Filtrate werden direkt im Anschluss an die Filtrationen mit einer Zählkammer der Marke Neubauer-Improved (Fa. Labor Optik) mit einer Kammertiefe von

0.1 mm, einer Kleinstquadratfläche von 0.0025 mm² und einer Großquadratfläche von 1 mm² am Lichtmikroskop Axioskop 40 (Fa. Carl Zeiss Jena) ausgezählt. Dazu werden die Stammlösung und die einzelnen Fraktionen des Filtrates im Ultraschallbad redispergiert und anschließend jeweils 100 µL Lösung mit einer Einweg-Spritze in die vorbereitete Zählkammer eingefüllt. Je Probe werden die Hefezellen in 32 Kleinstquadratflächen ausgezählt und die Konzentration der Zellen in den Lösungen nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Partikel pro } \mu\text{L Lösung} = \frac{\text{Anzahl Partikel}}{\text{ausgezählte Fläche} \times \text{Kammertiefe} \times \text{Verdünnung}} \quad \text{Gl. 3.16.}$$

3.4.3.2 Filtration von Rhodamin B markierten Melamin-Partikeln

Für die Filtration der fluoreszierenden Rhodamin B - Partikel werden wässrige Stammlösungen der Partikel im Konzentrationsbereich von 0.0025 Gew.% bis 0.01 Gew.% verwendet. Da sich die Partikel sehr schnell an Glasgeräten ablagern, nutzt man stattdessen für die Herstellung der Dispersionen Teflongefäße oder redispergiert die Dispersion ständig neu. Für jeden Filtrationsversuch werden 5 mL Partikel - Dispersion mit einer Spitze in das Vorratsgefäß der Filtrationsapparatur gegeben. Die Filtrate werden in maximal zwei Fraktionen aufgefangen.

Die Stammlösungen und die erhaltenen Filtrate werden direkt im Anschluss an die Filtration im Fluoreszenzspektrometer LS50B (Fa. Perkin Elmer) ($\lambda_{\text{ex}} = 540 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 584 \text{ nm}$) auf ihre Intensität untersucht. Für die Auswertung wird eine Konzentrationsreihe bekannter Konzentrationen von 0.001 Gew.% bis 0.05 Gew.% hergestellt und vermessen. Aus den ermittelten Intensitäten ergibt sich eine Gerade, anhand welcher die Filtratkonzentrationen bestimmt werden können.

3.4.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen werden in der Professur Analytik an Festkörperoberflächen (Prof. Dr. M. Hietschold) des Institutes für Physik der TU Chemnitz durchgeführt.

Die Proben der zu Filtrationsversuchen verwendeten Membranen werden auf kleinen Splittern eines Silizium-Wafers mittels Carbon-Klebepad auf den Probentellern fixiert. Vor den elektronenmikroskopischen Untersuchungen werden die Proben in einem Sputter Coater SCD 050 der Firma BAL-TEC im Hochvakuum bei 40 mA 120 Sekunden lang mit Platin bedampft. Die Bilder werden mit einem Rasterelektronenmikroskop Nova NanoSEM der Firma Fei aufgenommen.

3.4.5 Verwendete Chemikalien

3.4.5.1 Herstellung der Membranen

Tab. 3.7 Verwendete Chemikalien für die Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen

Chemikalien (Abkürzung)	Summen- formel	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm ³] (bei 25 °C)	Reinheit
Polymethyl- methacrylat $M_w = 120000$ g/mol	$[C_5H_8O_2]_n$	100.12 (Monomer)	1.180 - 1.190	Restbestände Techn. Hoch- schule Karl-Marx- Stadt
Ethanol (vergällt)	C_2H_5OH	46.07	0.785	99 % Brenntag GmbH
Chloroform	$CHCl_3$	119.38	1.480	z.S. Brenntag GmbH
Fluorwasserstoff	HF	20.01	1.140	40 % VWR

3.4.5.2 Permeatfluss- und Permeabilitätsmessungen

Tab. 3.8 Verwendete Chemikalien für die Permeatfluss- und Permeabilitätsmessungen

Chemikalien (Abkürzung)	Summen- formel	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm ³] (bei 25 °C)	Reinheit
deionisiertes Wasser	H_2O	18.00	1.000	
Ethanol (vergällt)	C_2H_5OH	46.07	0.785	99 % Brenntag GmbH
Ethylenglykol	$C_2H_6O_2$	62.07	1.110	HSL
n-Pentan	C_5H_{12}	72.15	0.630	
n-Hexan	C_6H_{14}	86.18	0.660	
Cyclohexan	C_6H_{12}	84.16	0.780	
n-Heptan	C_7H_{16}	100.21	0.680	

3.4.5.3 Filtrationsmessungen

Tab. 3.9 Verwendete Chemikalien für die Filtrationsmessungen

Chemikalien (Abkürzung)	Summen- formel	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm ³] (bei 25 °C)	Reinheit
Trockenbackhefe				(Fa. Windhager)
Melaminpartikel markiert mit Rho- damin B				1 µm ± 0.01 µm Fluka
Ethanol (vergällt)	C ₂ H ₅ OH	46.07	0.785	99 % Brenntag GmbH
deionisiertes Wasser	H ₂ O	18.00	1.000	

3.5 Anhang

3.5.1 Anhang 3.1 - Ergebnisse der Porositätsbestimmung

Membran A

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.21 : 0.5 : 10	22.2	91

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.179	0.061
Kleine Poren (OS)	0.146	0.046
Große Poren (OS)	0.891	0.345

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	1.01E+12	2.54E-02	3.00E-03
Kleine Poren (OS)	1.62E+12	2.71E-02	2.70E-03
Große Poren (OS)	4.07E+11	2.54E-01	3.80E-02
Effektive Porosität	2.7 %		
Anzahl Defekte pro m ²	0		

Membran B

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.13 : 0.5 : 10	21.7	89

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.220	0.042
Kleine Poren (OS)	0.208	0.046
Große Poren (OS)	1.541	0.398

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	7.87E+12	2.99E-01	1.10E-02
Kleine Poren (OS)	6.02E+11	2.05E-02	9.80E-04
Große Poren (OS)	1.56E+11	2.81E-01	1.90E-02
Effektive Porosität	2.1 %		
Anzahl Defekte pro m ²	0		

Membran C

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.21 : 0.5 : 10	24.4	88

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.150	0.031
Kleine Poren (OS)	0.144	0.033
Große Poren (OS)	1.478	0.701

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	4.06E+12	7.18E-02	3.10E-03
Kleine Poren (OS)	1.14E+12	1.86E-02	9.80E-04
Große Poren (OS)	1.84E+11	3.16E-01	7.10E-02
Effektive Porosität	1.9 %		
Anzahl Defekte pro m ²	0		

Membran D

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.21 : 0.5 : 10	24.4	88

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.133	0.026
Kleine Poren (OS)	0.121	0.031
Große Poren (OS)	0.761	0.385

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	4.53E+12	6.29E-02	2.40E-03
Kleine Poren (OS)	4.40E+11	5.06E-03	3.30E-04
Große Poren (OS)	3.04E+11	1.38E-01	3.50E-02
Effektive Porosität	0.5 %		
Anzahl Defekte pro m ²	0		

Membran E

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.17 : 0.5 : 10	22.6	92

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.132	0.037
Kleine Poren (OS)	0.128	0.035
Große Poren (OS)	0.857	0.247

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	3.25E+12	3.21E-02	2.50E-03
Kleine Poren (OS)	2.70E+11	3.48E-03	2.60E-04
Große Poren (OS)	2.55E+11	1.47E-01	1.20E-02
Effektive Porosität	0.4 %		
Anzahl Defekte pro m ²	0		

Membran F

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.17 : 0.5 : 10	22.5	92

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.148	0.034
Kleine Poren (OS)	0.159	0.041
Große Poren (OS)	0.513	0.203

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	5.15E+12	8.85E-02	4.70E-03
Kleine Poren (OS)	6.93E+11	1.38E-02	9.20E-04
Große Poren (OS)	4.02E+11	8.32E-02	1.30E-02
Effektive Porosität	1.4 %		
Anzahl Defekte pro m ²	0		

Membran G

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.17 : 0.5 : 10	22.5	91

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.153	0.037
Kleine Poren (OS)	0.150	0.036
Große Poren (OS)	0.722	0.187

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	3.45E+12	6.34E-02	3.70E-03
Kleine Poren (OS)	4.28E+11	7.56E-03	4.40E-04
Große Poren (OS)	4.81E+11	1.97E-01	1.30E-02
Effektive Porosität	0.8 %		
Anzahl Defekte pro m ²	0		

Membran H

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.21 : 0.5 : 10	22.3	91

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.158	0.044
Kleine Poren (OS)	0.127	0.037
Große Poren (OS)	0.452	0.287

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	1.36E+12	2.67E-02	2.10E-03
Kleine Poren (OS)	2.68E+11	3.40E-03	2.90E-04
Große Poren (OS)	7.25E+11	1.16E-01	4.70E-02
Effektive Porosität	0.3 %		
Anzahl Defekte pro m ²	0		

Membran I

Herstellungsparameter:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.13 : 0.5 : 10	23.1	89

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.131	0.030
Kleine Poren (OS)	0.140	0.029
Große Poren (OS)	0.847	0.322

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	5.11E+12	6.89E-02	3.60E-03
Kleine Poren (OS)	4.17E+11	6.42E-03	2.80E-04
Große Poren (OS)	7.00E+11	3.94E-01	5.70E-02
Effektive Porosität	0.6 %		
Anzahl Defekte pro m ²	0		

Membran J

Herstellungsparameter:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.13 : 0.5 : 10	23.1	90

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.147	0.032
Kleine Poren (OS)	0.160	0.033
Große Poren (OS)	0.685	0.190

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	3.36E+12	5.71E-02	2.70E-03
Kleine Poren (OS)	6.30E+11	1.27E-02	5.40E-04
Große Poren (OS)	4.51E+11	1.66E-01	1.30E-02
Effektive Porosität	1.3 %		
Anzahl Defekte pro m ²	4.7E+09		

Membran K

Herstellungsparameter:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.21 : 0.5 : 10	22.2	91

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.122	0.037
Kleine Poren (OS)	0.137	0.034
Große Poren (OS)	0.660	0.295

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	2.34E+12	2.74E-02	2.50E-03
Kleine Poren (OS)	8.17E+11	1.20E-02	7.40E-04
Große Poren (OS)	4.64E+11	1.59E-01	3.20E-02
Effektive Porosität	1.2 %		
Anzahl Defekte pro m ²	9.3E+09		

Membran L

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.17 : 0.5 : 10	21.8	89

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.197	0.031
Kleine Poren (OS)	0.197	0.039
Große Poren (OS)	1.078	0.367

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	1.17E+13	3.55E-01	8.80E-03
Kleine Poren (OS)	1.33E+12	3.93E-02	1.60E-03
Große Poren (OS)	1.83E+11	1.67E-01	1.90E-02
Effektive Porosität	3.9 %		
Anzahl Defekte pro m ²	4.6E+09		

Membran M

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.17 : 0.5 : 10	21.7	90

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.152	0.047
Kleine Poren (OS)	0.137	0.028
Große Poren (OS)	0.635	0.234

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	5.92E+12	1.07E-01	1.00E-02
Kleine Poren (OS)	1.11E+12	1.64E-02	6.80E-04
Große Poren (OS)	2.44E+12	7.72E-01	1.00E-01
Effektive Porosität	1.6 %		
Anzahl Defekte pro m ²	0		

Membran N

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.17 : 0.5 : 10	22.5	91

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.162	0.046
Kleine Poren (OS)	0.136	0.031
Große Poren (OS)	0.948	0.257

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	3.26E+12	6.71E-02	5.40E-03
Kleine Poren (OS)	2.57E+11	3.74E-03	1.90E-04
Große Poren (OS)	2.34E+11	1.68E-01	1.20E-02
Effektive Porosität	0.4 %		
Anzahl Defekte pro m ²	0		

Membran O

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.21 : 0.5 : 10	24.5	89

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.203	0.037
Kleine Poren (OS)	0.170	0.035
Große Poren (OS)	1.383	0.593

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	5.79E+12	1.87E-01	6.20E-03
Kleine Poren (OS)	3.86E+11	8.76E-03	3.70E-04
Große Poren (OS)	5.81E+11	8.73E-02	1.60E-02
Effektive Porosität	0.9 %		
Anzahl Defekte pro m ²	6.5E+09		

Membran P

Herstellungsparameter:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.13 : 0.5 : 10	23.1	90

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.147	0.032
Kleine Poren (OS)	0.160	0.033
Große Poren (OS)	0.685	0.190

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	8.33E+12	1.41E-01	6.70E-03
Kleine Poren (OS)	4.75E+11	9.55E-03	4.10E-04
Große Poren (OS)	7.17E+11	2.64E-02	2.00E-03
Effektive Porosität	1.0 %		
Anzahl Defekte pro m ²	2.0E+10		

Membran Q

Herstellungsparameter:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.21 : 0.5 : 10	23.8	90

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.208	0.040
Kleine Poren (OS)	0.223	0.042
Große Poren (OS)	0.600	0.291

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	2.00E+12	6.81E-02	2.50E-03
Kleine Poren (OS)	2.21E+11	8.64E-03	3.10E-04
Große Poren (OS)	5.46E+11	1.54E-01	3.60E-02
Effektive Porosität	0.9 %		
Anzahl Defekte pro m ²	0		

Membran R

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.13 : 0.5 : 10	24.9	94

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.179	0.033
Kleine Poren (OS)	0.179	0.043
Große Poren (OS)	1.123	0.359

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	1.01E+13	2.53E-01	8.60E-03
Kleine Poren (OS)	2.81E+11	7.06E-03	4.00E-04
Große Poren (OS)	1.22E+11	1.21E-01	1.30E-02
Effektive Porosität	0.7 %		
Anzahl Defekte pro m ²	0		

Membran S

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl ₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.13 : 0.5 : 10	24.8	94

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.117	0.037
Kleine Poren (OS)	0.124	0.033
Große Poren (OS)	0.790	0.207

Porosität	Anzahl Poren/m ²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	4.78E+12	5.13E-02	5.10E-03
Kleine Poren (OS)	1.37E+12	1.66E-02	1.20E-03
Große Poren (OS)	4.29E+11	2.10E-01	1.40E-02
Effektive Porosität	1.7 %		
Anzahl Defekte pro m ²	5.6E+09		

Membran T

Herstellungspartner:

Zusammensetzung m(Partikel) : m(PMMA) : m(EtOH) : m(CHCl₃)	Temperatur [°C]	relative Luftfeuchtigkeit [%]
0.03 : 0.21 : 0.5 : 10	24.4	88

Membranparameter:

Porendurchmesser	Mittelwert [µm]	Standardabweichung [µm]
Kleine Poren (US)	0.170	0.029
Kleine Poren (OS)	0.157	0.032
Große Poren (OS)	1.270	0.405

Porosität	Anzahl Poren/m²	Porosität	Standardabweichung
Kleine Poren (US)	1.15E+13	2.61E-01	7.60E-03
Kleine Poren (OS)	1.50E+12	2.92E-02	1.20E-03
Große Poren (OS)	2.13E+11	2.70E-01	2.80E-02
Effektive Porosität	2.9 %		
Anzahl Defekte pro m²	7.4E+10		

3.5.2 Anhang 3.2 - Ergebnisse der Bestimmung der Permeatflüsse und Permeabilitäten

Die Berechnung der Permeatflüsse Q verschiedener Lösungsmittel durch die Membranen A und B erfolgt mit Gl. 3.4 und die Berechnung der Permeabilitäten P der Membranen A und B für verschiedene Lösungsmittel erfolgt mit Gleichung Gl. A 3.1 unter zusätzlicher Berücksichtigung der angeströmten Membranfläche A , der hydrostatischen Druckdifferenz Δp und der dynamischen Viskosität η der einzelnen Lösungsmittel.

$$Q = \frac{V}{t} \quad \text{Gl. 3.4}^{[102]}$$

$$P = \frac{V \cdot \eta}{A \cdot \Delta p \cdot t} \quad \text{Gl. A 3.1}$$

mit $\Delta p = h \cdot g \cdot \rho \quad \text{Gl. A 3.2}$

Die angeströmte Membranfläche A beträgt bei einem Kapillardurchmesser von 1.2 mm $1.13 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$.

Tabelle A 3.1 fasst die physikalischen Daten der verwendeten Lösungsmittel zusammen.

Tab. A 3.1 Physikalische Daten der verwendeten Lösungsmittel

Substanz	Dichte [g/cm ³]	Dynam. Viskosität [Pa·s]
Ethanol	0.785	$1.19 \cdot 10^{-3}$
E/W (1 : 15)	1.015	$2.78 \cdot 10^{-3}$
Cyclohexan	0.780	$9.80 \cdot 10^{-4}$
n-Heptan	0.683	$4.10 \cdot 10^{-4}$
n-Hexan	0.660	$3.20 \cdot 10^{-4}$
n-Pentan	0.626	$2.44 \cdot 10^{-4}$

Messwerte:**Membran A****n-Pentan:**

	V [L]	t [s]	Δp [Pa]	P [m]	Q [m ³ /s]
	0.005	202	706.22	6.94E-09	2.48E-08
	0.005	186	706.22	7.54E-09	2.69E-08
	0.005	303	706.22	4.63E-09	1.65E-08
	0.005	329	706.22	4.26E-09	1.52E-08
	0.005	228	706.22	6.15E-09	2.19E-08
	0.005	193	706.22	7.27E-09	2.59E-08
	0.005	173	706.22	8.11E-09	2.89E-08
	0.005	180	706.22	7.79E-09	2.78E-08
	0.005	178	706.22	7.88E-09	2.81E-08
	0.005	181	706.22	7.75E-09	2.76E-08
MW	0.005	215	7.06E+02	6.83E-09	2.44E-08
St.-abw.	0.000	56	0.00	1.38E-09	4.91E-09

n-Heptan:

	V [L]	t [s]	Δp [Pa]	P [m]	Q [m ³ /s]
	0.005	130	770.53	1.81E-08	3.85E-08
	0.005	141	770.53	1.67E-08	3.55E-08
	0.005	125	770.53	1.88E-08	4.00E-08
MW	0.005	132	7.71E+02	1.79E-08	3.80E-08
St.-abw.	0.000	8	0.00	1.09E-09	2.31E-09

Cyclohexan:

	V [L]	t [s]	Δp [Pa]	P [m]	Q [m ³ /s]
	0.005	151	879.96	3.26E-08	3.31E-08
	0.005	139	879.96	3.54E-08	3.60E-08
	0.005	134	879.96	3.67E-08	3.73E-08
	0.005	183	879.96	2.69E-08	2.73E-08
	0.005	215	879.96	2.29E-08	2.33E-08
	0.005	221	879.96	2.23E-08	2.26E-08
MW	0.005	174	8.80E+02	2.95E-08	2.99E-08
St.-abw.	0.000	38	0.00	6.32E-09	6.42E-09

Ethanol:

	V [L]	t [s]	Δp [Pa]	P [m]	Q [m ³ /s]
	2.36E-06	60	885.60	4.67E-11	3.93E-11
	2.14E-06	60	885.60	4.24E-11	3.57E-11
	2.20E-06	60	885.60	4.36E-11	3.67E-11
MW	2.23E-06	60	8.86E+02	4.42E-11	3.72E-11
St.-abw.	1.14E-07	0.00	0.00	2.25E-12	1.90E-12

Ethylenglykol/Wasser-Gemisch (1 : 15)

	V [L]	t [s]	Δp [Pa]	P [m]	Q [m ³ /s]
	6.91E-06	60	1145.07	8.90E-12	1.15E-10
	6.28E-06	60	1145.07	8.09E-12	1.05E-10
MW	6.60E-06	60	1.15E+03	8.49E-12	1.10E-10
St.-abw.	4.45E-07	0.00	0.00	5.72E-13	7.41E-12

Membran B**n-Pentan:**

	V [L]	t [s]	Δp [Pa]	P [m]	Q [m ³ /s]
	0.005	214	706.22	6.55E-09	2.34E-08
	0.005	255	706.22	5.50E-09	1.96E-08
	0.005	228	706.22	6.15E-09	2.19E-08
	0.005	223	706.22	6.29E-09	2.24E-08
MW	0.005	230	706.22	6.12E-09	2.18E-08
St.-abw.	0.000	18	0.00	4.48E-10	1.60E-09

n-Heptan:

	V [L]	t [s]	Δp [Pa]	P [m]	Q [m ³ /s]
	0.005	320	770.53	7.35E-09	1.56E-08
	0.005	381	770.53	6.17E-09	1.31E-08
	0.005	445	770.53	5.29E-09	1.12E-08
	0.005	470	770.53	5.01E-09	1.06E-08
	0.005	466	770.53	5.05E-09	1.07E-08
MW	0.005	416	770.53	5.77E-09	1.23E-08
St.-abw.	0.000	65	0.00	1.00E-09	2.13E-09

Cyclohexan:

	V [L]	t [s]	Δp [Pa]	P [m]	Q [m ³ /s]
	0.005	173	879.96	2.85E-08	2.89E-08
	0.005	268	879.96	1.84E-08	1.87E-08
	0.005	319	879.96	1.54E-08	1.57E-08
	0.005	444	879.96	1.11E-08	1.13E-08
	0.005	516	879.96	9.54E-09	9.69E-09
MW	0.005	344	879.96	1.66E-08	1.68E-08
St.-abw.	0.000	137	0.00	7.51E-09	7.62E-09

n-Hexan:

	V [L]	t [s]	Δp [Pa]	P [m]	Q [m ³ /s]
	0.005	620	744.58	3.06E-09	8.06E-09
	0.005	775	744.58	2.45E-09	6.45E-09
	0.005	582	744.58	3.26E-09	8.59E-09
	0.005	746	744.58	2.55E-09	6.70E-09
MW	0.005	681	744.58	2.83E-09	7.45E-09
St.-abw.	0.000	94	0.00	3.95E-10	1.04E-09

3.5.3 Anhang 3.3 - Ergebnisse der Filtrationsmessungen

Hefezellen

Filtration	c(Feed-lösung) [%]	Anzahl Zellen (Feed)/ μL	Anzahl Zellen (Feed)/L	ausgezählte Zellen (Filtrat)/ μL	Anzahl Zellen (Filtrat)/L	Anzahl rückgehaltener Zellen	rückgehaltener Anteil
1	0.001	3412	3.41E+14	2800	2.80E+14	612	17.94
2	0.001	3412	3.41E+14	2600	2.60E+14	812	23.80
3	0.001	3358	3.36E+14	2567	2.57E+14	791	23.56
4	0.001	3358	3.36E+14	2175	2.18E+14	1183	35.23
5	0.001	3503	3.50E+14	900	9.00E+13	2603	74.31
6	0.001	3468	3.47E+14	500	5.00E+13	2968	85.58
7	0.001	3372	3.37E+14	150	1.50E+13	3222	95.55
8	0.0001	1060	2.65E+13	40	1.00E+12	1020	96.23
9	0.0001	1060	2.65E+13	282	7.05E+12	778	73.40
10	0.0001	1060	2.65E+13	726	1.82E+13	334	31.51
11	0.0001	1060	2.65E+13	329	8.23E+12	731	68.96
12	0.0001	983	2.46E+13	249	6.23E+12	734	74.67
13	0.0001	983	2.46E+13	841	2.10E+13	142	14.45
14	0.0001	983	2.46E+13	18	4.50E+11	965	98.17
15	0.0001	1014	2.54E+13	328	8.20E+12	686	67.65
16	0.0001	1014	2.54E+13	611	1.53E+13	403	39.74
17	0.0001	1014	2.54E+13	462	1.16E+13	552	54.44
18	0.0001	1014	2.54E+13	235	5.88E+12	779	76.82
19	0.0001	1034	2.59E+13	83	2.08E+12	951	91.97
20	0.0001	1034	2.59E+13	196	4.90E+12	838	81.04
21	0.0001	1034	2.59E+13	107	2.68E+12	927	89.65
22	0.0001	1047	2.62E+13	737	1.84E+13	310	29.61
23	0.0001	1047	2.62E+13	576	1.44E+13	471	44.99
24	0.0001	1047	2.62E+13	476	1.19E+13	571	54.54
25	0.0001	1178	2.95E+13	7	1.75E+11	1171	99.41
26	0.0001	1178	2.95E+13	463	1.16E+13	715	60.70

Filtration	c(Feed- lösung) [%]	Anzahl Zellen (Feed)/ μL	Anzahl Zellen (Feed)/L	ausgezählte Zellen (Filtrat)/ μL	Anzahl Zellen (Filtrat)/L	Anzahl rück- gehaltener Zellen	rückge- haltener Anteil
27	0.0001	1178	2.95E+13	48	1.20E+12	1130	95.93
28	0.0001	1093	2.73E+13	180	4.50E+12	913	83.53
29	0.0001	1093	2.73E+13	148	3.70E+12	945	86.46
30	0.0001	1293	3.23E+13	713	1.78E+13	580	44.86
31	0.0001	1950	4.88E+13	1110	2.78E+13	840	43.08
32	0.0001	1950	4.88E+13	498	1.25E+13	1452	74.46
33	0.0001	1653	4.13E+13	563	1.41E+13	1090	65.94
34	0.0001	1653	4.13E+13	598	1.50E+13	1055	63.82
35	0.0001	1653	4.13E+13	223	5.58E+12	1430	86.51
36	0.0001	1950	4.88E+13	1365	3.41E+13	585	30.00
37	0.0001	1950	4.88E+13	1313	3.28E+13	637	32.67
38	0.0001	1950	4.88E+13	643	1.61E+13	1307	67.03
39	0.0001	2108	5.27E+13	2048	5.12E+13	60	2.85
40	0.0001	2633	6.58E+13	2278	5.70E+13	355	13.48
41	0.0001	2190	5.48E+13	2138	5.35E+13	52	2.37
42	0.0001	2190	5.48E+13	1538	3.85E+13	652	29.77
43	0.0001	2225	5.56E+13	2213	5.53E+13	12	0.54
44	0.0001	2225	5.56E+13	23	5.75E+11	2202	98.97
45	0.0001	2233	5.58E+13	360	9.00E+12	1873	83.88
46	0.0001	2233	5.58E+13	2160	5.40E+13	73	3.27
47	0.0001	2233	5.58E+13	1510	3.78E+13	723	32.38
48	0.0001	2305	5.76E+13	1355	3.39E+13	950	41.21
49	0.0001	2305	5.76E+13	1193	2.98E+13	1112	48.24

Rhodamin B - Partikel

Filtration	c(Feedlösung) [%]	Intensität Feed	Intensität Filtrat	c(Filtrat) [%] lt. Kalibration	rückgehaltener Anteil an Partikeln
1	0.0025	10.32	9.09	0.0017	33.09
2	0.01	28.87	26.51	0.0087	13.26
3	0.01	28.87	21.54	0.0067	33.23
4	0.005	19.12	16.78	0.0048	4.73
5	0.0025	10.32	8.64	0.0015	40.32
6	0.005	19.12	11.7	0.0027	45.56
7	0.005	19.12	8.37	0.0014	72.33
8	0.005	19.12	11.52	0.0026	47.01
9	0.005	19.12	8.34	0.0014	72.57
10	0.005	19.12	15.07	0.0041	18.47
11	0.005	19.12	15.54	0.0043	14.70
12	0.0075	22.88	11.75	0.0027	63.44
13	0.0075	22.88	12.3	0.0030	60.49
14	0.0075	22.88	9.78	0.0020	74.00
15	0.0075	22.88	10.32	0.0022	71.11
16	0.0075	22.88	13.87	0.0036	52.08
17	0.0529	161.38	756.53	0.051	3.59
18	0.0529	161.38	748.78	0.051	3.59
19	0.0529	161.38	676.57	0.046	13.04
20	0.05225	159.40	541.23	0.036	31.10
21	0.05225	159.40	628.72	0.042	19.62
22	0.05225	159.40	748.88	0.051	2.39
23	0.05225	159.40	767.12	0.052	0.48
24	0.05225	159.40	740.86	0.05	4.31
25	0.05225	159.40	607.44	0.041	21.53

4 Herstellung poröser Membranen mittels Inkjet-Technologie

In diesem Kapitel (und in Kapitel 5) wird ein weiteres neues Verfahren zur Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen vorgestellt, welches das Prinzip der partikel-assistierten Benetzung^[21 - 24] und die Inkjet-Technologie (Tintenstrahltechnik) kombiniert.

Bei dem in Kapitel 2 vorgestellten Verfahren werden die Poren der Stützstruktur durch Wassertropfen gebildet, welche in situ, während des Verdunstens des Chloroforms und Aushärtens des Polymethylmethacrylates wachsen und sich gleichzeitig durch Selbstorganisation im entstehenden Polymerfilm anordnen. Dabei kann sowohl der Durchmesser als auch die Anordnung der entstehenden Poren nur indirekt durch die Variation der umgebungs- und polymerspezifischen Parameter beeinflusst werden. Dagegen ist es mit der Inkjet-Technologie möglich, Wassertropfen einer vorgegebenen Größe in einem definierten Muster auf einer Substratoberfläche zu platzieren. Diese werden anschließend mit einer Polymerlösung überschichtet, so dass im resultierenden Polymerfilm Poren mit einem Durchmesser und einer Anordnung entsprechend der technologischen Parameter zurückbleiben.

Der Schwerpunkt des Kapitels 4 liegt auf der Strukturierung von Polymerfilmen mit Hilfe eines Tintenstrahldruckers. Es wird gezeigt, dass sowohl Parameter des Druckvorgangs als auch Parameter der Tinte das Druckbild beeinflussen. Die Eigenschaften der endgültigen Membran sind zusätzlich von den Eigenschaften der zur Überschichtung der gedruckten Strukturen verwendeten Polymerlösung abhängig.

4.1 Einleitung

Die Drucktechnik hat sich hinsichtlich des Austausches von Informationen zu einer äußerst innovativen Technik der heutigen Zeit entwickelt. Drucken im ursprünglichen Sinne bedeutet das gezielte Aufbringen von Farbe in einem definierten Muster oder einer Vollfläche auf eine Unterlage, während ggf. gleichzeitig andere Bereiche des Substrates von dem Farbauftrag ausgespart bleiben^[120]. Unabhängig davon, ob es der Druck von Buchstaben, Zahlen, Strichcodes etc. in Zeitungen, auf Kunststoffverpackungen o. ä. ist, dient die Drucktechnik zum analogen Speichern und Übermitteln von Informationen.

In der Drucktechnik unterscheidet man zwei Klassen von Verfahren: i) druckformgebundene Verfahren, bei denen der Farbauftrag auf das Substrat durch eine statische Druckform erfolgt, die sogenannten **konventionellen Verfahren** und ii) Verfahren, bei denen der Farbauftrag ohne feste Druckform erfolgt – die **digitalen Verfahren**^[120].

Zu den konventionellen Verfahren gehören die Druckverfahren Hoch-, Tief-, Flach- und Siebdruck. In allen vier Fällen ist auf der Druckform die zu druckende Information analog abgebildet. Diese Verfahren sind aufgrund ihrer Betriebsweise mit einem festen Druckträger vergleichsweise unflexibel und eignen sich besonders für Anwendungen, bei denen hohe Auflagen im Vordergrund stehen, wie z. B. bei Printmedien oder in der Verpackungsindustrie^[120].

Sobald kleinere Auflagen bis hin zur Individualität einer einzelnen gedruckten Seite von Bedeutung sind, bedient sich die Druckindustrie des **Digitaldrucks**. Der Digitaldruck zeichnet sich dadurch aus, dass keine permanente Druckform mit fest eingprägtem Druckmuster erforderlich ist. Für jeden Druck werden die Druckdaten digital von einem Computer an das Drucksystem übertragen. Der Farbauftrag auf das Substrat erfolgt direkt (z. B. in der Inkjet-Technologie) oder indirekt über einen Zwischenträger (z. B. bei der Xerografie). Der Digitaldruck erfährt seit den 1990iger Jahren aufgrund einer starken Verbreitung der Computertechnik in Unternehmen und privaten Haushalten und einer damit verbundenen verstärkten Nachfrage nach individualisierten Druckprodukten einen zunehmenden Aufschwung^[120].

4.1.1 Inkjet-Technologie (Tintenstrahltechnik)

Die Inkjet-Technologie (Inkjet-Druck) ist neben der Xerographie die zweite wichtige Digitaldrucktechnologie^[121 - 123]. Sie ist dadurch charakterisiert, dass ein Druckkopf Tintentropfen zwischen 1 pL und 300 pL Größe in Richtung eines Substrats ausstößt, welche nach einer kurzen Flugphase auf dem Substrat auftreffen^[124]. Durch eine Relativbewegung von Druckkopf und Substrat lassen sich die Tropfen gezielt auf dem Substrat platzieren, so dass das gewünschte Muster entsteht.

Neben ihrem Einsatz im Heim- und Bürobereich, hat sich die Inkjet-Technologie zu einem anerkannten Verfahren, beispielsweise in der Verpackungs- und Textilindustrie, sowie zu einer wichtigen Strukturierungsmethode in der Mikro- und Optoelektronik ^[122,123] entwickelt.

In der graphischen Industrie steht v. a. das optische Erscheinungsbild des Drucks im Vordergrund. Dieses wird u. a. von der Auflösung und Rasterung, aber auch von der Farbqualität sowie von der Lichtechtheit und Abriebfestigkeit der Farb- und Pigmentpartikel bestimmt.

In jüngster Zeit hat sich neben der graphischen Anwendung ein weiteres Einsatzgebiet für die Inkjet-Technologie entwickelt: der **Funktionsdruck**. Durch das Drucken von Silber- oder Goldpartikeln können beispielsweise metallische Leiterbahnen ^[122,125 - 128], durch das Drucken von Polymerlösungen polymerer Leuchtdioden (PLEDs) ^[129,130] oder organische Feldeffekttransistoren (OFETs) ^[123,131 - 135] hergestellt werden. Enthält die gedruckte Flüssigkeit zu wesentlichen Anteilen nichtflüchtige und/oder aushärtbare Komponenten, lassen sich neben planaren auch die besagten dreidimensionalen Strukturen erzeugen ^[42 - 47]. Diese Anwendungen stellen unter Umständen andere Anforderungen an die Prozessführung und das Tintendesign. So sind beispielsweise für die Funktion leitfähiger Strukturen, Schichthöhe, Homogenität und Rissfreiheit des Druckbildes von elementarer Bedeutung.

Im Vergleich zu anderen Strukturierungsmethoden, wie beispielsweise der Photolithographie, weist die Inkjet-Technologie folgende Vorteile auf: Die Prozessführung bedarf keiner zusätzlichen Vakuum- oder Reinraumatmosfera. Durch die individuellen, digitalen Druckvorlagen zeichnet sie sich zudem als ein sehr flexibles und durch den direkten Datentransfer beim Druck (ohne Druckform) als ein substratunabhängiges Verfahren aus. ^[135,136] Nachteilig sind jedoch, v. a. im Vergleich zu der hier genannten Photolithographie, die minimal erreichbaren Strukturgrößen. Bei der Photolithographie reichen diese bis in den Nanometerbereich, bei der Inkjet-Technologie liegen sie dagegen im zweistelligen Mikrometerbereich.

Bei der Inkjettechnologie werden grundsätzlich zwei Betriebsweisen unterscheiden: der kontinuierliche Tintenstrahldruck (Continuous Inkjet, CIJ) und der „Drop on Demand“-Tintenstrahldruck (DOD Inkjet) ^[121,137,138].

Beim **kontinuierlichen Tintenstrahldruck** wird in der Düse zunächst ein durchgängiger Tintenstrahl erzeugt (Abb. 4.1). Dieser schnürt aufgrund der Rayleigh-Instabilität ^[139] ein und zerfällt in einzelne kleine Tropfen konstanter Größe. Über die Anregung einer im Düsenkanal integrierten Piezokeramik wird üblicherweise die Tropfenfrequenz eingestellt. Bei der am weitesten verbreiteten Prozessführung wird das Ende des Tintenstrahls, kurz bevor die Tropfen von diesem abreißen, über eine Ladelektrode bildabhängig elektrisch geladen, so dass sich die entstehenden Tropfen in ihrer Ladung unterscheiden. Im Anschluss werden die Tropfen entsprechen ihrer elektrischen Ladung in einem

elektrischen Feld unterschiedlich stark in ihrer Flugbahn abgelenkt^[120]. Für das Druckbild benötigte Tropfen treffen auf das Substrat auf, überflüssige Tropfen werden aufgefangen und zurückgeführt^[120,121,140]. Die Tropfenablenkung kann alternativ aber auch thermisch über ein Heizelement^[141] oder über einen Luftstoß gesteuert werden. In beiden Fällen entfällt dann bei der Prozessführung die bildabhängige elektrische Aufladung der Tropfen in der Ladelektrode.

Aufgrund seiner Funktionsweise eignet sich der kontinuierliche Tintenstrahl Druck besonders für industrielle Hochgeschwindigkeitsanwendungen, wie beispielsweise dem Druck von Mindesthaltbarkeitsdaten auf Verpackungen oder dem Druck von Etiketten^[130].

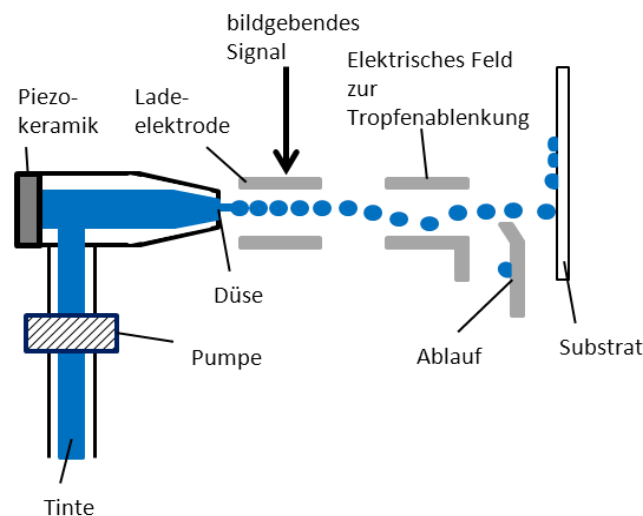


Abb. 4.1 Schematische Darstellung eines kontinuierlichen Tintenstrahl Druckers mit binärer Tropfenablenkung^[nach 120]

Der „Drop on Demand“-Tintenstrahl Druck dagegen zeichnet sich dadurch aus, dass die Tropfen erst erzeugt werden, wenn es für die Bilderzeugung erforderlich ist^[120,121,124].

Je nach Verfahren zur Tropfenbildung werden verschiedene Betriebsweisen des DOD-Tintenstrahl Druckes unterschieden. Zwei Verfahren, die sich am weitesten durchgesetzt haben, sind der thermische und der piezoelektrische DOD-Tintenstrahl Druck^[121]. Im thermischen DOD-Tintenstrahl Druck wird für einen Tropfenausstoß die im Düsenkanal befindliche, meist wässrige Tinte durch ein integriertes Heizelement lokal und temporär erhitzt. Dabei entsteht im Düsenkanal eine Gasblase, die zu einer explosionsartigen Volumenzunahme führt. Dies bewirkt eine Druckerhöhung im Düsenkanal, wodurch ein Teil der Tinte aus der Düse ausgeschleudert wird. Durch das nachfolgende Abschalten des Heizelements, kühlt dieses ab, die Blase kollabiert und der Tropfen reißt ab. Die entstehenden Kapillarkräfte bewirken, dass neue Tinte in den Düsenkanal gezogen wird (Abb. 4.3)^[120,130,140].

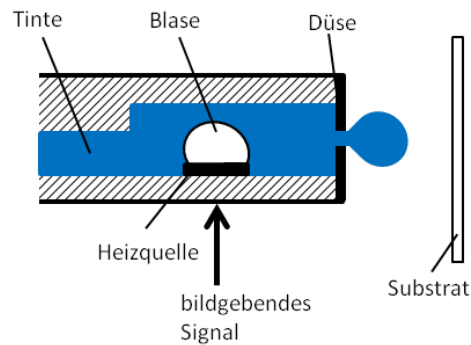


Abb. 4.2 Schematische Darstellung eines thermischen „Drop on Demand“-Tintenstrahldruckers ^[nach 120]

Bei der Funktionsweise des piezoelektrischen DOD-Inkjets werden durch ein in dem Düsenkanal integriertes Piezoelement Schallwellen in das Tintenvolumen übertragen. ^[120,124,142] Durch Anlegen eines elektrischen Spannungssignals (Waveform) an das Piezoelement ändert dieses für die Dauer des Spannungssignals und proportional zu diesem seine geometrische Form. Dadurch verändert sich das Volumen des Tintenkanals. In Abhängigkeit vom Verlauf der Waveform und der Geometrie des Düsenkanals erzeugt die Vergrößerung des Tintenkanalvolumens eine Unterdruckwelle (Abb. 4.3 B). Diese wird an den Wänden des Düsenkanals reflektiert und am geschlossenen Düsenende invertiert. Es kommt zur Phasenumkehr, wodurch aus der Unterdruck- eine Überdruckwelle wird. Wird beim Passieren dieser Überdruckwelle des Piezoelementes eine zweite Welle durch Verengung des Düsenkanalvolumens erzeugt, überlagern sich beide Druckwellen. Erreicht diese Überdruckwelle die Düsenöffnung kann sie, sofern sie betragsmäßig groß genug ist, genügend Energie übertragen, dass sich ein Tropfen bildet ^[121,143].

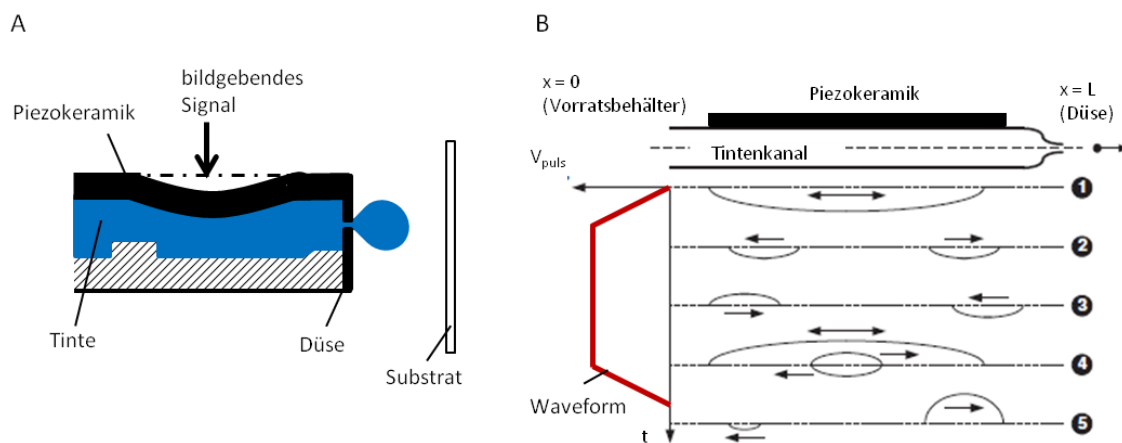


Abb. 4.3 Schematische Darstellung (A) eines Piezo-„Drop on Demand“-Tintenstrahldruckers ^[nach 120], (B) des Querschnittes eines Düsenkanals und der Ausbreitung der Schallwellen entsprechende der Waveform ^[nach 143]

4.1.2 Ober- und Grenzflächenthermodynamik

Der Druckprozess in seiner Gesamtheit wird maßgeblich von der Ober- und Grenzflächenthermodynamik bestimmt. Beispielsweise hat die Oberflächenspannung neben der Viskosität einen entscheidenden Einfluss auf die Verdruckbarkeit der Tinten ^[121,124].

Betrachtet man den für diese Arbeit relevanten Fall kleiner gedruckter Flüssigkeitstropfen auf einem festen Substrat, welche nicht in das Substrat eindringen, sondern in Form von sitzenden Tropfen erhalten bleiben, dann werden auf der ursprünglichen Oberfläche Substrat/Luft neue Grenzflächen zwischen dem Substrat und den gedruckten Tropfen gebildet. Das Benetzungsverhalten der Tropfen auf dem Substrat hängt maßgeblich von der Grenzflächenenergie zwischen Substrat und den Tropfen ab ^[144,145]. Gleichzeitig entstehen durch die Vielzahl der gedruckten Tropfen neue Oberflächen zwischen den gedruckten Tropfen und der Luft. Diese führen zu einem größeren Oberflächen-Volumen-Verhältnis, welches zusätzliche Eigenschaften, wie zum Beispiel eine erhöhte freie Enthalpie, bewirkt ^[146].

Das Aufbringen von Flüssigkeitstropfen auf eine feste Unterlage wird, wie bereits erwähnt, vor allem durch Be- und Entnetzungserscheinungen dominiert. Die Benetzbarkeit einer Oberfläche mit einer Flüssigkeit hängt maßgeblich von der freien Oberflächenenergie γ ab ^[147,148].

