Diploma Thesis

Development of a modular membrane spinning unit for the production of polymeric hollow fiber membranes using the NIPS process

---

Diplomarbeit

Entwicklung einer modularen Membranspinnanlage für die Herstellung von polymeren Hohlfasermembranen mittels NIPS-Verfahren

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

eingereicht an der Technischen Universität Wien, Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Markus Pekovits, BSc

Matr.Nr.: 01356501

unter der Anleitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. **Margit Gföhler**

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. **Michael Harasek**

und den Betreuern

Dipl.-Ing. Dr.techn. **Christoph Janeczek**

Dr.techn. **Bahram Haddadi Sisakht**, MSc

Institut für Konstruktionswissenschaften und Produktentwicklung
Forschungsbereich Biomechanik und Rehabilitationstechnik
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9/E307-03, 1060 Wien, Österreich

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht. Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Wien, am 23. August 2020 _____

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Diplomarbeit und generell im Laufe meines Studiums unterstützt haben.

Zuerst gebührt mein Dank Frau Prof. Margit Gföhler und Herrn Prof. Michael Harasek, die meine Diplomarbeit betreuten und mir darüber hinaus die Möglichkeit gaben, zwischenzeitlich für Ihre Institute zu arbeiten und dadurch einen interessanten und lehrreichen Einblick in die Forschung zu bekommen. Ein gleich großer Dank gebührt meinen beiden Betreuern Dr. Christoph Janeczek und Dr. Bahram Haddadi Sisakht, die mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen. Ich möchte mich bei euch nicht nur für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik bei der Erstellung und Durchführung dieser Arbeit herzlichst bedanken, sondern auch für die schöne und lustige Zeit und das geschenkte Vertrauen. Dies gilt auch für alle anderen Institutsmitglieder, die ich während meiner Arbeit kennenlernen durfte.

Abschließend gebührt der größte Dank meiner Familie und meinen Freunden, die mich immer unterstützt haben. Ohne euch wäre ich nicht dort, wo ich heute bin.

"Not everything that counts can be counted, and not everything that can be counted counts."
Albert Einstein

Kurzfassung

Menschliches Leben wäre ohne Membranen nicht möglich. Sie sind essentielle Bestandteile unseres Körpers, vor allem auf Zellebene. In den letzten Jahrzehnten gelang es Membranwissenschaftern immer besser, biologische Membranen durch nichtbiologische Materialien zu imitieren und in der Technik sowie Medizin einzusetzen, um die Lebensqualität der Menschheit auf ein neues Niveau zu heben. Beispielsweise bietet sich aufgrund von neuartigen renalen Unterstützungssystemen die Möglichkeit der Hämodialyse für Menschen mit ausgeprägter Niereninsuffizenz, die sonst ohne Transplantation einer Spenderniere zum sicheren Tod führt. Anstoß für diese rasche Ausbreitung der Membrantechnik in der modernen Welt ist der Durchbruch der Forschung in der Membranherstellung. Das in den 1960er Jahren entwickelte Herstellungsverfahren der Phaseninversion ermöglichte es erstmals, technische Membranen mit noch nie dagewesenen Eigenschaften in Bezug auf Permeabilität und Porengröße herzustellen. Vor allem die Nichtlösungsmittel induzierte Phasenseparation (NIPS) konnte sich über die Jahre hinweg als Standard in der Industrie etablieren, da sie es erlaubt, Hohlfasermembranen aus polymeren Werkstoffen kostengünstig und relativ einfach zu erzeugen. Aus diesem Grund war für diese Diplomarbeit gefordert, für Forschungszwecke einen Prototypen einer Membranspinnanlage zu konzipieren und aufzubauen, der mittels des NIPS-Verfahrens Hohlfasermembranen aus polymeren Materialien spinnen kann. Grundsätzlich handelt es sich bei NIPS um ein Mehrkomponentensystem, das sich aus einer flüssigen, homogen vermischten Polymerlösung, bestehend aus einem Polymer, einem dafür geeigneten Lösungsmittel und eventuell Additiven, und einem Nichtlösungsmittel zusammensetzt. Bei Kontakt der flüssigen Gemische wird ein Diffusionsprozess zwischen dem Nichtlösungsmittel und dem Lösungsmittel in der Polymerlösung initiiert, der zu einer lokalen Schwankung der Polymergemischzusammensetzung führt. Infolgedessen wird die Phasenseparation und Fällung der Lösung induziert – es bildet sich eine ausgehärtete Membran mit polymerreichen und -armen Regionen aus. Im konkreten Fall dieser Diplomarbeit wird das Herstellungsverfahren mit dessen physikalischen Prozessparametern durch einen Nassspinnprozess berücksichtigt und realisiert. Die Membranspinnanlage wurde auf dem Prinzip einer Spritzenpumpe konstruiert und für kontinuierliche Thermostatisierung, chemische Beständigkeit und einem maximalen Betriebsdruck von 100 bar ausgelegt. Zwei voneinander unabhängig steuerbare Pumpen extrudieren die Polymerlösung bzw. das Nichtlösungsmittel, auch Bohrfluid genannt, räumlich getrennt aus einer Spinndüse, an deren ringförmigen Austrittsöffnung erstmals der Diffusionsprozess stattfindet. Das Bohrfluid bewirkt dabei die Ausbildung des Lumens der Hohlfasermembran. Durch Immersion der frisch gesponnenen Faser in einem Koagulationsbad folgt zusätzlich ein Diffusionsprozess von außen nach innen, der die Membran endgültig in den festen Aggregatzustand mit der typisch