Die freie Oberflächenenergie beruht auf unterschiedlichen Wechselwirkungsenergien zwischen der Volumenphase und der Oberfläche eines Systems. Ausgehend von einem homogenen Volumen sind die Moleküle innerhalb dieses Volumens von allen Seiten von gleichen Molekülen umgeben (Abb. 4.4). Unter den Molekülen wirken unterschiedliche, abstandsabhängige energetische Wechselwirkungen, wie van-der-Waals-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen. An der Oberfläche der Phase sind die Moleküle von einer geringeren Zahl gleichartiger Moleküle umgeben. Dadurch verringert sich deren Wechselwirkungsenergie und sie befinden sich auf einem energetisch höheren Niveau ^[148].

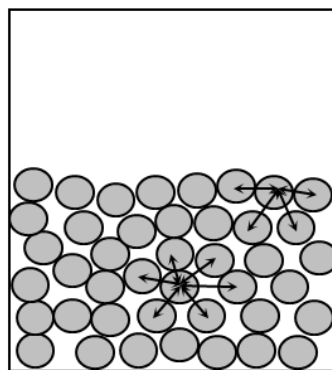


Abb. 4.4 Wechselwirkungen der Moleküle in einer Volumenphase ^[148]

Um Moleküle aus dem Volumeninneren an die Oberfläche zu bringen, ist Arbeit nötig. Die Energie, die zum Leisten dieser Arbeit nötig ist, wird als Oberflächenenergie γ im Fall einer Fest/Gas- oder Flüssig/Gas-Grenzfläche und als Grenzflächenenergie im Fall einer Flüssig/Flüssig- bzw. Fest/Flüssig-Grenzfläche bezeichnet (Gl. 4.1).

$$\gamma = \frac{dG}{dA} \quad \text{Gl. 4.1}$$

mit A ... Fläche [m²]
 G ... freie Enthalpie [J]
 γ ... Ober- bzw. Grenzflächenenergie [J/m²].

Eine einfache Umformung (Gl. 4.2) zeigt, dass die Ober- bzw. Grenzflächenenergie auch als Kraft pro Länge betrachtet werden kann, die an der Begrenzung einer Oberfläche/Grenzfläche angreift ^[146 - 148].

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{dG}{dA} = \frac{dG}{d(l \cdot b)} \\ &= \frac{dG}{dl} \cdot \frac{1}{b} \\ &= F \cdot \frac{1}{b} \end{aligned} \quad \text{Gl. 4.2}$$

mit b ... Breite [m]
 F ... Kraft [N]
 l ... Länge [m].

Daher wird die Ober- bzw. Grenzflächenenergie analog zur dreidimensionalen mechanischen Spannung auch oft als Ober- bzw. Grenzflächenspannung σ bezeichnet.

Flüssigkeiten sind in der Lage, ihre Form entsprechend der Oberflächen- oder Grenzflächenenergie zu verändern. Sie sind bestrebt, ihre freie Oberflächenenergie zu minimieren, indem das Oberflächen-Volumen-Verhältnis verkleinert wird. Aus diesem Grund nehmen schwebende Flüssigkeitstropfen eine kugelförmige Gestalt an und sitzende Tropfen bilden eine ideale Kugelkalotte, vorausgesetzt, sie sind klein genug, dass der Einfluss der Gravitationskraft vernachlässigt werden kann ^[147]. Bei größeren Tropfen tritt aufgrund der Gravitationskraft eine Deformation ein, weshalb die reale Tropfenform von der idealen Kugelkalotte abweicht.

Durch die Krümmung der Oberfläche herrscht in dem Tropfen ein höherer Druck als außerhalb des Tropfens. Dieser Druckunterschied wird als Laplace-Druck bezeichnet. Die quantitative Änderung der Krümmung einer Oberfläche, in Abhängigkeit von dem Innendruck eines Tropfens unter Einbeziehung der Oberflächenspannung σ , wird durch die *Laplace*-Gleichung (Gl. 4.3) beschrieben:

$$\Delta p = p_a - p_i = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \cdot \sigma = \frac{2\sigma}{R_m} \quad \text{Gl. 4.3}$$

mit	Δp	...	Druckdifferenz (Laplace-Druck) [Pa]
	p_a	...	Druck außerhalb des Tropfens [Pa]
	p_i	...	Druck innerhalb des Tropfens [Pa]
	R_1, R_2	...	Hauptkrümmungsradien [m]
	R_m	...	mittlerer Krümmungsradius [m]
	σ	...	Oberflächenspannung [N/m].

Das System Flüssigkeit/Festkörper/Gasphase wird durch die drei Grenzflächenspannungen σ_{LG} , σ_{SG} und σ_{SL} beschrieben. An der Dreiphasenkontaktlinie des Tropfens auf dem Substrat stellen sich i) ein lateral zur Substratoberfläche auftretendes Kräftegleichgewicht und ii) ein senkrecht zur Oberfläche wirkendes Gleichgewicht zwischen der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und der daraus resultierenden mechanischen Spannung ein (Abb. 4.5 B). Daraus ergibt sich ein für das System charakteristischer Winkel, der **Kontaktwinkel** θ , dessen Größe ein quantitatives Maß für die Benetzbarkeit einer Oberfläche mit einer Flüssigkeit ist. Die mathematische Beziehung zwischen den drei Grenzflächenspannungen und dem Kontaktwinkel wird durch die *Youngs*che Gleichung (Gl. 4.4) wiedergegeben:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cdot \cos\theta \quad \text{Gl. 4.4}$$

mit	σ_{sg}	...	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Gasphase [N/m]
	σ_{sl}	...	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigphase [N/m]
	σ_{lg}	...	Grenzflächenspannung zwischen Flüssig- und Gasphase [N/m]
	θ	...	Kontaktwinkel [°].

Die Benetzung wird in drei Grenzfälle eingeteilt: Vollständige Benetzung liegt dann vor, wenn die aufgetragene Flüssigkeit einen dünnen Flüssigkeitsfilm auf dem Substrat ausbildet und dieses vollständig bedeckt (Abb. 4.5 A). Dies bedeutet, dass kein Kontaktwinkel existiert. Dennoch wird in diesem Fall häufig von einem Kontaktwinkel von 0° gesprochen.

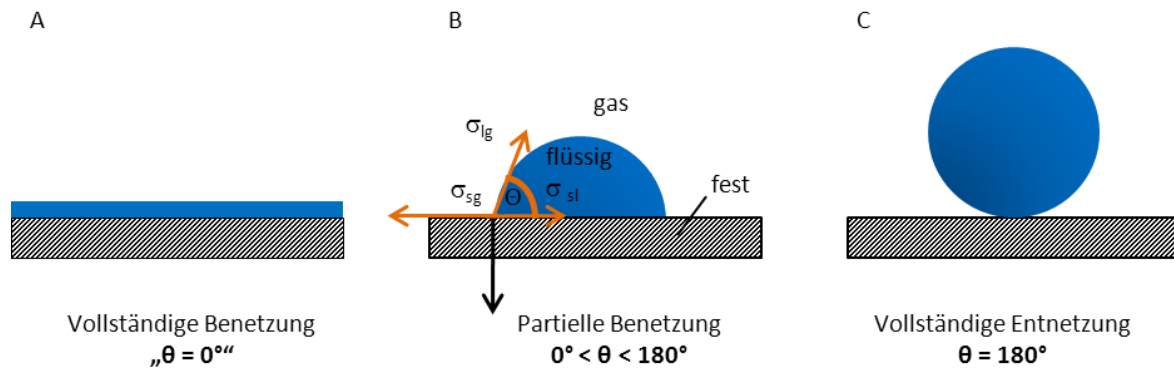


Abb. 4.5 Schematische Darstellung des unterschiedlichen Benetzungsverhaltens einer Flüssigkeit auf einem festen Substrat

Bei einem Kontaktwinkel $\theta = 180^\circ$ bildet der Flüssigkeitstropfen eine Kugel, man spricht von vollständiger Entnetzung bzw. Unbenetzbarkeit (Abb. 4.5 C). Der häufigste Fall ist die partielle Benetzbarkeit mit $0^\circ < \theta < 180^\circ$ (Abb. 4.5 B). Je kleiner θ ist, desto besser wird die Oberfläche von der Flüssigkeit benetzt^[147,148]. Oberflächen, auf denen Wasser spreitet oder die einen kleinen Wasserkontaktwinkel haben, werden als hydrophil bezeichnet. Entsprechend werden Oberflächen mit großem Kontaktwinkel hydrophob genannt. Finden sich kleine Kontaktwinkel für andere Lösungsmittel oder Öle, spricht man von lyophilen oder lipophilen Oberflächen^[34,146].

Eine weitere wichtige Größe innerhalb des Druckprozesses ist das Verdunstungsverhalten der gedruckten Flüssigkeitstropfen auf einem festen Substrat. Von besonderer Bedeutung ist dabei, wie schnell ein Tropfen verdunstet und ob bzw. wie er dabei seine Form verändert.

Die Geschwindigkeit der Verdunstung von Flüssigkeitstropfen wird durch deren Dampfdruck bestimmt. Je höher der Dampfdruck ist, desto flüchtiger ist die jeweilige Flüssigkeit. Die in Tabellenwerken angegebenen Dampfdrücke gelten in der Regel für ebene Oberflächen, der Dampfdruck ändert sich jedoch für gekrümmte Oberflächen. Der Dampfdruck konvexer Oberflächen ist höher als der ebener Oberflächen, d. h. ein Flüssigkeitstropfen verdunstet schneller als eine gleichgroße ebene Flüssigkeitsoberfläche. Bei konkaven Oberflächen, wie beispielsweise Luftblasen, ist der Dampfdruck dagegen erniedrigt. Der Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck kleiner Tropfen und dem Tropfenradius wird durch die *Kelvin*-Gleichung beschrieben (Gl. 4.5):

$$RT \cdot \ln \frac{p}{p_0} = V_m \cdot \frac{2\sigma}{r} \quad \text{Gl. 4.5}$$

mit	p	...	Dampfdruck der Flüssigkeit über einer gekrümmten Oberfläche [Pa]
	p ₀	...	Dampfdruck der Flüssigkeit über einer ebenen Oberfläche [Pa]
	R	...	allgemeine Gaskonstante [J/Kmol]
	r	...	Tropfenradius [m]
	T	...	Temperatur [K]
	V _m	...	molares Volumen der Flüssigkeit [m ³ /mol].

Wie aus Gl. 4.5 ersichtlich wird, haben kleinere Tropfen einen höheren Dampfdruck und somit ein höheres Bestreben zu verdunsten ^[147,148].

Beim Verdunsten ändern die Tropfen ihre Form. Es sind zwei mögliche Szenarien der Formänderung möglich: Die Tropfen behalten ihren ursprünglichen Kontaktwinkel bei, allerdings verringern sich die Kontaktflächen zwischen Tropfen und Substrat oder die Kontaktflächen bleiben durch Festsetzen der Dreiphasenkontaktlinie an Substratinhomogenitäten erhalten, allerdings flachen die Tropfen ab und der Kontaktwinkel der Tropfen wird verringert (Line-Pinning) ^[149,150]. Im Fall der festgesetzten Dreiphasenkontaktlinie ist ein häufig auftretendes Phänomen der sogenannte Kaffeering-Effekt. Dieser entspricht der kreisrunden Ablagerung kleiner, im Tropfen dispergierter Teilchen, an der Dreiphasenkontaktlinie. Deegan et al. ^[150,151] zeigten, dass das Kaffeering-Muster durch einen kapillaren Fluss entsteht, welcher durch unterschiedliche Verdunstungsgeschwindigkeiten innerhalb des Tropfens ausgelöst wird. Die Verdunstung verläuft im Randzonenbereich des Tropfens wesentlich schneller als im Tropfenzentrum. Dieser kapillare Fluss führt dazu, dass die im Flüssigkeitstropfen enthaltenen Partikel aus dem Inneren des Tropfens zur Randzone transportiert werden und sich dort in einem ringförmigen Muster ablagern. Hu und Larson ^[152] beschreiben den kapillaren Fluss als Marangoni-Strömung, eine durch Unterschiede in der Oberflächenspannung und -temperatur hervorgerufenen Konvektion ^[86,87]. Ihre Untersuchungen zeigten, dass die Form des Kaffeering-Musters von der Stärke der Marangoni-Strömung abhängt. Die Partikel lagern sich nur bei einer vergleichsweise schwachen Marangoni-Strömung am Randbereich ab, andernfalls bewirkt die Strömung, dass die Partikel teilweise wieder vom Rand in den mittleren Bereich transportiert werden.

4.1.3 Herstellung poröser Membranen mit Hilfe der Inkjet-Technologie

Wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben wurde, zeichnet sich die Inkjet-Technologie durch ihre vergleichsweise einfache Betriebsweise und Flexibilität aus. Deshalb ist es auch denkbar, sie zur Herstellung von porösen Membranen einzusetzen. Im Vergleich zu anderen Verfahren der Mikrostrukturierung, wie der Photolithographie, kann die spätere Anordnung der Poren in der Membran durch die Druckvorlage frei bestimmt werden.

In der Literatur sind Arbeiten von Kawase et al. ^[42] und de Gans et al. ^[43] bekannt, bei denen loch- bzw. kraterartige Strukturen durch eine Art Negativ-Druck erzeugt werden. Anstatt Material mittels Tintenstrahldruck auf einem Substrat zu platzieren, werden Lösungsmitteltropfen auf einen dünnen Polymerfilm gedruckt. Das Polymer wird an den Kontaktflächen angelöst und regional entfernt. Durch den Transport des Polymers an den Rand der Kontaktfläche werden Vertiefungen in den Polymerfilm ‚geätzt‘. Allerdings entsteht aufgrund des Materialüberschusses rund um den Vertiefungsmund ein kraterartiges Oberflächenrelief, wodurch die Planarität der Oberfläche verloren geht (Abb. 4.6).

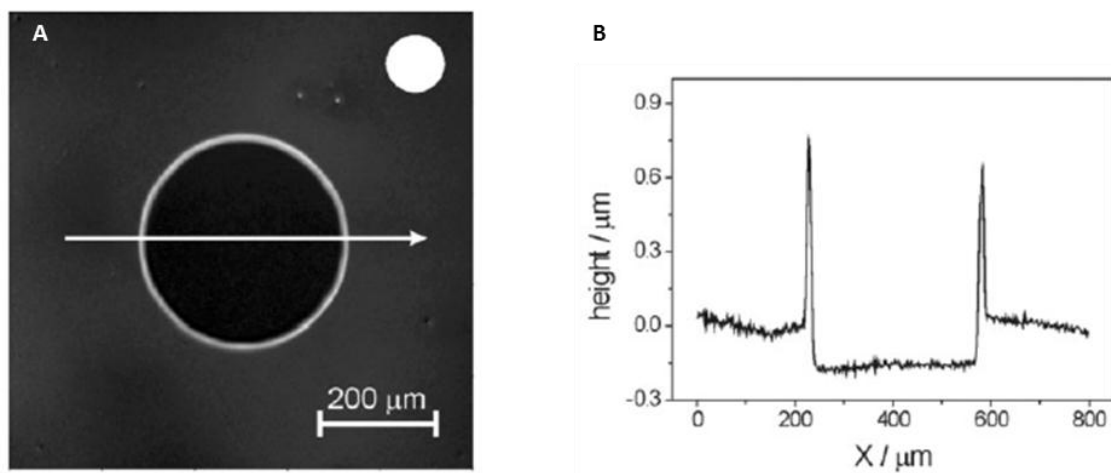


Abb. 4.6 Kraterartige Porenstruktur, hergestellt durch Inkjet-Ätzen, (A) konfokalmikroskopische Aufnahme, (B) Höhenprofil ^[43]

Eine alternative Möglichkeit für die Herstellung poröser Membranen mittels Negativ-Druck wäre, statt wie in den oben genannten Beispielen Material partiell zu entfernen, der Druck sogenannter Opfer- bzw. porenbildender Templatstrukturen, die im Anschluss mit Polymerlösung überschichtet werden. Nach dem vollständigen Aushärten des Polymers werden die Templatstrukturen entfernt und hinterlassen ihren Abdruck in der entstehenden Polymermembran. Diese Methode ist neu und soll nachfolgend näher vorgestellt werden.

4.2 Ergebnisse

Die Motivation des Kapitels 4 liegt darin, poröse Membranen mittels der Inkjet-Technologie herzustellen. Dazu wurde im Rahmen dieser Dissertation ein neues Verfahren entwickelt, welches in Abb. 4.7 schematisch dargestellt ist ^[153,154].

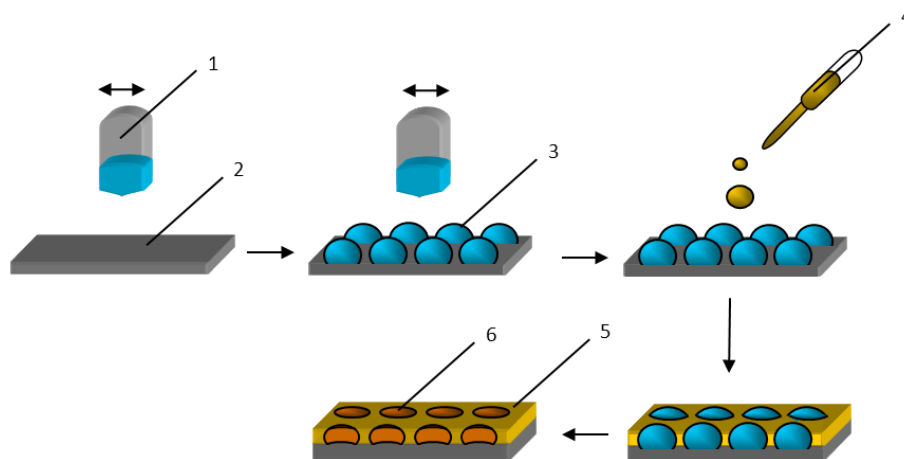


Abb. 4.7 Schematische Darstellung des Verfahrens zur Herstellung poröser Membranen mittels Inkjet-Technologie

Mit einem Tintenstrahlprinter (1) werden kleine „Wassertropfen“ (3) auf Aluminiumfolie (2) gedruckt. Die gedruckten Strukturen werden im Anschluss mit einer Lösung von Polymethylmethacrylat in Chloroform (4) vorsichtig überschichtet. Die Polymerlösung verteilt sich dabei um die gedruckten Strukturen, ohne diese zu zerstören. Nach dem Verdunsten des Chloroforms, verbunden mit dem vollständigen Aushärten des Polymethylmethacrylats, dem Entfernen der Aluminiumfolie und der gedruckten wässrigen Strukturen, erhält man eine dünne Polymerfolie (5) mit dem Abdruck der gedruckten Tropfen (6) auf der Unterseite. Je nach Dicke des Polymerfilms entspricht der Abdruck offenen Poren oder geschlossenen Strukturen.

Die Größe der entstehenden Poren bzw. Abdrücke wird u. a. von den gedruckten Tropfenvolumina und der Anzahl der gedruckten Tropfen bestimmt. Üblicherweise wird das Druckbild im Digitaldruck über ein rechtwinkliges Raster definiert, dessen einzelnen Feldern (= Pixeln) ein Tonwert, zugeordnet wird. Während des Druckprozesses wird für jedes mit Tonwert versehene Pixel ein Einzeltropfen gedruckt. Der Abstand zwischen den Einzeltropfen wird dabei so klein gewählt, dass diese zu einem größeren, porenbildenden Templatztropfen koaleszieren. Das Prinzip ist in Abb. 4.8 dargestellt. In Abb. 4.8 A ist die Druckmustervorlage zu sehen, wobei die Einzelstrukturen (Abb. 4.8 B) aus fünf Pixeln bestehen. Während des Druckvorganges werden dementsprechend für jede Einzelstruktur fünf Einzeltropfen gedruckt (Abb. 4.8 C), welche zu dem späteren porenbildenden Templatztropfen

koaleszieren (Abb. 4.8 D & E)[‡]. Um wiederum ein Verlaufen der porenbildenden Templattropfen zu unterbinden, wird die Aluminiumfolie zuvor über CVD mit 1,1,1,3,3,3-Hexadimethyldisilazan hydrophobiert.

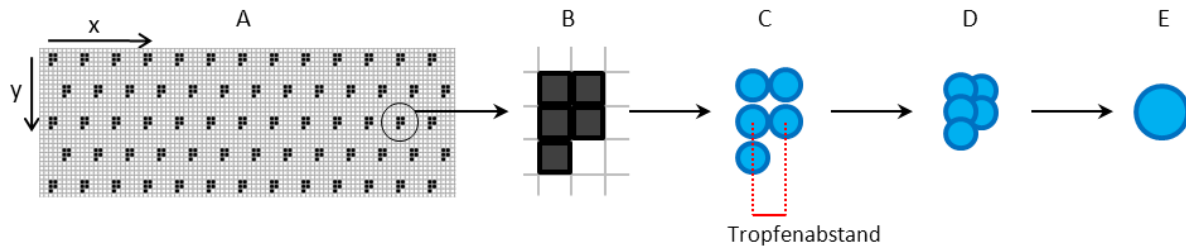


Abb. 4.8 Prinzip von der Druckmustervorlage zum gedruckten Templattropfen, (A) Druckmustervorlage, (B) vergrößerte 5 px - Einzelstruktur der Druckmustervorlage, (C) fünf gedruckte Einzeltropfen, entsprechend der Vorlage, (D) Verlaufen und Koaleszieren der Einzeltropfen zum (E) Templattropfen

4.2.1 Druckprozess

Das Herstellungsverfahren kann prinzipiell in zwei Prozessschritte gegliedert werden: den Druckprozess und den Prozess der Membranherstellung.

Als Ergebnis des **Druckprozesses** steht das Druckbild. Dessen Qualität wird im Fall der vorliegenden Arbeit auf der einen Seite durch die Übereinstimmung mit der Vorlage des Druckmusters und auf der anderen Seite durch die Einheitlichkeit der gedruckten Tropfen in Form und Größe bestimmt.

Der Druckvorgang ist ein Prozess, der von einer Vielzahl von Einflussfaktoren abhängt. Von großer Bedeutung ist der eingesetzte Drucker, samt Druckkopf und Steuereinheit. Im Rahmen dieser Forschung wurde ein DIMATIX Materials Printer (DMP 2831) der Firma Fujifilm Dimatix Inc. verwendet (Abb. 4.9).

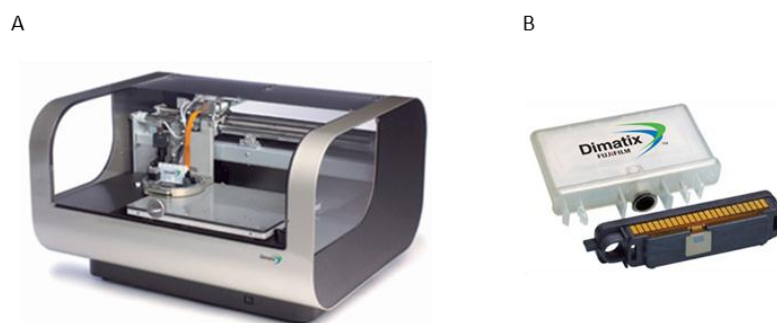


Abb. 4.9 (A) DIMATIX Materials Printer (DMP 2831), (B) Patronen-Druckkopfsystem^[155]

Der DMP 2831 ist ein piezoelektrischer DOD-Tintenstrahldrucker. Die dazugehörigen Patronen-Druckkopfsysteme können, im Vergleich zu herkömmlichen Tintenstrahldruckern, individuell mit

[‡] Im Folgenden wird die Anzahl der mit Tonwert versehenen Pixel und somit die Zahl der gedruckten Einzeltropfen als **Pixelzahl** bezeichnet.

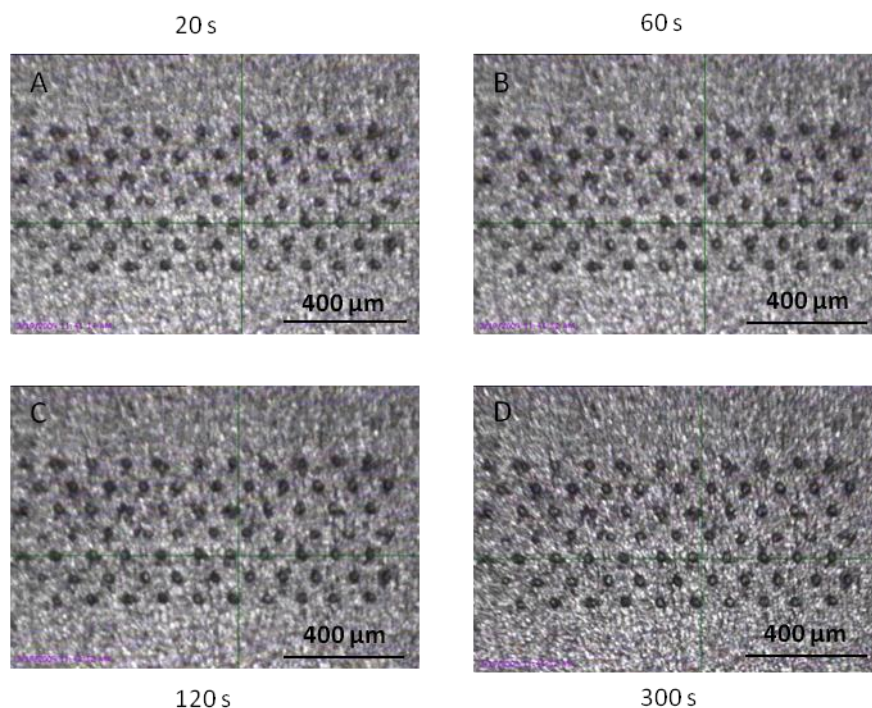
Tinten bzw. Flüssigkeiten befüllt und direkt zum Einsatz gebracht werden. Durch den freien und in Echtzeit editierbaren Bewegungsprozess des Piezoelementes kann die Tropfenbildung an die jeweilige Tinte angepasst werden. Die Druckköpfe verfügen über je 16 Düsen, die einzeln oder in Gruppen angesteuert werden können. Je mehr Düsen gleichzeitig verwendet werden, desto genauer müssen diese in ihrem Tropfenausstoßverhalten aufeinander abgestimmt werden, damit ein homogenes Druckbild entsteht. Weiterhin unterscheiden sich die Druckköpfe im ausgestoßenen Tropfenvolumen. Es wurden Druckköpfe mit 1 pL- und 10 pL-Tropfenvolumen verwendet.

In Abhängigkeit des verwendeten Druckkopfes wurden Tinten entwickelt, die i) für den DMP 2831 verdruckbar sind, ii) über die Zeitdauer des Druckprozesses und der Membranherstellung ohne zu Verdunsten auf der Substratoberfläche erhalten bleiben und iii) weder mit dem Polymethylmethacrylat noch mit dem Chloroform mischbar sind. Bei der Entwicklung der Tinten galt es, sich an den vom Hersteller vorgegebenen tintenspezifischen Parametern, wie Viskosität, Dichte und Oberflächenspannung, zu orientieren. Die zuverlässigsten Ergebnisse wurden für den 10 pL-Druckkopf mit einer Mischung aus Ethylenglykol/Wasser (E/W) (70 Vol% : 30 Vol%) erreicht. Während reines Wasser aufgrund seines hohen Dampfdruckes (23.3 hPa, 20 °C) zu schnell verdunstet und bereits wenige Sekunden nach Ende des Druckvorganges keine gedruckten Strukturen mehr sichtbar sind, bewirkt Ethylenglykol mit seinem vergleichsweise niedrigen Dampfdruck (5.3 Pa, 20 °C) und seinen hygroskopischen Eigenschaften eine Stabilität der Tropfen von bis zu fünfzehn Minuten. Beim Drucken mit einem 1 pL-Druckkopf wird als Tinte eine Mischung von Glycerol/Wasser (G/W) (40 Vol% : 60 Vol%) verwendet. Aufgrund der geringen Tropfenvolumina musste eine Tinte gewählt werden, die schwerflüchtig ist und über einen längeren Zeitraum stabile Tropfen bildet. Als Flüssigkeit der Wahl erwies sich die Mischung von Glycerol in Wasser (40 Vol% : 60 Vol%). Die gedruckten Tropfen sind aufgrund des sehr niedrigen Dampfdruckes von Glycerol (< 0.1 Pa, 20 °C) und den hygroskopischen Eigenschaften länger als 24 Stunden stabil. Die physikalisch-chemischen Daten der beiden Tinten sind in Tab. 4.1 zusammengefasst. Die Oberflächenspannung und Viskosität der beiden Tinten stimmen nicht exakt mit den von Fujifilm Dimatix Inc. vorgegebenen Werten überein, dennoch konnten die entwickelten Tinten erfolgreich verdruckt werden.

Tab. 4.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der E/W- und G/W-Tinte bzw. die druckerspezifischen Vorgaben vom Hersteller

physikalische/chemische Eigenschaften	Ethylenglykol/Wasser (70 Vol% : 30 Vol%)	Glycerol/Wasser (40 Vol% : 60 Vol%)	Druckerspezifische Vorgaben ^[155]
Oberflächenspannung [N/m]	0.050	0.055	0.028 - 0.033
Viskosität [mPa·s]	6.1	7.7	10 - 12
Dichte [g/cm ³] (20 °C)	1.07	1.12 ^[156]	---
Siedepunkt [°C]	120 – 125 ^[157]	105.0 ^[156]	---

Mit Hilfe der im Drucker integrierten Kamera wurde die **Stabilität** des Druckbildes eines 13 px-Musters, gedruckt mit dem 1 pL-Druckkopf und der G/W-Tinte, über eine Dauer von fünf Minuten beobachtet (Abb. 4.10). Wie in den Aufnahmen zu sehen ist, verändert sich der Tropfendurchmesser während dieses Zeitintervalls nicht merklich. Die Struktur war auch nach 24 Stunden noch mit bloßem Auge sichtbar.

**Abb. 4.10** Kameraaufnahmen des Druckbildes eines 13 px-Musters, gedruckt mit dem 1 pL-DK, (A) 20 s, (B) 60 s, (C) 120 s, (D) 300 s nach Beenden des Druckvorganges

Je nach verwendeten Druckkopf und zu druckendem Musters, muss der **Abstand zwischen den Einzeltropfen** so eingestellt werden, dass diese, wie in Abb. 4.8 gezeigt, zu einem porengabenden Templattropfen koaleszieren, sich allerdings zwei benachbarte Templattropfen nicht berühren. Dies kann dadurch erreicht werden, dass sich zwischen den individuellen Tropfen eine optimierte Zahl an Pixeln ohne Tonwert befindet und/oder der Abstand zwischen den Zentren benachbarter gedruckter

Tropfen programmgesteuert am Drucker entsprechend eingestellt wird. Je größer dieser Abstand ist, desto weiter sind zwei gedruckte Einzeltropfen voneinander entfernt und das Risiko, dass sie nicht miteinander zu einem porengabenden Templattropfen koaleszieren, steigt. Gleichzeitig wird der Abstand zwischen zwei Templattropfen (drop space, DS) größer und die Größe des Gesamtmusters steigt. In Abb. 4.11 wird der Einfluss des am Drucker einstellbaren Tropfenabstandes am Beispiel eines 13 px-Musters, gedruckt mit dem 1 pL-Druckkopf, gezeigt.

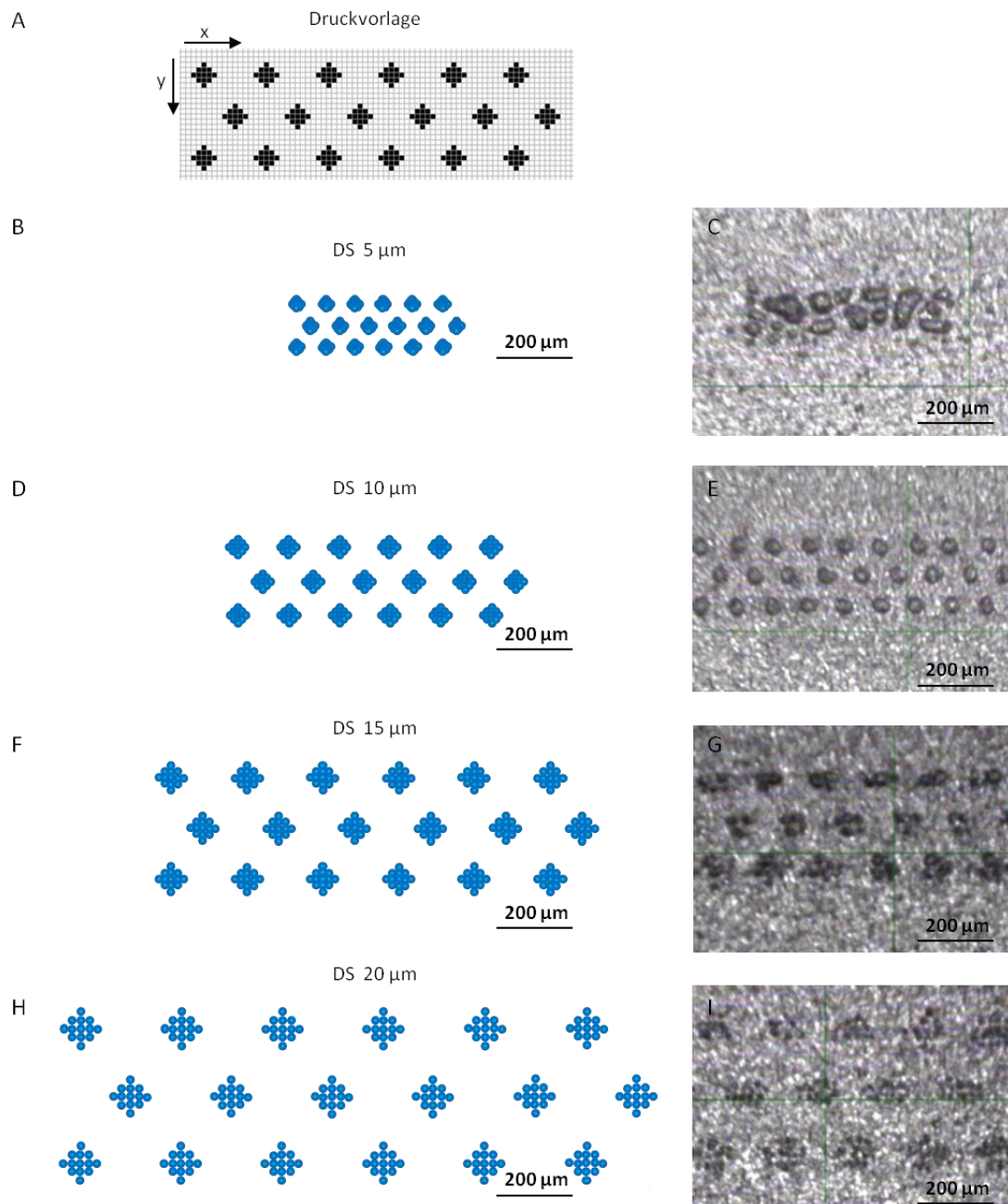


Abb. 4.11 (A) 13 px-Druckmuster, (B - I) Schematisches Prinzip (links) und Kameraaufnahmen des Druckbildes (rechts) des 13 px-Musters, gedruckt mit dem 1 pL-DK mit einem Tropfenabstand von (B & C) 5 µm, (D & E) 10 µm, (F & G) 15 µm, (H & I) 20 µm

In Abb. 4.11 A ist die Druckmustervorlage mit dem entsprechenden Raster abgebildet. Jedes Viereck des Rasters entspricht einem Pixel. In den Abb. 4.11 B, D, F und H werden die Szenarien unterschiedlicher Abstände zwischen den einzelnen gedruckten Tropfen schematisch dargestellt. Die Abb. 4.11 C, E, G und I zeigen die entsprechenden Druckbilder, aufgenommen mit der im DMP 2831 integrierten Kamera. Wird der Abstand zwischen den Tropfenzentren zu gering gewählt, wie beispielsweise in Abb. 4.11 B & C mit 5 μm , dann koaleszieren sowohl die Einzeltropfen als auch benachbarte Temp-lattropfen, wodurch es zu unerwünschten Fehlstrukturen kommt. Bei einem Tropfenabstand von 10 μm (Abb. 4.11 D & E) ist die gewünschte Struktur deutlich und ohne Fehlstrukturen zu erkennen. Bei einem Abstand größer gleich 15 μm (Abb. 4.11 F - I) kann man im Druckbild deutlich die Einzeltropfen erkennen, die aufgrund des zu großen Tropfenabstandes nicht mehr zu einem porengeben-den Tempplattropfen verlaufen. Wie anhand der Abb. 4.11 ebenfalls zu erkennen ist, bewirkt der zunehmende Abstand zwischen den gedruckten Einzeltropfen eine Vergrößerung der Gesamtstruktur sowohl in x- als auch in y-Richtung. In der Arbeit wurden die Tropfenabstände für den 1 pL-Druckkopf mit der G/W-Tinte auf 10 μm und für den 10 pL-Druckkopf mit der E/W-Tinte auf 20 μm festgelegt. Daraus ergeben sich für verschiedene gedruckte Pixelzahlen folgende Tropfendurchmesser (Tab. 4.2).

Tab. 4.2 Experimentell ermittelte Tropfendurchmesser des 10 pL-DK (E/W-Tinte) und des 1 pL-DK (G/W-Tinte) in Abhängigkeit der gedruckten Pixelzahl

Gedruckte Pixelzahl	Tropfendurchmesser [μm]	
	G/W (40 Vol% : 60 Vol%)	E/W (70 Vol% : 30 Vol%)
3	17.3 ± 4.6	40.4 ± 2.3
5	21.9 ± 3.8	51.8 ± 3.0
8	23.2 ± 4.9	58.4 ± 3.1
13	33.6 ± 4.5	68.3 ± 2.7
24	40.4 ± 6.6	91.9 ± 5.0

Vergleicht man die experimentellen Daten mit den theoretisch ermittelten Werten (Vgl. Berechnung im Anhang 4.5, S. 125), unter Berücksichtigung der beiden möglichen Kontaktwinkel (fortschreitender und rückziehender Kontaktwinkel), dann fällt auf, dass die experimentell ermittelten Werte bei der Tinten unterhalb der Theoriewerte liegen (Abb. 4.12).

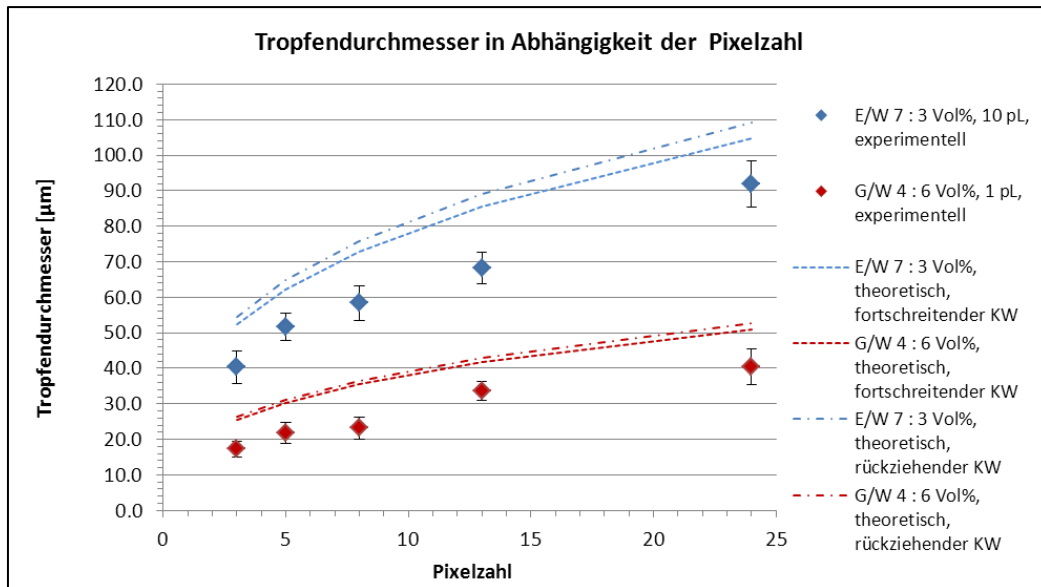


Abb. 4.12 Vergleichende Darstellung der experimentell ermittelten und der theoretisch berechneten Tropfendurchmesser (Vgl. Modell im Anhang) des 10 pL-DK (E/W-Tinte) und des 1 pL-DK (G/W-Tinte) in Abhängigkeit der gedruckten Pixelzahl

Gründe für diesen Unterschied können Abweichungen des Kontaktwinkels zwischen Tintentropfen und Substrat sein. Außerdem kann eine Volumenreduzierung durch Verdunsten des Wasseranteils aus den Tropfen zu kleineren Durchmessern führen. Die Kontaktwinkel auf der hydrophobierten Aluminiumfolie betragen für die glycerolhaltige Tinte $\theta_{adv} \approx 75^\circ / \theta_{rec} \approx 71^\circ$ und für die ethylenglykolhaltige Tinte $\theta_{adv} \approx 81^\circ / \theta_{rec} \approx 76^\circ$.

Der Einfluss des Tropfenabstandes auf die **Größe der Gesamtstruktur** wird auch in Abb. 4.13 deutlich. Betrachtet man Aufnahmen von Tropfen gleicher Pixelzahl, gedruckt mit den beiden unterschiedlichen Druckköpfen (1 pL, 10 pL), dann fällt neben dem Unterschied in der Tropfengröße auch der deutliche Gegensatz in der Größe der gedruckten Struktur auf. Während die 3 px-Tropfen des 1 pL-Druckkopfes einen Durchmesser von $17.3 \pm 4.6 \mu\text{m}$ und die 5 px-Tropfen einen Durchmesser von $21.9 \mu\text{m} \pm 3.8 \mu\text{m}$ messen, betragen die Tropfendurchmesser des 10 pL-Druckkopfes $40.4 \mu\text{m} \pm 2.3 \mu\text{m}$ für die 3 px-Tropfen und $51.8 \mu\text{m} \pm 3.0 \mu\text{m}$ für die 5 px-Tropfen. Die Länge/Breite eines gedruckten Hexagons beträgt für die Strukturen des 1 pL-Druckkopfes im Fall der 3 px-Membranen rund $193 \mu\text{m}/134 \mu\text{m}$ und im Fall der 5 px-Membranen rund $264 \mu\text{m}/178 \mu\text{m}$. Für ein Hexagon der Strukturen des 10 pL-Druckkopfes beträgt die Länge/Breite rund $386 \mu\text{m}/277 \mu\text{m}$ bei den 3 px-Membranen und rund $516 \mu\text{m}/359 \mu\text{m}$ bei den 5 px-Membranen.

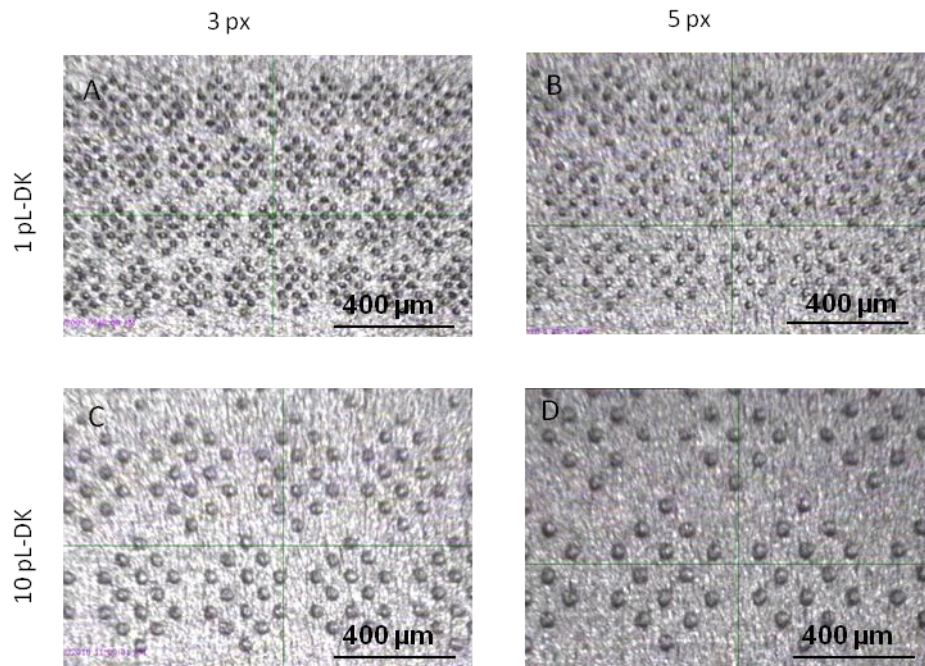


Abb. 4.13 Kameraaufnahmen verschiedener Druckbilder hinsichtlich der Tropfendurchmesser und der Gesamtstrukturgröße des Druckmusters, (A) 3 px, 1 pL-DK; (B) 5 px, 1 pL-DK; (C) 3 px, 10 pL-DK; (D) 5 px, 10 pL-DK

4.2.2 Membranherstellungsprozess

Der zweite bedeutende Prozessschritt bei diesem Verfahren der Herstellung poröser Membranen, ist neben dem Druckprozess die **Membranherstellung**. Nachdem der Druckvorgang beendet ist, werden die porenbildenden Tropfen vorsichtig mit einer Polymerlösung überschichtet. Die Polymerlösung verteilt sich von allein um die gedruckte Struktur ohne diese zu zerstören. Da die Bestandteile der verwendeten Tinten, Wasser und Ethylenglykol bzw. Glycerol, in geringen Anteilen mit Chloroform mischbar sind, besteht die Gefahr, dass sich diese beim Überschichten der gedruckten Struktur mit der Polymerlösung partiell oder vollständig mit dem Chloroform vermischen. Dies hätte zur Folge, dass der Durchmesser der gedruckten Tropfen verkleinert wird bzw. sich die Tropfen vollständig auflösen. Um dies zu verhindern, wird das zum Herstellen der Polymerlösungen verwendete Chloroform mit der entsprechenden Tinte vorgesättigt.

In Abhängigkeit von Tropfengröße und Schichtdicke des Polymerfilmes entstehen nach dem Verglasen des Polymers Membranen mit offenen Poren oder geschlossenen Strukturen an der Unterseite. Die Dicke der Membran und somit die Porendurchmesser werden u. a. von der Polymerkonzentration, der Methode des Auftrags und dem aufgetragenen Volumen an Polymerlösung bestimmt.

Um eine homogene Schichtdicke über die gesamte gedruckte Struktur zu erhalten, werden zwei Methoden des Auftrags der Polymerlösung angewendet. Die erste Methode basiert auf einem Filmziehrahmen (Abb. 4.14 A). Mittels einer festen Spalthöhe wird die Polymerlösung in definierter

Dicke über die Struktur aufgetragen. Bei der zweiten Methode (Abb. 4.14 B) wird um die gedruckte Struktur ein Metallring gesetzt (Ringmethode), so dass sich diese mittig in der Ringinnenfläche befindet. Anschließend wird mit einer Eppendorfpipette vorsichtig ein gewünschtes Volumen der Polymerlösung in den Ring gefüllt. Die Polymerlösung verteilt sich von allein um die gewünschte Struktur ohne diese zu zerstören. Der Metallring verhindert dabei ein willkürliches Ausbreiten der Polymerlösung. Nach dem Aushärten des Polymethylmethacrylates wird der Ring vorsichtig entfernt.

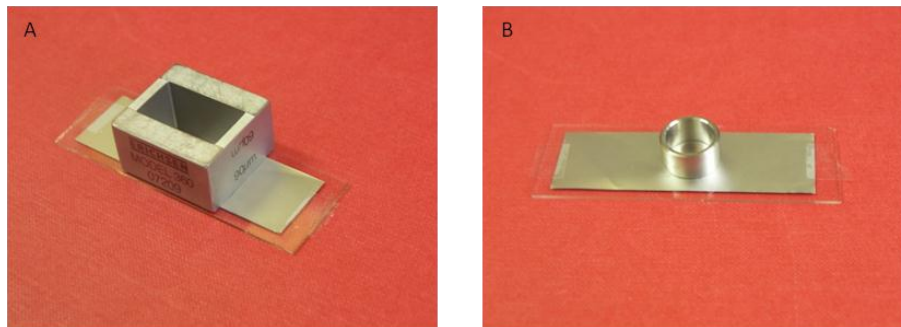


Abb. 4.14 (A) Methode des Filmziehrahmens, (B) Ringmethode

Beide Methoden unterscheiden sich in ihren Randbedingungen: während beim Auftragen mit dem Filmziehrahmen vier feste Spalthöhen (30 μm , 60 μm , 90 μm und 120 μm) durch den Hersteller vorgegeben sind, und ein erfolgreiches Auftragen nur mit Lösungen einer Polymerkonzentration größer 0.1 g/mL möglich ist, gestaltet sich die Veränderung der Membrandicke mit der Ringmethode flexibler. Durch Variation der Polymerkonzentration und des aufgetragenen Volumens an Polymerlösung sind die Dicken der Membranen und somit der resultierende Porendurchmesser leichter einstellbar. Durch systematisches Verändern der verschiedenen Parameter kann abgeschätzt werden, unter welchen Bedingungen Membranen mit offenen Poren oder dem Abdruck der zuvor gedruckten Tropfen entstehen.

4.2.2.1 Membranherstellung mittels Filmziehrahmen

Erste Beobachtungen aus Vorversuchen zeigten verschiedene Limitierungen bei der Membranherstellung mit dem Filmziehrahmen auf. Bei zu geringer Polymerkonzentration und der damit verbundenen geringeren Viskosität verteilt sich die Polymerlösung, trotz des Filmziehens, willkürlich auf der Substratoberfläche. Bei einer Spalthöhe des Filmziehrahmens von 30 μm werden die gedruckten Strukturen aufgrund der geringen Schichtdicken zerstört. Außerdem sind die gedruckten Strukturen des 1 μL -Druckkopfes offensichtlich zu klein, so dass diese beim Filmziehen ebenfalls zerstört werden.

Infolgedessen war die Herstellung der Membranen auf die mit dem 10 μL -Druckkopf gedruckten Strukturen beschränkt. Zudem erfolgte die Herstellung mit Polymerlösungen einer Konzentration

größer gleich 0.1 g/mL und der Auftrag der Polymerlösung wurde mit den drei größten Spalthöhen (60 μm , 90 μm und 120 μm) des Filmziehrahmens durchgeführt.

Betrachtet man rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Membranen, welche mittels Filmziehrahmen hergestellt wurden, bezüglich der resultierenden Porenstruktur, dann sieht man, dass bei gleichbleibender Spalthöhe und Polymerkonzentration, mit zunehmender **Pixelzahl** die Porengröße steigt (Abb. 4.15).

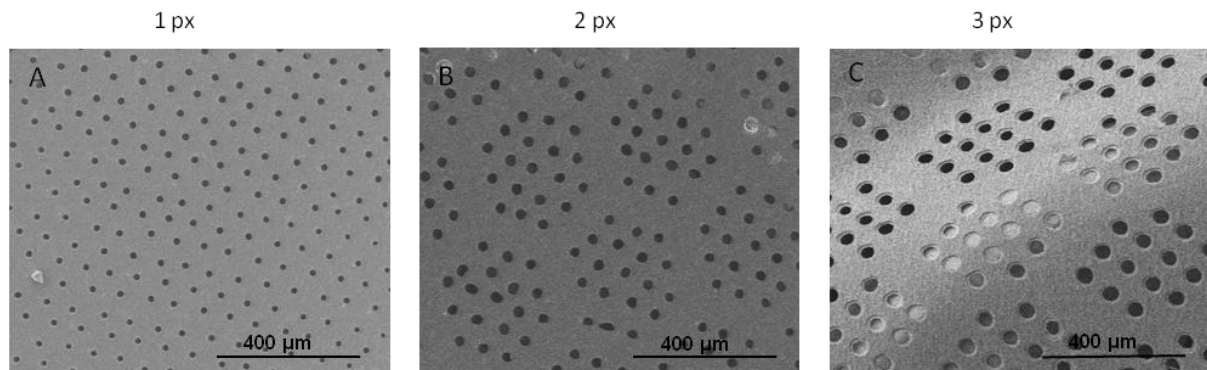


Abb. 4.15 REM-Aufnahmen von filmgezogenen Membranen, 10 pL-DK (E/W-Tinte), PMMA/ CHCl_3 0.1 g/mL, Rakel: 60 μm , (A) 1 px, (B) 2 px, (C) 3 px

Während im Fall der Abb. 4.15 der Poreninnendurchmesser, d. h. der Porendurchmesser auf der Oberseite der Membran an der Grenzfläche Polymer/Luft, bei den 1 px-Membranen bei $16.2 \mu\text{m} \pm 1.7 \mu\text{m}$ liegt, beträgt er bei den 2 px-Membranen $23.1 \mu\text{m} \pm 4.3 \mu\text{m}$ und bei den 3 px-Membranen $24.1 \mu\text{m} \pm 4.9 \mu\text{m}$.

Mit zunehmender **Spalthöhe** des Filmziehrahmens und gleichbleibender Pixelzahl und Polymerkonzentration nimmt der Porendurchmesser ab. Wie in Abb. 4.16 zu sehen ist, sind bei den 60 μm -Membranen alle Poren geöffnet, der Poreninnendurchmesser beträgt $24.1 \mu\text{m} \pm 4.9 \mu\text{m}$. Bei den 90 μm -Membranen ist bereits eine Vielzahl der Poren partiell geschlossen, während bei den 120 μm -Membranen nur noch die Abdrücke im geschlossenen Polymerfilm zu sehen sind.

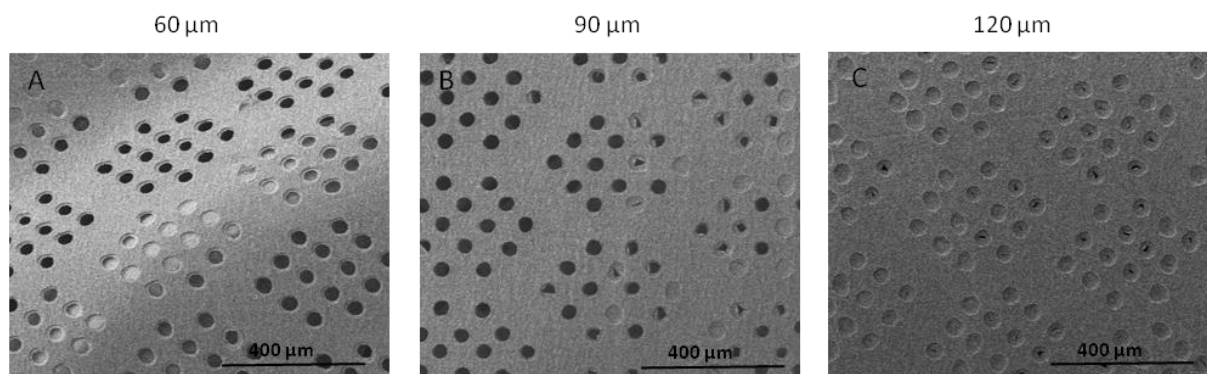


Abb. 4.16 REM-Aufnahmen von filmgezogenen Membranen, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), PMMA/ CHCl_3 0.1 g/mL, (A) 60 μm , (B) 90 μm , (C) 120 μm

Als dritter Parameter wurde bei konstanter Spalthöhe und Pixelzahl die **Polymerkonzentration** verändert. Der Poreninnendurchmesser nimmt mit zunehmender Konzentration ab. In Abb. 4.17 sind bei der geringsten Konzentration von 0.1 g/mL bereits erste Poren (teilweise) geschlossen, bei der höchsten Konzentration von 0.2 g/mL sind nur noch die Abdrücke der Tropfen im Polymer zu erkennen.

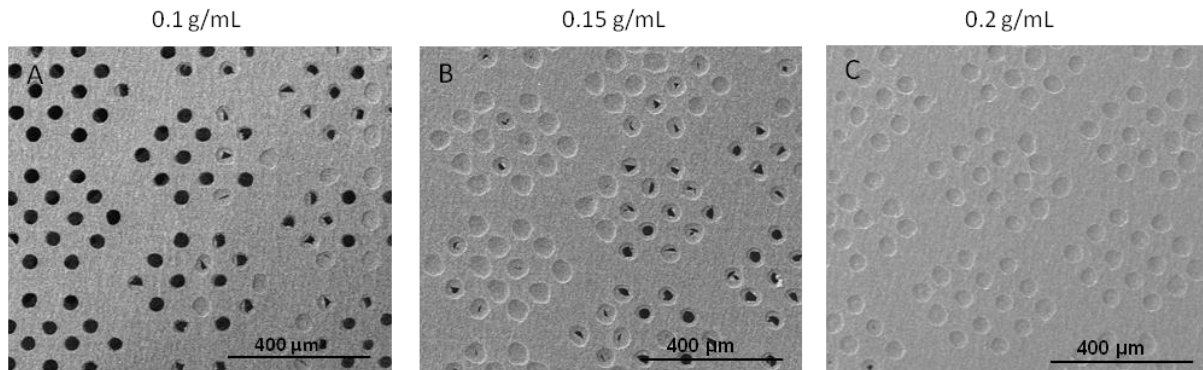


Abb. 4.17 REM-Aufnahmen von filmgezogenen Membranen, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), Raket 90 µm, PMMA/CHCl₃ (A) 0.1 g/mL, (B) 0.15 g/mL, (C) 0.2 g/mL

4.2.2.2 Membranherstellung mittels Ringmethode

Die Ringmethode weist wesentlich weniger Limitierungen auf als die Herstellung mittels Filmziehen. Sie ist zum einen für Strukturen beider Druckköpfe (1 pL und 10 pL) anwendbar, zum anderen kann das Spektrum der Polymerkonzentration wesentlich breiter gewählt werden. Durch das variabel aufgetragene Volumen an Polymerlösung kann zudem die Schichtdicke der resultierenden Membranen frei eingestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Ring mit 12 mm Innendurchmesser verwendet und Volumina der Polymerlösungen von 80 µL, 85 µL, 90 µL, 95 µL und 100 µL aufgetragen.

Vergleicht man für beide Druckköpfe (Abb. 4.18 A - C entsprechen dem 1 pL-Druckkopf, D - F entsprechen dem 10 pL-Druckkopf) die Membranen hinsichtlich ihrer Porenstruktur, dann fällt auf, dass in beiden Fällen mit zunehmender **Pixelzahl**, aber bei gleichbleibender Polymerkonzentration und gleichem aufgetragenen Volumen an Polymerlösung der Poreninnendurchmesser größer wird. In Abb. 4.18 sind Membranen, hergestellt mit einer Lösung von 0.05 g PMMA je Milliliter CHCl₃ und einem aufgetragenen Volumen an Polymerlösung von 85 µL, zu sehen.

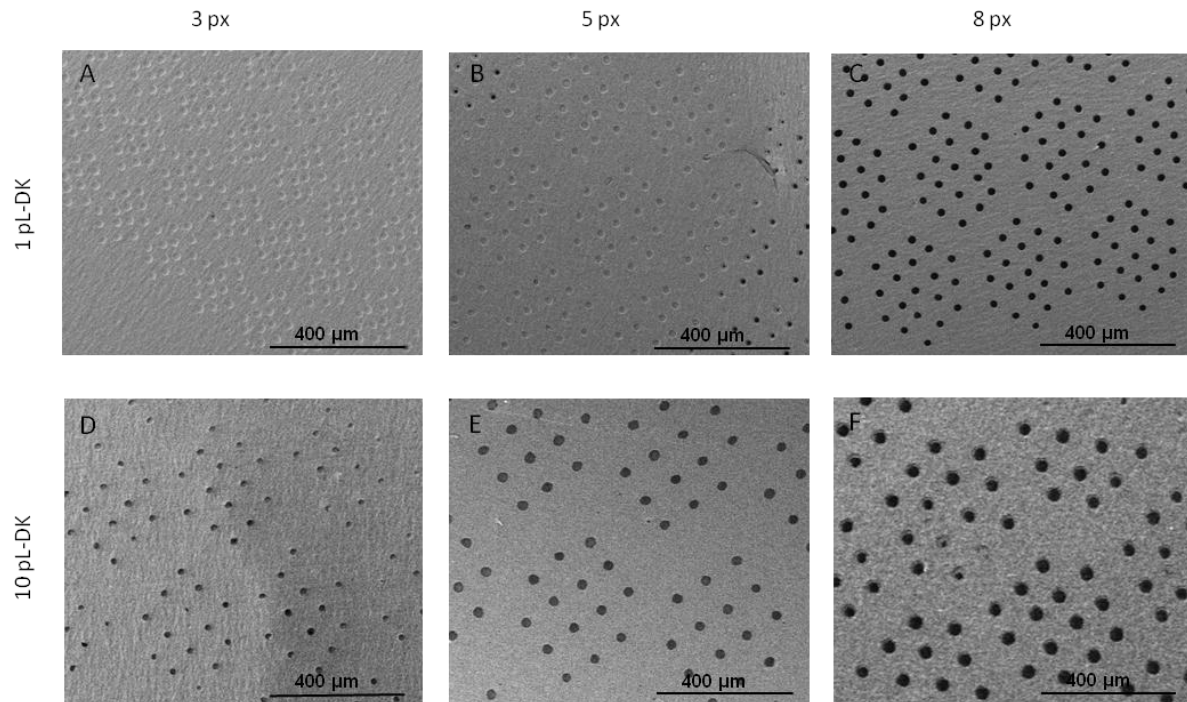


Abb. 4.18 REM-Aufnahmen von Membranen der Ringmethode, (A - C) 1 pL-DK (G/W-Tinte), (D - F) 10 pL-DK (E/W-Tinte), PMMA/ CHCl_3 0.05 g/mL, $V(P) = 85 \mu\text{L}$, (A & D) 3 px, (B & E) 5 px, (C & F) 8 px

Bei dem 1 pL-Druckkopf mit der G/W-Tinte sind bei den 3 px-Membranen alle Poren geschlossen, bei den 5 px-Membranen sind nur vereinzelte Poren und bei den 8 px-Membranen sind nahezu alle Poren offen. Der Poreninnendurchmesser der wenigen geöffneten Poren der 5 px-Membranen beträgt $7.1 \mu\text{m} \pm 2.7 \mu\text{m}$, der Poreninnendurchmesser der 8 px-Membranen $17.7 \mu\text{m} \pm 2.6 \mu\text{m}$. Bei den Membranen des 10 pL-Druckkopfes mit der E/W-Tinte sind, begründet durch die größeren Tropfendurchmesser, bei allen drei Pixelgrößen die Poren geöffnet. Der Poreninnendurchmesser wird mit zunehmender Pixelzahl größer und beträgt bei den 3 px-Membranen $16.8 \mu\text{m} \pm 2.8 \mu\text{m}$, bei den 5 px-Membranen $22.7 \mu\text{m} \pm 3.2 \mu\text{m}$ und bei den 8 px-Membranen $29.8 \mu\text{m} \pm 5.5 \mu\text{m}$. Ein gegenläufiger Trend ist bei konstanter Pixelzahl und Polymerkonzentration, aber variierendem aufgetragenen **Volumen an Polymerlösung** zu beobachten: mit zunehmendem Volumen wird der Polymerfilm dicker und der Poreninnendurchmesser kleiner. In Abb. 4.19 bedeutet dies für die Membranen des 1 pL-Druckkopfes (Abb. 4.19 A - C), dass bei 5 px und einer Polymerkonzentration von 0.025 g/mL PMMA/ CHCl_3 bereits bei 90 μL aufgetragenem Volumen an Polymerlösung nahezu alle Poren geschlossen sind und bei 100 μL Membranen mit den Abdrücken der Templat-tropfen erhalten werden. Bei dem 10 pL-Druckkopf (Abb. 4.19 D - F) sind bei den 80 μL - und 90 μL -Membranen die Poren in den Membranen geöffnet. Bei den 100 μL -Membranen ist ein Teil der Poren bereits geschlossen, bei den offenen Poren ist eine deutliche Verkleinerung des Innendurchmessers zu erkennen. Dieser verringert sich von $19.4 \mu\text{m} \pm 3.2 \mu\text{m}$ bei 80 μL zu $12.7 \mu\text{m} \pm 4.3 \mu\text{m}$ bei 100 μL aufgetragener Polymerlösung.

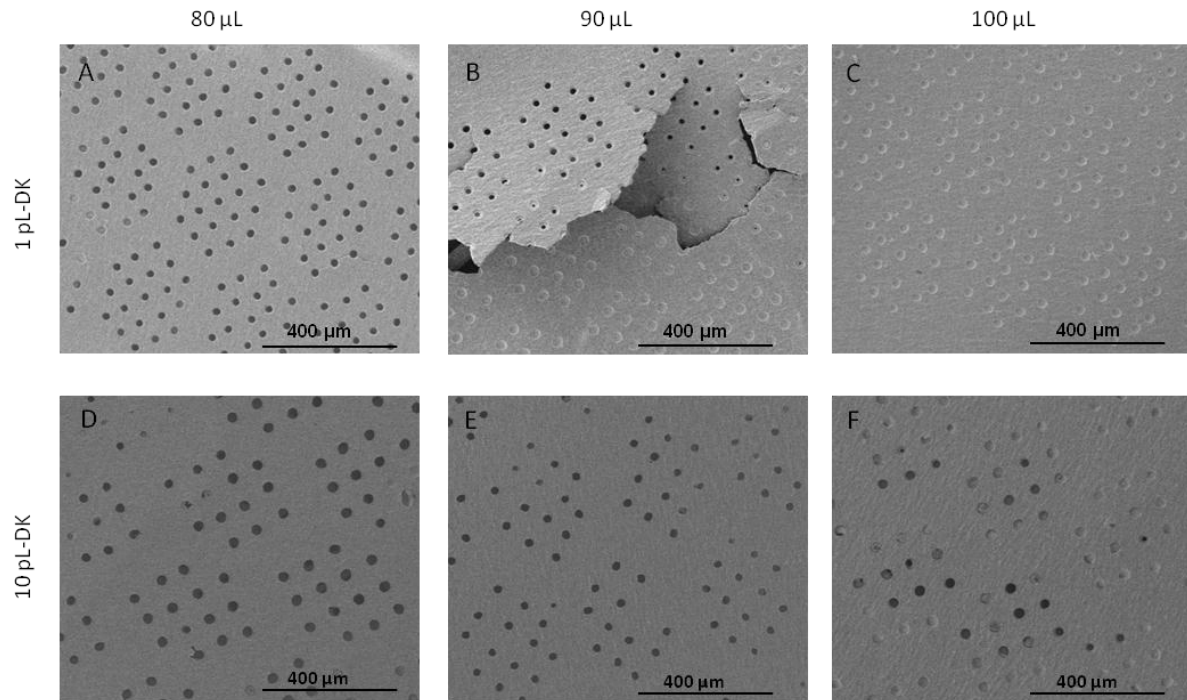


Abb. 4.19 REM-Aufnahmen von Membranen der Ringmethode, (A - C) 1 pL-DK (G/W-Tinte), (D - F) 10 pL-DK (E/W-Tinte), 5 px, PMMA/ CHCl_3 0.025 g/mL, (A & D) $V(P) = 80 \mu\text{L}$, (B & E) $V(P) = 90 \mu\text{L}$, (C & F) $V(P) = 100 \mu\text{L}$

Im dritten Fall, bei konstanter gedruckter Pixelzahl und gleichem aufgetragenen Volumen an Polymerlösung, aber unterschiedlichen **Polymerkonzentrationen**, wird mit zunehmender Konzentration die Dicke der Membran größer und der Poreninnendurchmesser nimmt ab. In Abb. 4.20 sind raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen von 5 px-Membranen mit einem aufgetragenen Volumen an Polymerlösung von 85 μL abgebildet. Bei den Membranen des 1 pL-Druckkopfes (Abb. 4.20 A - C) variierte die Polymerkonzentration von 0.025 g/mL bis 0.075 g/mL, bei den Membranen des 10 pL-Druckkopfes (Abb. 4.20 D - F) von 0.025 g/mL bis 0.2 g/mL. Der Unterschied im Konzentrationsbereich begründet sich durch die unterschiedlich gedruckte Tropfengröße der beiden Druckköpfe.

Bei den Membranen des 1 pL-Druckkopfes mit der G/W-Tinte ist der untersuchte Konzentrationsbereich wesentlich enger als bei denen des 10 pL-Druckkopfes mit der E/W-Tinte. Dennoch ist eine Verringerung der Poreninnendurchmesser zu erkennen. Bei einer Konzentration von 0.025 g/mL beträgt dieser $15.9 \mu\text{m} \pm 2.4 \mu\text{m}$, bei 0.035 g/mL $15.6 \mu\text{m} \pm 3.1 \mu\text{m}$ und bei 0.05 g/mL $11.2 \mu\text{m} \pm 2.4 \mu\text{m}$. Bei einer Polymerkonzentration von 0.075 g/mL sind schließlich alle Poren der Membran vollständig geschlossen. Zudem kann man beispielsweise in Abb. 4.20 B deutlich den konkaven Abdruck der Templatropfen im Polymer erkennen. In Abb. 4.20 D - F, den Membranen des 10 pL-Druckkopfes, ist der kleiner werdende Poreninnendurchmesser mit zunehmender Konzentration ebenfalls deutlich zu erkennen. Während er bei 0.025 g/mL $22.7 \mu\text{m} \pm 3.2 \mu\text{m}$ misst, beträgt er bei einer Konzentration von 0.05 g/mL PMMA/ CHCl_3 nur noch $20.4 \mu\text{m} \pm 4.0 \mu\text{m}$. Bei einer Konzen-

tration größer gleich 0.1 g/mL sind schließlich nur noch Abdrücke der gedruckten Tropfen in der Membran zu erkennen.

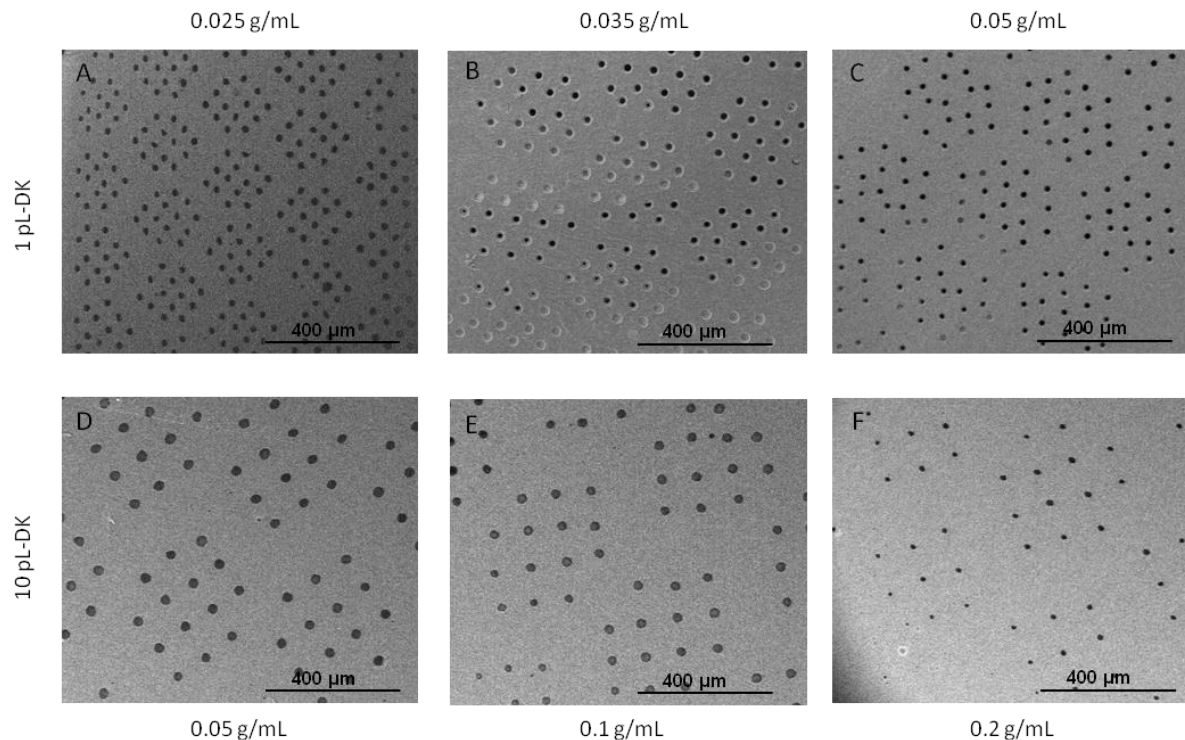


Abb. 4.20 REM-Aufnahmen von Membranen der Ringmethode, (A - C) 1 pL-DK (G/W-Tinte), (D - F) 10 pL-DK (E/W-Tinte), 5 px, $V(P) = 85 \mu\text{L}$, PMMA/ CHCl_3 (A) 0.025 g/mL, (B) 0.035 g/mL, (C & D) 0.05 g/mL, (E) 0.1 g/mL, (F) 0.2 g/mL

4.2.2.3 Vergleich zwischen theoretischem und experimentell ermitteltem Porendurchmesser

Für eine mögliche Anwendung der porösen Membranen beispielsweise als Filtermittel, ist es von Bedeutung den theoretischen Poreninnendurchmesser, d. h. den Porendurchmesser auf der Oberseite der Membran an der Grenzfläche Polymer/Luft, in Abhängigkeit des gedruckten Tropfenvolumens und der resultierenden Schichtdicke des Polymerfilms zu kennen. Nur so lassen sich Membranen mit geeigneten Porendurchmessern herstellen. Je dünner der Polymerfilm im Vergleich zur Tropfenhöhe ist, desto größer werden die Tropfeninnendurchmesser.

Um den theoretischen Poreninnendurchmesser d_i zu berechnen, wird folgendes Modell angenommen: die gedruckten Tropfen bleiben als sitzender Tropfen auf der Aluminiumfolie erhalten. Unter der vereinfachten Annahme, dass deren Form einer Kugelkalotte entspricht, haben die Tropfen eine Höhe H und bilden mit dem Substrat einen Kontaktwinkel θ . Der aufgetragene Polymerfilm hat nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels und dem Aushärten des Polymers eine Dicke h . (Abb. 4.21).

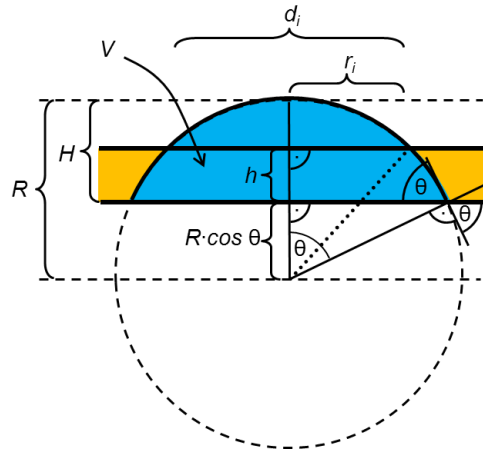


Abb. 4.21 Schematische Darstellung eines Tropfens mit der Form einer idealen Kugelkalotte

Daraus ergibt sich für die Berechnung des Poreninnendurchmessers in Abhängigkeit des gedruckten Tropfenvolumens und der Membrandicke (Gl. 4.6):

$$d_i = 2 \cdot \sqrt{\left(\frac{H}{1 - \cos\theta}\right)^2 - \left(\frac{H}{1 - \cos\theta} - H + h\right)^2} \quad \text{Gl. 4.6}$$

mit

$$H = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{\pi \left(\frac{3}{1 - \cos\theta} - 1\right)}} \quad \text{Gl. 4.7}$$

mit d_i ... Poreninnendurchmesser [m]
 H ... Höhe des Tropfens [m]
 h ... Schichtdicke des Polymerfilms [m].

Die Berechnung der theoretischen Schichtdicke h des Polymerfilms erfolgt bei der Methode des Filmziehrahmens unter Betrachtung der Spalthöhe b und des Volumenanteils des Polymethylmethacrylats in der Polymerlösung (Gl. 4.8) und bei der Ringmethode unter Betrachtung eines zylindrischen Volumens, welches das Polymer einnimmt (Gl. 4.9):

$$h = \frac{V_{PMMA}}{V_{ges}} \cdot b \quad \text{Gl. 4.8}$$

$$h = \frac{V_{PMMA}}{r_{Zylinder}^2 \cdot \pi} \quad \text{Gl. 4.9}$$

mit b ... Spalthöhe [m]
 $r_{Zylinder}$... Radius des Rings [m]
 V_{PMMA} ... Volumen an Polymethylmethacrylat [m³]
 V_{ges} ... Gesamtvolumen [m³].

Die detaillierte Herleitung dieser Berechnung befindet sich im Anhang 4.5 (S. 125).

Bezieht man Gl. 4.7 auf die für die vorliegende Arbeit relevanten Druckparameter, dann ergeben sich folgende theoretische Tropfenhöhen für die beiden Tinten (Tab. 4.3).

Tab. 4.3 Theoretische Höhe der gedruckten Tropfen

Pixelzahl	Theoretische Tropfenhöhe H [μm]	
	G/W (40 Vol% : 60 Vol%)	E/W (70 Vol% : 30 Vol%)
1	7.1	15.6
2	9.0	19.4
3	9.8	22.2
5	11.6	26.3
8	13.6	30.7

Um Membranen mit offenen Poren zu erhalten, müssen die Schichtdicken der Polymerfilme kleiner sein als die Tropfenhöhen. Die Beziehung zwischen den nach Gl. 4.6 theoretisch berechneten und den experimentell ermittelten Poreninnendurchmessern wird in den Abb. 4.22 bis Abb. 4.24 für drei ausgewählte Versuchsreihen dieser Arbeit gezeigt. In Abb. 4.22 sind die Ergebnisse für die Versuche mit dem Filmziehrahmen bei einer Konzentration der Polymerlösung von 0.1 g/mL, in Abb. 4.23 und Abb. 4.24 die Ergebnisse der Ringmethode am Beispiel der Membranen mit einer Polymerkonzentration von 0.05 g/mL dargestellt. In den drei Abbildungen ist jeweils die berechnete theoretische Tropfenhöhe H (Vgl. Gl. 4.7) über der theoretischen Schichtdicke des Polymerfilms h (Vgl. Gl. 4.8 bzw. Gl. 4.9) aufgetragen. Basierend auf dieser Auftragung ergibt sich die Grenze (schwarz punktierte Linie), unterhalb welcher die theoretische Schichtdicke der Membranen größer ist als die theoretische Tropfenhöhe und somit Polymerfilme mit geschlossenen Strukturen erhalten werden sollten. Oberhalb dieser Linie ist die theoretische Schichtdicke kleiner als die theoretische Tropfenhöhe, weshalb offene Poren zu erwarten sind. In den Abbildungen ist der Vergleich zwischen theoretischem und experimentell ermitteltem Porendurchmesser wie folgt dargestellt: In den einzelnen

Datenpunkten entspricht die linke obere Hälfte dem theoretischen und die rechte untere Hälfte dem aus den Experimenten ermittelten Porendurchmesser. Im Fall von offenen Poren wurden diese durch Halbkreise, in Fall von geschlossenen Poren durch einen waagerechten Strich dargestellt. Bei teilweise geöffneten Poren sind diese durch eine Kombination von beiden (Halbkreis mit Strich) gekennzeichnet. Die Durchmesser der Halbkreise entsprechen maßstabsgetreu den berechneten und experimentell ermittelten Poreninnendurchmessern.

Anhand der Abb. 4.22 wird deutlich, dass bei den Membranen, hergestellt mit dem Filmziehrahmen, bei allen drei Pixelgrößen (1 px, 2 px und 3 px) und bei den drei Spalthöhen 60 μm , 90 μm und 120 μm des Filmziehrahmens, Polymerfilme mit offenen Poren zu erwarten gewesen wären. Bei den Membranen der Ringmethode dagegen, müssten im Fall der mit dem 1 pL-Druckkopf gedruckten Membranen theoretisch bei den drei Pixelgrößen 3 px, 5 px und 8 px ausschließlich Polymerfilme mit geschlossenen Strukturen entstehen (Abb. 4.23), da die theoretischen Tropfenhöhen der drei Pixelzahlen kleiner sind als die theoretisch resultierenden Schichtdicken für die verschiedenen aufgetragenen Volumina an Polymerlösung. Bei den Membranen des 10 pL-Druckkopfes (Abb. 4.24) müssten laut Theorie die 3 px-Membranen, ausgenommen bei einem aufgetragenen Volumen an Polymerlösung von 80 μL , geschlossene Strukturen im Polymerfilm ergeben, während bei den 5 px- und 8 px-Membranen offene Poren im Polymerfilm zurückbleiben sollten.

Die experimentell ermittelten Poreninnendurchmesser zeigen sowohl bei den Membranen des Filmziehens als auch bei denen der Ringmethode, bis auf wenige Ausnahmen, den zu erwartenden Trend: Mit abnehmender Pixelzahl und zunehmendem aufgetragenen Volumen an Polymerlösung (Variation der Spalthöhe bzw. des $V(P)$) nimmt der Poreninnendurchmesser ab. Allerdings sind die experimentell erhaltenen Poreninnendurchmesser kleiner bzw. die Tendenz zur vollständigen Abdeckung der gedruckten Strukturen stärker als theoretisch erwartet. Diese Abweichung zur Theorie ist besonders stark für Membranen des Filmziehens bei den Spalthöhen 90 μm und 120 μm (Abb. 4.22) und im Fall der Membranen des 10 pL-Druckkopfes der Ringmethode bei den 5 px- und 8 px-Membranen (Abb. 4.24) zu erkennen.

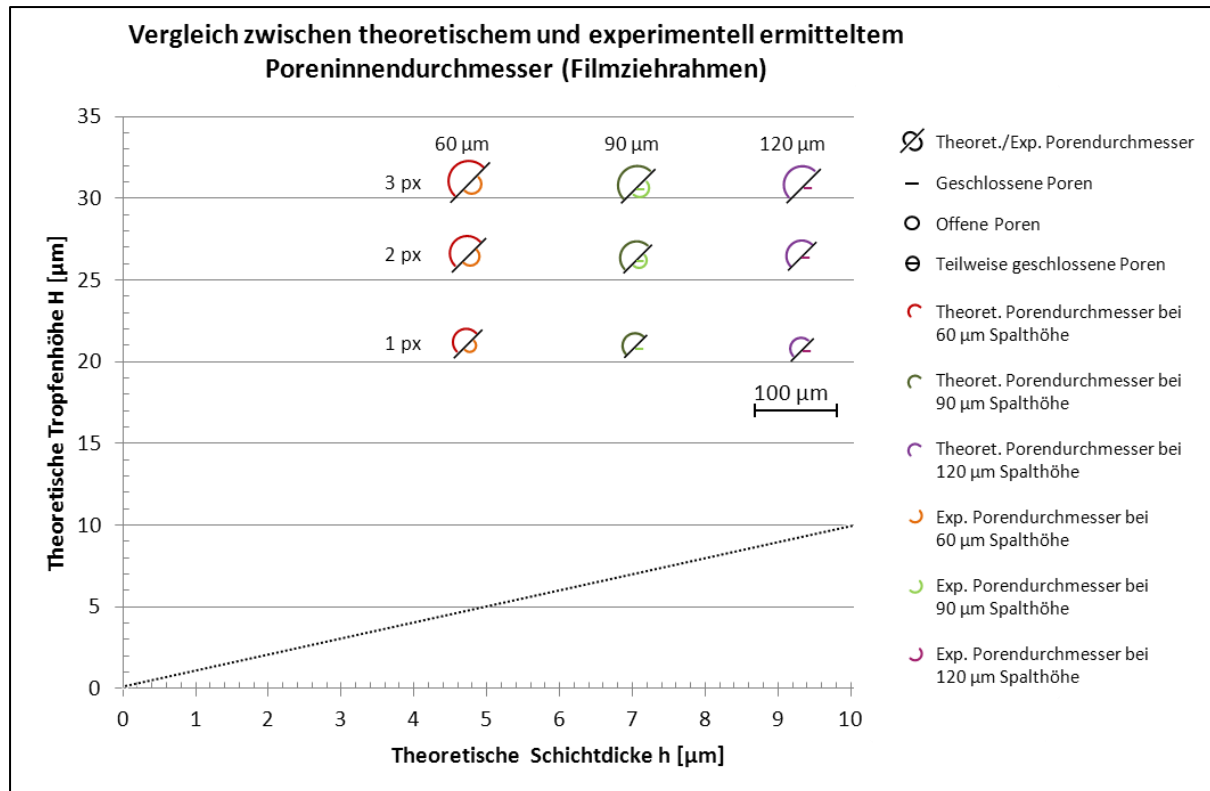


Abb. 4.22 Vergleich zwischen theoretischen und experimentell ermittelten Porendurchmessern für Membranen der Filmziehmethode

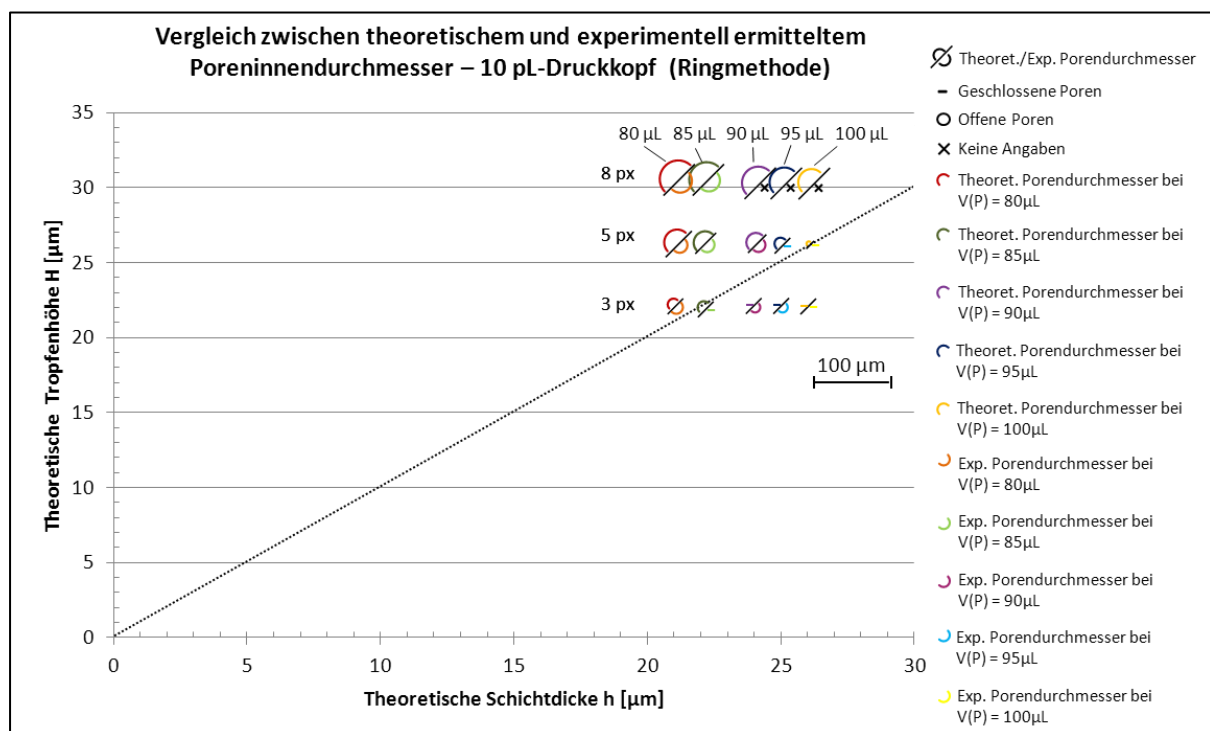


Abb. 4.23 Vergleich zwischen den theoretischen und experimentell ermittelten Porendurchmessern für Membranen der Ringmethode, gedruckt mit dem 1 pL-DK

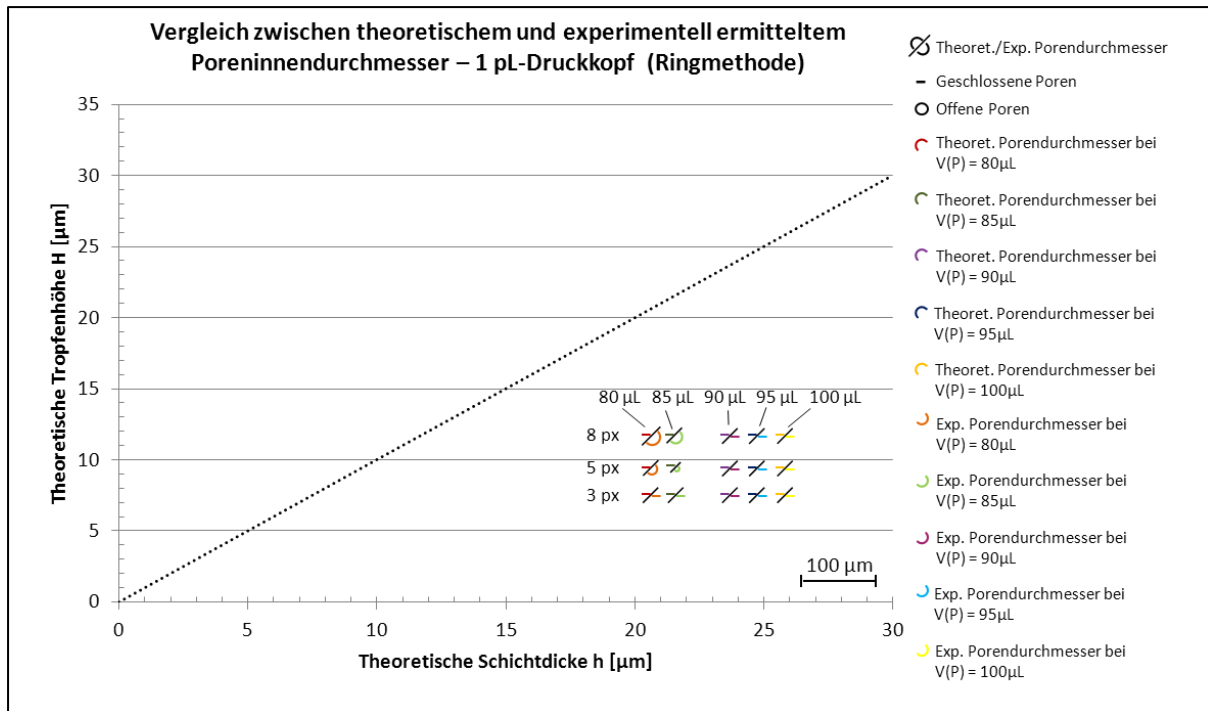


Abb. 4.24 Vergleich zwischen den theoretischen und experimentell ermittelten Porendurchmessern für Membranen der Ringmethode, gedruckt mit dem 10 pL-DK

Gründe für diese Beobachtung liegen in der stark vereinfachten Annahme der idealen Kugelkalotte als Tropfenform, aber auch in der zeitlich begrenzten Stabilität der E/W-Tropfen hinsichtlich des Verdunstens. Wie bereits Abb. 4.12 zeigt, weicht der Durchmesser d der gedruckten Tropfen der E/W-Tinte um bis zu $15\mu\text{m}$ von den theoretischen berechneten Werten ab. Bei der theoretischen Betrachtung wird zudem die Notwendigkeit eines Gleichgewichtes zwischen den Grenzflächenspannungen an der Dreiphasenkontaktlinie gedruckter Tropfen/Polymerlösung/Luft vernachlässigt. Wie anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Abb. 4.25 zu sehen ist, bildet sich um die Tropfen eine dünne Polymerhaut. Diese ist möglicherweise auf eine Benetzung der Tropfen mit der Polymerlösung an der Dreiphasenkontaktlinie zurückzuführen.

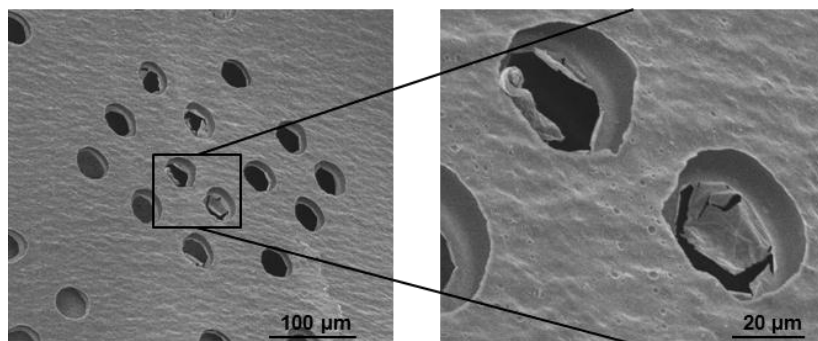


Abb. 4.25 REM-Aufnahmen einer PMMA-Membran mit einer dünnen Polymerhaut über den zuvor eingebetteten Tropfen

4.2.2.4 Porosität

Eine weitere wichtige Größe für eine mögliche Anwendung der Membranen als Filtermittel ist, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, deren Porosität. Sie wird als Verhältnis des vom Membranwerkstoff nicht ausgefüllten Volumenanteils im Verhältnis zum Gesamtmembranvolumen bezeichnet (Gl. 3.8). Bei sehr dünnen Membranen, bei denen die Poren nicht als Kanäle sondern als Löcher betrachtet werden können, kann die Porosität auch als Verhältnis der Porenfläche zur Gesamtfläche der Membran gedeutet werden^[4].

Bei den mittels Tintenstrahldruck hergestellten Membranen wird die Porosität maßgeblich von Anzahl und Anordnung der zunächst gedruckten Templattdropfen und den anschließend daraus resultierenden Poren bestimmt. Abb. 4.26 zeigt exemplarisch zwei Druckmustervorlagen einer 3 px-Membran mit verschiedener Anordnungen der Templattdropfen.

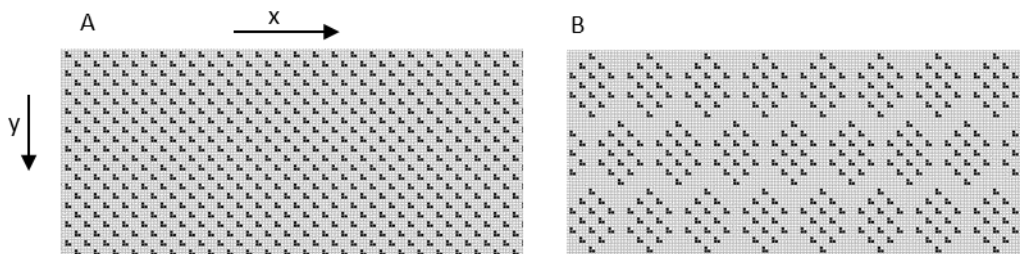


Abb. 4.26 Druckmuster einer 3 px-Membran mit verschiedener Anordnungen der Templattdropfen

In beiden Druckmustervorlagen sind die Templattdropfen zeilenweise versetzt angeordnet, in dem Muster in Abb. 4.26 A ist allerdings keine zusätzliche Überstruktur integriert. Dagegen sind die Templattdropfen in Abb. 4.26 B in Form von Sechsecken angeordnet. In beiden Druckmustervorlagen haben die Templattdropfen einen Abstand von 4 px in x-Richtung und 4 px in y-Richtung. Zwischen den Sechsecken befinden sich breitere, unbedruckte Stege, die der späteren Membran eine höhere mechanische Stabilität verleihen sollen. In Abhängigkeit des verwendeten Druckkopfes und dem damit verbundenen eingestellten Abstand zwischen den gedruckten Templattdropfen ergeben sich die in Tab. 4.4 zusammengefassten Werte für die Anzahl der Poren pro Quadratmeter.

Tab. 4.4 Vergleich der Porenanzahl pro Quadratmeter für verschiedene Druckmuster, gedruckt mit dem 1 pL- und 10 pL-DK

Muster	Ohne Überstruktur	Ohne Überstruktur	Mit Überstruktur (Sechsecke)	Mit Überstruktur (Sechsecke)
Druckkopf [pL]	1	10	1	10
Abstand zw. den Einzeltropfen [μm]	10	20	10	20
Abstand zw. den Templattropfen [μm]	50	100	50	100
Anzahl Poren/ m^2	5.66E+08	1.42E+08	3.70E+08	9.26E+07

Die Anzahl der Poren im Druckmuster mit Überstruktur ist für beide Druckköpfe um ca. 35 % niedriger als im Muster ohne Überstruktur. So ergibt sich beispielsweise für eine 3 px-Membran, gedruckt mit dem 10 pL-Druckkopf und einem aufgetragenen Volumen an Polymerlösung von 85 μL , eine Porosität von 3.2 % für das Muster ohne Überstruktur, und eine Porosität von 2.1 % für das Sechseck-Muster bei einem mittleren Poreninnendurchmesser von 17 μm . Würde man im Sechseck-Muster den Abstand zwischen den Templattropfen in x-Richtung (Abb. 4.26) um ein Viertel verkleinern, würde sich die Anzahl der Poren auf $1.1 \cdot 10^8$ Poren/ m^2 und somit die Porosität auf 2.5 % erhöhen. Es ist allerdings zu bedenken, dass die Verringerung des Abstandes zwischen den Templattropfen nicht unbegrenzt möglich ist. Je kleiner der Abstand ist, desto größer ist die Gefahr, dass die Templattropfen bereits während des Druckens oder während des Auftrags der Polymerlösung miteinander koaleszieren und zu Fehlstrukturen führen.

4.3 Zusammenfassung

Es wurde eine neue Methode zur Herstellung poröser Membranen vorgestellt: Mittels Tintenstrahldrucker werden kleine wässrige Flüssigkeitstropfen in einer vorgegebenen Struktur auf ein festes Substrat gedruckt. Die Tropfen verbleiben auf dem Substrat ohne in dieses einzusinken bzw. zu verdunsten. Im Anschluss an den Druckprozess werden diese Flüssigkeitsstrukturen mit einer Polymerlösung vorsichtig überschichtet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und dem vollständigen Aushärten des Polymers, erhält man eine dünne Polymermembran mit dem Abdruck der porengabenden Tropfen. Je nach Schichtdicke des Polymerfilms entstehen Membranen mit offenen Poren oder geschlossenen Strukturen. Vorteile dieses Verfahrens sind die Flexibilität und hohe Genauigkeit, mit der kleinste Mengen der Tinte definiert auf dem Substrat platziert werden können. Dadurch ist es möglich, die Porenstruktur in der Membran gezielt einzustellen.

Das vorgestellte Verfahren lässt sich in zwei Prozesse einteilen – den Druckprozess und den Membranherstellungsprozess. Bezüglich der Optimierung des Druckprozesses galt es für die verwendeten Druckköpfe mit 1 pL und 10 pL Ausstoßvolumen geeignete Tinten zu entwickeln. Es mussten Lösungen gefunden werden, die einerseits hinsichtlich ihrer Oberflächenspannung und Viskosität für den DMP 2831 verdruckbar waren und andererseits eine Beständigkeit über die Zeitdauer des Druckprozesses hinaus hatten. Die Tinten der Wahl waren eine Mischung von Ethylenglykol/Wasser (70 Vol% : 30 Vol%) für den 10 pL-Druckkopf und eine Mischung von Glycerol/Wasser (40 Vol% : 60 Vol%) für den 1 pL-Druckkopf. Für beide Tinten wurden u. a. Untersuchungen hinsichtlich des Verdunstungsverhaltens und des Einflusses des Tropfenabstandes auf die Tropfen- und Strukturgröße durchgeführt.

Die Membranherstellung durch vorsichtiges Überschichten der gedruckten Strukturen mit Polymerlösung erfolgte auf zwei verschiedene Weisen: mit einem Filmziehrahmen und der Ringmethode. Ziel beider Verfahren war es, das aufgetragene Volumen an Polymerlösung auf eine definierte Fläche zu begrenzen. Durch systematisches Variieren der gedruckten Pixelzahl, der Polymerkonzentration und des aufgetragenen Volumens an Polymerlösung bei der Ringmethode bzw. der Spalthöhe beim Filmziehrahmen lassen sich gezielte Porengrößen in Abhängigkeit der Schichtdicke der Polymerfilme einstellen. Mit Hilfe eines aufgeführten Modells ist es möglich, die theoretischen Porendurchmesser im Vorfeld zu berechnen.

Basierend auf diesen Ergebnissen ist es vorstellbar, hierarchisch strukturierte Membranen mittels Tintenstrahltechnik herzustellen. Diese sollen aus einer porösen Stützstruktur, welche aus gedruckten Templatstropfen resultiert, und einer Trennschicht mit submikrometergroßen Poren bestehen.

4.4 Experimenteller Teil

4.4.1 Herstellen der Substrate

Als Substrat für die Herstellung der porösen Polymermembranen mittels Inkjet-Technologie wird handelsübliche Aluminiumfolie (Fa. Alupro) mit einer Stärke von ca. 15 μm verwendet. Sie weist auf der für die Arbeit relevanten, matten Seite eine arithmetische Rauheit (R_a) von 344 nm, eine quadratische Rauheit (R_q) von 434 nm und eine maximale Rautiefe (R_t) von 3.7 μm auf. Bestimmt wurden diese Kennwerte mit einem Tastschnittgerät Dektak 8 der Firma Veeco.

Die Aluminiumfolie wird in ca. 20 x 60 mm große Streifen geschnitten und an den schmaleren Seiten mit Klebeband auf Objektträger (26 x 76 mm) aufgeklebt. Es ist darauf zu achten, dass die Aluminiumfolie mit der matten Folienseite nach oben, möglichst knitterfrei und ohne Fingerabdrücke, auf den Objektträgern befestigt wird.

Die präparierten Objektträger werden anschließend in einen Exsikkator ($d_{\text{innen}} = 19.5 \text{ cm}$) gestellt. Zusätzlich wird in den Exsikkator eine Glas-Petrischale ($d = 50 \text{ mm}$), gefüllt mit 3 mL 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS, Fa. Merck), gestellt. Der Exsikkator wird anschließend für 4 Stunden ans Vakuum ($p \approx 35 \text{ mbar}$, $T \approx 23 \text{ }^\circ\text{C}$) angeschlossen und die Substrate werden über chemische Gasphasenabscheidung mit HMDS beschichtet. Zwischen Exsikkator und Pumpe wird eine Kühlfalle eingebaut, welche mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, um das überflüssige HMDS aufzufangen.

Die Bestimmung des Grades der Hydrophobie der Aluminiumfolie erfolgt durch Messen des fortschreitenden und rückziehenden Kontaktwinkels mit einem Kontaktwinkelmessgerät G2 (Fa. Krüss). Dazu werden von jeder Tinte mindestens 10 Tropfen auf eine zuvor präparierte Aluminiumfolie gesetzt und mittels Young-Laplace-Methode vermessen.

4.4.2 Druckprozess

Das Drucken der flüssigen Templatstrukturen erfolgt mit einem Piezo-DOD-Tintenstrahldrucker 'DIMATIX Materials Printer' DMP 2831 (Fa. Fujifilm Dimatix Inc.) und den dazugehörigen Patronen und Druckköpfen (DMC-11610).

Die Patronen bestehen aus einem Kunststoffgehäuse, in dem sich ein Kunststoff-Einfüllbeutel befindet.

Jeder Druckkopf enthält 16 Düsen im Abstand von 254 μm ^[155]. Die Düsen können einzeln angesteuert werden, weswegen je nach Bedarf zwischen einer und 16 Düsen zum Drucken gewählt werden kann. Es werden Druckköpfe mit unterschiedlichen Ausstoßvolumina (1 pL und 10 pL) verwendet.

4.4.2.1 Herstellung der Tinte und Befüllen der Patronen

Zum Drucken mit dem 10 pL-Druckkopf wird als Tinte eine Mischung aus Ethylenglykol und deionisiertem Wasser (70 Vol% : 30 Vol%) verwendet. Für das Drucken mit dem 1 pL-Druckkopf wird eine Mischung aus deionisiertem Wasser und Glycerol (60 Vol% : 40 Vol%) genutzt.

Von jeder Tinte werden 100 mL Lösung hergestellt. Dazu werden die entsprechenden Volumenanteile mit Vollpipetten abgemessen und unter Rühren in einem Becherglas gemischt. Die homogenen Lösungen werden anschließend in 100 mL-Weithalsflaschen aufbewahrt.

Die Lösungen werden mittels Pyknometer und Höppler-Viskosimeter auf ihre Dichte und Viskosität untersucht. Die Bestimmung der Oberflächenspannung der ethylenglykolhaltigen - und glycerolhaltigen Tinten erfolgte mittels einem du Noüy-Ring.

Zum Befüllen der Patronen werden mit einer Einmalspritze 1.5 mL der jeweiligen Tinte in die Einfüllbeutel der Patronen gefüllt. Es ist darauf zu achten, dass möglichst keine Luftblasen in den Einfüllbeuteln zurückbleiben. Abschließend werden die Druckköpfe auf die Patronen gesteckt und die Luft aus den Düsenkanälen entfernt.

4.4.2.2 Einstellung des Druckers

Bevor mit dem eigentlichen Druckprozess begonnen werden kann, müssen die entsprechende Patronen inklusive passendem Druckkopf, ein Reinigungskissen und ein Tropfenfänger für den sogenannten „Drop Watcher“ in den Drucker eingebaut werden. Zudem müssen am Drucker verschiedene substrat- und tintenabhängige Parameter software-gesteuert eingestellt werden.

Zur Einstellung der tintenspezifischen Werte wird die Druckkopfeinheit in die „Drop Watcher“-Position gefahren. Dies ist ein Livebild-Modus, bei dem der Tropfenausstoß aus jeder einzelnen Düse beobachtet und individuell eingestellt werden kann. Bevor der Tropfenausstoß an den einzelnen Düsen optimiert wird, empfiehlt sich ein Reinigungszyklus, bei dem kleine Mengen Tinte durch die Düsen gepresst werden. Dies bewirkt beispielsweise, dass kleine Partikel, welche die Düsen verstopfen, entfernt werden.

Im Anschluss wird durch Erhöhen oder Reduzieren der Amplitude des Spannungssignales der optimale Tropfenausstoß eingestellt. Es ist dabei darauf zu achten, dass die beim Ausstoß entstehenden Satellitentropfen den Haupttropfen vor dem Auftreffen auf dem Substrat erreichen. Beim Drucken mit mehreren Düsen werden die Amplituden des Spannungssignales für den Tropfenausstoß und die Flugbahnen der einzelnen Tropfen so ausgerichtet, dass alle Tropfen zeitgleich auf dem Substrat auftreffen.

Sowohl für die ethylenglykolhaltige Tinte, als auch für die glycerolhaltige Tinte wurden die Amplituden der Spannungen für den Tropfenausstoß zwischen 17.0 V und 22.0 V eingestellt.

Abschließend wird der Druckkopf wieder in die Ausgangsposition gefahren.

Die Höhe, mit der sich der Druckkopf über das Substrat bewegt, wird so angepasst, dass der Druckkopf bei der Druckbewegung das aufgelegte Substrat nicht berührt bzw. die teilweise schon gedruckten Strukturen nicht zerstört.

Der Abstand zwischen Druckkopf und Objektträger mit aufgeklebter Aluminiumfolie wird auf 1.3 mm eingestellt.

Im Anschluss wird der Abstand zwischen den gedruckten Einzeltropfen so eingestellt, dass die kleinen Einzeltropfen, welche einen Templattropfen ergeben, miteinander koaleszieren, während benachbarte Templattropfen sich nicht berühren. Der kleinste einstellbare Tropfenabstand beträgt 5 μm . Für die Druckprozesse zur Herstellung der Polymermembranen werden für den 1 pL-Druckkopf 10 μm und für den 10 pL-Druckkopf 20 μm Tropfenabstand gewählt.

Abschließend wird in der Dimatix-Software die entsprechende zu druckende Druckmustervorlage (Pattern) geladen. Dieses wird in dem Zeichenprogramm PAINT entworfen und mit einem der Software zugehörigen File Converter in ein für den Drucker verarbeitbares Dateiformat umgewandelt.

4.4.3 Membranherstellung

4.4.3.1 Herstellung der Polymerlösungen

In einer 40 mL Septumflasche (Fa. Supelco) wird zunächst das Polymethylmethacrylat und anschließend das Chloroform (vorgesättigt mit E/W (70 Vol% : 30 Vol%) bzw. G/W (40 Vol% : 60 Vol%)) eingewogen. Anschließend wird die Flasche dicht verschlossen und für eine Stunde auf einen Schüttler SM-30 (75 Mot./min, Fa. Edmund Bühler GmbH) gestellt, bis das PMMA vollständig gelöst ist. Die Tab. 4.5 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der einzelnen Polymerlösungen.

Tab. 4.5 Zusammensetzung der verwendeten Polymerlösungen für die Herstellung der porösen Membranen mittels Tintenstrahltechnik

c(PMMA/CHCl₃) [g/mL]	m(PMMA) : m(CHCl₃)
0.025	0.17 : 10
0.035	0.24 : 10
0.05	0.34 : 10
0.075	0.51 : 10
0.1	0.68 : 10
0.15	1.02 : 10
0.2	1.35 : 10

4.4.3.2 Herstellung und Aufarbeitung der Membranen

Unmittelbar nach dem Drucken erfolgt die Herstellung der Polymermembranen, indem die gedruckten Strukturen mit einer Polymerlösung aus Polymethylmethacrylat in Chloroform überschichtet werden. Je nach Polymerkonzentration, aufgetragenem Volumen an Polymerlösung und der Methode des Auftragens können poröse Membranen oder geschlossene Polymerfilme mit dem Abdruck der zuvor gedruckten Struktur erhalten werden.

Herstellung der Membranen mittels Filmziehrahmen

Der Objektträger wird nach dem Drucken auf eine ebene Oberfläche gelegt. Um die gedruckte Struktur wird ein Vierfachfilmziehrahmen (Modell 360, Fa. Erichsen) platziert. In dessen Öffnung wird mit einer Eppendorfpipette 300 µL Polymerlösung eingefüllt. Anschließend wird der Filmziehrahmen mit gleichmäßiger Geschwindigkeit über die gedruckte Struktur gezogen, wobei die überflüssige Polymerlösung am Ende des Substrates mit Papier aufgenommen wird. Der Filmziehrahmen hat vier eingeschliffene Spalthöhen von 30 µm, 60 µm, 90 µm und 120 µm und erzeugt Flüssigkeitsfilme mit einer Breite von 13 mm.

Herstellung der Membranen mittels Ringmethode

Der Objektträger wird nach dem Drucken auf einer ebenen Oberfläche platziert. Um die gedruckte Struktur wird ein Metallring ($d_{\text{innen}} = 12 \text{ mm}$, $h = 8 \text{ mm}$) so positioniert, dass sich die gedruckte Struktur mittig in der Ringfläche befindet. Anschließend wird die Polymerlösung vorsichtig mit einer Eppendorfpipette in die Ringöffnung eingefüllt. Die Volumina der Polymerlösungen variieren zwischen 80 µL und 100 µL. Nach dem vollständigen Verdunsten des Chloroforms und dem Aushärten des Polymethylmethacrylates wird der Ring entfernt und mit Aceton gereinigt.

Aufarbeitung der Membranen

Die Aufarbeitung erfolgt für beide Methoden der Herstellung nach dem gleichen Prinzip. Die erhaltenen Polymerfilme werden von der Aluminiumfolie abgelöst und mit deionisiertem Wasser gewaschen.

Zunächst wird die Aluminiumfolie vom Objektträger abgelöst. Das Stück Folie mit der gedruckten Struktur wird großzügig mit einem Skalpell ausgeschnitten und in eine Petrischale gelegt. Anschließend werden mit einer Pipette 5 mL Salzsäure (20 Gew.%) in die Petrischale gegeben, so dass die Aluminiumfolie von der Salzsäure benetzt wird. Die Petrischale wird verschlossen. Nach kurzer Zeit wird die Aluminiumfolie unter Gasentwicklung zersetzt und es bleibt nur die dünne Polymermembran zurück. Diese wird vorsichtig mit einer Pinzette aufgenommen und mehrfach mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wird die Membran in einer Petrischale bei Raumtemperatur ($T \approx 22\text{ }^{\circ}\text{C}$) getrocknet.

Für die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop werden die Membranen auf ein leicht gebogenes Netz der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM-Netz) gezogen, getrocknet und anschließend auf einen Probenhalter für die Rasterelektronenmikroskopie geklebt. Mit Hilfe der TEM-Netze als Abstandshalter zwischen Membran und Klebepad kann die Porenstruktur der Membranen eindeutig beurteilt werden.

4.4.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen werden in der Professur Analytik an Festkörperoberflächen (Prof. Dr. M. Hietschold) des Institutes für Physik der TU Chemnitz bzw. an der Fraunhofer-Einrichtung für Elektronische Nanosysteme (ENAS), in der Abteilung Printed Functionalities (Prof. Dr. R. R. Baumann) durchgeführt.

Die Proben der Membranen werden mittels Carbon-Klebepad auf Probentellern für die Rasterelektronenmikroskopie fixiert. Vor den mikroskopischen Untersuchungen werden die Proben in einem Sputter Coater SCD 050 der Firma BAL-TEC im Hochvakuum 120 Sekunden bei 40 mA mit Platin bedampft. Die Bilder werden in der Professur Analytik an Festkörperoberflächen mit einem Rasterelektronenmikroskop Nova NanoSEM der Firma Fei, in der Abteilung Printed Functionalities mit einem Tisch-REM TM 1000 der Firma Hitachi aufgenommen.

4.4.5 Verwendete Chemikalien

4.4.5.1 Herstellung der Substrate

Tab. 4.6 Verwendete Chemikalien für die Herstellung der Substrate

Chemikalien	Summen- formel	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm ³] (bei 25 °C)	Reinheit
1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-disilazan	C ₆ H ₁₉ NSi ₂	161.39	0.780	> 97 % FLUKA

4.4.5.2 Druckprozess

Tab. 4.7 Verwendete Chemikalien für den Druckprozess

Chemikalien (Abkürzung)	Summen- formel	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm ³] (bei 25 °C)	Reinheit
Deionisiertes Wasser	H ₂ O	18.00	1.000	
Ethylenglykol	C ₂ H ₆ O ₂	62.07	1.110	HSL
Glycerol	C ₃ H ₈ O ₃	92.10	1.260	HSL

4.4.5.3 Membranherstellung

Tab. 4.8 Verwendete Chemikalien für die Herstellung der Membranen

Chemikalien (Abkürzung)	Summen- formel	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm ³] (bei 25 °C)	Reinheit
Polymethyl-methacrylat M _w =120000 g/mol	[C ₅ H ₈ O ₂] _n	100.12 (Monomer)	1.180 - 1.190	Restbestände Techn. Hochschule Karl- Marx-Stadt
Chloroform	CHCl ₃	119.38	1.480	z. S. Brenntag GmbH

4.5 Anhang

Berechnung der theoretischen Tropfen- und Porendurchmesser

Nach dem Drucken der Flüssigkeitstropfen auf Aluminiumfolie verbleiben diese als sitzende Tropfen auf der Folie. Für die Berechnung der theoretischen Tropfen- und Porendurchmesser wird die vereinfachte Annahme getroffen, dass die Tropfen die Form einer idealen Kugelkalotte annehmen. Bei dieser Betrachtung werden sowohl die Gravitationskraft, die ab einer bestimmten Tropfengröße zur Deformation führt ^[147], das Verhalten an der Dreiphasenkontaklinie gedruckter Tropfen/Polymerlösung/Luft und die mögliche Hautbildung beim Aushärten des Polymers, welche ebenfalls zu einer Tropfenformveränderung führen kann ^[45], vernachlässigt.

Die Tropfen bilden auf dem Substrat einen Kontaktwinkel θ , haben eine Höhe H und eine mittlere Krümmung R (Vgl. Abb. 4.21, S. 111). Sie sind partiell in einem Polymerfilm der Höhe h eingebettet, so dass die Tropfen diesen auf der Oberseite durchragen und Poren mit einem Innendurchmesser

$$d_i = 2r \quad \text{Gl. 4.10}$$

im Polymer entstehen.

Das Volumen eines Tropfens errechnet sich nach Gl. A 4.1:

$$V = \frac{1}{3} \pi \cdot H^2 (3R - H) \quad \text{Gl. A 4.1}^{[146]}$$

mit

$$H = R(1 - \cos\theta) \quad \text{Gl. A 4.2.}$$

Die Gl. A 4.1 umgestellt und in Gl. A 4.2 eingesetzt, ergibt:

$$H = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{\pi \left(\frac{3}{1 - \cos\theta} - 1 \right)}} \quad \text{Gl. 4.7}$$

Die gepunktete Linie in Abb. 4.21 (S. 111) hat die Länge R und ist die Hypotenuse eines rechtwinkligen Dreiecks. Die Länge einer Kathete dieses Dreiecks entspricht dem Radius r_i der Öffnung auf der Oberseite des Polymerfilms. Mit Hilfe des Satzes des Pythagoras kann der Radius r wie folgt berechnet werden:

$$r_i = \sqrt{R^2 - (R - H + h)^2} \quad \text{Gl. A 4.3.}$$

Durch Zusammenführen der Gl. 4.10, Gl. A 4.2. und Gl. A 4.3. erhält man Gl. 4.6, welche die Berechnung der theoretischen Durchmesser erlaubt:

$$d_i = 2 \cdot \sqrt{\left(\frac{H}{1 - \cos\theta}\right)^2 - \left(\frac{H}{1 - \cos\theta} - H + h\right)^2} \quad \text{Gl. 4.6.}$$

Zur Berechnung der theoretischen Tropfendurchmesser wird die Höhe h des Polymerfilms Null gesetzt, zur Berechnung der theoretischen Porendurchmesser wird h entsprechend der Auftragmethode ermittelt.

Bei der Ringmethode errechnet sich die theoretische Höhe h des Polymerfilms unter Annahme eines zylindrischen Volumens, welches durch den begrenzenden Ring gebildet wird, nach Gl. 4.9:

$$h = \frac{V_{PMMA}}{r_{Zylinder}^2 \cdot \pi} \quad \text{Gl. 4.9.}$$

Das Polymervolumen wird in Form von Polymerlösungen aufgetragen. Da das Lösungsmittel nach dem Auftragen vollständig verdunstet, kann es bei der Berechnung vernachlässigt werden. Allerdings variieren die Konzentrationen c_{PMMA} und Volumina V_P der aufgetragenen Polymerlösungen. Das Volumen des Polymers errechnet sich daher nach:

$$V_{PMMA} = \frac{m_{PMMA}}{\rho_{PMMA}} \quad \text{Gl. A 4.4}$$

mit

$$m_{PMMA} = c_{PMMA} \cdot V_P \quad \text{Gl. A 4.5.}$$

Bei der Methode des Filmziehrahmens erfolgt die Berechnung der Dicke h des Polymerfilms unter Betrachtung der Spalthöhe b und des Volumenanteils des Polymethylmethacrylats in der Polymerlösung (Gl. 4.8):

$$h = \frac{V_{PMMA}}{V_{ges}} \cdot b \quad \text{Gl. 4.8.}$$

5 Verfahren zur Herstellung hierarchisch strukturierter Membranen durch Kombination der Inkjet-Technologie mit dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung

In Kapitel 4 konnte gezeigt werden, dass man mit Hilfe eines Tintenstrahldruckers poröse Membranen und strukturierte Polymerfilme erzeugen kann: Mit einem Tintenstrahldrucker werden kleine wässrige Flüssigkeitstropfen in einer vorgegebenen Struktur auf ein festes Substrat gedruckt und anschließend mit Polymerlösung überschichtet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und dem vollständigen Aushärten des Polymers, erhält man eine dünne Polymermembran, in der die gedruckten Tropfen ihren Abdruck hinterlassen. In Abhängigkeit von der Schichtdicke des Polymerfilms entstehen Membranen mit offenen Poren oder geschlossenen Strukturen.

Im folgenden Kapitel 5 wird dieses Verfahren genutzt, um hierarchisch strukturierte poröse Membranen herzustellen. Dazu wird es mit dem in Kapitel 1 vorgestellten Prinzip der partikel-assistierten Benetzung ^[21 - 24] kombiniert (Abb. 5.1).

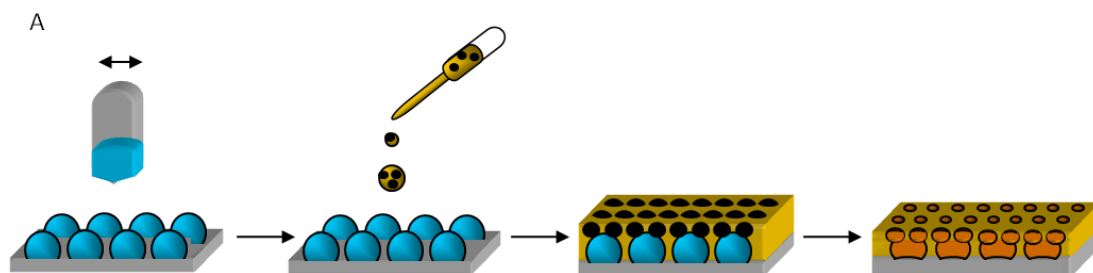


Abb. 5.1 Prinzip der Darstellung der hierarchisch strukturierten Membranen

Den Polymerlösungen werden submikrometergroße Siliziumdioxid-Partikel zugefügt, welche sich während des Aushärtens des Polymers an der Grenzfläche zwischen den gedruckten Flüssigkeitstropfen und dem Polymer anlagern. Nach dem Entfernen der Partikel erhält man Membranen, bestehend aus einer Stützschicht mit mikrometergroßen Poren, und einer Trennschicht, welche submikrometergroßen Poren enthält. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Benetzung der gedruckten Strukturen mit der Partikel-Polymer-

Dispersion, dem Aushärten des Polymers und dem gleichzeitigen Anordnen der Partikel und schließlich der auf diese Weise erzeugten Porenstruktur.

5.1 Einleitung

5.1.1 Dünne Polymerfilme

Dünne Polymerfilme sind in der Industrie von großem Interesse, beispielsweise in der Anwendung als funktionale Beschichtungen, Anstriche, elektronische Bauteile oder als Membranen zur Trennung von Gasen. All diese Anwendungen erfordern Filme die homogen, von einheitlicher Dicke^[158,159], defektfrei^[160] und stabil sind^[161 - 163].

Die Herstellung der dünnen Polymerfilme erfolgt in der Regel über das Aufbringen einer Polymerlösung auf ein entsprechendes Substrat und dem nachfolgenden Aushärten des Polymers, verbunden mit dem Verdunsten des Lösungsmittels. Zum Auftragen der Polymerlösung hat sich in Industrie und Forschung eine Vielzahl von Verfahren etabliert, die zu homogenen Polymerfilmen unterschiedlicher Schichtdicke führen. Die Langmuir-Blodgett-Technik^[163 - 166] ist ein Verfahren zur Darstellung dünner Schichten von wenigen Nanometern. Sie kann sowohl bei niedermolekularen, amphiphilen als auch bei makromolekularen Substanzen angewendet werden. Die entsprechende Substanz wird dabei feinverteilt auf eine Flüssigkeitsoberfläche aufgetragen. Mittels einer Barriere werden die Moleküle auf der Flüssigkeitsoberfläche zusammengeschoben bis sie einander berühren und sich aufgrund von Platzmangel aufrichten. Zum Beschichten eines Substrates wird dieses langsam durch die Moleküllschicht gezogen. Auf dem Substrat bleibt eine Monolage der Moleküle zurück. Um Multilagen zu bilden, kann dieser Vorgang wiederholt werden. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung dünner Polymerfilme ist das sogenannte Spin Coating - der Polymerauftrag durch eine Schleuderbewegung^[167 - 170]. Die Polymerlösung wird dabei auf ein rotierendes Substrat aufgebracht. Durch die Schleuderbewegung verteilt sich die Polymerlösung gleichmäßig auf der Substratoberfläche. Die Dicke der entstehenden Polymerfilme hängt von der Kettenlänge des Polymers, der Konzentration der Polymerlösung sowie der Rotationsgeschwindigkeit und -dauer ab. Die erhaltenen Filmdicken reichen vom Nanometer- bis in den Mikrometerbereich. Die gängigste Methode zum Aufbringen verhältnismäßig dicker Schichten ist das Lösungsgießen^[171,172]. Dabei wird die Polymerlösung, beispielsweise durch Aufsprühen, Aufstreichen oder Gießen, auf ein waagerechtes Substrat aufgetragen und das Lösungsmittel verdampft. Die Dicke des entstehenden Films hängt wiederum von der Kettenlänge des Polymers, der Konzentration der Polymerlösung und dem aufgetragenen Volumen an Polymerlösung ab.

5.1.2 Dynamik des Verdunstungsprozesses

Die Qualität des erhaltenen Polymerfilms wird jedoch nicht nur von der Methode des Auftragens, sondern auch maßgeblich vom Trocknungsprozess bestimmt ^[159,160]. Das Verdunsten des Lösungsmittels und das gleichzeitige Verfestigen des Polymers sind wesentlich komplexer als es zunächst scheint. Beides wird von Wärme- und Massentransportprozessen innerhalb des schrumpfenden Polymerfilms und an den bestehenden Grenzflächen beeinflusst. Deshalb müssen bei der Gestaltung des Verdampfungsprozesses eine Vielzahl von Parametern, wie i) struktureller Aufbau der Polymere, ii) Konzentration und Viskosität der Polymerlösung, iii) Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels und damit verbunden das Flüssig/Dampf-Gleichgewicht an der Polymer/Gas-Grenzfläche und iv) der Diffusionskoeffizient, welcher von der Temperatur und der Konzentration der Polymerlösung abhängt, berücksichtigt werden. Während sich beispielsweise über die Polymerkonzentration die Dicke des Polymerfilms kontrollieren lässt, bestimmt die Verdunstungsgeschwindigkeit die Oberflächenbeschaffenheit des späteren Polymerfilms ^[159,161,173].

Beim Eindunsten einer Polymerlösung können prinzipiell zwei Prozesse zu einer Verfestigung des Polymers führen: Gelbildung und Verglasen.

Bei der **Gelbildung** kommt es oberhalb einer bestimmten Konzentration (Überlappungskonzentration) dazu, dass sich die Polymerlösung wie ein Netzwerk verhält und viskoelastische Eigenschaften zeigt. Dieses Verhalten ist damit zu erklären, dass spezielle funktionelle Gruppen an den Polymerketten reversibel aggregieren und zu Netzknoten führen, oder dass ausreichend lange Ketten verschlaufen und das Lösen dieser Verschlaufungen deutlich mehr Zeit in Anspruch nimmt, als die Relaxation der Abschnitte zwischen diesen Verschlaufungspunkten. Zusätzlich zu dem Verhalten wie ein viskoelastischer Feststoff kann innerhalb der Netzwerkstruktur auf lokaler Längenskala aber auch die gleiche Mobilität wie in einer Flüssigkeit herrschen. Dies bedeutet, dass niedermolekulare Flüssigkeiten unter Umständen leicht in das Netzwerk eindringen bzw. durch dieses diffundieren können. Bei der Gelbildung kommt es demnach zu einer Verfestigung der Polymerlösung durch Netzbildung, während jedoch gleichzeitig die Verdunstung des Lösungsmittels weiterhin möglich ist, auch wenn der Diffusionskoeffizient verringert wird.

Die **Glasbildung** bei Polymeren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerketten unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G in einer amorphen Struktur vorliegen. Dabei ändern sich die physikalischen Eigenschaften des polymeren Festkörpers, er geht von einem elastischen in einen spröden, hartelastischen Zustand über. Die Glasbildung kann erfolgen, wenn ein Stoff eine eingeschränkte Kristallisation aufweist, die innermolekulare Beweglichkeit verhältnismäßig gering ist und ein Molekül eine ausreichend hohe Kohäsionsenergie besitzt, so dass nur wenig freies Volumen zur Verfügung steht ^[174].

Viele der synthetischen Polymere (z. B. Polystyrol, Polymethylmethacrylat) sind aufgrund einer irregulären Taktizität oder Verzweigung der Ketten in der Kristallisation gehemmt, so dass bei ihnen sehr häufig ein Verglasen beobachtet wird ^[175,176]. Generell beobachtet man bei ungeordneten Systemen eine temperaturabhängige Dichte. Dies bedeutet, dass mit Erniedrigung der Temperatur das freie Volumen zwischen den Molekülen abnimmt und die freie Energie der Aktivierung eines Platzwechsels zunimmt. Nähert man sich der Glasübergangstemperatur, sinkt die Zahl der Moleküle, welche die Plätze wechseln können rapide und die Viskosität steigt deutlich. Dadurch sind die Moleküle in ihrer Beweglichkeit im Polymer stark eingeschränkt ^[174]. Dennoch sind Platzwechsel in einem Glas nicht vollkommen ausgeschlossen. Auch Gläser lassen sich auf extrem langen Zeitskalen noch plastisch verformen ^[177].

Für praktische Zwecke wird daher die Glastemperatur als die Temperatur definiert, bei der die Viskosität einen bestimmten, in der Regel sehr hohen Wert übersteigt bzw. bei der spektroskopisch ^[178] oder auf andere Weise ^[179,180] erfassbare Platzwechselvorgänge unter einer bestimmten Frequenz liegen ^[175,176,181].

Das Aushärten eines Polymerfilms geht oftmals mit Inhomogenitäten, wie Falten- oder Rissbildung, begründet durch Instabilitäten an der Oberfläche ^[182] oder Polymerablagerungen, v. a. im Randbereich, einher ^[60,159]. Eine weitere, besonders bedeutende Begleiterscheinung, welche vom Verdunstungsverhalten des Lösungsmittels abhängt, ist die **Bildung einer Haut** auf der Oberfläche der Polymerlösung ^[158,159,161,173,183]. Die Frage ist, welcher der beiden oben beschriebenen Prozesse ist für das Aushärten und die Hautbildung verantwortlich? Erfolgt das Aushärten des Polymers durch bloßes Verdunsten des Lösungsmittels, ist das Verglasen als Ursache für eine Hautbildung eher unwahrscheinlich. Die glasartige Schicht würde den Verdunstungsprozess des Lösungsmittels durch die geringe Beweglichkeit der Moleküle im Glas extrem verlangsamen und die Dauer des vollständigen Aushärtens des Polymers in der Volumenphase stark verzögern. Dagegen ist die Gelbildung beim Trocknen der Polymerlösung durch sukzessives Verdunsten des Lösungsmittels wahrscheinlicher. Während dieser nimmt, wie zuvor beschrieben, die Polymerkonzentration an der freien Oberfläche zu und erreicht die Überlappungskonzentration c^* . Dabei berühren sich einzelne Polymerketten und bilden eine netzwerkartige Struktur. Das Polymer wird verfestigt und geht in den gelartigen Zustand über ^[158,159,161,173,183]. Innerhalb der Gelphase sinkt der Diffusionskoeffizient, wodurch der Lösungsmittelgehalt an der Oberfläche des Polymerfilms und in der Gasphase über dem Film abnimmt. Wird die Gasphase über dem Polymerfilm jedoch mit Lösungsmittel angereichert, ist ein deutlicher Anstieg der Lösungsmittelkonzentration an der Polymerfilmoberfläche zu beobachten und der Diffusionskoeffizient steigt. Bei ausreichender Lösungsmittelkonzentration in der Gasphase kann die Bildung der Haut sogar vollständig unterbunden werden ^[173].

Die Hautbildung durch Verglasen wird häufig dann beobachtet, wenn das Aushärten des Polymers durch Diffusion einer weiteren Komponente in die Polymerlösung hervorgerufen wird, z. B. bei der Herstellung asymmetrischer Membranen durch Fällungsprozess^[184] oder bei der „Trocknung“ klassischer lösungsmittelfreier Ölfarben durch die Einwirkung von Sauerstoff.

Betrachtet man den Vorgang der Hautbildung auf der Polymeroberfläche noch einmal genauer, dann kann dieser in drei Stufen eingeteilt werden (Abb. 5.2). Die Stufe I beschreibt den Verdunstungsvorgang unmittelbar nach dem Auftragen der Polymerlösung. Das Lösungsmittel verdampft an der freien Oberfläche und die Dicke des Polymerfilms sinkt. Gleichzeitig steigt der Volumenanteil Φ des Polymers im Film, da die Polymermenge während des Verdunstens konstant bleibt. Verläuft die Verdunstung des Lösungsmittels, wie bereits erwähnt sehr schnell, bildet sich an der Oberfläche eine polymerreiche Schicht aus. Wenn der Volumenanteil Φ des Polymers einen bestimmten Wert Φ_g erreicht, verwandelt sich die Polymerlösung an der Oberfläche in ein Gel (Stufe II). Mit fortlaufender Verdunstung wird schließlich der ganze Film zu einem Gel (Stufe III)^[183].

Je größer der Unterschied zwischen dem anfänglichen Volumenanteil des Polymers in der Lösung Φ_i und dem Volumenanteil Φ_g des Polymers ist, desto mehr Zeit bedarf es, bis sich die Gelphase an der Oberfläche ausbildet^[159].

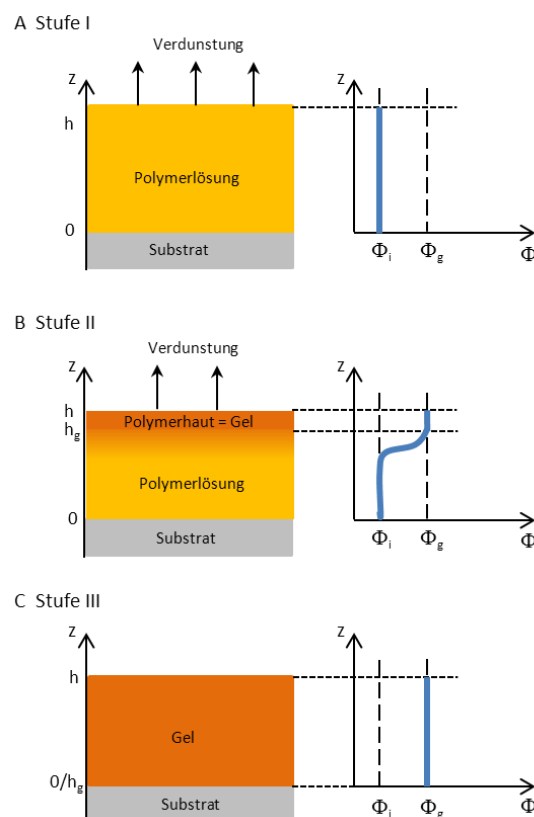


Abb. 5.2 Schematische Darstellung der Polymerkonzentration im System (links) und des Profils des Volumenanteils des Polymers (rechts) während der Verdunstung^[nach 183]

5.2 Ergebnisse

Die Motivation der im folgenden beschriebenen Untersuchungen ist es, aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4 ein Verfahren zu entwickeln mit dem es durch Kombination der Inkjet-Technologie mit dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung möglich ist, hierarchisch strukturierte Membranen (Vgl. Abb. 1.6, S. 8) herzustellen.

Für die Herstellung der gewünschten Membranen werden, als wesentliche Erweiterung zu dem in Kapitel 4 vorgestellten Verfahren, den Polymerlösungen submikrometergroße Siliziumdioxid-Partikel zugefügt^[185]. Während die gedruckten Flüssigkeitstropfen als Template für die mikrometergroßen Poren der späteren Stützstruktur fungieren, dienen die zugegebenen Siliziumdioxid-Partikel als Porenbildner für die submikrometergroßen Poren in der Trennschicht der späteren Membran. Dieses neue Verfahren wird in Abb. 5.3 schematisch gezeigt.

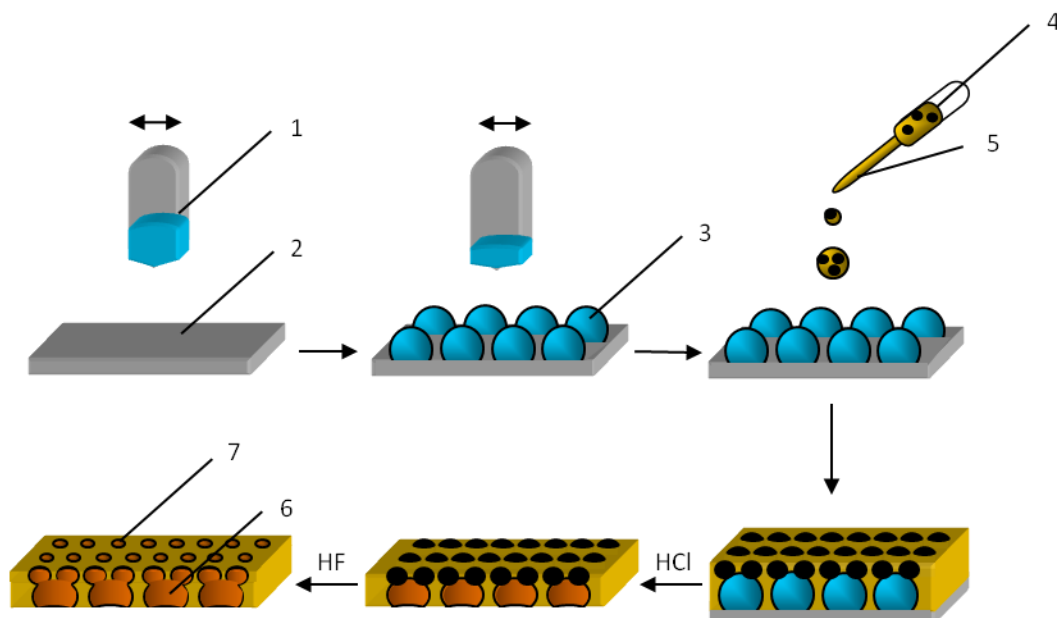


Abb. 5.3 Schematische Darstellung des Verfahrens zur Herstellung hierarchisch strukturierter Membranen mittels Tintenstrahltechnik und dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung

Mit einem Tintenstrahldrucker (1) werden kleine Tropfen einer wässrigen Lösung (3) in einer vorgegebenen Struktur auf eine zuvor hydrophobisierte Aluminiumfolie (2) gedruckt. Die gedruckte Flüssigkeitsstruktur wird im Anschluss vorsichtig mit einer Dispersion von hydrophobisierten Siliziumdioxid-Partikeln (4) in einer Lösung von Polymethylmethacrylat in Chloroform (5) überschichtet. Die Dispersion verteilt sich dabei um die gedruckten Tropfen, ohne diese zu zerstören. Um ein Vermischen der gedruckten wässrigen Struktur mit dem Chloroform der Polymerlösung zu verhindern, wird das Chloroform, wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, mit der wässrigen Lösung vorgesättigt.

Die Siliziumdioxid-Partikel sind durch kovalent gebundene Silane auf deren Oberfläche in ihren Eigenschaften so modifiziert, dass sie sich gezielt an der Grenzfläche zwischen gedruckter Flüssigkeit und Polymerlösung anlagern und auf der Oberseite in den entstehenden Polymerfilm eingebettet werden. Nach dem vollständigen Aushärten des Polymethylmethacrylates sowie dem Entfernen der Aluminiumfolie und der gedruckten wässrigen Templattropfen, werden die Siliziumdioxid-Partikel in einer Fluorwasserstoffatmosphäre (40 %ige HF) aus der Membran geätzt, so dass an deren Stelle submikrometergroße Poren (7) zurückbleiben. Als Ergebnis erhält man eine dünne Polymermembran mit größeren mikrometergroßen Poren (6) auf der Unterseite, resultierend aus den Abdrücken der gedruckten Tropfen und idealerweise eine Monolage an submikrometergroßen Poren auf der Oberseite der Membran. Beide Schichten von Poren sind permeabel miteinander verbunden.

Wie bereits in Kapitel 4 gezeigt, erfolgt der Druckprozess mit einem DIMATIX Materials Printer (DMP 2831) der Firma Fujifilm Inc. ^[155], mit den dazugehörigen 1 pL- und 10 pL-Druckköpfen und Patronen (Abb. 4.9, S. 98). Als Tinte wird, in Verbindung mit dem 1 pL-Druckkopf, die erprobte Mischung von Glycerol und Wasser (G/W) im Volumenverhältnis 40 : 60 und für den 10 pL-Druckkopf die Mischung von Ethylenglykol und Wasser (E/W) im Volumenverhältnis 70 : 30 verwendet. Die Druckmustervorlage wird individuell gestaltet und über einen File Converter in ein für den DIMATIX verarbeitbares Format umgewandelt. Dabei entspricht jeder mit einem Tonwert versehener Pixel dieser Druckmustervorlage einem gedruckten Einzeltropfen (Abb. 4.8, S. 98). Der Abstand zwischen den Einzeltropfen muss dabei so klein sein, dass zwei oder mehrere unmittelbar benachbarte Einzeltropfen zu einem größeren, porenbildenden Tropfen (Templattropfen) koaleszieren. Dabei bestimmen die Anzahl der gedruckten Einzeltropfen und das gedruckte Tropfenvolumen die Größe der entstehenden Templattropfen. Der Abstand zwischen benachbarten Templattropfen wird wiederum so gewählt, dass diese sich nicht berühren oder miteinander verlaufen. Je größer dieser Abstand ist, desto größer wird die gedruckte Gesamtstruktur (Abb. 4.13, S. 104). Die Abstände zwischen den gedruckten Einzeltropfen wurden, basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4, für den 1 pL-Druckkopf auf 10 µm und für den 10 pL-Druckkopf auf 20 µm festgelegt. Um die Form eines sitzenden Tropfens zu unterstützen und ein Koaleszieren angrenzender Templattropfen zu unterbinden, wird die Aluminiumfolie zuvor mit 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan hydrophobiert.

Bei der Herstellung der gewünschten hierarchisch strukturierten Membranen nach dem neuen Verfahren, ergeben sich durch die Zugabe der Siliziumdioxid-Partikel, zusätzlich zu den in Kapitel 4.1.3 bereits diskutierten Einflussgrößen des Druckprozesses und der Membranherstellung, weitere Prozess-Parameter. Die Siliziumdioxid-Partikel übernehmen in dem Verfahren zwei Funktionen: sie unterstützen zum einen die Benetzung der gedruckten Flüssigkeitsstrukturen mit der Polymerlösung

nach dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung, zum anderen dienen sie als Porenbildner für die spätere Trennschicht in der Membran ^[21 - 24].

Um die gewünschte hierarchisch strukturierte Membran zu erhalten, gilt es folgende Bedingungen bzw. Faktoren zu erfüllen. Die mit dem DIMATIX gedruckten Flüssigkeitsstrukturen sollen in der entstehenden Polymermembran geschlossene Strukturen hinterlassen. Der dünne Polymerfilm über den gedruckten Strukturen soll dabei nur so dick sein, dass die eingebetteten Siliziumdioxid-Partikel den Polymerfilm zur Ober- und Unterseite, in Richtung der gedruckten Flüssigkeitsstrukturen penetrieren können. Zudem sollen sich die Siliziumdioxid-Partikel möglichst in Monolage und dicht gepackt um die gedruckten Tropfen anlagern. Ziel ist es, eine geeignete Kombination der Einflussgrößen zu finden, um die gewünschten Membranen zu synthetisieren. Das Hauptaugenmerk der Experimente lag auf der Untersuchung des Einflusses der Partikel auf die Benetzung der gedruckten Tropfen mit der Partikel-Polymer-Dispersion, in Abhängigkeit der Polymerkonzentration und des aufgetragenen Volumens der Partikel-Polymer-Dispersion. Die Position, in welcher die Siliziumdioxid-Partikel ins Polymer eingebettet werden, hängt wesentlich von deren Oberflächenfunktionalisierung und Konzentration ab. Durch Variation der Oberflächenfunktionalisierung und des Partikel : Polymer-Verhältnisses soll die Auswirkung dieser beiden Größen abgeschätzt werden. Als dritter Faktor soll die Rolle des Lösungsmittels auf den Membranentstehungsprozess geprüft werden.

5.2.1 Einfluss der Partikel auf die Membranherstellung

Die Herstellung der Membranen erfolgt durch Übersichten der gedruckten Flüssigkeitsstrukturen mit einer Dispersion von Siliziumdioxid-Partikeln in einer Lösung von Polymethylmethacrylat in Chloroform. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und dem Aushärten des Polymethylmethacrylates bleibt ein dünner Polymerfilm zurück. Da sich die Siliziumdioxid-Partikel zur Herstellung der porösen Trennschicht vorzugsweise auf der Oberseite der Membran, insbesondere im Polymerfilm um die Tropfenkappen, anlagern sollen, muss die Schichtdicke des Polymerfilms so gewählt werden, dass geschlossene Templatstrukturen entstehen. Jedoch darf der Polymerfilm über den Tropfenkappen nur so dick sein, dass die Partikel diesen zu beiden Seiten penetrieren können.

Die Schichtdicke des Polymerfilms kann über die Polymerkonzentration und/oder das aufgetragene Volumen an Polymerlösung variiert werden. Dazu ist es nötig, die aufgetragene Polymerlösung auf eine definierte Fläche zu begrenzen. Dies erfolgt mit der in Kapitel 4.1.3 vorgestellten Ringmethode. Ein Metallring wird nach dem Druckprozess um die gedruckte Flüssigkeitsstruktur gesetzt, so dass diese mittig in der Ringfläche platziert ist (Abb. 4.14 B, S. 105). Anschließend wird mit einer Eppendorfpipette ein definiertes Volumen der Partikel-Polymer-Dispersion eingefüllt, welche sich anschließend gleichmäßig in der Ringinnenfläche verteilt. Nach dem vollständigen Aushärten des Po-

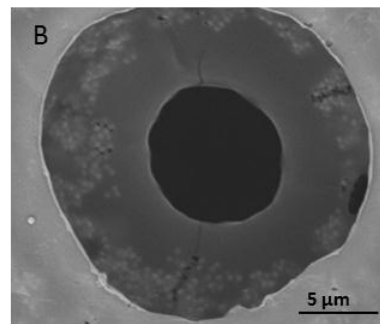
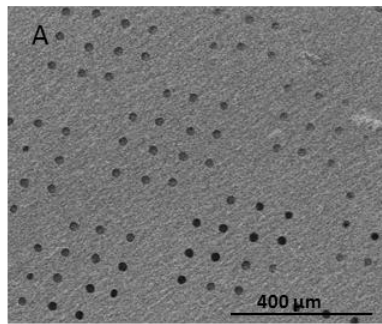
lymethylmethacrylats wird der Ring vorsichtig entfernt. Auf diese Weise kann eine nahezu homogene Schichtdicke über die Fläche der gedruckten Struktur realisiert werden.

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.3 wird zunächst der Einfluss der zugefügten Siliziumdioxid-Partikel auf die Membranherstellung untersucht. Um die gewünschten Polymerfilme mit den Abdrücken der Templattpfropfen zu erhalten, können die drei Parameter Pixelzahl, Polymerkonzentration und aufgetragenes Volumen an Polymerlösung variiert werden. Wie die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.2.2 zeigen, zeichnet sich folgender Trend bezüglich der Porenstruktur ab: kleinere Poreninnendurchmesser bzw. geschlossene Strukturen erhält man bei kleiner werdender Pixelzahl (Vgl. Abb. 4.18, S. 108), bei zunehmendem aufgetragenen Volumen an Polymerlösung (Vgl. Abb. 4.19, S. 109) sowie bei zunehmender Polymerkonzentration (Vgl. Abb. 4.20, S. 110).

Die Versuche mit zugefügten Siliziumdioxid-Partikeln ergeben, dass die Partikel offensichtlich eine zunehmende Benetzung der gedruckten Flüssigkeitsstrukturen mit der Polymerlösung bewirken. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen der Versuche aus Kapitel 4.2.2.2 ohne Siliziumdioxid-Partikel, dann wird deutlich, dass bereits bei kleineren aufgetragenen Volumina an Polymerlösung und bei niedrigeren Polymerkonzentrationen Membranen mit geschlossenen Poren erhalten werden. Während beispielsweise im Fall einer 3 px-Membran ohne Siliziumdioxid-Partikel, deren Strukturen mit dem 10 pL-Druckkopf gedruckt und mit 85 μL einer Polymerlösung von 0.05 g/mL PMMA/ CHCl_3 überschichtet wurden, nahezu alle Poren der Membran offen sind (Abb. 4.18 D), zeigt sich bei den analog durchgeführten Versuchen, allerdings mit aufgetragener Partikel-Polymer-Dispersion, dass mit zunehmendem Partikel : Polymer-Verhältnis der Poreninnendurchmesser kleiner wird bzw. Membranen mit geschlossenen Strukturen erhalten werden (Abb. 5.4).

Die gleiche Tendenz bezüglich der Verschiebung der Poreninnendurchmesser zu kleineren Werten ist bei der Polymerkonzentration zu beobachten. Bei den in Kapitel 4.2.2.2 gezeigten 5 px-Membranen, deren Strukturen mit dem 1 pL Druckkopf gedruckt und mit Polymerlösungen verschiedener Konzentrationen überschichtet wurden (Abb. 4.20), sind bei einer Polymerkonzentration von 0.05 g/mL PMMA/ CHCl_3 der Großteil der Poren noch offen (Abb. 4.20 C) und erst ab einer Konzentration von 0.075 g/mL sind nahezu alle Poren geschlossen. Im Vergleich dazu, sind bei den Membranen, welche unter gleichen Bedingungen hergestellt, jedoch mit einer Partikel-Polymer-Dispersion überschichtet wurden, bereits bei einer Polymerkonzentration von 0.05 g/mL PMMA/ CHCl_3 nahezu alle Poren vollständig geschlossen (Abb. 5.5).

Partikel : Polymer - Verhältnis: 0.4 : 1



Partikel : Polymer - Verhältnis: 0.7 : 1

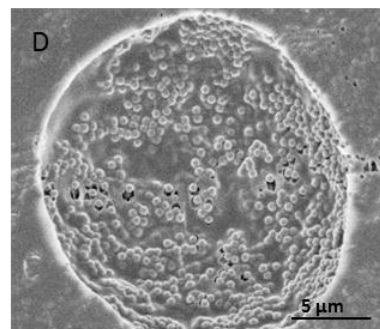
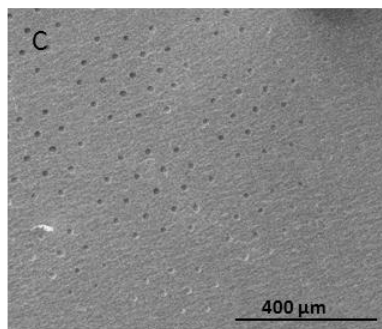


Abb. 5.4 REM-Aufnahmen von Membranen der Ringmethode, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), PMMA/CHCl₃ 0.05 g/mL + TPM-Partikel (576 nm ± 21 nm), V(P) = 85 µL, Partikel : Polymer-Verhältnis: (A & B) 0.4 : 1, (C & D) 0.7 : 1

5 px

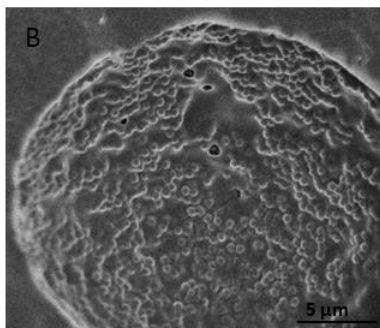
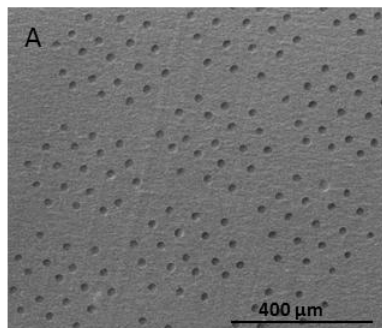


Abb. 5.5 REM-Aufnahmen einer Membran der Ringmethode, 5 px, 1 pL-DK (G/W-Tinte), PMMA/CHCl₃ 0.05 g/mL + TPM-Partikel (576 nm ± 21 nm), V(P) = 85 µL, Partikel : Polymer-Verhältnis: 0.7 : 1

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden bei den nachfolgenden Versuchen zur Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen die Pixelzahl mit 3 px und die Polymerkonzentration mit 0.05 g/mL PMMA/CHCl₃ konstant gehalten.

5.2.2 Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung der Partikel und des Partikel : Polymer-Verhältnisses

Wie bereits beschrieben, haben die der Polymerlösung zugegebenen Siliziumdioxid-Partikel die Funktion als Porenbildner für die spätere Trennschicht in der hierarchisch strukturierten Membran. Sie sollen sich möglichst in dicht gepackter Monolage in dem dünnen Polymerfilm über den gedruckten Templattpfropfen anordnen. Ist dieser Polymerfilm über den Templattpfropfen dünner als der Partikeldurchmesser, können die Partikel ihn bei mittlerer Anordnung im Polymerfilm zur Oberseite und auf der Unterseite in Richtung der gedruckten Tropfen penetrieren, so dass nach ihrem Herauslösen eine Schicht durchgängiger submikrometergroßer Poren in der Membran zurückbleibt (Abb. 5.6 B). Die Position, in welcher sich die Partikel an der Grenzfläche zwischen der gedruckten Flüssigkeit und der Polymerlösung anlagern, wird maßgeblich von deren Oberflächenfunktionalisierung bestimmt: Je hydrophiler die Partikel in ihren Oberflächeneigenschaften sind, umso tiefer ragen sie in die gedruckten wässrigen Tropfen (Abb. 5.6 A), je hydrophober sie sind, umso weiter entfernen sie sich von den Tropfen. Partikel mit perfluorierter Beschichtung zeigen sogar die Tendenz, bevorzugt auf der Oberseite, in Richtung Gasphase, aus dem Polymerfilm herauszuragen (Abb. 5.6 C) ^[35,186].

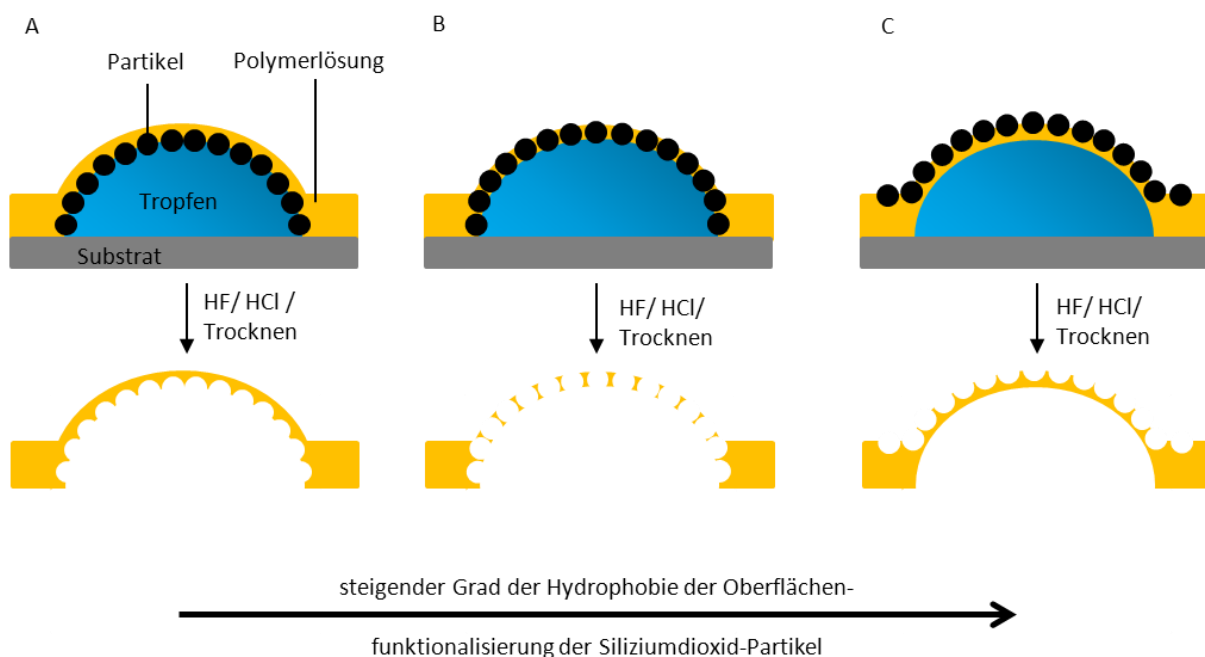


Abb. 5.6 Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Anlagerung der Siliziumdioxid-Partikel an den Grenzflächen zwischen gedruckten Tropfen, Polymerlösung und Gasphase in Abhängigkeit des Grades der Hydrophobie ihrer Oberflächenfunktionalisierung

Um den **Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung** auf die Anordnung der Partikel an der Grenzfläche zwischen der gedruckten Flüssigkeit und dem Polymer zu untersuchen, wurden sechs verschiedene Chargen Siliziumdioxid-Partikel nach der literaturbekannten Stöbersynthese^[187] hergestellt. Diese unterscheiden sich im Grad ihrer Hydrophobie und teilweise in ihrer Größe. In Tab. 5.1 sind die verwendeten Partikel aufgelistet und nach zunehmenden Grad der Hydrophobie geordnet.

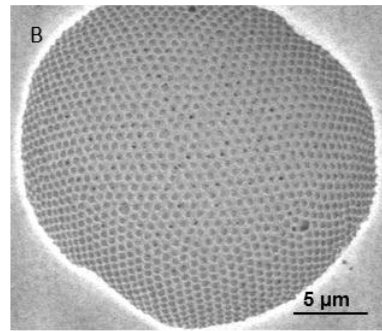
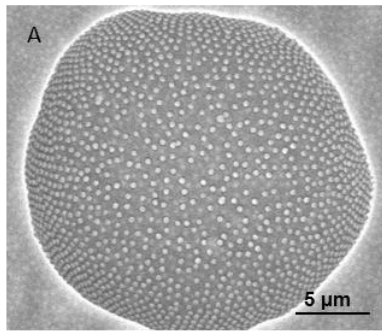
Tab. 5.1 Überblick über die verwendeten Siliziumdioxid-Partikel

Beschichtung	Abkürzung	Größe [nm]
2-[Methoxy(polyethyleneoxy)-propyl]trimethoxysilan	MPTS	554 ± 23
3-Aminopropyltriethoxysilan	APTS	554 ± 23
3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat	TPM	576 ± 21
Octadecyltriethoxysilan	ODES	554 ± 23
n-Propyltriethoxysilan	nPTS	554 ± 23
3,3,3-Trifluoropropyltrimethoxysilan	Trifluoro	338 ± 20

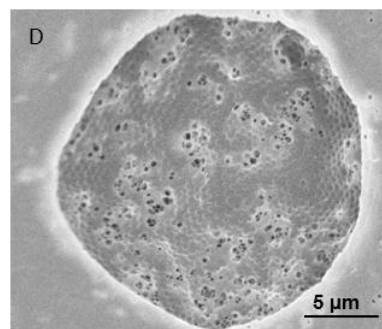
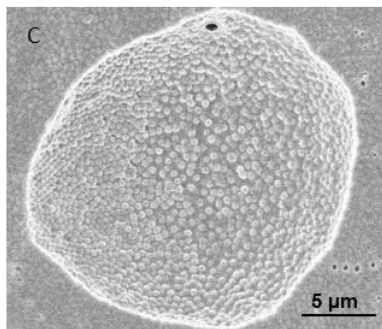
Die Versuche wurden für gedruckte Strukturen des 1 pL- und des 10 pL-Druckkopfes durchgeführt. Die Verwendung der beiden Druckköpfe mit den unterschiedlichen Tinten zeigte jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den Membranen.

Betrachtet man zunächst REM-Aufnahmen der Membranen (Blick von der Unterseite in die mikrometergroßen Poren), gedruckt mit dem 10 pL-Druckkopf und anschließend mit einer Dispersion von MPTS-Partikeln in der Lösung von Polymethylmethacrylat in Chloroform (Abb. 5.7 A & B) überschichtet, dann fällt auf, dass diese mit einer Partikelhälfte ins Polymer eingebettet sind und die andere Hälfte in das Poreninnere ragt.

MPTS-Partikel (554 nm)



TPM-Partikel (576 nm)



trifluorierte Partikel (338 nm)

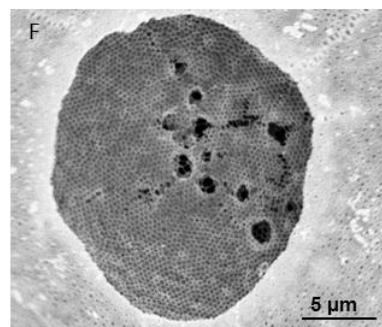
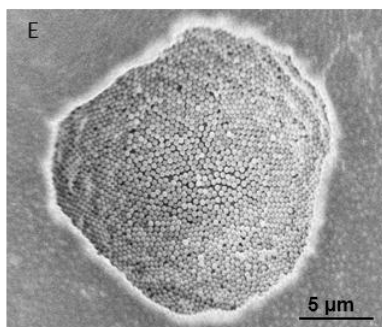


Abb. 5.7 REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A, C, E) eingelagerten Partikeln, (B, D, F) geätzten Partikeln, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), $V(P) = 85 \mu\text{L}$, $\text{PMMA}/\text{CHCl}_3$ 0.05 g/mL + (A & B) MPTS-Partikel ($554 \text{ nm} \pm 23 \text{ nm}$), (C & D) TPM-Partikel ($576 \text{ nm} \pm 21 \text{ nm}$) und (E & F) Trifluoro-Partikel ($338 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$), (A - F) Partikel : Polymer-Verhältnis: 0.7 : 1

Dies korreliert hinsichtlich ihrer vergleichsweise hydrophilen Oberflächenfunktionalisierung mit der theoretischen Erwartung und vorangegangenen empirischen Ergebnissen ^[35,186]. Zudem sind die Partikel vor allem im Bereich der Seitenwände der mikrometergroßen Pore sehr regelmäßig angeordnet. Die Partikel sind jedoch nicht, wie die Trifluoro- und TPM-Partikel (Abb. 5.7 C & E), dicht gepackt, sondern durch einen dünnen Polymersteg voneinander getrennt. Diese Anordnung lässt auf repulsive Wechselwirkungen zwischen den Partikeln schließen. Im geätzten Zustand sind über die gesamte Porenfläche die regelmäßig angeordneten, halbkugelförmigen Abdrücke der Partikel, aber nur sehr wenige durchgängige submikrometergroße Poren zu erkennen. Der Durchmesser der weni-

gen durchgängigen Poren ist bedeutend kleiner als der Durchmesser, der zuvor eingelagerten Partikel.

Im Fall der TPM-Partikel (Abb. 5.7 C & D) scheinen diese, aufgrund ihrer Oberflächenfunktionalisierung, nahezu vollständig in den Polymerfilm eingebunden zu sein. Zusätzlich sind sie, vor allem an den Seitenwänden der mikrometergroßen Pore, nahezu dicht gepackt im Polymer angelagert. In der geätzten Membran sieht man, ähnlich den Membranen der MPTS-Partikel, über große Bereiche nur die Abdrücke der zuvor eingebetteten Partikel und nur vereinzelte durchgängige Poren, die auf zuvor eingelagerte Partikel schließen lassen.

Die Trifluoro-Partikel sind die dritte Art der Partikel, welche sich in dichter Packung an der Grenzfläche zwischen Polymer und gedruckten Strukturen anordnen (Abb. 5.7 E & F). Sie scheinen ebenfalls mittig in das Polymer eingebettet zu sein. Dies widerspricht jedoch den theoretischen Erwartungen: sie haben im Vergleich zu den anderen Beschichtungen die hydrophobsten Oberflächeneigenschaften, weshalb eine Anlagerung der Partikel an der Grenzfläche Polymer/Luft (Abb. 5.6 C) zu erwarten gewesen wäre. Nach dem Entfernen der Partikel bleiben auch in diesem Fall, bis auf wenige größere Defektstellen und vereinzelte durchgängige Poren, nur die Abdrücke der zuvor eingelagerten Partikel zurück.

Die Membranen der drei restlichen Partikelarten lassen auf eine willkürliche Anordnung der Partikel im Polymer schließen (Abb. 5.8). Während die nPTS- und ODES-Partikel (Abb. 5.6 C & E) in Agglomeraten fast vollständig in das Innere der mikrometergroßen Pore ragen und kaum ins Polymer eingebunden zu sein scheinen, sind die APTS-Partikel (Abb. 5.6 A) dagegen, ebenfalls in Agglomeraten, vollständig in den Polymerfilm eingeschlossen, so dass man sie nur noch in Form von hellen Punkten in der REM-Aufnahme erkennen kann. In den geätzten Membranen der drei Partikelarten sind wiederum nur die Abdrücke der Partikel zu erkennen (Abb. 5.6 B, D & F).

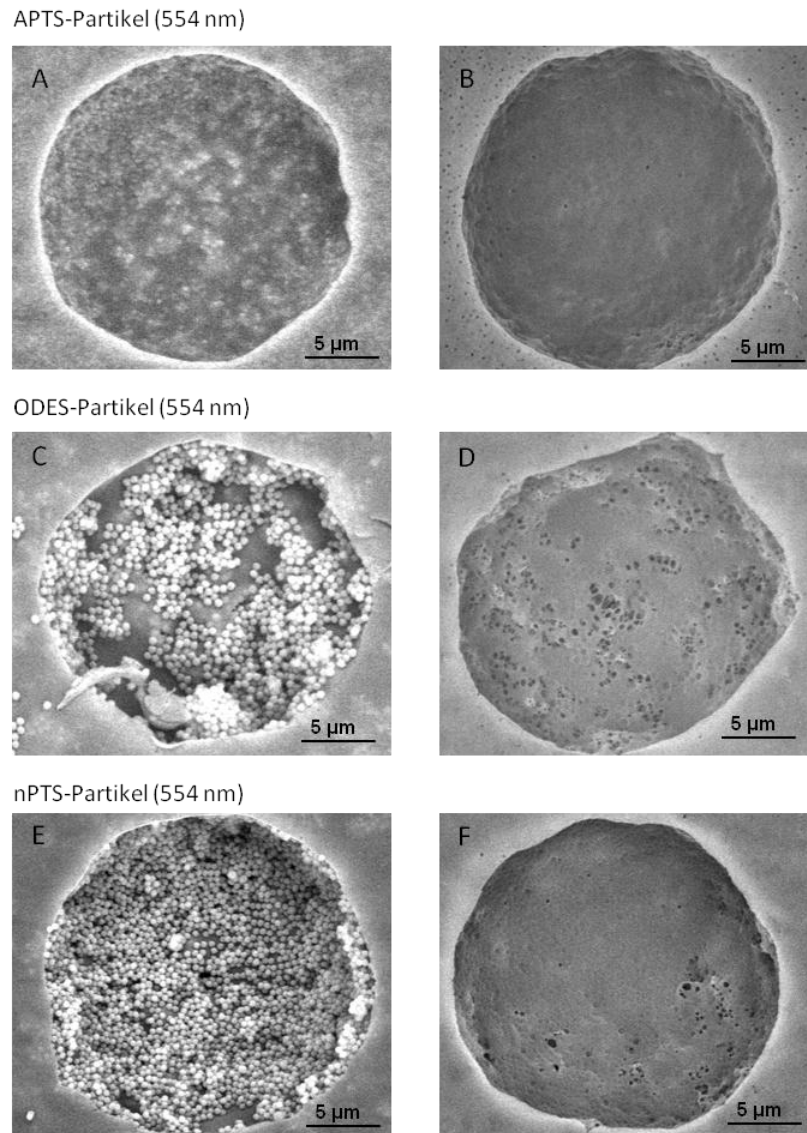


Abb. 5.8 REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A, C, E) eingelagerten Partikeln, (B, D, F) geätzten Partikeln, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), $V(P) = 85 \mu\text{L}$, $\text{PMMA}/\text{CHCl}_3$ 0.05 g/mL + (A & B) APTS-Partikel ($554 \text{ nm} \pm 23 \text{ nm}$), (C & D) ODES-Partikel ($554 \text{ nm} \pm 23 \text{ nm}$) und (E & F) nPTS-Partikel ($554 \text{ nm} \pm 23 \text{ nm}$), (A - F) Partikel : Polymer-Verhältnis: 0.7 : 1

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die weiteren Versuche auf Siliziumdioxid-Partikel mit TPM-, MPTS- und Trifluoro-Beschichtung beschränkt.

Eine weitere wichtige Größe bei der Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen ist das **Massenverhältnis Partikel : Polymer**, in welchem die Partikel den Polymerlösungen zugegeben werden. Idealerweise sollen sich die Partikel in dichter Packung und Monolage an der Grenzfläche zwischen den gedruckten Strukturen und dem Polymer anlagern, so dass nach ihrem Entfernen dicht gepackte submikrometergroße Poren im Polymerfilm, welcher die Kappe der Templattropfen bedeckte, zurückbleiben.

Um das optimale Partikel : Polymer-Verhältnis zu ermitteln, wurden für die drei Partikelarten (TPM-, MPTS- und Trifluoro-Partikel) Versuche mit unterschiedlichen Massenverhältnissen durchgeführt. Die Abb. 5.9 zeigt fünf exemplarische Membranen nach dem Ätzen der zuvor eingelagerten TPM-Partikel. Die Partikel : Polymer-Verhältnisse variierten zwischen 0.3 : 1 und 1.5 : 1.

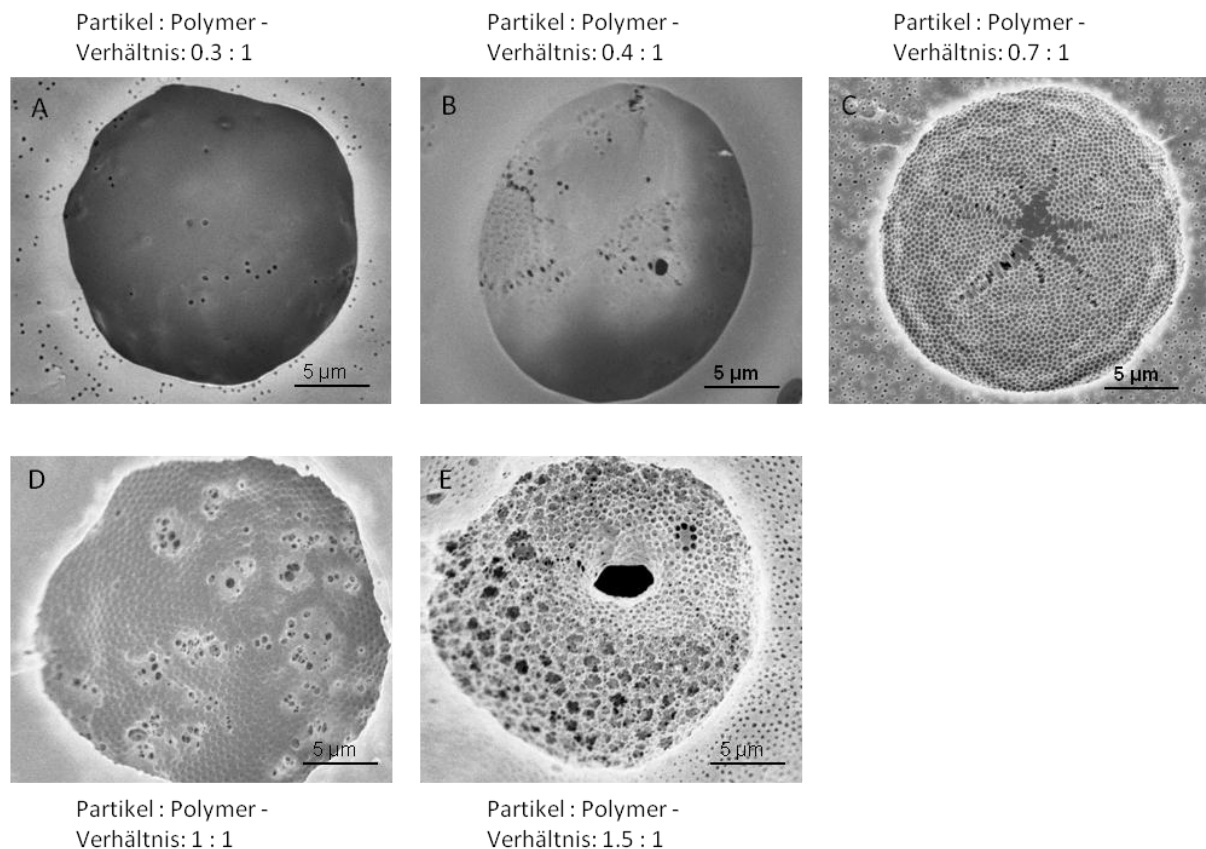


Abb. 5.9 REM-Aufnahmen einzelner Poren geätzter Membranen der Ringmethode, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), $V(P) = 85 \mu\text{L}$, $\text{PMMA}/\text{CHCl}_3$ 0.05 g/mL + Trifluoro-Partikel ($338 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$), Partikel : Polymer-Verhältnis: (A) 0.3 : 1, (B) 0.4 : 1, (C) 0.7 : 1, (D) 1 : 1 und (E) 1.5 : 1

In den Abb. 5.9 A & B wird deutlich, dass Partikel : Polymer-Verhältnisse von 0.3 : 1 und 0.4 : 1 zu gering sind, um Membranen mit dicht gepackten submikrometergroßen Poren zu erhalten. In beiden Membranen sind nur an vereinzelt Bereichen Abdrücke bzw. Poren der entfernten Partikel zu erkennen. Bei einem Partikel : Polymer-Verhältnis von 0.7 : 1 sind die zurückgebliebenen Abdrücke

jedoch über nahezu die gesamte Poreninnenfläche dicht gepackt (Abb. 5.9 C). Die sternförmige Struktur in der Mitte der Pore lässt auf Dehnungsspannungen durch Schrumpfung des Polymers schließen. Dieser Effekt tritt jedoch erst am Ende des Aushärtungsprozesses ein, wenn die Partikel bereits vollständig ins Polymer eingebunden sind. Im Fall der Abb. 5.9 D & E sind Membranen mit offensichtlich zu hoch gewähltem Partikel : Polymer-Verhältnis abgebildet. Bei einem Verhältnis von 1 : 1 zeigen sich erste Bereiche, die daraufhin deuten, dass sich die Partikel zuvor in Multilagen im Polymer angeordnet haben. In Abb. 5.9 E, bei einem Verhältnis von 1.5 : 1, wird dies durch die resultierende spongiforme Polymerstruktur bestätigt.

Ein Problem, das bei nahezu allen bisher diskutierten Membranen auftritt, sind die geschlossenen Abdrücke der geätzten Partikel, anstelle der gewünschten submikrometergroßen Poren. Wie Abb. 5.7 und Abb. 5.9 zeigen, führen weder eine Veränderung der Oberflächenfunktionalisierung der Partikel noch eine Erhöhung des Partikel : Polymer-Verhältnisses zum gewünschten Ergebnis. Eine Verringerung der Polymerkonzentration oder des aufgetragenen Dispersionsvolumens führt zu offenen mikrometergroßen Poren der Templattropfen, jedoch nicht zu porösen Strukturen, resultierend aus den Partikeln. Dieser Effekt ist auf die in der Literatur beschriebene Bildung einer dünnen Polymerhaut auf der Oberseite der Membran während des Aushärtens des Polymers zurückzuführen^[158 - 161,173]. Die Entstehung der Polymerhaut liegt im Verdunstungsverhalten des Chloroforms begründet: der hohe Dampfdruck des Chloroforms führt zu einer anfänglich hohen Verdunstungsrate des Lösungsmittels und somit zu einem schnellen Anstieg des Volumenanteils des Polymethylmethacrylates an der Oberfläche, weshalb das PMMA schon nach kurzer Verdunstungszeit eine dünne Gelschicht bildet. Die hohe Viskosität des Gels verringert die Mobilität der Partikel innerhalb des Polymers und hindert sie daran, die entstehende Polymerhaut zu durchbrechen.

Je nach Position, in welcher sich die Partikel im Polymerfilm anlagern, ist der unerwünschte Effekt der Polymerhaut unterschiedlich stark ausgeprägt. Während in Abb. 5.10 A & C die TPM-Partikel fast vollständig von der dünnen Polymerhaut umgeben sind und nach dem Ätzen lediglich Abdrücke der Partikel in Form von submikrometergroßen Ausstülpungen (Abb. 5.10 B) bzw. sehr kleine Poren, umrandet von einem dünnen Polymerring (helle Ringe um die kleinen Poren) (Abb. 5.10 D) zurückbleiben, sind die Trifluoro-Partikel in Abb. 5.10 E & F nur auf der Membranoberseite von der Polymerhaut umgeben.

Eine Möglichkeit diesen Effekt zu umgehen, ist die Verdunstungszeit des Lösungsmittels und somit die Dauer des Aushärtens des Polymers zu erhöhen.

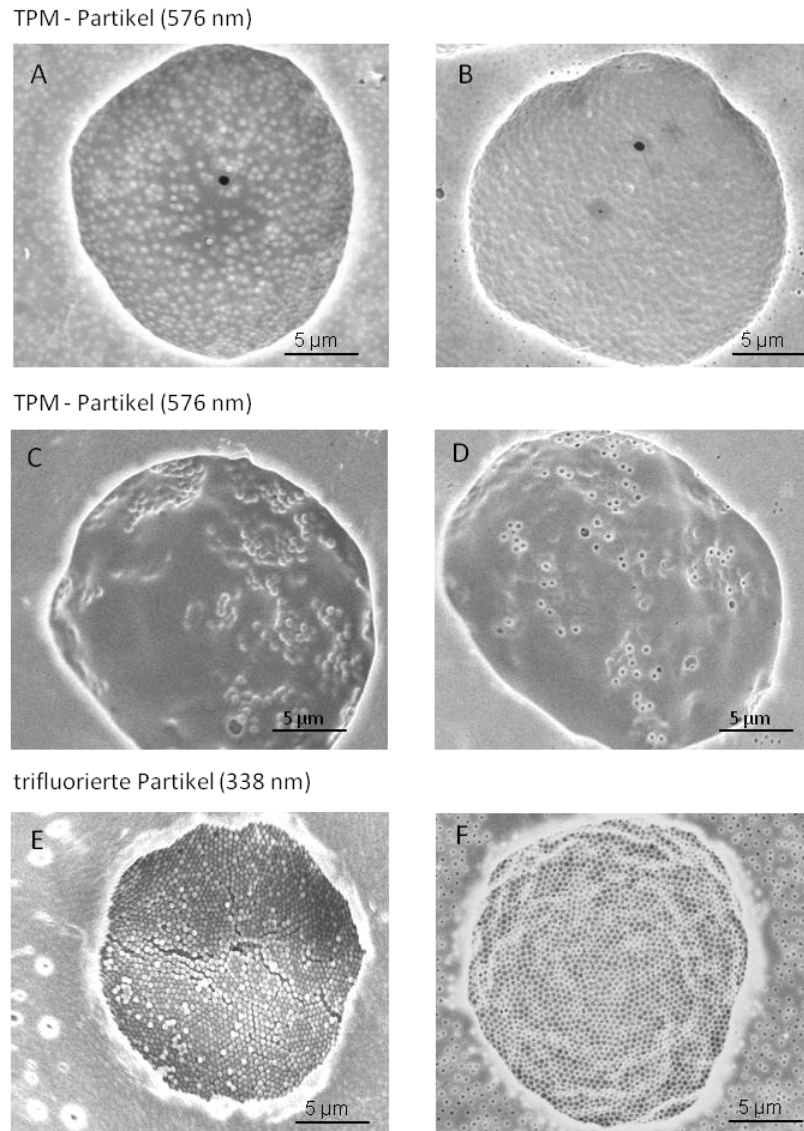


Abb. 5.10 REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A, C, E) eingelagerten Partikeln, (B, D, F) geätzten Partikeln, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), $V(P) = 85 \mu\text{L}$, $\text{PMMA}/\text{CHCl}_3$ 0.05 g/mL + (A - D) TPM - Partikel ($576 \text{ nm} \pm 21 \text{ nm}$), (E & F) Trifluoro-Partikel (338 nm)

5.2.3 Einfluss des Lösungsmittels

Wie die bisherigen Ergebnisse zeigen, ist es durch systematisches Variieren der Parameter gelungen, dünne Membranen mit geschlossenen mikrometergroßen Strukturen herzustellen, in denen sich submikrometergroße Siliziumdioxid-Partikel dicht gepackt und in Monolage in dem Polymerfilm rund um die gedruckten Templatropfen anordnen. Jedoch sind die Partikel von einer dünnen Polymerhaut umgeben, so dass nach ihrem Entfernen nur die Abdrücke, aber keine submikrometergroßen Poren im Polymerfilm zurückbleiben. Um diese Erscheinung zu unterdrücken, soll der Einfluss der Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels auf die Membranbildung und die Anordnung der Partikel in der Membran untersucht werden.

Aus der Literatur zur Beschreibung der Dynamik des Trocknungsverhaltens binärer Polymer-Lösungsmittel-Systeme ist bekannt, dass eine Verringerung der Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels bzw. eine Erhöhung des Lösungsmittelanteils in der Gasphase die Hautbildung unterbinden kann^[173]. Als Konsequenz soll in den nachfolgend beschriebenen Versuchen die Verdunstungszeit des Lösungsmittels verlangsamt und somit die Dicke der oberflächennahen Zone hoher Polymerkonzentration verringert werden. Durch die verzögerte Gelbildung bleibt den Partikeln mehr Zeit sich entsprechend ihrer Oberflächenfunktionalisierung im Polymer anzuordnen.

Zur Untersuchung des Einflusses der Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels auf den Verglasungsprozess des Polymethylmethacrylates und die Anordnung der Partikel im entstehenden Polymerfilm, wurden zu den **Standardversuchen** mit Chloroform als alleiniges Lösungsmittel **Parallelversuche** mit Lösungsmittelgemischen aus Chloroform und einer zweiten Lösungsmittelkomponente durchgeführt. Bei der Wahl der zweiten Komponente galt es verschiedene Randbedingungen einzuhalten: i) sie muss einen niedrigeren Dampfdruck als Chloroform haben, um die Verdunstungsgeschwindigkeit zu verringern, ii) sie muss mit Chloroform, darf aber iii) nicht mit den Komponenten der Tinte mischbar sein.

Weiteren Einfluss auf die Strukturbildung könnte die Löslichkeit des Polymers in der zweiten Lösungsmittelkomponente haben. Es ist denkbar, dass es bei Verwendung eines mäßig guten Lösungsmittels als schwerflüchtige Komponente zu einer Phasenseparation kommt^[188], bei der sich das Polymer nahezu ausschließlich zwischen den Partikeln einlagert. Andererseits könnte eine solche Phasenseparation die gewünschte Strukturbildung auch durch das Ausbilden großer Flüssigkeitstropfen stören.

Für die Untersuchungen der zusätzlichen Auswirkung der Löslichkeit des Polymers in der zweiten Lösungsmittelkomponente auf die Strukturbildung, wurden zwei schwerflüchtige Lösungsmittel gewählt: 1-Dekalin, in welchem Polymethylmethacrylat nur geringfügig löslich ist, und 3-Pentanon, welches ein gutes Lösungsmittel für PMMA darstellt. Die physikalischen Daten der beiden Lösungsmittel sind in Tab. 5.2 zusammengefasst.

Tab. 5.2 Zusammenfassung der physikalischen Daten von 1-Dekalin und 3-Pentanon

Parameter	1-Dekalin ^[189] (Isomerengemisch)	3-Pentanon ^[190]
Dichte [g/cm ³]	0.88	0.81
Dampfdruck [hPa]	1.27	16.0
Siedepunkt [°C]	189 – 191	102

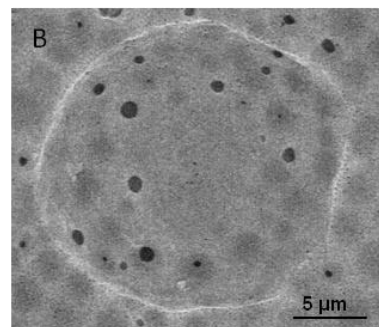
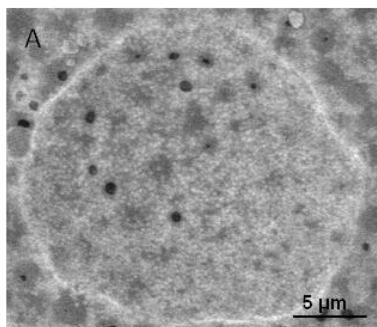
Die experimentelle Durchführung der Parallelversuche erfolgte analog zu den bisher beschriebenen Versuchen. Mit dem DIMATIX Materials Printer wurden Flüssigkeitsstrukturen mit einer Pixelzahl von 3 px mit den beiden Druckköpfen (1 pL und 10 pL) gedruckt. Diese wurden im Anschluss mit Partikel-Polymer-Dispersionen unter Zuhilfenahme der Ringmethode überschichtet. Für die Dispersionen wurden die bereits untersuchten Siliziumdioxid-Partikel mit TPM-, MPTS- oder Trifluoro-Oberflächenfunktionalisierung in einem Verhältnis Partikel : Polymer von 0.7 : 1 eingesetzt. Die Konzentration des Polymers im entsprechenden Lösungsmittelgemisch betrug 0.05 g/mL.

5.2.3.1 Membranherstellung mit einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und 1-Dekalin

Für die Versuche mit 1-Dekalin wurden Partikel-Polymer-Dispersionen mit Lösungsmittelmischungen der Volumenverhältnisse 9 : 1 und 7 : 3 verwendet.

Die Membranen, hergestellt mit TPM- Partikeln (Abb. 5.11) und Trifluoro-Partikeln (Abb. 5.12), zeigen bei den Parallelversuchen sowohl bei den Membranen, gedruckt mit dem 1 pL- als auch mit dem 10 pL-Druckkopf, für beide Volumenverhältnisse der Lösungsmittel keine bedeutenden Unterschiede in der Anlagerung der Partikel an der Grenzfläche zwischen gedruckter Flüssigkeit und Polymer.

Volumenverhältnis CHCl_3 : 1-D: 9 : 1



Volumenverhältnis CHCl_3 : 1-D: 7 : 3

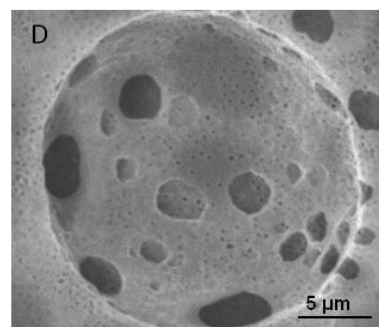
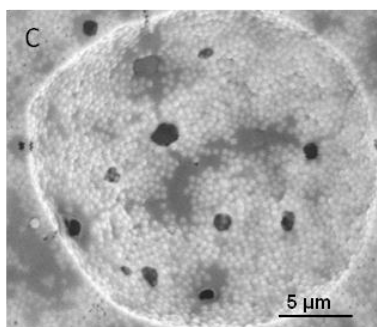
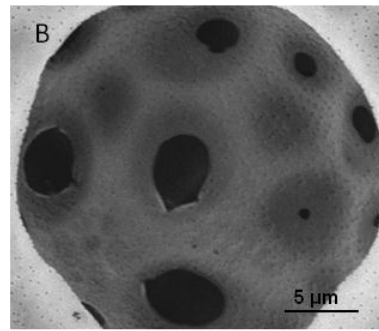
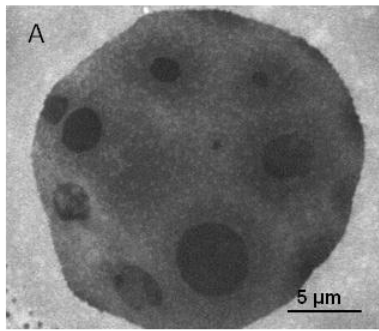


Abb. 5.11 REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A & C) eingelagerten, (B & D) geätzten Partikeln, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), $V(P) = 85 \mu\text{L}$, $\text{PMMA}/(\text{CHCl}_3 + 1\text{-D})$ 0.05 g/mL + TPM-Partikel ($576 \text{ nm} \pm 21 \text{ nm}$) (0.7 : 1), Volumenverhältnis CHCl_3 : 1-D: (A & B) 9 : 1, (C & D) 7 : 3

Volumenverhältnis CHCl_3 : 1-D: 9 : 1



Volumenverhältnis CHCl_3 : 1-D: 7 : 3

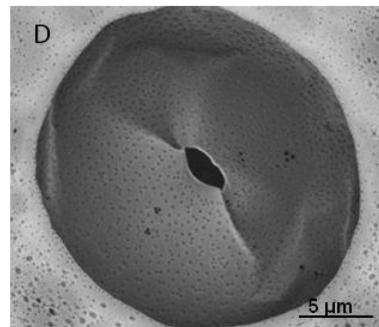
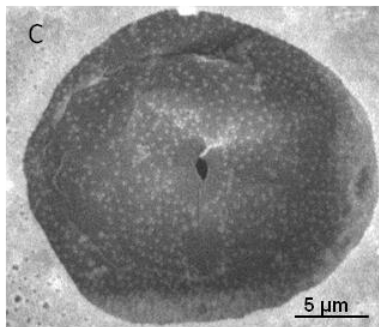


Abb. 5.12 REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A & C) eingelagerten Partikeln, (B & D) geätzten Partikeln, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), $V(P) = 85 \mu\text{L}$, $\text{PMMA}/(\text{CHCl}_3 + 1\text{-D})$ 0.05 g/mL + Trifluoro-Partikel ($338 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$) (0.7 : 1), Volumenverhältnis CHCl_3 : 1-D: (A & B) 9 : 1, (C & D) 7 : 3

Wie in den Abb. 5.11 B & D bzw. Abb. 5.12 B & D zu sehen ist, bleiben nach dem Ätzen erneut nur Abdrücke der Partikel im Polymer zurück. Durch die Zugabe von 1-Dekalin in verschiedenen Massenverhältnissen konnte die Hautbildung nicht unterbunden werden.

Im Fall der Parallelversuche mit den MPTS-Partikeln scheint der Polymerfilm bereits bei einem Lösungsmittelverhältnis von 9 : 1 mehr durchgängige, submikrometergroße Poren zu enthalten (Abb. 5.13).

Volumenverhältnis CHCl_3 : 1-D: 9 : 1

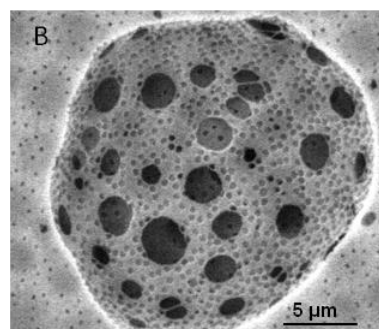
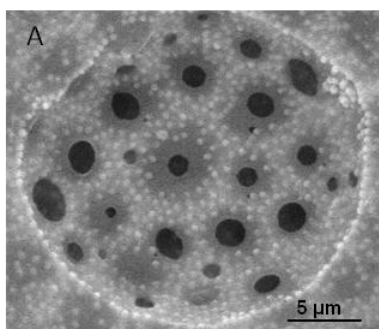


Abb. 5.13 REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A) eingelagerten Partikeln, (B) geätzten Partikeln, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), $V(P) = 85 \mu\text{L}$, $\text{PMMA}/(\text{CHCl}_3 + 1\text{-D})$ 0.05 g/mL + MPTS-Partikel ($554 \text{ nm} \pm 23 \text{ nm}$) (0.7 : 1), Volumenverhältnis CHCl_3 : 1-D 9 : 1

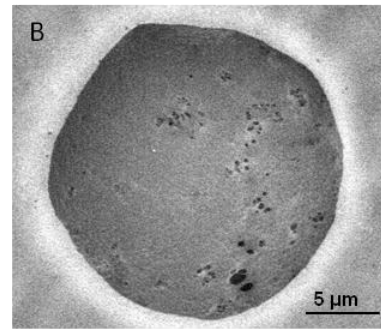
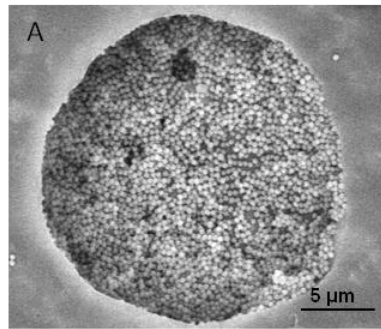
Eine Erscheinung, die bei den Membranen aller drei Partikelarten und bei nahezu jedem Lösungsverhältnis zu beobachten war, ist eine Vielzahl von großen Löchern an der Poreninnenseite bzw. größere Hohlstrukturen im Membraninneren. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die bereits erwähnte Phasenseparation zwischen Polymethylmethacrylat und 1-Dekalin, welche mit zunehmendem Verdunsten des Chloroforms eintritt. Dabei wird das 1-Dekalin in Form von kleinen Tröpfchen in das aushärtende Polymer eingelagert und hinterlässt die großen Löcher. Da diese Fehlstrukturen für die Herstellung der hierarchischen Strukturen störend sind, wurde als Alternative die zweite Lösungskomponente 3-Pentanon zur Herstellung der Membranen verwendet.

5.2.3.2 Membranherstellung mit einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und 3-Pentanon

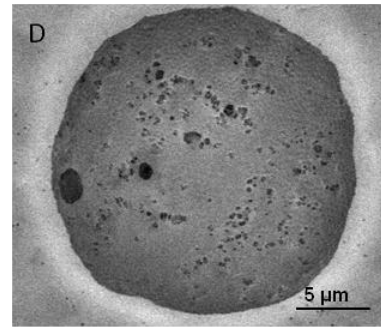
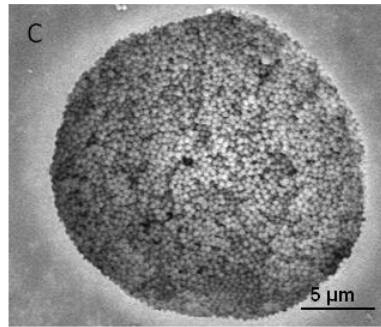
Die Versuche zur Untersuchung des Einflusses von 3-Pentanon auf die Bildung der Membranen und die Anlagerung der Partikel im Polymerfilm wurden mit Lösungsmittelgemischen von Chloroform und 3-Pentanon in den Volumenverhältnissen 9 : 1, 7 : 3 und 6 : 4 durchgeführt.

Im Vergleich zu den Membranen der Standardversuche (Abb. 5.7 C & D), zeigen die Membranen der Parallelversuche mit TPM-Partikeln (Abb. 5.14) für alle drei Lösungsverhältnisse, dass sich lediglich die Position, in welcher sich die Partikel im Polymer anlagern, sowohl bei der G/W- als auch bei der E/W-Tinte, in Richtung gedruckte Flüssigkeit verschiebt. Die Partikel sind nicht mehr symmetrisch ins Polymer eingebettet, sondern ragen weiter in das Innere der mikrometergroßen Poren. Dies führt nach dem Entfernen der Partikel lediglich zu flachen Abdrücken der geätzten Partikel im Polymer. Ob die Zugabe des 3-Pentanon die Hautbildung unterbindet, kann anhand dieser Proben nicht eindeutig beurteilt werden.

Volumenverhältnis CHCl_3 : 3-P: 9:1



Volumenverhältnis CHCl_3 : 3-P : 7 : 3



Volumenverhältnis CHCl_3 : 3-P : 6 : 4

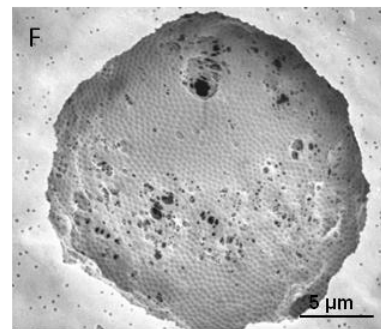
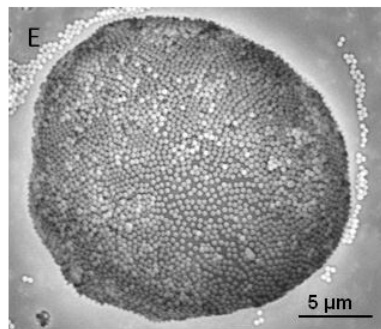


Abb. 5.14 REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A, C, E) eingelagerten Partikeln, (B, D, F) geätzten Partikeln, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), $V(P) = 85 \mu\text{L}$, $\text{PMMA}/(\text{CHCl}_3 + 3\text{-P})$ 0.05 g/mL + TPM-Partikel ($576 \text{ nm} \pm 21 \text{ nm}$) (0.7 : 1), Volumenverhältnis CHCl_3 : 3-P: (A & B) 9 : 1, (C & D) 7 : 3, (E & F) 6 : 4

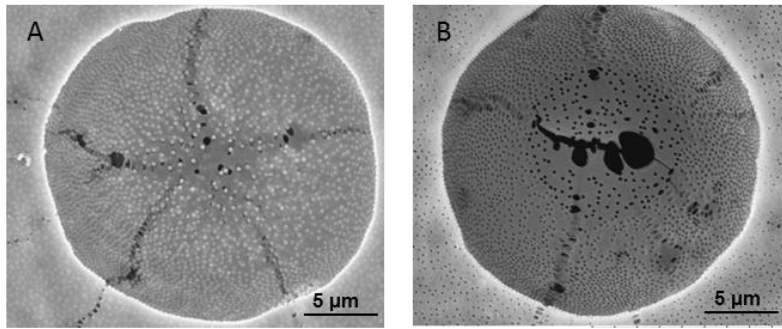
Ein positives Ergebnis dieser Versuche im Vergleich zu den Parallelversuchen mit 1-Dekalin ist, dass sich innerhalb der Membranen keine Fehlstrukturen in Form von großen Löchern oder Hohlräumen durch mögliche Phaseninversion bilden.

Bei den Membranen der Parallelversuche mit den Trifluoro- und MPTS-Partikeln wird der Einfluss des 3-Pentanon vor allem bei den Membranen, welche mit der ethylenglykolhaltigen Tinte hergestellt wurden, deutlich sichtbar.

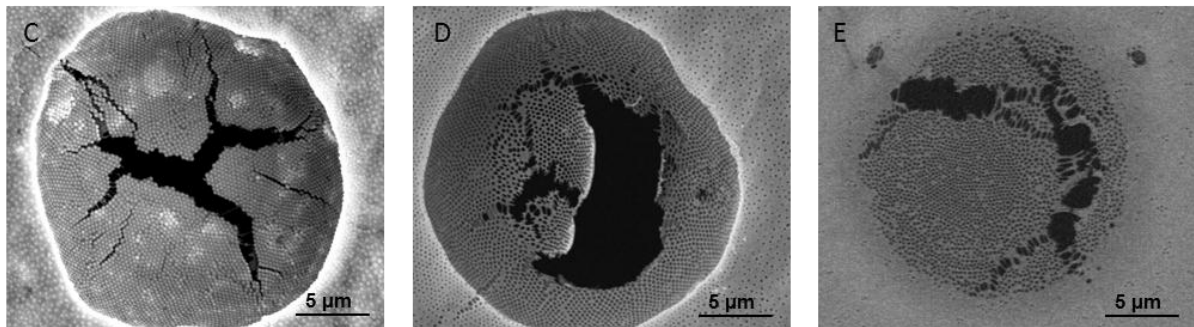
Die Abb. 5.15 zeigt exemplarische Membranen mit Partikel der Trifluoro-Beschichtung der drei unterschiedlichen Lösungsmittelverhältnisse. Während sich die Partikel einem Verhältnis von 9 : 1 zu-

nächst nur an den Seitenwänden der mikrometergroßen Pore dicht ins Polymer einlagern, in der Mitte – im Bereich über der Templattropfenkappe – jedoch willkürlich angeordnet sind (Abb. 5.15 A), sind sie bei den beiden Verhältnissen mit höherem Anteil 3-Pentanon über die gesamte Innenfläche der großen Pore dicht gepackt (Abb. 5.15 C & F). Diese Anordnung der Partikel spiegelt sich auch im geätzten Zustand der Membranen wieder: bei dem Verhältnis 9 : 1 sind in der Mitte der großen Pore bereits eine Vielzahl durchgängiger submikrometergroßer Poren zu sehen. Diese sind jedoch noch nicht optimal dicht gepackt (Abb. 5.15 B). Bei den beiden Verhältnissen 7 : 3 und 6 : 4 dagegen sind die submikrometergroßen Poren über den gesamten mittleren Bereich der mikrometergroßen Pore, welcher zuvor die Kappe des Templattropfens bedeckt hat, in gewünschter Weise dicht angeordnet (Abb. 5.15 D & G). Der Blick auf die Oberseite der beiden Membranen (Abb. 5.15 E & H) zeigt ebenfalls, dass die submikrometergroßen Poren der späteren Trennschicht mit den mikrometergroßen Poren der Stützstruktur durchlässig verbunden und über große Bereiche dicht angeordnet sind. Offensichtlich kann mit der Zugabe von 3-Pentanon im Volumenverhältnis 7 : 3 und 6 : 4 die Verdunstungsgeschwindigkeit ausreichend herabgesetzt und somit die Hautbildung erfolgreich unterbunden werden.

Volumenverhältnis CHCl_3 : 3-P: 9 : 1



Volumenverhältnis CHCl_3 : 3-P: 7 : 3



Volumenverhältnis CHCl_3 : 3-P: 6 : 4

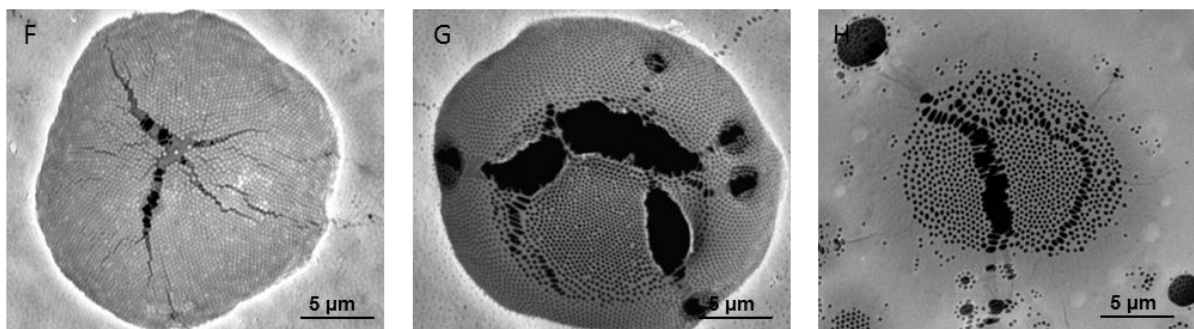


Abb. 5.15 REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A, C, F) eingelagerten Partikeln, (B, D, G) geätzten Partikeln (Blick von Unterseite in die mikrometergroße Pore), (E & H) geätzten Partikeln (Blick auf Oberseite der mikrometergroßen Pore), 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), $V(P) = 85 \mu\text{L}$, PMMA/ $(\text{CHCl}_3 + 3\text{-P})$ 0.05 g/mL + Trifluoropartikel ($338 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$) (0.7 : 1), Volumenverhältnis CHCl_3 : 3-P: (A & B) 9 : 1, (C & D) 7 : 3, (E & F) 6 : 4

Die submikrometergroßen Poren haben einen mittleren Durchmesser von $170 \text{ nm} \pm 40 \text{ nm}$. Im Vergleich zum Durchmesser der zuvor eingelagerten trifluorierten Partikel, ist dieser deutlich kleiner. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Partikel nicht symmetrisch, sondern tiefer in Richtung der gedruckten Flüssigstrukturen in den Polymerfilm eingebettet gewesen sein müssen.

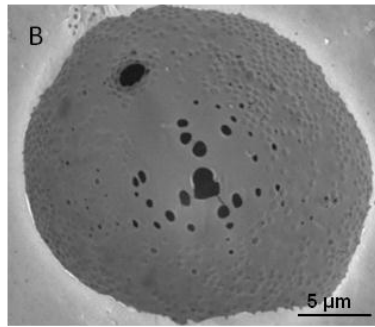
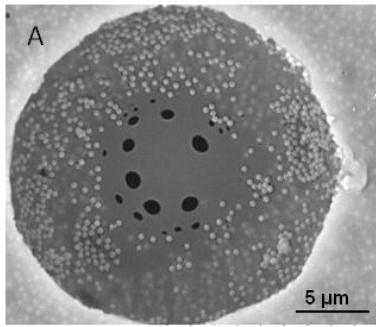
Nachteilig bei diesen Membranen sind die zahlreichen Risse, die offensichtlich auf Spannung durch das Schrumpfen des Polymers während des Trocknens zurückzuführen sind.

Im Fall der Membranen mit MPTS-Partikeln weicht die Anordnung der Partikel in den Parallelversuchen deutlich von denen mit Chloroform als Lösungsmittel ab. So zeigen die REM-Aufnahmen der Membranen der Lösungsmittelverhältnisse 9 : 1 und 7 : 3, anstelle der geordneten Anlagerung der

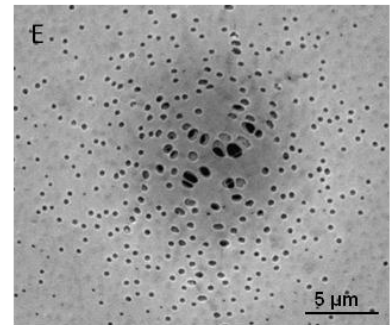
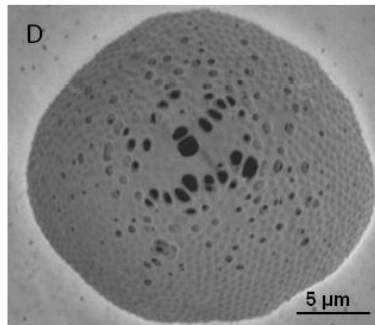
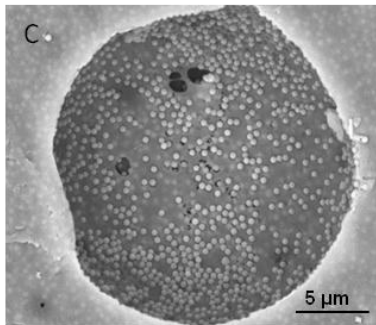
Partikel im Polymer (Abb. 5.16), eine eher willkürliche Anordnung (Abb. 5.16 A & C). Im geätzten Zustand weisen die beiden Membranen in der Porenmitte nur sehr wenige durchgängige submikrometergroße Poren auf (Abb. 5.16 B, D & E). Man hat nicht den Eindruck, dass die Hautbildung durch die Zugabe von 3-Pentanon verhindert werden kann.

Vollkommen gegenteilig verhält sich dies jedoch in den Membranen des Lösungsmittelverhältnisses 6 : 4. In Abb. 5.16 F ist bereits zu erkennen, dass sich die MPTS-Partikel über die gesamte Innenfläche der mikrometergroßen Pore dicht gepackt ins Polymer eingelagert haben. Durch Schrumpfung des Polymers während des Aushärtens haben sich offensichtlich erste Partikel aus dem Polymerfilm gelöst und die hexagonale Anordnung der resultierenden submikrometergroßen Poren wird bereits sichtbar. Diese zeigt sich ebenfalls in der geätzten Membran beim Blick in die mikrometergroße Pore (Abb. 5.16 G) und beim Blick auf die Oberseite (Abb. 5.16 H). Die gesamte Poreninnenfläche ist von submikrometergroßen Poren perforiert. Die kleinen Poren haben einen nominalen Durchmesser von ca. $355 \text{ nm} \pm 80 \text{ nm}$. Dieser ist kleiner als der Durchmesser der zuvor eingelagerten MPTS-Partikel, woraus geschlossen werden kann, dass die Partikel, wie schon bei den Trifluoro-Partikeln, nicht symmetrisch, sondern mit ihrem Schwerpunkt tiefer in Richtung der gedruckten Templattropfen ins Polymer eingelagert waren.

Volumenverhältnis CHCl_3 : 3-P: 9:1



Volumenverhältnis CHCl_3 : 3-P : 7 : 3



Volumenverhältnis CHCl_3 : 3-P : 6 : 4

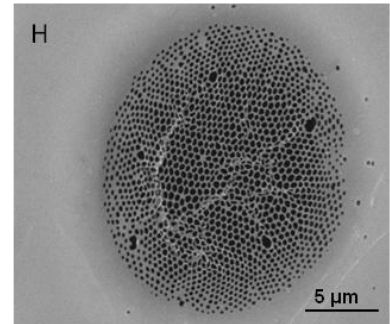
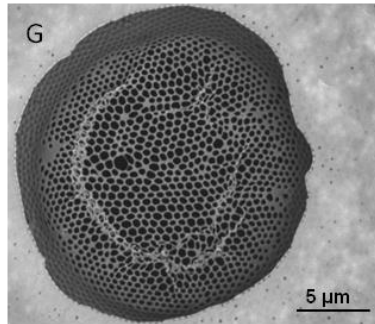
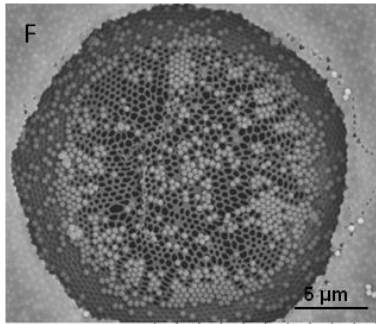


Abb. 5.16 REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A, C, F) eingelagerten Partikeln, (B, D, G) geätzten Partikeln (Blick von Unterseite in die mikrometergroße Pore), (E & H) geätzten Partikeln (Blick auf Oberseite der mikrometergroßen Pore), 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), $V(P) = 85 \mu\text{L}$, $\text{PMMA}/(\text{CHCl}_3 + 3\text{-P})$ 0.05 g/mL + MPTS-Partikel ($554 \text{ nm} \pm 23 \text{ nm}$) (0.7 : 1), Volumenverhältnis CHCl_3 : 3-P: (A & B) 9 : 1, (C & D) 7 : 3, (E & F) 6 : 4

5.2.3.3 Porosität

Wie bereits mehrfach in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurde, ist es für eine mögliche Anwendung der Membranen als Filtermittel von großer Bedeutung, deren Porosität, d. h. den im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Membran stehenden Volumenanteil, welcher nicht durch Membranwerkstoff ausgefüllt ist (Gl. 3.8)^[4], zu kennen. Für die hierarchisch strukturierten Membranen lässt sich sowohl die Porosität der Trennschicht mit submikrometergroßen Poren, als auch die Porosität der Stützstruktur mit mikrometergroßen Poren getrennt voneinander bestimmen. Besonders interessant ist jedoch die effektive Porosität. Sie beschreibt das Verhältnis der Fläche der zu beiden

Seiten durchgängigen submikrometergroßen Poren zur Gesamtfläche der Membran (Vgl. Kapitel 3.2.1).

Die Porosität der mittels Tintenstrahltechnik hergestellten Stützstruktur wurde bereits in Kapitel 4.2.2.4 berechnet und beträgt für die 3 px-Membranen mit Sechseckmuster, gedruckt mit dem 10 pL-Druckkopf ca. 2.1 %.

Dagegen ergibt die nahezu dichte Anordnung der submikrometergroßen Poren innerhalb der Trennschicht in Abb. 5.16 F - H eine **Porosität** dieser von ca. 30 %. Dieser Wert liegt im selben Bereich wie die Porosität von ca. 25 % einer Membran mit dicht gepackten submikrometergroßen Poren (Abb. 5.17), hergestellt nach dem im Kapitel 1 beschriebenen Prinzip der partikel-assistierten Benetzung.

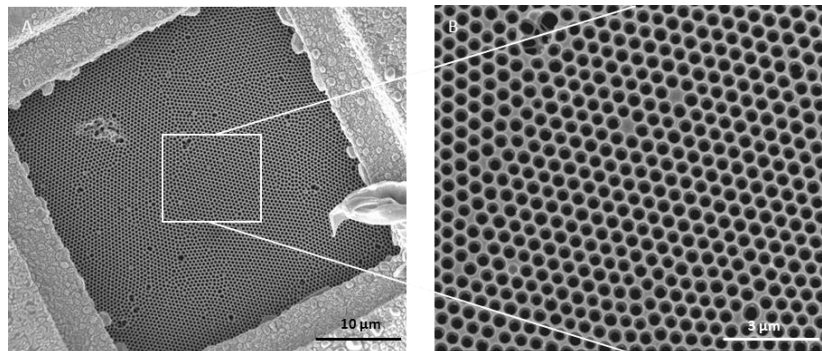


Abb. 5.17 REM-Aufnahmen einer porösen Membran, hergestellt nach dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung ^[191]

Betrachtet man ausgehend von diesen Ergebnissen die effektive Porosität der hierarchisch strukturierten Membranen, dann beträgt diese jedoch nur 1.1 %. Hauptursache für den geringen Wert ist die vergleichsweise niedrige Porosität der Stützstruktur. Sie ist jedoch ein in Kauf genommener Nebeneffekt der gewünschten hierarchischen Struktur. Wie schon in Kapitel 4.2.2.4 geschildert, kann die Porosität der Stützschiicht durch Variation der Anordnung der mikrometergroßen Poren verändert werden. Es gilt allerdings zu beachten, dass der Abstand zwischen den mikrometergroßen Poren nur begrenzt verkleinert werden kann. Die Limitierung liegt im Druckprozess begründet: bei zu geringem Abstand zwischen den gedruckten porengabenden Templat-tropfen steigt die Gefahr, dass diese koaleszieren und es zu Fehlstrukturen im Druckbild kommt.

5.3 Zusammenfassung

Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4, wurde ein neues Verfahren zur Herstellung hierarchisch strukturierter Membranen entwickelt, bei dem die Inkjet-Technologie mit dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung kombiniert wird^[185]. In diesem neuen Verfahren werden der zur Überschichtung der gedruckten Flüssigkeitsstrukturen (Templattropfen) verwendeten Polymerlösung oberflächenfunktionalisierte Siliziumdioxid-Partikel zugefügt. Diese sollen sich während des Aushärtens des Polymers in dem dünnen Polymerfilm über den gedruckten Strukturen anlagern, so dass nach deren Entfernen eine dünne Polymermembran mit einer Trennschicht aus submikrometergroßen Poren auf der Oberseite und eine Stützschrift aus mikrometergroßen Poren, resultierend aus gedruckten Templatstrukturen, auf der Unterseite entsteht.

Die zugefügten Partikel bewirken eine Benetzung der gedruckten Flüssigkeitsstrukturen mit der Partikel-Polymer-Dispersion nach dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung. Dies führt dazu, dass bereits bei vergleichsweise niedrigeren Polymerkonzentrationen oder geringeren aufgetragenen Volumina an Polymerlösung, geschlossene Strukturen der Templattropfen im Polymer erhalten werden.

Für die Bildung der Trennschicht auf der Oberseite der entstehenden Membran sind v. a. der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung der Partikel und das Partikel : Polymer-Verhältnis von Bedeutung. Die Oberflächenfunktionalisierung bestimmt die Position, in welcher sich die Partikel ins Polymer einlagern. Es wurden Versuche mit sechs verschiedenen Partikelsorten durchgeführt, welche sich im Grad der Hydrophobie ihrer Oberflächenbeschichtung unterschieden. Die besten Ergebnisse zeigten die Partikel mit Trifluoro-, TPM- und MPTS-Oberflächenfunktionalisierung. Die Partikel penetrierten den Polymerfilm nahezu symmetrisch zur Ober- und Unterseite. Zur Untersuchung des Einflusses des Partikel : Polymer-Verhältnisses wurde dieses im Bereich von 0.3 : 1 bis 1.5 : 1 variiert. Ziel war es, dass sich die Partikel möglichst dicht gepackt und in Monolage im Polymerfilm um die gedruckten Strukturen anlagern. Dies wurde bei einem Partikel : Polymer-Verhältnis von 0.7 : 1 für die drei o. g. Partikelbeschichtungen beobachtet, so dass alle nachfolgenden Versuche mit diesem Verhältnis durchgeführt wurden.

Eine unerwünschte Begleiterscheinung, die bei all den bisher beschriebenen Versuchen zur Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen auftrat, war die Bildung einer dünnen Polymerhaut auf der Oberseite der Membran. Diese bewirkte, dass die Partikel die Oberseite des Polymerfilms nicht durchdringen konnten und deshalb nach deren Entfernen keine submikrometergroßen Poren, sondern nur geschlossene Abdrücke im Polymer zurückblieben. Die Ursache für die Bildung der Po-

lymerhaut liegt im hohen Dampfdruck und der damit verbundenen hohen Verdunstungsgeschwindigkeit des Chloroforms begründet. Diese führt zu einem schnellen Anstieg der Polymerkonzentration an der Grenzfläche Polymerlösung/Luft.

Um diesem Effekt zu entgehen, wurde in den nachfolgenden Versuchen das Chloroform (als bisher alleiniges Lösungsmittel) durch ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und einer zweiten Komponente mit einem niedrigeren Dampfdruck ersetzt. Als zweite Lösungsmittelkomponente wurden 1-Dekalin und 3-Pentanon gewählt. Um die Abhängigkeit der Hautbildung von der Verdunstungszeit des Lösungsmittelgemisches zu untersuchen, wurden das Chloroform und das 1-Dekalin bzw. 3-Pentanon in unterschiedlichen Volumenverhältnissen eingesetzt.

Bei den Versuchen mit 1-Dekalin konnte bei allen Volumenverhältnissen kein signifikanter Unterschied zu den Versuchen mit reinem Chloroform als Lösungsmittel in der Anlagerung der Partikel an der Grenzfläche zwischen gedruckter Flüssigkeit und Polymer festgestellt werden. Nach dem Entfernen der Partikel blieben wiederum nur deren Abdrücke im Polymer zurück. Zusätzlich scheint während des Aushärtens des Polymers eine Phasenseparation einzutreten. Dabei wird das 1-Dekalin in Form von Tröpfchen ins Polymer eingeschlossen. Nach dem Trocknen der Membran zeigen sich an den Einschlussstellen Hohlräume entsprechender Größe im Polymer.

Die Versuche mit 3-Pentanon dagegen zeigen, dass mit zunehmendem Anteil des 3-Pentanons im Lösungsmittelgemisch, die Hautbildung auf der Oberseite der Membran unterbunden werden kann. Sowohl bei der Herstellung der Membranen mit Trifluoro-Partikeln als auch mit den MPTS-Partikeln konnten die Partikel den dünnen Polymerfilm über den gedruckten Strukturen penetrieren und es wurden die gewünschten hierarchisch strukturierten Membranen erhalten. Die Trennschichten dieser Membranen weisen eine Porosität von ca. 30 % auf. In Kombination mit der Stützstruktur ergibt sich daraus jedoch eine effektive Porosität von nur 1.1 %.

Für zukünftige Arbeiten besteht die Motivation darin, durch systematisches Verändern der Anordnung der mikrometergroßen Poren der Stützstruktur die effektive Porosität zu erhöhen, wobei, wie bereits erwähnt, der Abstand zwischen den mikrometergroßen Poren prozessbedingt nur begrenzt verkleinert werden kann. Aufbauend auf diesen Versuchen wären zudem Untersuchungen hinsichtlich der mechanischen Stabilität der Membranen in Abhängigkeit der Porenanordnung in der Stützstruktur sinnvoll. Erste Untersuchungen mit Hilfe von Simulationen nach der Finite Element Methode wurden bereits von S. F. Jahn durchgeführt ^[192]. Ein Vergleich der simulierten Ergebnisse mit experimentell ermittelten, beispielsweise aus Zugversuchen, wäre sicher für spätere Anwendungen aufschlussreich. Als mögliches Anwendungsgebiet ist der Einsatz der Membranen als Filtermedien gedacht. In diesem Zusammenhang müssen die Membranen in naher Zukunft hinsichtlich ihrer Leis-

tungsfähigkeit durch Messungen des Permeatflusses und der Permeabilität sowie hinsichtlich ihres Rückhaltevermögens durch Filtrationsversuche (Vgl. Kapitel 3) charakterisiert werden.

Ein weiterer zukunftssträchtiger Aspekt bei der Membranherstellung nach dem beschriebenen Verfahren ist den Prozess des Polymerauftrags zu automatisieren. Dies bedeutet, dass das Aufbringen der Partikel-Polymer-Dispersion ebenfalls über einen Druckprozess erfolgt. Dazu wäre allerdings ein Druckersystem erforderlich, indem man einen zweiten Druckkopf für die Partikel-Polymer-Dispersion installieren kann. Würde man dabei das bisher verwendete Polymer/Lösungsmittelsystem PMMA/Chloroform beibehalten, würde der hohe Dampfdruck des Chloroform zu einem vorzeitigen Aushärten des Polymers am Düsenausgang und somit zum permanenten Zusetzen der Düsen im Druckkopf führen. Als Konsequenz müsste demzufolge das leichtflüchtige Chloroform durch ein weniger flüchtiges Lösungsmittel, wie z. B. Anisol, ersetzt werden. Dies könnte unter Umständen jedoch ein umfangreiches Anpassen der in Kapitel 4 und 5 beschriebenen Parameter mit sich führen.

5.4 Experimenteller Teil

Das Herstellen der porösen Membranen mit hierarchischer Struktur mittels Tintenstrahltechnik baut auf den Ergebnissen aus Kapitel 4 auf und erfolgt nach der gleichen Prozessabfolge, wie in Kapitel 4.4 beschrieben. Als Polymer für die Herstellung der Membranen wird Polymethylmethacrylat, gelöst in Chloroform bzw. einem Gemisch aus Chloroform und 1-Dekalin oder 3-Pentanon, verwendet. Als Neuerung dieser Methode werden den Polymerlösungen Siliziumdioxid-Partikel zugegeben.

5.4.1 Herstellung der Substrate

Die Vorbereitung der Substrate erfolgt analog dem in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Verfahren. Handelsübliche Aluminiumfolie (Fa. Alupro) wird zunächst in 20 mm x 60 mm große Streifen geschnitten und an den schmalen Seiten mit Klebeband auf Objektträger 26 mm x 76 mm aufgeklebt. Es ist darauf zu achten, dass die Aluminiumfolie mit der matten Folienseite nach oben, möglichst knitterfrei und ohne Fingerabdrücke, auf den Objektträgern befestigt wird. Anschließend werden die Objektträger in einen Exsikkator ($d_{\text{innen}} = 19.5 \text{ cm}$) gestellt. In dem Exsikkator befindet sich zusätzlich eine Glaspetrischale ($d = 50 \text{ mm}$), gefüllt mit 3 mL 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS). Der Exsikkator wird für ca. 4 Stunden an das Vakuum ($p \approx 35 \text{ mbar}$, $T \approx 23 \text{ °C}$) angeschlossen, wobei die Substrate über chemische Gasphasenabscheidung mit HMDS beschichtet werden. Um das überflüssige HMDS aufzufangen, wird zwischen Exsikkator und Pumpe eine Kühlfalle zwischengeschaltet, welche mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

Um quantitative Aussagen über den Grad der Hydrophobie der beschichteten Aluminiumfolie treffen zu können, wird von den verwendeten Tinten der fortschreitende und rückziehende Kontaktwinkel mit einem Kontaktwinkelmessgerät G2 (Fa. Krüss) gemessen. Dazu werden von jeder Tinte mindestens 10 Tropfen auf eine zuvor präparierte Aluminiumfolie gesetzt und mittels Young-Laplace-Methode vermessen.

5.4.2 Druckprozess

Das Drucken der porengabenden Flüssigkeitsstrukturen erfolgt, wie in Kapitel 4.4.2, mit einem Piezo-DOD-Tintenstrahldrucker 'DIMATIX Materials Printer' DMP 2831 (Fa. Fujifilm Dimatix Inc.) und den dazugehörigen Patronen (DMC-11610) und Druckköpfen.

Die Patronen bestehen aus einem Kunststoffgehäuse, in dem sich ein Kunststoff-Einfüllbeutel befindet. Die dazu gehörigen Druckköpfe haben verschiedene Ausstoßvolumina. In der Arbeit werden Druckköpfe mit einem Ausstoßvolumen von 1 pL und 10 pL verwendet. Jeder Druckkopf enthält 16

Düsen im Abstand von $254\text{ }\mu\text{m}$ ^[155]. Die Düsen können einzeln angesteuert werden, weswegen je nach Bedarf zwischen einer und 16 Düsen zum Drucken gewählt werden kann.

5.4.2.1 Herstellung der Tinte und Befüllen der Patrone

Für das Drucken mit dem 10 pL-Druckkopf wird als Tinte eine Mischung aus Ethylenglykol und deionisiertem Wasser (70 Vol% : 30 Vol%) verwendet. Zum Drucken mit dem 1 pL-Druckkopf wird eine Mischung aus deionisiertem Wasser und Glycerol (60 Vol% : 40 Vol%) genutzt. Die Herstellung und Charakterisierung der Tinten erfolgt analog zu Kapitel 4.4.2.1.

Zum Befüllen der Patronen werden 1.5 mL der jeweiligen Tinte mit einer Einmal-Spritze in die Einfüllbeutel der Patronen gefüllt. Es ist darauf zu achten, dass möglichst keine Luftblasen in den Einfüllbeuteln zurückbleiben. Abschließend werden die Druckköpfe auf die Patronen gesteckt und die Luft aus den Düsenkanälen entfernt.

5.4.2.2 Einstellung des Druckers

Bevor der eigentliche Druckvorgang gestartet werden kann, müssen wie in Kapitel 4.4.2.2 beschrieben zunächst die entsprechende Patrone inklusive passendem Druckkopf, das Reinigungskissen und der Tropfenfänger für den sogenannten „Drop Watcher“ in den Drucker eingebaut werden. Zudem müssen verschiedene substrat- und tintenabhängige Parameter software-gesteuert an den Druckprozess angepasst werden.

Für die Einstellung der tintenspezifischen Werte wird die Druckkopfeinheit in die „Drop Watcher“-Position gefahren, einen Livebild-Modus, bei dem der Tropfenausstoß aus jeder einzelnen Düse beobachtet und individuell eingestellt werden kann. Bevor mit der Optimierung des Tropfenausstoßes an den einzelnen Düsen begonnen wird, empfiehlt sich ein Reinigungszyklus, bei dem kleine Mengen Tinte durch die Düsen gepresst werden. Dies bewirkt beispielsweise, dass kleine Partikel, welche die Düsen verstopfen, entfernt werden. Im Anschluss wird durch Erhöhen oder Reduzieren der Amplitude des Spannungssignales der Tropfenausstoß eingestellt. Es ist dabei darauf zu achten, dass die beim Ausstoß entstehenden Satellitentropfen den Haupttropfen vor dem Auftreffen auf dem Substrat erreichen. Beim Drucken mit mehreren Düsen werden die Amplituden des Spannungssignales für den Tropfenausstoß und die Flugbahnen der einzelnen Tropfen so ausgerichtet, dass alle Tropfen zeitgleich auf dem Substrat auftreffen. Sowohl für die ethylenglykolhaltige, als auch für die glycerolhaltige Tinte wurden für den Tropfenausstoß Spannungen zwischen 17.0 V und 22.0 V eingestellt.

Abschließend wird der Druckkopf wieder in die Ausgangsposition gefahren.

Weiterhin muss der Abstand zwischen Druckkopf und Substrat sowie der Abstand zwischen den gedruckten Einzeltropfen eingestellt werden. Ersterer wird so gewählt, dass der Druckkopf bei seiner

Druckbewegung das aufgelegte Substrat nicht berührt bzw. die teilweise schon gedruckten Strukturen nicht zerstört. Es wurde eine Höhe von 1.3 mm eingestellt.

Der Abstand zwischen den gedruckten Einzeltropfen wird so angepasst, dass die Einzeltropfen, welche einen porengabenden Templattropfen bilden, miteinander koaleszieren, sich benachbarte Templattropfen allerdings nicht berühren. Für das Drucken der hierarchisch strukturierten Polymermembranen werden für den 1 pL-Druckkopf 10 µm und für den 10 pL-Druckkopf 20 µm Tropfenabstand gewählt.

Abschließend wird in der Dimatix-Software das entsprechend zu druckende Muster (Pattern) geladen. Dieses wird in dem Zeichenprogramm PAINT entworfen und mit einem der Software zugehörigen File Converter in ein für den Drucker druckbares Dateiformat umgewandelt.

5.4.3 Membranherstellung

5.4.3.1 Herstellung der Siliziumdioxid-Partikel

Für die Herstellung der porösen Trennschicht in den Polymermembranen werden sphärische Siliziumdioxid-Partikel als porenbildende Template verwendet. Diese wurden, wie bereits in Kapitel 2.4.1 beschrieben, nach der literaturbekannten Synthese nach Stöber^[93] hergestellt und anschließend durch Beschichtung mit verschiedenen Silanen in ihren Oberflächeneigenschaften modifiziert^[94,95,96].

Bei den Standard-Ansätzen dient ein 500 mL Rundkolben als Reaktionsgefäß, bei größeren Ansätzen wird ein 1 L Rundkolben verwendet. Vor Beginn der Synthese wird der entsprechende Rundkolben mit konzentrierter NaOH-Lösung über Nacht gerührt. Anschließend wird der Kolben mehrfach mit deionisiertem Wasser gespült und im Trockenschrank bei ca. 120 °C getrocknet.

Zu Beginn der Synthese (Standard-Ansatz) der Siliziumdioxid-Partikel werden in dem Rundkolben 200 mL absoluter Ethanol vorgelegt. Unter schnellem Rühren werden 16.0 mL (14.6 g, 0.415 mol) wässrige Ammoniak-Lösung (25 %) und 1.0 mL (1.0 g, 0.056 mol) deionisiertes Wasser zugegeben. Anschließend werden zu dieser Mischung rasch 9.0 mL (8.4 g, 0.040 mol) Tetraethylorthosilikat (TEOS) zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur ($T \approx 22\text{ °C}$) vier Stunden gerührt. Die Lösung bleibt zunächst klar. Nach wenigen Minuten tritt eine milchig-weiße Trübung ein, welche die einsetzende Keimbildung anzeigt. Mit zunehmender Reaktionsdauer verstärkt sich die Trübung bis die Lösung weiß-bläulich schimmert. Nach vier Stunden werden erneut 2.0 mL (1.82 g, 0.052 mol) wässrige Ammoniak-Lösung (25 %), 0.5 mL (0.50 g, 0.0278 mol) deionisiertes Wasser und 1.0 mL (0.9330 g, 0.0045 mol) TEOS zum Reaktionsgemisch zugegeben. Es wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden dem Reaktionsgemisch 0.82 mL (0.93 g, 0.0043 mol) 3,3,3-(Trifluoropropyl)trimethoxysilan zugesetzt. Dies bewirkt eine Hydrophobierung

der Oberfläche der Siliziumdioxid-Partikel. Das Gemisch wird weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Die erhaltenen Partikel haben eine Größe von $359 \text{ nm} \pm 18 \text{ nm}$.

In analoger Vorgehensweise, allerdings ohne zweite Zugabe der Edukte, wurden Stöber-Partikel verschiedener Größe und mit unterschiedlicher Oberflächenfunktionalisierung synthetisiert. Die Tab. 5.3 gibt einen Überblick über die eingesetzten Edukte und die erhaltene Größe der Partikel.

Tab. 5.3 Übersicht über die eingesetzten Edukte für die Herstellung der Siliziumdioxid-Partikel mit 3,3,3-Trifluoropropyltrimethoxysilan- und 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat-Oberflächenfunktionalisierung

		3,3,3-Trifluoropropyltrimethoxysilan			3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat		
		V [mL]	m [g]	n [mol]	V [mL]	m [g]	n [mol]
1. Zugabe	EtOH	200.0			350.0		
	NH ₃ 25%	16.0	14.560	0.415	55.0	50.050	1.426
	H ₂ O	1.0	1.000	0.056	1.5	1.500	0.083
	TEOS	9.0	8.397	0.040	16.0	14.928	0.072
	Silan	0.82	0.932	0.004	0.82	0.857	0.004
Größe [nm]		338 ± 20			576 ± 21		

Alternativ zu den Standard-Ansätzen wurde ein größerer Ansatz durchgeführt. Dabei werden im Hauptschritt die Partikel synthetisiert. In den Folgeschritten wird das Reaktionsgemisch in mehrere Fraktionen aufgeteilt, welche mit unterschiedlichen Oberflächenfunktionalisierungen beschichtet werden.

Bei dem größeren Ansatz werden 600 mL absoluter Ethanol im Rundkolben vorgelegt. Unter gleichmäßigem Rühren werden zunächst 90 mL (81.9 g, 2.333 mol) wässrige Ammoniak-Lösung (25 %) und 3 mL (3.00 g, 0.167 mol) deionisiertes Wasser zugefügt. Anschließend werden dem Reaktionsgemisch zügig 32 mL (29.86 g, 0.143 mol) TEOS zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur ($T \approx 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$) vier Stunden gerührt. Die Lösung bleibt zu Beginn klar. Nach wenigen Minuten tritt eine milchig-weiße Trübung ein.

Nach vier Stunden wird das Reaktionsgemisch in vier nahezu gleichgroße Volumina aufgeteilt. Unter 30-minütigem Rühren werden den einzelnen Volumina folgende Oberflächenfunktionalisierungen zugegeben. Die Partikel haben eine durchschnittliche Größe von $554 \text{ nm} \pm 23 \text{ nm}$.

Volumen 1: 0.50 mL (0.435 g, 0.001 mol) Octadecyltriethoxysilan (ODES)

Volumen 2: 0.25 mL (0.270 g, 0.001 mol) 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan (MPTS)

Volumen 3: 0.25 mL (0.238 g, 0.001 mol) 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTS)

Volumen 4: 0.50 mL (0.446 g, 0.002 mol) n-Propyltriethoxysilan (nPTS)

Die Aufarbeitung der Standard-Synthese und der vier Volumina des größeren Ansatzes erfolgt auf identische Weise: zunächst wird ein Großteil des Ammoniaks am Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen. Anschließend wird die Dispersion am Rotationsverdampfer langsam einrotiert. Zur Reinigung wird das verbleibende Pulver mit ca. 100 mL vergälltem Ethanol aufgeschlämmt und im Ultraschallbad redispergiert. Die Dispersion wird auf vier Zentrifugenröhrchen aufgeteilt und 10 Minuten bei 5600 U/min zentrifugiert. Der Waschethanol wird dekantiert und die Partikel werden in frischem vergälltem Ethanol im Ultraschallbad redispergiert. Der Vorgang wird fünfmal wiederholt. Abschließend wird die Dispersion am Rotationsverdampfer bis zur Trockene einrotiert. Ein weißes, opaleszierendes Pulver bleibt zurück.

5.4.3.2 Herstellung der Partikel-Polymer-Dispersion

Partikel-Polymer-Dispersion mit Chloroform als Lösungsmittel

In einer 40 mL Septumflasche (Fa. Supelco) werden nacheinander das Polymethylmethacrylat, die Siliziumdioxid-Partikel und das Chloroform (vorgesättigt mit E/W (70 Vol% : 30 Vol%) bzw. G/W (40 Vol% : 60 Vol%)) eingewogen. Anschließend wird die Flasche dicht verschlossen und für 15 Minuten ins Ultraschallbad gestellt, um die Siliziumdioxid-Partikel zu redispergieren. Abschließend wird die Flasche für eine Stunde auf einen Schüttler (75 Mot./min, Fa. Edmund Bühler GmbH) gestellt bis das PMMA vollständig gelöst ist. Die Tab. 5.4 gibt einen Überblick über die Zusammensetzungen der einzelnen Partikel-Polymer-Dispersionen.

Tab. 5.4 Zusammensetzung der Partikel-Polymer-Dispersionen (PMMA/CHCl₃ 0.05 g/mL) in Abhängigkeit des Partikel : Polymer-Verhältnisses

c(Partikel) [Gew.%]	m(Partikel) : m(PMMA) : m(CHCl₃)
30	0.3 : 1.0 : 29.4
40	0.4 : 1.0 : 29.4
70	0.7 : 1.0 : 29.4
100	1.0 : 1.0 : 29.4
150	1.5 : 1.0 : 29.4

Partikel-Polymer-Dispersion mit Lösungsmittelgemisch

In einer 40 mL Septumflasche (Fa. Supelco) werden zunächst das Polymethylmethacrylat, die Siliziumdioxid-Partikel und das Chloroform (vorgesättigt mit E/W (70 Vol% : 30 Vol%) bzw. G/W (40 Vol% : 60 Vol%)) eingewogen. Die Flasche wird zunächst 15 Minuten ins Ultraschallbad gestellt, um die Siliziumdioxid-Partikel zu redispergieren, und anschließend eine Stunde auf einem Schüttler (75 Mot./min, Fa. Edmund Bühler GmbH) geschüttelt bis das PMMA vollständig gelöst ist. Anschließend wird die entsprechende Masse des zweiten Lösungsmittels (jeweils vorgestättigt mit Ethylenglykol bzw. Glycerol) zur Polymerlösung zugegeben. Als zweite Lösungsmittelkomponente wurden 1-Dekalin (1-D) und 3-Pentanon (3-P) gewählt. Diese wurden mit dem Chloroform in verschiedenen Volumenverhältnissen eingesetzt. Die Tab. 5.5 und Tab. 5.6 geben Überblick über die Zusammensetzungen der einzelnen Partikel-Polymer-Dispersionen.

Tab. 5.5 Zusammensetzung der Partikel-Polymer-Dispersionen mit Chloroform und 1-Dekalin als Lösungsmittelgemisch, in Abhängigkeit der Volumenverhältnisse der beiden Lösungsmittel

V(CHCl₃) : V(1-D)	m(Partikel) : m(PMMA) : m(1-D) : m(CHCl₃)
9 : 1	0.7 : 1.0 : 1.8 : 26.6
7 : 3	0.7 : 1.0 : 5.3 : 20.7

Tab. 5.6 Zusammensetzung der Partikel-Polymer-Dispersionen mit Chloroform und 3-Pentanon als Lösungsmittelgemisch, in Abhängigkeit der Volumenverhältnisse der beiden Lösungsmittel

V(CHCl₃) : V(3-P)	m(Partikel) : m(PMMA) : m(3-P) : m(CHCl₃)
9 : 1	0.7 : 1.0 : 1.6 : 26.6
7 : 3	0.7 : 1.0 : 4.9 : 20.7
6 : 4	0.7 : 1.0 : 6.5 : 17.8

5.4.3.3 Herstellung und Aufarbeitung der Membranen

Unmittelbar nach dem Drucken erfolgt die Herstellung der Polymermembranen, indem die gedruckten Strukturen mit einer Partikel-Polymer-Dispersion überschichtet werden. Die Dispersionen werden vor der Anwendung für 10 Minuten ins Ultraschallbad gesetzt, um die Partikel zu redispergieren. Für das Auftragen der Dispersionen wird die unter 4.4.3.2 beschriebene Ringmethode angewendet.

Dazu wird der Objektträger nach dem Drucken auf einer planen Oberfläche platziert. Um die gedruckte Struktur wird ein Metallring ($d = 12 \text{ mm}$, $h = 8 \text{ mm}$) so positioniert, dass sich die gedruckte Struktur mittig in der Ringfläche befindet. Anschließend wird in die Ringöffnung vorsichtig die Partikel-Polymer-Dispersion mit einer Eppendorfpipette eingefüllt. Die Volumina der Dispersion variieren zwischen $80 \mu\text{L}$ und $100 \mu\text{L}$. Nach dem vollständigen Verdunsten des Chloroforms bzw. des Lösungsmittelgemisches und dem Aushärten des Polymethylmethacrylats wird der Ring entfernt und mit Aceton gereinigt.

Aufarbeitung der Membranen

Die Aluminiumfolie wird zunächst vom Objektträger abgelöst, das Stück Folie mit der gedruckten Struktur anschließend großzügig mit einem Skalpell ausgeschnitten und in eine Petrischale gelegt. Danach werden mit einer Pipette 5 mL Salzsäure (20 Gew.%) in die Petrischale gegeben, so dass die Aluminiumfolie von der Salzsäure benetzt wird. Die Petrischale wird verschlossen. Nach kurzer Zeit wird die Aluminiumfolie unter Gasentwicklung zersetzt und es bleibt nur das Stück Polymerfilm über. Dieses wird vorsichtig mit einer Pinzette aufgenommen und mehrfach mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wird es in einer Petrischale bei Raumtemperatur ($T \approx 22 \text{ }^\circ\text{C}$) getrocknet.

Das Entfernen der Siliziumdioxid-Partikel erfolgt durch Ätzen mit Fluorwasserstoff (40 %ige HF) in der Gasphase. Die Membranen werden auf Stücke eines Silizium-Wafers gelegt und in eine Petrischale aus Polypropylen (PP, $d = 54 \text{ mm}$) überführt. Anschließend werden 1 - 2 Tropfen Flusssäure (40 %ig) mit einer PE-Pasteurpipette in die Petrischale gesetzt und der Deckel geschlossen. Nach ca. 30 Minuten ist der Ätzprozess beendet. Die Flusssäure wird mit einer PE-Pasteurpipette in 40 %ige Calciumchlorid-Lösung überführt.

5.4.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen werden in der Professur Analytik an Festkörperoberflächen (Prof. Dr. M. Hietschold) des Institutes für Physik der TU Chemnitz bzw. an der Fraunhofer-Einrichtung für Elektronische Nanosysteme (ENAS) in der Abteilung Printed Functionalities (Prof. Dr. R. R. Baumann) durchgeführt.

Die Proben der Siliziumdioxid-Partikel und Membranen werden auf kleine Splitter eines Silizium-Wafers aufgebracht und mittels Carbon-Klebepad auf den Proben Tellern fixiert. Vor den mikroskopischen Untersuchungen werden die Proben in einem Sputter Coater SCD 050 der Firma BAL-TEC im Hochvakuum 120 Sekunden bei 40 mA mit Platin bedampft. Die Bilder werden in der Professur Analytik an Festkörperoberflächen mit einem Rasterelektronenmikroskop Nova NanoSEM der Firma Fei, in der Abteilung Printed Functionalities des ENAS mit einem Tisch-REM TM 1000 der Firma Hitachi aufgenommen.

5.4.5 Verwendete Chemikalien

5.4.5.1 Synthese der Siliziumdioxid-Partikel

Tab. 5.7 Verwendete Chemikalien für die Herstellung der Siliziumdioxid-Partikel

Chemikalien (Abkürzung)	Summen- formel	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm ³] (bei 25 °C)	Reinheit
3-Aminopropyl- triethoxysilan	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si	221.37	0.950	98 % Alfa Aesar
Ammoniumhydroxid (25 %)	NH ₄ OH	35.10	0.910	HSL, BASF
Ethanol (abs.)	C ₂ H ₆ O	46.07	0.785	99.99 % z. A. VWR
Ethanol (vergällt)	C ₂ H ₆ O	46.07	0.785	99 % Brenntag GmbH
2-[Methoxy(poly- ethyleneoxy)- propyl]trimethoxy- silan (MPTS)	C ₉ H ₂₂ O ₅ Si	238.35	1.078	90 % ABCR
Octadecyl- triethoxysilan (ODES)	C ₂₁ H ₄₆ O ₃ Si	416.75	0.870	94 % ABCR
n-Propyl- triethoxysilan (nPTS)	C ₉ H ₂₂ O ₃ Si	206.36	0.892	97 % Sigma Aldrich
Tetaethylortho- silikat (TEOS)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	208.33	0.932 – 0.934	> 98 % Merck
3,3,3- Trifluoropropyl- trimethoxysilan	C ₆ H ₁₃ F ₃ O ₃ Si	218.25	1.137	97 % Lancaster
3-(Trimethoxysilyl)- propylmethacrylat (TPM)	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si	248.35	1.045	97 % ABCR
deionisiertes Wasser	H ₂ O	18.00	1.000	

5.4.5.2 Herstellung der Substrate

Tab. 5.8 Verwendete Chemikalien für die Herstellung der Substrate

Chemikalien	Summen- formel	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm ³] (bei 25 °C)	Reinheit
1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan	C ₆ H ₁₉ NSi ₂	161.39	0.780	> 97 % FLUKA

5.4.5.3 Druckprozess

Tab. 5.9 Verwendete Chemikalien für den Druckprozess

Chemikalien (Abkürzung)	Summen- formel	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm ³] (bei 25 °C)	Reinheit
Ethylenglykol	C ₂ H ₆ O ₂	62.07	1.110	HSL
Glycerol	C ₃ H ₈ O ₃	92.10	1.260	HSL
deionisiertes Wasser	H ₂ O	18.00	1.000	

5.4.5.4 Membranherstellung

Tab. 5.10 Verwendete Chemikalien für die Herstellung der Membranen

Chemikalien (Abkürzung)	Summen- formel	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm ³] (bei 25 °C)	Reinheit
Chloroform	CHCl ₃	119.38	1.480	z. S. Brenntag GmbH
1-Dekalin	C ₁₀ H ₁₈	138.25	~ 0.880	z. S. Merck
3-Pentanon	C ₅ H ₁₀ O	86.13	0.810	z. S. Merck
Polymethyl- methacrylat M _w = 120000 g/mol	[C ₅ H ₈ O ₂] _n	100.12 (Monomer)	1.180 - 1.190	Restbestände Techn. Hoch- schule Karl- Marx-Stadt

6 Zusammenfassung

Die Motivation dieser Dissertation war, Verfahren zur Herstellung dünner Polymermembranen mit einer hierarchischen Porenstruktur, d. h. mit einer schichtweisen Anordnung von Poren unterschiedlicher Größenordnung, die permeabel miteinander verbunden sind, zu entwickeln. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei neue Verfahren dargestellt und beschrieben.

In Kapitel 2 wurde das erste Verfahren zur Synthese dieser Membranen näher vorgestellt. Durch die Kombination des Prinzips der Kondensationsmuster mit dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung konnten dünne Polymerfilme mit der gewünschten hierarchischen Struktur hergestellt werden.

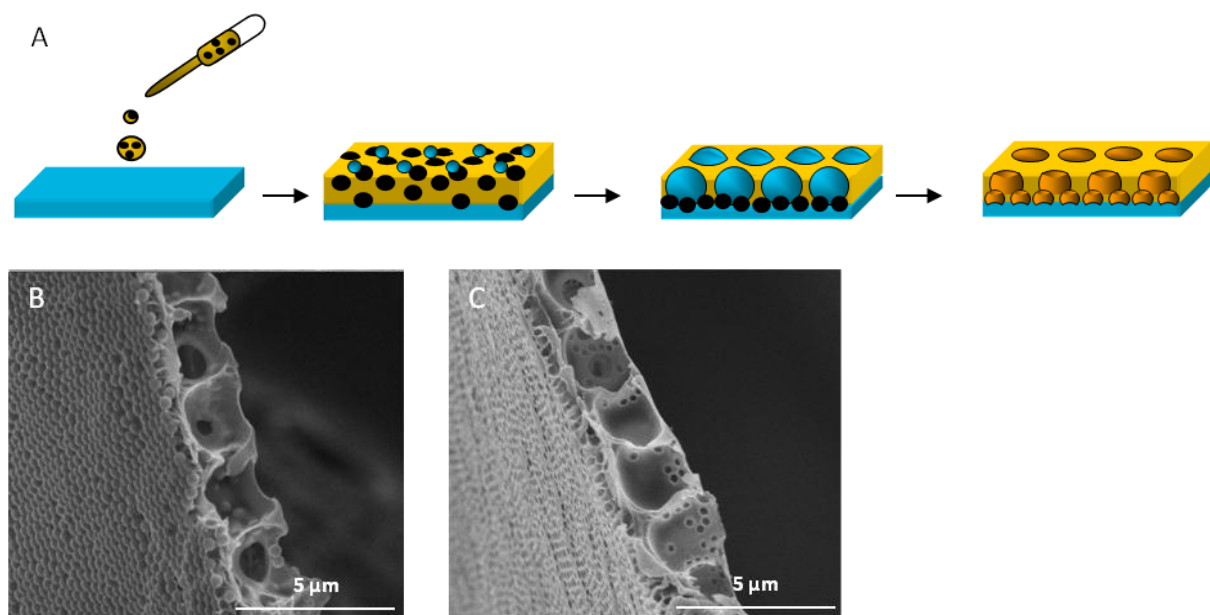


Abb. 6.1 (A) Schematische Darstellung der Herstellung hierarchisch strukturierter Membranen mittels Kondensationsmustern und dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung, (B) REM-Aufnahme einer Membran mit eingelagerten Siliziumdioxid-Partikeln, (C) REM-Aufnahme einer Membran nach dem Entfernen der Siliziumdioxid-Partikel

Eine Dispersion von Siliziumdioxid-Partikeln in einer Lösung von Polymethylmethacrylat in Chloroform wird auf einer Wasseroberfläche gespreitet. Infolge der Verdunstung des Lösungsmittels kühlt sich die Polymeroberfläche ab und kleine Wassertropfen kondensieren aus der feuchten Atmosphäre in dem Polymer. Siliziumdioxid-Partikel und Wassertropfen lagern sich in zwei Schichten im Poly-

merfilm an und können beide leicht durch Ätzen bzw. Verdunsten entfernt werden. Es wurden mikrosiebartige Membranen erhalten, die aus einer dünnen Trennschicht submikrometergroßer Poren, resultierend aus den entfernten Partikeln, und einer Stützstruktur aus mikrometergroßen Poren, welche von den kondensierten Wassertropfen stammen, bestehen. Die Poren beider Schichten sind durchgängig miteinander verbunden.

In Kapitel 3 wurden diese Membranen hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht. Neben der Bestimmung der Porosität wurden Permeatfluss- und Permeabilitätsuntersuchungen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln sowie Messungen zum Rückhaltevermögen durch Filtrationsversuche mit Partikeln verschiedener Größe durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass trotz hoher Porosität der Trenn- und Stützsicht, die effektive Porosität bei mehr als der Hälfte der Membranen kleiner 2 % war. Die Untersuchungen bezüglich des Rückhaltevermögens zeigten, dass Partikel wie gewünscht zurückgehalten wurden. Allerdings verringerten mikroskopische Defekte in den Membranen deutlich den Anteil der zurückgehaltenen Partikel. Eine technische Anwendung der Membranen würde somit eine weitere Optimierung des Herstellungsverfahrens verlangen.

Als Konsequenz wurde ein zweites Verfahren entwickelt, in dem die Stützstruktur nicht in situ, während des Aushärtens des Polymers entsteht, sondern gezielt über Templatstrukturen erzeugt wird. In den Kapiteln 4 und 5 wurde dieses zweite neue Verfahren zu Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen näher erläutert.

Grundlage für die Herstellung der Templatstrukturen bildet die Tintenstrahltechnik. Mit Hilfe eines Tintenstrahl Druckers werden kleinste Volumina einer Flüssigkeit in definierter Position auf einem Substrat platziert. Diese gedruckten Strukturen werden im Anschluss mit einer Polymerlösung überschichtet und hinterlassen im entstehenden Polymerfilm ihren Abdruck.

In Kapitel 4 wurde zunächst die Herstellung von Membranen ohne hierarchische Porenstruktur vorgestellt. Es wurde der Einfluss verschiedener drucker-, tinten- und polymerspezifischer Parameter auf den Herstellungsprozess gezeigt und diskutiert.

Durch Variation der Polymerkonzentration und des aufgetragenen Volumens an Polymerlösung konnte beispielsweise die Schichtdicke des Polymerfilms eingestellt werden. In Abhängigkeit der Schichtdicke wurden poröse Membranen oder Polymerfilme mit geschlossenen Strukturen erhalten.

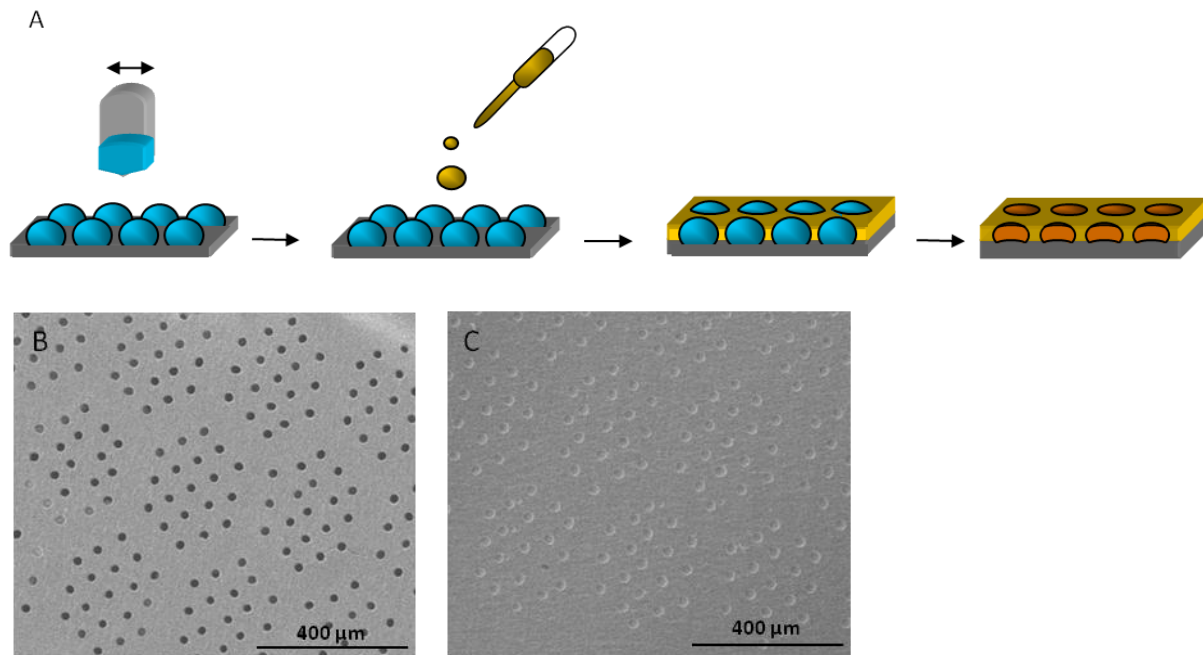


Abb. 6.2 (A) Schematische Darstellung der Herstellung poröser Membranen bzw. strukturierter Polymerfilme mittels Inkjet-Technologie, (B) REM-Aufnahme einer gedruckten porösen Membran (C) REM-Aufnahme einer gedruckten strukturierten Membran

Aufbauend auf diesen Ergebnissen, wurde im Anschluss in Kapitel 5 die Inkjet-Technologie mit dem Prinzip der partikel-assistierte Benetzung kombiniert. Den Polymerlösungen wurden ergänzend submikrometergroße Siliziumdioxid-Partikel zugefügt, die sich während des Aushärtens des Polymers auf der Oberseite der Polymermembran bzw. an der Grenzfläche zwischen den gedruckten Strukturen und der Polymerlösung anlagern. Nach dem Entfernen der Partikel wurden schließlich hierarchisch strukturierte Membranen erhalten. Diese bestehen aus einer Stützstruktur, resultierend aus den gedruckten Templatstrukturen, auf deren Oberseite submikrometergroße Poren von den entfernten Partikeln integriert sind.

Der Schwerpunkt des Kapitels 5 lag v. a. auf der Untersuchung des Einflusses der Siliziumdioxid-Partikel auf die Membranbildung und die Anlagerung der Siliziumdioxid-Partikel im entstehenden Polymerfilm in Abhängigkeit von deren Oberflächenfunktionalisierung und Konzentration.

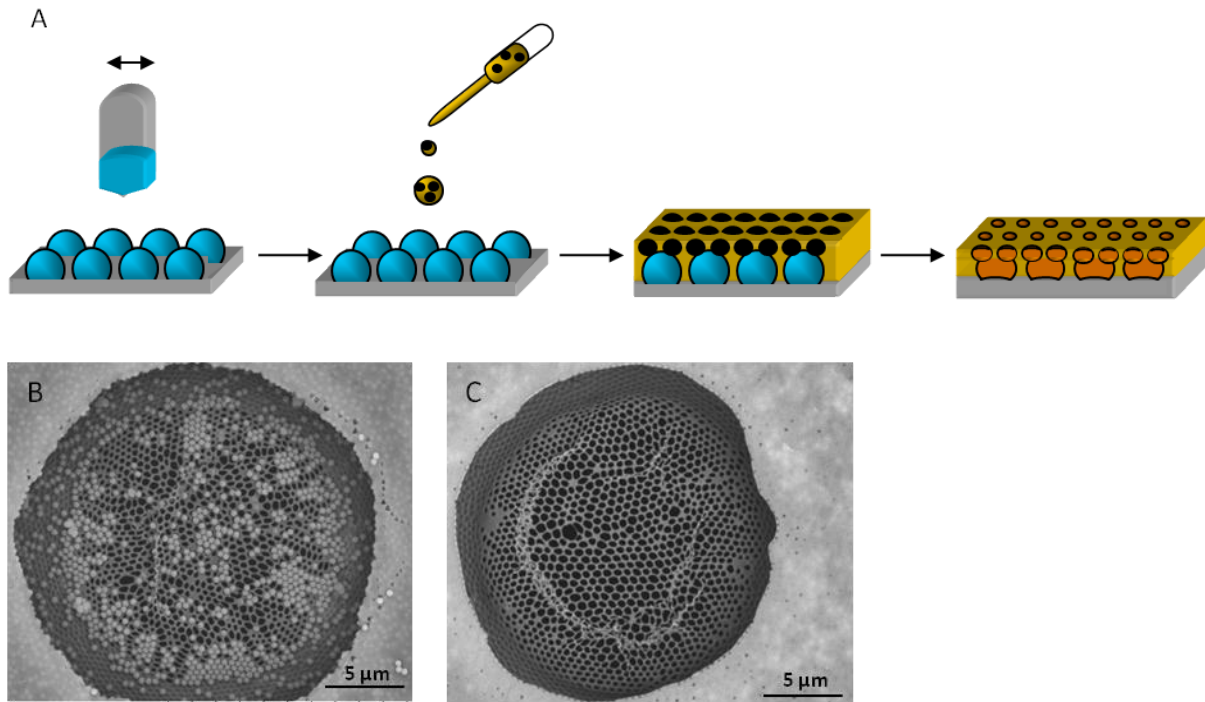


Abb. 6.3 (A) Schematische Darstellung der Herstellung hierarchisch strukturierter Membranen mittels Inkjet-Technologie und dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung, (B) REM-Aufnahme einer Membran mit eingelagerten Siliziumdioxid-Partikeln, (C) REM-Aufnahme einer Membran nach dem Entfernen der Siliziumdioxid-Partikel

7 Literatur

- ¹ E. Staude, „*Membranen und Membranprozesse: Grundlagen und Anwendungen*“, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim **1992**.
- ² M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, „*Technische Chemie*“, Weinheim, Wiley-VCH, **2006**.
- ³ M. Mulder, „*Basic Principles of Membrane Technology*“, Kluwer Academic Publisher, **1996**.
- ⁴ S. Ripperger, „*Mikrofiltration mit Membranen: Grundlagen, Verfahren, Anwendungen*“, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim **1992**.
- ⁵ F. Huber, J. Springer, M. Muhler, *J. Appl. Pol. Sci.* **1998**, 63, 12, 1517-1526.
- ⁶ R. Quinn, J.B. Appleby, G. P. Pez, *J. Membr. Sci.* **1995**, 104, 139-146.
- ⁷ J. Hao, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, *J. Membr. Sci.* **1997**, 132, 97-108.
- ⁸ J. Gmehling, A. Brehm, „*Grundoperationen - Lehrbuch der technischen Chemie Band 2*“, Georg Thieme Verlag, **2001**, 331-334.
- ⁹ T. Melin, R. Rautenbach, „*Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*“, 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2007**.
- ¹⁰ J. I. Theis, „*Entwicklung und Anwendung von katalytischen Polymermembranen*“, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, **2000**.
- ¹¹ R. Schonmäcker, A. Schmidt, B. Frank, R. Haidar, A. Seidel-Morgenstern, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, 77, 549-558.
- ¹² T. Nishikawa, J. Nishida, R. Ookura, S.-I. Nishimura, S. Wada, T. Karino, M. Shimomura, *Mater. Sci. Eng. C* **1999**, 10, 141-146.
- ¹³ M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, T. P. J. Davis, *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 2363-2375.
- ¹⁴ T. Loewe, *Fortschritt-Berichte VDI*, Nr. 710, Düsseldorf, **2001**.
- ¹⁵ M. S. Park, J. K. Kim, *Langmuir* **2004**, 20, 5347-5352.
- ¹⁶ A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaidis, M. Marquez, A. R. Bausch, D. A. Weitz, *Science* **2002**, 298, 1006-1009.

-
- ¹⁷ S. Hawkins, G. Schulz, B. Elvers, „*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*“, Volume A16. Weinheim, Wiley-VCH, **1990**, 189-195.
- ¹⁸ C. J. M. van Rijn, „*Nano and Micro Engineered Membrane Technology, Membrane Science and Technology Series*“, 10, Elsevier Verlag, **2003**.
- ¹⁹ C. J. M. van Rijn, W. Nijdam, S. Kuiper, G. J. Veldhuis, H. van Wolferen, M. Elwenspoek, *J. Micro-mech. Microeng.* **1999**, 9, 170-172.
- ²⁰ C. J. M. van Rijn, M. Elwenspoek, *Journal of Microelectromechanical Systems* **1995**, 1, 83-87.
- ²¹ W. A. Goedel, *Europhys. Lett.* **2003**, 62, 607-613.
- ²² A. Ding, B. P. Binks, W. A. Goedel, *Langmuir* **2005**, 21, 1371-1376.
- ²³ H. Xu, W. A. Goedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4694-4696.
- ²⁴ F. Yan, W. A. Goedel, *Chem. Mat.* **2004**, 16, 1622-1626.
- ²⁵ S. U. Pickering, „*Pickering Emulsions*“, *J. Chem. Soc.* **1907**, 91, 2001-2021.
- ²⁶ B. P. Binks, J. H. Clint, *Langmuir* **2002**, 18, 1270-1273.
- ²⁷ B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* **2000**, 16, 8622-8631.
- ²⁸ S. Chen, H. Yao, K. Kimura, *Langmuir* **2001**, 17, 733-739.
- ²⁹ J.-W. Hu, G.-B. Han, B. Ren, S.-G. Sun, Z.-Q. Tian, *Langmuir* **2004**, 20, 8831-8838.
- ³⁰ A. Hickel, C. J. Radke, H.W. Blanch, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **1998**, 5, 349-354.
- ³¹ É. Kiss, R. Borbás, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2003**, 31, 169-171.
- ³² L. H. Block, P. P. Lamy, *Colloid & Polymer Science* **1968**, 225, 164-166.
- ³³ J. H. Clint, S. E. Taylor, *Colloids Surf.* **1992**, 65, 61-67.
- ³⁴ A. W. Adamson, „*Physical Chemistry of Surfaces*“, John Wiley & Sons, Inc., Los Angeles, **1997**.
- ³⁵ A. Ding, Dissertation „*Particle Assisted Wetting*“, TU Chemnitz, **2007**.
- ³⁶ O. Pitois, B. Francois, *Eur. Phys. J. B* **1999**, 8, 225-231.
- ³⁷ G. Widawski, M. Rawiso, B. Francois, *Nature* **1994**, 369, 387-389.
- ³⁸ O. Karthaus, N. Maruyama, X. Cieren, M. Shimomura, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Langmuir* **2000**, 16, 6071-6076.
- ³⁹ C. M. Knobler, D. Beysens, *Europhys. Lett.* **1988**, 6, 707-712.
- ⁴⁰ A. Steyer, P. Guenoun, D. Beysens, C. M. Knobler, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 1086-1090.
- ⁴¹ M. Srinivasarao, D. Collings, A. Philips, S. Patel, *Science* **2001**, 292, 79-83.
- ⁴² T. Kawase, H. Siringhaus, R. H. Friend, T. Shimoda, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1601-1605.
- ⁴³ B.-J. de Gans, S. Hoeppener, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 910-914.
- ⁴⁴ E. Bonaccorso, H.-J. Butt, B. Hankeln, B. Niesenhaus, K. Graf, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 124101-1-124101-3.

-
- ⁴⁵ Y. Gorand, L. Pauchard, G. Calligari, J. P. Hulin, C. Allain, *Langmuir* **2004**, *20*, 5138-5140.
- ⁴⁶ M. Lee, J. C. Y. Dunn, B. M. Wu, *Biomaterials* **2005**, *26*, 4281-4289.
- ⁴⁷ A. Pfister, U. Walz, A. Laib, R. Mülhaupt, *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 99-113.
- ⁴⁸ S. Ebert, W. A. Goedel, Patent, DE 102006036863 A1, **2008**, Deutschland
- ⁴⁹ U. H. F. Bunz, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 973-989.
- ⁵⁰ K. Ohtaka, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 5057-5067.
- ⁵¹ T. Fujimura, T. Itoh, A. Imada, R. Shimada, T. Koda, N. Chiba, H. Muramatsu, H. Miyazaki, K. Ohtaka, *J. Lumin.* **2000**, *87-89*, 954-956.
- ⁵² M. Imada, S. Noda, A. Chutinan, T. Tokuda, M. Murata, G. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 316-318.
- ⁵³ R. Micheletto, H. Fukuda, M. Ohtsu, *Langmuir* **1995**, *11*, 3333-3336.
- ⁵⁴ S. I. Matsushita, T. Miwa, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Langmuir* **1998**, *14*, 6441-6447.
- ⁵⁵ Y. N. Xia, G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 153-184.
- ⁵⁶ A. Kumar, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, *10*, 1498-1511.
- ⁵⁷ A. M. Higgins, R. A. L. Jones, *Nature* **2000**, *404*, 476-478.
- ⁵⁸ K. Kargupta, A. Sharma, *Langmuir* **2003**, *19*, 5153-5163.
- ⁵⁹ Y. Cai, B. Z. Newby, *Langmuir* **2009**, *25*, 7638-7645.
- ⁶⁰ H.-G. Braun, E. Meyer, *Thin Solid Films* **1999**, *345*, 222-228.
- ⁶¹ D. Zhu, X. Li, G. Zhang, W. Li, X. Zhang, X. Zhang, T. Wang, B. Yang, *Langmuir* **2010**, *26*, 5172-5178.
- ⁶² S.-H. Kim, S.-H. Kim, S.-M. Yang, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1-5.
- ⁶³ J. Aitken, *Nature* **1913**, *90*, 619-621.
- ⁶⁴ J. Aitken, *Nature* **1911**, *86*, 143-144.
- ⁶⁵ L. Rayleigh, *Nature* **1911**, *86*, 416-417.
- ⁶⁶ L. Rayleigh, *Nature* **1912**, *90*, 436-438.
- ⁶⁷ D. Beysens, C. M. Knobler, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 1433-1437.
- ⁶⁸ B. Francois, O. Pitois, J. Francois, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 1041-1044.
- ⁶⁹ O. Pitois, B. Francois, *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 547-578.
- ⁷⁰ J. C. Love, D. B. Wolfe, M. L. Chabinyc, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *JACS* **2002**, *124*, 1576-1577.
- ⁷¹ K. H. Wong, M. Hernández-Guerrero, A. M. Granville, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, *J. Porous Mater.* **2006**, *13*, 213-223.
- ⁷² A. Böker, Y. Lin, K. Chiapperini, R. Horowitz, M. Thompson, V. Carreon, T. Xu, C. Abetz, H. Skaff, A. D. Dinsmore, T. Emrick, T. P. Russell, *Nature Materials* **2004**, 1-5.

- ⁷³ L. Song, R. K. Bly, J. N. Wilson, S. Bakbak, J. O. Park, M. Srinivasarao, U. H. F. Bunz, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 115-118.
- ⁷⁴ B. Erdogan, L. Song, J. N. Wilson, J. O. Park, M. Srinivasarao, U. H. F. Bunz, *JACS* **2004**, *126*, 3678-3679.
- ⁷⁵ H. Yabu, M. Tanaka, K. Ijio, M. Shimomura, *Langmuir* **2003**, *19*, 6297-6300.
- ⁷⁶ C. Barner-Kowollik, H. Dalton, T. P. Davis, M. H. Stenzel, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3664-3668.
- ⁷⁷ X. Hao, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, E. Evans, *Polymer* **2004**, *45*, 7401-7415.
- ⁷⁸ H. Yabu, M. Shimomura, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5231-5234.
- ⁷⁹ S. H. Park, Y. Xia, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1745-1747.
- ⁸⁰ J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* **1998**, *281*, 802-804.
- ⁸¹ J. L. Hedrick, R. D. Miller, C. J. Hawker, K. R. Carter, W. Volksen, D. Y. Yoon, M. Trollsås, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1049-1053.
- ⁸² G. Ramsay, *Nature Biotechnology* **1998**, *16*, 40-44.
- ⁸³ S. J. Haswell, V. Skelton, *Trends in Analytical Chemistry* **2000**, *19*, 389-395.
- ⁸⁴ M. S. Barrow, R. L. Jones, J. O. Park, M. Srinivasarao, P. R. Williams, C. J. Wright, *Spectroscopy* **2004**, *18*, 577-585.
- ⁸⁵ D. Semwogerere, M. F. Schatz, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 05451-1-054501-4.
- ⁸⁶ M. Maillard, L. Motte, A. T. Ngo, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11871-11877.
- ⁸⁷ M. Maillard, L. Motte, M. P. Pileni, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 200-204.
- ⁸⁸ M. Li, S. Xu, E. Kumacheva, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4972-4978.
- ⁸⁹ J. Peng, Y. Han, Y. Yang, B. Li, *Polymer* **2004**, *45*, 447-452.
- ⁹⁰ N. Maruyama, T. Koito, J. Nishida, T. Sawadaishi, X. Cieren, K. Ijio, O. Karthaus, M. Shimomura, *Thin Polymer Films* **1998**, *327 – 329*, 854-856.
- ⁹¹ T. Hayakawa, S. Horiuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2285-2289.
- ⁹² T. Nishikawa, R. Ookura, J. Nishida, K. Arai, J. Hayashi, N. Kurono, T. Sawadaishi, M. Hara, M. Shimomura, *Langmuir* **2002**, *18*, 5734-5740.
- ⁹³ W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
- ⁹⁴ A. P. Philipse, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *128*, 121-136.
- ⁹⁵ V. van Blaaderen, J. van Geest, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *154*, 481-501.
- ⁹⁶ A. P. Philipse, *Colloid Polym. Sci.* **1988**, *266*, 1174-1180.
- ⁹⁷ H. Anlauf, *Chemie Ingenieur Technik* **2003**, *10*, 1460-1463.
- ⁹⁸ M. Jakubith, „Chemische Verfahrenstechnik“, VCH, Weinheim, **1991**, 38. Auflage

-
- ⁹⁹ M. Baerns, J. Falbe, F. Fetting, „*Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 2: Grundoperationen*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996**, 375–388.
- ¹⁰⁰ W. R. Vauk, H. A. Müller, „*Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*“, 5. Aufl., VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1978**, S. 140-170.
- ¹⁰¹ H. D. Bockhardt, P. Güntschel, A. Poetschukat, „*Grundlagen der Verfahrenstechnik für Ingenieure*“, 2. Aufl., VEB Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, Leipzig, **1985**.
- ¹⁰² H. Gasper, „*Handbuch der industriellen Fest/Flüssig-Filtration*“, 1. Auflage, Hüthig Buch Verlag Heidelberg, **1990**.
- ¹⁰³ H. D. Tong, H. V. Jansen, V. J. Gadgil, C. G. Bostan, E. Berenschot, C. van Rijn, M. Elwenspoek, *Nano Lett.* **2004**, 4, 283-287.
- ¹⁰⁴ M. Gironès, Z. Borneman, R. G. H. Lammertink, M. Wessling, *J. Membr. Sci.* **2005**, 259, 55-64.
- ¹⁰⁵ J. H. Hanemaaijer, T. Robbertsen, T. Van den Boomgaard, J. W. Gunnink, *J. Membr. Sci.* **1989**, 40, 199-217.
- ¹⁰⁶ G. Jonsson, P. Pradanos, A. Hernandez, *J. Membr. Sci.* **1996**, 112, 171-183.
- ¹⁰⁷ Tuchenhausen GmbH, Büchen, Deutschland, Patent „*Filter module for micro filtration with replaceable micro-sieve and method for assembling a filter module*“, EP 1354621 A1, **2003**.
- ¹⁰⁸ Robert Bosch GmbH, Stuttgart, Deutschland, Patent „*Mikrosieb zur Filterung von Partikeln in Mikrofluidik-Anwendung und dessen Herstellung*“, DE 102006041396 A1, **2008**.
- ¹⁰⁹ IP AG, Feldmeilen, Schweiz, Patent „*Filter mit Mikrosieb-Wafer und Filtervorrichtung*“, DE 102008008737 A1, **2009**.
- ¹¹⁰ S. Kuiper, C. J. M. van Rijn, W. Nijdam, M. C. Elwenspoek, *J. Membr. Sci.* **1998**, 150, 1-8.
- ¹¹¹ S. Kuiper, R. Brink, W. Nijdam, G. J. M. Krijnen, M. C. Elwenspoek, *J. Membr. Sci.* **2002**, 196, 149-157.
- ¹¹² S. Kuiper, C. van Rijn, W. Nijdam, O. Raspe, H. van Wolferen, G. Krijnen, M. Elwenspoek, *J. Membr. Sci.* **2002**, 196, 159-170.
- ¹¹³ B. Gates, Y. Yin, Y. Xia, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2827-2936.
- ¹¹⁴ T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke, „*Lehrbuch der Lacktechnologie*“, Vincentz Network GmbH & Co KG, **2000**.
- ¹¹⁵ E. H. Lewis, G. M. Levy, J. Willis, *J. Mater. Sci.* **1973**, 8, 1000–1008.
- ¹¹⁶ J. S. Papanu, D. W. Hess, D. S. Soane, A. T. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 39, 803–823.
- ¹¹⁷ P.-P. Wang, S. Lee, J. P. Harmon, *J. Polym. Sci. B* **1994**, 32, 1217–1227.
- ¹¹⁸ A. F. M. Barton, „*Handbook of Solubility Parameters and other Cohesions Parameters*“, CRC Press Boca Raton, **1983**.

-
- ¹¹⁹ C. M. Hansen, „*Hansen Solubility Parameters: A Users Handbook*“, CRC Press LLC, London, **2000**.
- ¹²⁰ H. Kipphan, „*Handbook of Print Media*“, Springer Verlag, Berlin, **2001**.
- ¹²¹ H. P. Le, *Journal of Imaging Science and Technology*, **1998**, 42, 49-62.
- ¹²² A. L. Dearden, P. J. Smith, D.-Y. Shin, N. Reis, B. Derby, P. O'Brien, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 315-318.
- ¹²³ T. Kawase, S. Moriya, C. J. Newsome, T. Shimoda, *Jpn. J. of Appl. Phys.* **2005**, 44, 3649-3658.
- ¹²⁴ S. F. Pond, „*Inkjet Technology and Product Development Strategies*“, Torrey Pines Research, California, **2000**.
- ¹²⁵ F. Xue, Z. Liu, Y. Su, K. Varahramyan, *Microelec. Eng.* **2006**, 83, 298-302.
- ¹²⁶ T. H. J. van Osch, J. Perelaer, A. W. M. de Laat, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 343-345.
- ¹²⁷ H. M. Nur, J. H. Song, J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2002**, 13, 213-219.
- ¹²⁸ T. Cuk, S. M. Troian, C. M. Hong, S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 2063-2065.
- ¹²⁹ J. Halls, *Information Display* **2005**, 21, 10-15.
- ¹³⁰ B.-J. de Gans, P. C. Duineveld, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 203-213.
- ¹³¹ H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science* **2000**, 290, 2123-2126.
- ¹³² Y. Liu, K. Varahramyan, T. Cui, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 1955-1959.
- ¹³³ M. Plötner, T. Wegener, S. Richter, S. Howitz, W.-J. Fischer, *Synth. Metals* **2004**, 147, 299-303.
- ¹³⁴ J. A. Lim, J. H. Cho, Y. D. Park, D. H. Kim, M. Hwang, K. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 082102-1-082102-3.
- ¹³⁵ T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Thin Solid Films* **2003**, 438- 439, 279-287.
- ¹³⁶ P. C. Duineveld, *J. Fluid Mech.* **2003**, 477, 175-200.
- ¹³⁷ M. Keeling, *Phys. Technol.* **1981**, 12, 196-203.
- ¹³⁸ J. Heinzl, C. H. Hertz, *Adv. Electronics and Electron Physics* **1985**, 65, 91-166.
- ¹³⁹ F. R. S. L. Rayleigh, *Proceedings of the London Math. Society* **1878**, 10, 4-18.
- ¹⁴⁰ B.-J. de Gans, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 659-666.
- ¹⁴¹ N. N., Internetseite des Nano Science and Technology Institue, Austin (USA), <http://www.nsti.org/news/item.html?id=249>, letzter Zugriff: 24.03.2011.
- ¹⁴² F. J. Romano, „*Digital printing: mastering on-demand and variable data printing for profit*“, Windsor Professional Information, LLC, San Diego, **2000**.

- ¹⁴³ M. B. G. Wassnik, O. H. Bosgra, S. H. Koekebakker, *IEEE Proceedings of the 2007 American Control Conference* **2007**, 5472- 5477.
- ¹⁴⁴ J. Park, J. Moon, *Langmuir* **2006**, 22, 3506–3513.
- ¹⁴⁵ A. Marmur, *Revue Phys. Appl.* **1988**, 23, 1039–1045.
- ¹⁴⁶ D. F. Evans, H. Wennerström, „*The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology meet*“, 2nd Ed., Wiley-VCH, New York, Weinheim, **1999**; S. 45-59.
- ¹⁴⁷ H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, „*Physics and Chemistry of Interfaces*“, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim **2003**.
- ¹⁴⁸ H.-D. Dörfler, „*Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*“, Springer Verlag, **2002**.
- ¹⁴⁹ H. Y. Erbil, G. McHale, M. I. Newton, *Langmuir*, **2002**, 18, 2636-2641.
- ¹⁵⁰ R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature* **1997**, 389, 827-829.
- ¹⁵¹ R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Physical Review E* **2000**, 62, 756-765.
- ¹⁵² H. Hu, R. G. Larson, *Langmuir* **2005**, 21, 3963-3971.
- ¹⁵³ W. A. Goedel, S. Ebert, R. R. Baumann, L. Engisch, S. Jahn, M. Buschmann, Patent „Mikrostrukturierter Film, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung“, DE102007001953B4, **2009**.
- ¹⁵⁴ S. F. Jahn, L. Engisch, R. R. Baumann, S. Ebert, W. A. Goedel, *Langmuir* **2009**, 25, 606-610.
- ¹⁵⁵ Fuji Film Dimatix, „*Dimatix Materials Printer DMP-2800 Series User Manual*“, Fuji Film Dimatix, **2007**.
- ¹⁵⁶ www.dow.com/glycerine/resources/dwnlit.htm, letzter Zugriff 13.08.2010
- ¹⁵⁷ The MEGlobal Group and Companies, Technisches Datenblatt „Ethylene Glycol“, **2008**.
- ¹⁵⁸ S. Alsoy, J. L. Duda, *AIChE Journal* **1999**, 45, 896-905.
- ¹⁵⁹ K. Ozawa, T. Okuzono, M. Doi, *Japanese Journal of Applied Physics* **2006**, 45, 8817-8822.
- ¹⁶⁰ S.-S. Wong, S. A. Altinkaya, S. K. Mallapragada, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, 43, 3191-3204.
- ¹⁶¹ M. Tsige, G. S. Grest, *Macromolecules* **2004**, 37, 4333-4335.
- ¹⁶² M. Yoshida, H. Miyashita, *Chemical Engineering Journal* **2002**, 86, 193-198.
- ¹⁶³ A. Kubono, N. Okui, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, 19, 389-438.
- ¹⁶⁴ M. C. Petty, *Endeavour New Series* **1983**, 7, 65-69.
- ¹⁶⁵ K. B. Blodgett, *JACS* **1935**, 57, 1007-1022.
- ¹⁶⁶ G. G. Roberts, *Contemporary Physics* **1984**, 25, 109-128.
- ¹⁶⁷ H.-G. Braun, E. Meyer, *Thin Solid Films* **1999**, 345, 222-228.

- ¹⁶⁸ J. C. Lawrence, *Physics of Fluids* **1988**, 31, 2786-2795.
- ¹⁶⁹ D. B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson, *Polymer Engineering & Science* **1998**, 38, 2039-2045.
- ¹⁷⁰ D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 317-320.
- ¹⁷¹ Y. Cao, G. M. Treacy, P. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 2711-2713.
- ¹⁷² H. H. Song, A. V. Fratini, M. Chabiny, G. E. Price, A. K. Agrawal, C.-S. Wang, J. Burkette, D. S. Dudis, F. E. Arnold, *Synthetic Metals* **1995**, 69, 533-535.
- ¹⁷³ J. S. Vrentas, C. M. Vrentas, *Journal of Applied Physic Science* **1996**, 60, 1049-1055.
- ¹⁷⁴ J. D. Ferry, „*Viscoelastic Properties of Polymers*“, John Wiley & Sons, Inc. New York, **1980**.
- ¹⁷⁵ A. Tager, „*Physical Chemistry of Polymers*“, MIR Publishers, Moskau, **1972**, S. 189-200.
- ¹⁷⁶ M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, „*Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Naturwissenschaftler und Verfahrenstechniker*“, Birkhäuser Verlag, Basel, **2003**.
- ¹⁷⁷ R. Edgeworth, B. J. Dalton, T. Parnell, *European Journal of Physics* **1984**, 5, 198-200.
- ¹⁷⁸ K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 3020-3023.
- ¹⁷⁹ A. Schob, F. Cichos, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 4354-4358.
- ¹⁸⁰ L. A. Deschenes, D. A. Vanden Bout, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 11978-11985.
- ¹⁸¹ K. Jagannathan, B. J. Sung, A. Yethiraj, *Rhys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 145503-1-145503-4.
- ¹⁸² L. Pauchard, C. Allain, *Phys. Rev. E* **2003**, 68, 052801-1-052801-4.
- ¹⁸³ T. Okuzono, K. Ozawa, M. Doi, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 136103-1-136103-4.
- ¹⁸⁴ W. Pusch, A. Walch, *Angew. Chemie* **1982**, 94, 670-695.
- ¹⁸⁵ S. Ebert, W. A. Goedel, L. Engisch, R. R. Baumann, S. Jahn, Patent „*Verfahren zur Darstellung hierarchisch strukturierter Filme mittels Inkjet-Druck*“, DE102007029445A1, **2008**, Deutschland.
- ¹⁸⁶ A. Ding, W. A. Goedel, *JACS* **2006**, 128, 4930-4931.
- ¹⁸⁷ W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62-69.
- ¹⁸⁸ M. Gironès, I. J. Akbarsyah, W. Nijdam, C. J. M. van Rijn, H. V. Jansen, R. G. H. Lammertink, M. Wessling, *J. Membr. Sci.* **2006**, 283, 411-424.
- ¹⁸⁹ IFA GESTIS Stoffdatenbank, <http://biade.itrust.de>, Eintrag zum Thema 1-Dekalin, letzter Zugriff 04.01.2011
- ¹⁹⁰ IFA GESTIS Stoffdatenbank, <http://biade.itrust.de>, Eintrag zum Thema 3-Pentanon, letzter Zugriff 04.01.2011
- ¹⁹¹ F. Wolf, W. A. Goedel, TU Chemnitz, *unveröffentlichte Ergebnisse*, **2010**.
- ¹⁹² S. F. Jahn, S. Ebert, M. Hackert, W. A. Goedel, A. Schubert, R. R. Baumann, „*Simulation of the Mechanical Stability of Inkjet-Printed Hierarchical Microsieves*“, Fourth European COMSOL Conference, **2010**, Paris

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Membranen, hergestellt durch (A) biaxiales Verstrecken, (B) Phaseninversion, (C) Kernspur-Verfahren ^[4]	3
Abb. 1.2	REM-Aufnahme der Oberfläche eines Mikrosiebes ^[18]	4
Abb. 1.3	Schematische Darstellung des Lithographieprozesses ^[18]	5
Abb. 1.4	Schematische Darstellung der Herstellung eines Mikrosiebes nach dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung	6
Abb. 1.5	REM-Aufnahmen einer Membran, hergestellt nach dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung, (A) mit eingebetteten Glaskügelchen, (B) nach dem Entfernen der Glaskügelchen	7
Abb. 1.6	Schematische Darstellung einer hierarchisch strukturierten porösen Membran	8
Abb. 2.1	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberseite einer Membran aus Polymethylmethacrylat, strukturiert durch Kondensationsmuster ^[79]	12
Abb. 2.2	Schematische Darstellung der diskutierten Kondensationsprozesse, (A) Prinzip nach Srinivasarao et al. ^[41,84] , (B) Prinzip nach Pitois und François ^[36,68,69] , (C) Prinzip nach Shimomura et al. ^[90]	13
Abb. 2.3	REM-Aufnahmen des Querschnitts von Membranen mit (A) einer Monolage an Poren ^[91] und (B) Poren der in Multilagen ^[86]	14
Abb. 2.4	Schematische Darstellung der Herstellung von hierarchisch strukturierten Membranen durch Kombination der Kondensationsmuster mit dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung	15
Abb. 2.5	(A) PMMA-Membran mit eingebetteten Siliziumdioxid-Partikeln (280 nm), beschichtet mit 3,3,3-Trifluoropropyltrimethoxysilan; (B) PMMA-Membran ohne Partikel	17
Abb. 2.6	REM-Aufnahmen einer Polymermembran mit eingebetteten Siliziumdioxid-Partikeln (d = 280 nm): (A - C) Blick auf Oberseite der Membran mit großen Poren der Stützstruktur, (D - F) Blick auf Unterseite mit dicht gepackten Siliziumdioxid-Partikeln, (G - I) Querschnitt der Membran mit dicht gepackten Siliziumdioxid-Partikeln auf der Unterseite, welche die großen Poren der kondensierten Wassertropfen penetrieren	18
Abb. 2.7	REM-Aufnahmen einer Membran mit hierarchischer Porenstruktur, erhalten durch Entfernen der zuvor eingelagerten Partikel: (A - C) Blick auf Oberseite mit mikrometergroßen Poren der Stützstruktur, (B - D) Blick auf Unterseite mit nahezu dicht gepackten submikrometergroßen Poren, (G - I) Querschnitt der Membran mit einer dünnen Schicht submikrometergroßer Poren auf der Unterseite und großen Poren der kondensierten Wassertropfen auf der Oberseite	19
Abb. 2.8	REM-Aufnahmen von Membranen mit eingelagerten Siliziumdioxid-Partikeln, beschichtet mit (A & B) 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrimethoxysilan, (C & D) 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat	20
Abb. 2.9	REM-Aufnahmen von Membranen mit eingelagerten Trifluoro-Partikeln, hergestellt mit einem Partikel : Polymer-Verhältnis von (A & B) 2 : 5, (C & D) 0.5 : 5	21
Abb. 2.10	REM-Aufnahmen von Membranen, hergestellt mit einer Polymerkonzentration von (A & B) 0.05 g/mL PMMA/CHCl ₃ ; (C & D) 0.01 g/mL PMMA/CHCl ₃	22
Abb. 2.11	A - C: REM-Aufnahmen von drei Membranen, welche auf unterschiedlich temperierten Wasseroberflächen hergestellt wurden; (A) TH ₂ O: 5.0 °C, (B) TH ₂ O: 20.0 °C, (C) TH ₂ O: 35.0 °C	23
Abb. 2.12	Schematische Darstellung zum Aufbau der Glove Box	28
Abb. 3.1	A & B Prinzip der Dead-End-Filtration ^[4]	38
Abb. 3.2	A & B Prinzip der Querstrom-Filtration ^[4]	41
Abb. 3.3	A & B Vergleichende Darstellung der A) Porengrößenverteilung und B) Flussraten für verschiedene Arten von Membranen ^[20]	43
Abb. 3.4	A & B REM-Aufnahmen einer Membran mit hierarchischer Struktur (A) Blick auf Querschnitt, (B) Blick auf Oberseite	45

Abb. 3.5	Schematische Darstellung einer hierarchisch strukturierten Membran.....	46
Abb. 3.6	A & B REM-Aufnahmen hierarchisch strukturierter Membranen mit (A) einer hohen effektiven Porosität und (B) einer niedrigen effektiven Porosität.....	48
Abb. 3.7	Graphische Darstellung der Defektanzahl in Abhängigkeit der effektiven Porosität	48
Abb. 3.8	Eigen-konstruierte Apparatur für Filtrations- und Permeabilitätsmessungen	49
Abb. 3.9	(A & B) Graphische Darstellung der Permeatflüsse verschiedener Lösungsmittel durch (A) die Membran A und (B) die Membran B.....	51
Abb. 3.10	(A & B) Graphische Darstellung der Permeabilität der Membranen A (A) und B (B) für verschiedene Lösungsmittel	55
Abb. 3.11	Graphische Darstellung des rückgehaltenen Anteils an Hefezellen	57
Abb. 3.12	Graphische Darstellung der Abnahme des Restanteils an Hefezellen innerhalb der Fraktionen	57
Abb. 3.13	REM-Aufnahmen einer Membran (A) vor der Filtration mit Hefezellen, (B - D) nach der Filtration mit Hefezellen, (B) Filterkuchen aus Hefezellen, (C) einzelne abgelagerte Hefezellen, (D) Membranfouling durch schleimige Bestandteile	58
Abb. 3.14	Graphische Darstellung des rückgehaltenen Anteils an Rhodamin B - Partikel.....	59
Abb. 3.15	(A & B) REM-Aufnahmen einer Membran mit (A) einzelnen zurückgehaltenen Rhodamin B – Partikeln und (B) einem Filterkuchen der Rhodamin B - Partikel	59
Abb. 4.1	Schematische Darstellung eines kontinuierlichen Tintenstrahldruckers mit binärer Tropfenablenkung ^[nach 120]	89
Abb. 4.2	Schematische Darstellung eines thermischen „Drop on Demand“-Tintenstrahldruckers ^[nach 120]	90
Abb. 4.3	Schematische Darstellung (A) eines Piezo-„Drop on Demand“-Tintenstrahldruckers ^[nach 120] , (B) des Querschnitts eines Düsenkanals und der Ausbreitung der Schallwellen entsprechende der Waveform ^[nach 143]	90
Abb. 4.4	Wechselwirkungen der Moleküle in einer Volumenphase ^[148]	91
Abb. 4.5	Schematische Darstellung des unterschiedlichen Benetzungsverhaltens einer Flüssigkeit auf einem festen Substrat.....	94
Abb. 4.6	Kraterartige Porenstruktur, hergestellt durch Inkjet-Ätzen, (A) konfokalmikroskopische Aufnahme, (B) Höhenprofil ^[43]	96
Abb. 4.7	Schematische Darstellung des Verfahrens zur Herstellung poröser Membranen mittels Inkjet-Technologie.....	97
Abb. 4.8	Prinzip von der Druckmustervorlage zum gedruckten Templatdropfen, (A) Druckmustervorlage, (B) vergrößerte 5 px - Einzelstruktur der Druckmustervorlage, (C) fünf gedruckte Einzeltropfen, entsprechend der Vorlage, (D) Verlaufen und Koaleszieren der Einzeltropfen zum (E) Templatdropfen	98
Abb. 4.9	(A) DIMATIX Materials Printer (DMP 2831), (B) Patronen-Druckkopfsystem ^[154]	98
Abb. 4.10	Kameraaufnahmen des Druckbildes eines 13 px-Musters, gedruckt mit dem 1 pL-DK, (A) 20 s, (B) 60 s, (C) 120 s, (D) 300 s nach Beenden des Druckvorganges	100
Abb. 4.11	(A) 13 px-Druckmuster, (B - I) Schematisches Prinzip (links) und Kameraaufnahmen des Druckbildes (rechts) des 13 px-Musters, gedruckt mit dem 1 pL-DK mit einem Tropfenabstand von (B & C) 5 µm, (D & E) 10 µm, (F & G) 15 µm, (H & I) 20 µm.....	101
Abb. 4.12	Vergleichende Darstellung der experimentell ermittelten und der theoretisch berechneten Tropfendurchmesser (Vgl. Modell im Anhang) des 10 pL-DK (E/W-Tinte) und des 1 pL-DK (G/W-Tinte) in Abhängigkeit der gedruckten Pixelzahl	103
Abb. 4.13	Kameraaufnahmen verschiedener Druckbilder hinsichtlich der Tropfendurchmesser und der Gesamtstrukturgröße des Druckmusters, (A) 3 px, 1 pL-DK; (B) 5 px, 1 pL-DK; (C) 3 px, 10 pL-DK; (D) 5 px, 10 pL-DK	104
Abb. 4.14	(A) Methode des Filmziehrahmens, (B) Ringmethode.....	105
Abb. 4.15	REM-Aufnahmen von filmgezogenen Membranen, 10 pL-DK (E/W-Tinte), PMMA/CHCl ₃ 0.1 g/mL, Rakel: 60 µm, (A) 1 px, (B) 2 px, (C) 3 px.....	106

Abb. 4.16	REM-Aufnahmen von filmgezogenen Membranen, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), PMMA/CHCl ₃ 0.1 g/mL, (A) 60 µm, (B) 90 µm, (C) 120 µm	106
Abb. 4.17	REM-Aufnahmen von filmgezogenen Membranen, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), Rakel 90 µm, PMMA/CHCl ₃ (A) 0.1 g/mL, (B) 0.15 g/mL, (C) 0.2 g/mL	107
Abb. 4.18	REM-Aufnahmen von Membranen der Ringmethode, (A - C) 1 pL-DK (G/W-Tinte), (D - F) 10 pL-DK (E/W-Tinte), PMMA/CHCl ₃ 0.05 g/mL, V(P) = 85 µL, (A & D) 3 px, (B & E) 5 px, (C & F) 8 px.....	108
Abb. 4.19	REM-Aufnahmen von Membranen der Ringmethode, (A - C) 1 pL-DK (G/W-Tinte), (D - F) 10 pL-DK (E/W-Tinte), 5 px, PMMA/CHCl ₃ 0.025 g/mL, (A & D) V(P)= 80 µL, (B & E) V(P) = 90 µL, (C & F) V(P) = 100 µL	109
Abb. 4.20	REM-Aufnahmen von Membranen der Ringmethode, (A - C) 1 pL-DK (G/W-Tinte), (D - F) 10 pL-DK (E/W-Tinte), 5 px, V(P) = 85 µL, PMMA/CHCl ₃ (A) 0.025 g/mL, (B) 0.035 g/mL, (C & D) 0.05 g/mL, (E) 0.1 g/mL, (F) 0.2 g/mL.....	110
Abb. 4.21	Schematische Darstellung eines Tropfens mit der	111
Abb. 4.22	Vergleich zwischen theoretischen und experimentell ermittelten Porendurchmessern für Membranen der Filmziehmethode	114
Abb. 4.23	Vergleich zwischen den theoretischen und experimentell ermittelten Porendurchmessern für Membranen der Ringmethode, gedruckt mit dem 1 pL-DK	114
Abb. 4.24	Vergleich zwischen den theoretischen und experimentell ermittelten Porendurchmessern für Membranen der Ringmethode, gedruckt mit dem 10 pL-DK	115
Abb. 4.25	REM-Aufnahmen einer PMMA-Membran mit einer dünnen Polymerhaut über den zuvor eingebetteten Tropfen.....	115
Abb. 4.26	Druckmuster einer 3 px-Membran mit verschiedener Anordnungen der Templattropfen.....	116
Abb. 5.1	Prinzip der Darstellung der hierarchisch strukturierten Membranen	127
Abb. 5.2	Schematische Darstellung der Polymerkonzentration im System (links) und des Profils des Volumenanteils des Polymers (rechts) während der Verdunstung ^[nach 184]	131
Abb. 5.3	Schematische Darstellung des Verfahrens zur Herstellung hierarchisch strukturierter Membranen mittels Tintenstrahltechnik und dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung	132
Abb. 5.4	REM-Aufnahmen von Membranen der Ringmethode, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), PMMA/CHCl ₃ 0.05 g/mL + TPM-Partikel (576 nm ± 21 nm), V(P) = 85 µL, Partikel : Polymer-Verhältnis: (A & B) 0.4 : 1, (C & D) 0.7 : 1.....	136
Abb. 5.5	REM-Aufnahmen einer Membran der Ringmethode, 5 px, 1 pL-DK (G/W-Tinte), PMMA/CHCl ₃ 0.05 g/mL + TPM-Partikel (576 nm ± 21 nm), V(P) = 85 µL, Partikel : Polymer-Verhältnis: 0.7 : 1 ..	136
Abb. 5.6	Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Anlagerung der Siliziumdioxid-Partikel an den Grenzflächen zwischen gedruckten Tropfen, Polymerlösung und Gasphase in Abhängigkeit des Grades der Hydrophobie ihrer Oberflächenfunktionalisierung	137
Abb. 5.7	REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A, C, E) eingelagerten Partikeln, (B, D, F) geätzten Partikeln, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), V(P) = 85 µL, PMMA/CHCl ₃ 0.05 g/mL + (A & B) MPTS-Partikel (554 nm ± 23 nm), (C & D) TPM-Partikel (576 nm ± 21 nm) und (E & F) Trifluoro-Partikel (338 nm ± 20 nm), (A - F) Partikel : Polymer-Verhältnis: 0.7 : 1	139
Abb. 5.8	REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A, C, E) eingelagerten Partikeln, (B, D, F) geätzten Partikeln, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), V(P) = 85 µL, PMMA/CHCl ₃ 0.05 g/mL + (A & B) APTS-Partikel (554 nm ± 23 nm), (C & D) ODES-Partikel (554 nm ± 23 nm) und (E & F) nPTS-Partikel (554 nm ± 23 nm), (A - F) Partikel : Polymer-Verhältnis: 0.7 : 1	141
Abb. 5.9	REM-Aufnahmen einzelner Poren geätzter Membranen der Ringmethode, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), V(P) = 85 µL, PMMA/CHCl ₃ 0.05 g/mL + Trifluoro-Partikel (338 nm ± 20 nm), Partikel : Polymer-Verhältnis: (A) 0.3 : 1, (B) 0.4 : 1, (C) 0.7 : 1, (D) 1 : 1 und (E) 1.5 : 1.....	142

Abb. 5.10	REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A, C, E) eingelagerten Partikeln, (B, D, F) geätzten Partikeln, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), V(P) = 85 µL, PMMA/CHCl ₃ 0.05 g/mL + (A - D) TPM - Partikel (576 nm ± 21 nm), (E & F) Trifluoro-Partikel (338 nm ± 20 nm).....	144
Abb. 5.11	REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A & C) eingelagerten, (B & D) geätzten Partikeln, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), V(P) = 85 µL, PMMA/(CHCl ₃ + 1-D) 0.05 g/mL + TPM-Partikel (576 nm ± 21 nm) (0.7 : 1), Volumenverhältnis CHCl ₃ : 1-D: (A & B) 9 : 1, (C & D) 7 : 3.....	146
Abb. 5.12	REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A & C) eingelagerten Partikeln, (B & D) geätzten Partikeln, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), V(P) = 85 µL, PMMA/(CHCl ₃ + 1-D) 0.05 g/mL + Trifluoro-Partikel (338 nm ± 20 nm) (0.7 : 1), Volumenverhältnis CHCl ₃ : 1-D: (A & B) 9 : 1, (C & D) 7 : 3	147
Abb. 5.13	REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A) eingelagerten Partikeln, (B) geätzten Partikeln, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), V(P) = 85 µL, PMMA/(CHCl ₃ + 1-D) 0.05 g/mL + MPTS-Partikel (554 nm ± 23 nm) (0.7 : 1), Volumenverhältnis CHCl ₃ : 1-D 9 : 1	147
Abb. 5.14	REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A, C, E) eingelagerten Partikeln, (B, D, F) geätzten Partikeln, 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), V(P) = 85 µL, PMMA/(CHCl ₃ + 3-P) 0.05 g/mL + TPM-Partikel (576 nm ± 21 nm) (0.7 : 1), Volumenverhältnis CHCl ₃ : 3-P: (A & B) 9 : 1, (C & D) 7 : 3, (E & F) 6 : 4.....	149
Abb. 5.15	REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A, C, F) eingelagerten Partikeln, (B, D, G) geätzten Partikeln (Blick von Unterseite in die mikrometergroße Pore), (E & H) geätzten Partikeln (Blick auf Oberseite der mikrometergroßen Pore), 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), V(P) = 85 µL, PMMA/(CHCl ₃ + 3-P) 0.05 g/mL + Trifluoro-Partikel (338 nm ± 20 nm) (0.7 : 1), Volumenverhältnis CHCl ₃ : 3-P: (A & B) 9 : 1, (C & D) 7 : 3, (E & F) 6 : 4.....	151
Abb. 5.16	REM-Aufnahmen einzelner Poren von Membranen der Ringmethode mit (A, C, F) eingelagerten Partikeln, (B, D, G) geätzten Partikeln (Blick von Unterseite in die mikrometergroße Pore), (E & H) geätzten Partikeln (Blick auf Oberseite der mikrometergroßen Pore), 3 px, 10 pL-DK (E/W-Tinte), V(P) = 85 µL, PMMA/(CHCl ₃ + 3-P) 0.05 g/mL + MPTS-Partikel (554 nm ± 23 nm) (0.7 : 1), Volumenverhältnis CHCl ₃ : 3-P: (A & B) 9 : 1, (C & D) 7 : 3, (E & F) 6 : 4	153
Abb. 5.17	REM-Aufnahmen einer porösen Membran, hergestellt nach dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung ^[190]	154
Abb. 6.1	(A) Schematische Darstellung der Herstellung hierarchisch strukturierter Membranen mittels Kondensationsmustern und dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung, (B) REM-Aufnahme einer Membran mit eingelagerten Siliziumdioxid-Partikeln, (C) REM-Aufnahme einer Membran nach dem Entfernen der Siliziumdioxid-Partikel	168
Abb. 6.2	(A) Schematische Darstellung der Herstellung poröser Membranen bzw. strukturierter Polymerfilme mittels Inkjet-Technologie, (B) REM-Aufnahme einer gedruckten porösen Membran (C) REM-Aufnahme einer gedruckten strukturierten Membran.....	170
Abb. 6.3	(A) Schematische Darstellung der Herstellung hierarchisch strukturierter Membranen mittels Inkjet-Technologie und dem Prinzip der partikel-assistierten Benetzung, (B) REM-Aufnahme einer Membran mit eingelagerten Siliziumdioxid-Partikeln, (C) REM-Aufnahme einer Membran nach dem Entfernen der Siliziumdioxid-Partikel.....	171

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Übersicht über die eingesetzten Edukte für die Herstellung der Siliziumdioxid-Partikel mit 1H,1H,2H,2H-Per-fluorooctyltriethoxysilan- und 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat-Oberflächenfunktionalisierung	26
Tab. 2.2	Zusammensetzung der verwendeten Polymerlösungen für die Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen mittels Kondensationsmustern	27
Tab. 2.3	Zusammensetzung der Polymer-Partikel-Dispersionen für SL 1.....	27
Tab. 2.4	Zusammensetzung der Polymer-Partikel-Dispersionen für SL 2.....	27
Tab. 2.5	Zusammensetzung der Polymer-Partikel-Dispersionen für SL 3.....	27
Tab. 2.6	Verwendete Chemikalien für die Herstellung der Siliziumdioxid-Partikel nach Stöber.....	30
Tab. 2.7	Verwendete Chemikalien für die Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen	30
Tab. 3.1	Überblick über verschiedene Filtrationsprozesse, die für deren Stofftransport verantwortlichen Triebkräfte und die verwendeten Membrantypen ^[1,4,9]	33
Tab. 3.2	Porengröße und Porosität der Membran A	50
Tab. 3.3	Porengröße und Porosität der Membran B	50
Tab. 3.4	Kontaktwinkel verschiedener Lösungsmittel(gemische) auf PMMA	52
Tab. 3.5	Hansen-und Flory-Huggins-Parameter der verschiedenen Lösungsmittel und von PMMA	54
Tab. 3.6	Überblick über die verwendeten Partikel-Polymer-Dispersionen	62
Tab. 3.7	Verwendete Chemikalien für die Herstellung der hierarchisch strukturierten Membranen	65
Tab. 3.8	Verwendete Chemikalien für die Permeatfluss- und Permeabilitätsmessungen	65
Tab. 3.9	Verwendete Chemikalien für die Filtrationsmessungen.....	66
Tab. 4.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften der E/W- und G/W-Tinte bzw. die druckerspezifischen Vorgaben vom Hersteller.....	100
Tab. 4.2	Experimentell ermittelte Tropfendurchmesser des 10 pL-DK (E/W-Tinte) und des 1 pL-DK (G/W-Tinte) in Abhängigkeit der gedruckten Pixelzahl	102
Tab. 4.3	Theoretische Höhe der gedruckten Tropfen.....	112
Tab. 4.4	Vergleich der Porenanzahl pro Quadratmeter für verschiedene Druckmuster, gedruckt mit dem 1 pL- und 10 pL-DK.....	117
Tab. 4.5	Zusammensetzung der verwendeten Polymerlösungen für die Herstellung der porösen Membranen mittels Tintenstrahltechnik.....	122
Tab. 4.6	Verwendete Chemikalien für die Herstellung der Substrate	124
Tab. 4.7	Verwendete Chemikalien für den Druckprozess.....	124
Tab. 4.8	Verwendete Chemikalien für die Herstellung der Membranen	124
Tab. 5.1	Überblick über die verwendeten Siliziumdioxid-Partikel.....	138
Tab. 5.2	Zusammenfassung der physikalischen Daten von 1-Dekalin und 3-Pentanon	145
Tab. 5.3	Übersicht über die eingesetzten Edukte für die Herstellung der Siliziumdioxid-Partikel mit 3,3,3-Trifluoropropyl-trimethoxysilan- und 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat-Oberflächenfunktionalisierung	161
Tab. 5.4	Zusammensetzung der Partikel-Polymer-Dispersionen (PMMA/CHCl ₃ 0.05 g/mL) in Abhängigkeit des Partikel : Polymer-Verhältnisses.....	163
Tab. 5.5	Zusammensetzung der Partikel-Polymer-Dispersionen mit Chloroform und 1-Dekalin als Lösungsmittelgemisch, in Abhängigkeit der Volumenverhältnisse der beiden Lösungsmittel.....	163
Tab. 5.6	Zusammensetzung der Partikel-Polymer-Dispersionen mit Chloroform und 3-Pentanon als Lösungsmittelgemisch, in Abhängigkeit der Volumenverhältnisse der beiden Lösungsmittel.....	163
Tab. 5.7	Verwendete Chemikalien für die Herstellung der Siliziumdioxid-Partikel	166
Tab. 5.8	Verwendete Chemikalien für die Herstellung der Substrate	167
Tab. 5.9	Verwendete Chemikalien für den Druckprozess.....	167
Tab. 5.10	Verwendete Chemikalien für die Herstellung der Membranen	167

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt zu haben.

Susann Ebert

Chemnitz, 21.09.2011

Circum Vitae

❖ Zur Person

Susann Ebert

* 26.12.1979 in Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)

deutsche Staatsbürgerschaft

❖ Schulischer Werdegang

1993 – 1998	Gottfried-Leibniz-Gymnasium, Chemnitz, mathematisch-naturwissenschaftliches Profil
1991 – 1993	Mittelschule „Nikolai-Ostrowski“, Chemnitz
1986 – 1991	Grundschule „Wladimir-Majakowski“, Chemnitz

❖ Ausbildung

1998 – 2001	Berufliches Schulzentrum für Gesundheit und Sozialwesen Chemnitz Ausbildung zur Pharmazeutisch-technischen Assistentin
-------------	---

❖ Studium

2001 – 2006	Technische Universität Chemnitz Studium der Chemie Vertiefung/Spezialisierung: Analytische Chemie, Physikalische Chemie
2005 – 2006	Diplomarbeit an der Professur Physikalische Chemie Thema: „Strukturierung von Polymerschichten durch Kondensationsmuster“
seit 10/2006	Promotionsstudium Thema: „Entwicklung von Verfahren zur Herstellung hierarchisch strukturierter poröser Membranen“

❖ Beruflicher Werdegang

2006 – 03/2011	Technische Universität Chemnitz Professur für Physikalische Chemie Beschäftigung als Wissenschaftliche Mitarbeiterin
03 – 09/2001	Schloss-Apotheke Chemnitz, Beschäftigung als Pharmazeutisch-technische Assistentin

❖ Publikationen

C.E. McNamee, M. Jaumann, M. Möller, A. Ding, S. Hemeltjen, S. Ebert, W. Baumann, W.A. Goedel, „*Formation of a freely suspended membrane via a combination of interfacial reaction and wetting*“, *Langmuir* **2005**, 21 (23), 10475-10480.

C. Greiser, S. Ebert, W.A. Goedel, „*Using breath figure patterns on structured substrates for the preparation of hierarchically structured microsieves*“, *Langmuir* **2008**, 24 (3), 617-620.

S.F. Jahn, L. Engisch, R.R. Baumann, S. Ebert, W.A. Goedel, „*Using breath figure patterns on structured substrates for the preparation of hierarchically structured microsieves*“, *Langmuir* **2009**, 25 (1), 606-610.

❖ Patente

Werner A. Goedel, Susann Ebert, „*Mechanisch stabile poröse Membran, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung*“, DE102006036863B4, **2008**.

Susann Ebert, Werner A. Goedel, Lutz Engisch, Reinhard Baumann, Stephan Jahn, „*Verfahren zur Darstellung hierarchisch strukturierter Filme mittels Inkjet-Druck*“, DE102007029445A1, Offenlegungsschrift, **2008**.

Werner A. Goedel, Susann Ebert, Reinhard Baumann, Lutz Engisch, Stephan Jahn, Markus Buschmann, „*Mikrostrukturierter Film, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung*“, DE102007001953B4, **2009**.

Werner A. Goedel, Susann Ebert, Claudia Greiser, „*Freitragende poröse Membran und Verfahren zu ihrer Herstellung*“, DE102007016632B4, **2009**.

Werner A. Goedel, Annemarie Magerl, Susann Ebert, „*Verfahren zur Herstellung eines mikrostrukturierten Films und mikrostrukturierter Strukturträger*“, DE102008045540A1, Offenlegungsschrift, **2010**.

❖ Beiträge zu Tagungen & Konferenzen

03/2007	9. JCF Frühjahrssymposium, Chemnitz „Preparation of Microsieves with a Hierarchical Structure“ (Poster)
06/2007	DECHEMA-Tagung, Frankfurt/Main „Hierarchical Membranes via Combination of Breath Figure Patterns and Particle Assisted Wetting“ (Poster)
09/2007	Bayreuther Polymer Symposium, Bayreuth „Hierarchical Membranes via Combination of Breath Figure Patterns and Particle Assisted Wetting“ (Poster)

09/2007	GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Ulm „Hierarchical Membranes via Combination of Breath Figure Patterns and Particle Assisted Wetting“ (Poster)
11/2007	Printing Future Days, Chemnitz „Inkjet technology as a manufacturing tool for micro membranes“ (Poster)
03/2008	10. JCF Frühjahrssymposium, Rostock „Porous Polymer Membranes with a Hierarchical Structure via Inkjet Printing“ (Poster)
09/2008	16. Ostwald-Kolloquium, Leipzig „Hierarchical Membranes via Combination of Breath Figure Patterns and Particle Assisted Wetting“ (Poster) „Inkjet as a digital fabrication tool for hierarchically structured membranes“ (Poster)
07/2009	15. Tagung Festkörperanalytik „Hierarchical Structured Porous Membranes – Different Preparation Methods via Nanoparticles“ (Poster)
09/2009	44. Hauptversammlung der Kolloidgesellschaft, Hamburg „Hierarchical Structured Porous Membranes – Different Preparation Methods via Nanoparticles“ (Poster)
03/2010	6. Zsigmondy-Kolloquium, Chemnitz „Hierarchically structured Microsieves prepared via a Combination of Particle-assisted Wetting and Inkjet Printing“ (Poster)

❖ Akademische Preise/Auszeichnungen

2007	Kempe Award 2007 der Mittelschwedischen Universität, Örnköldsvik, Schweden
2008	Posterpreis des 10. JCF-Frühjahrssymposiums in Rostock
2009	Posterpreis des 5. Zsigmondy Kolloquiums in Bayreuth

Susann Ebert

Chemnitz, den 21.09.2011

Danksagung

Diese Arbeit ist nur durch die Hilfe und Unterstützung zahlreicher Personen entstanden, denen ich zu tiefsten Dank verpflichtet bin.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. W. A. Goedel für die Bereitstellung des interessanten und vielschichtigen Themas, für die stets kompetente fachliche Betreuung und für die vielen Freiräume meinen eigenen Ideen nachgehen zu können. Ich danke ihm auch für die Möglichkeit, mich auf zahlreichen Tagungen und Konferenzen weiterbilden zu können.

Weiterhin gilt mein Dank Prof. Dr. R. R. Baumann vom Institut für Print- und Medientechnik für die Möglichkeit, sowohl selbstständig am Dimatix DMP 2831 als auch am Rasterelektronenmikroskop TM 1000 arbeiten zu können.

Ich danke seinen (ehemaligen) Mitarbeitern Prof. Dr. Lutz Engisch, Lars Bernhardt, Markus Buschmann und vor allem Stephan Jahn für die tolle Zusammenarbeit am Dimatix in den letzten Jahren. Dr. Thomas Blaudeck und Stephan Jahn danke ich für das Lektorat, ihre stete Diskussionsbereitschaft und ihre konstruktive Kritik. René Belau, Ralf Zichner und Dr. Andreas Willert danke ich für Ihre Betreuung am Rasterelektronenmikroskop TM 1000.

Ich danke Prof. Dr. M. Hietschold und seinen Mitarbeitern G. Baumann, M. Knieriem, T. Jagemann und Dr. S. Schulze der Professur Analytik an Festkörperoberflächen für ihre kompetente Betreuung bei den Messungen am Rasterelektronenmikroskop Nova NanoSEM und bei der Beschichtung der Substrate.

Ich danke meinen ehemaligen Schwerpunkt-Praktikanten

- Annemarie Magerl (Thema: „Optimierung hierarchisch strukturierter Membranen“),
- Robert Kante (Thema: „Synthese und Filtrationseigenschaften hierarchisch strukturierter Membranen“),
- Kerstin Gläser (Thema: „Oberflächenstrukturierung via Microcontact Printing“),
- Andreas Hengst (Thema: „Charakterisierung von hierarchisch strukturierten Membranen durch Filtrationsversuche“),
- Monique Helmert (Thema: „Herstellung hierarchisch strukturierter Membranen via Inkjet-Printing“) und
- Felix Schramm (Thema: „Herstellung poröser Membranen via Microcontact-Printing“)

für Ihre Unterstützung bei meiner Forschung und für die vielen tollen Ergebnisse.

Ich danke meinen HiWi's Thomas Weißbach und Stefan Knohl für ihre Unterstützung bei der Vorbereitung zahlreicher REM-Proben.

Ich danke allen Mitarbeitern der Professur für „Physikalische Chemie“ für ihre ständige Hilfsbereitschaft, sei es in fachlichen oder technischen Fragen. Sabine Kaufmann und Annemarie Magerl danke ich für das Lektorat.

Mein besonderer Dank gilt Andreas Hengst für seine endlose Geduld bei der Formatierung dieser Arbeit :o) und der besten Raumteilerin überhaupt - Sabine Kaufmann - für den Spaß, die Motivation und Ihre Geduld in den letzten 4 Jahren.

Mein tiefster Dank gilt meinen Eltern, meiner Familie und meinen Freunden für Ihre Motivation und ideelle Unterstützung.

DANKE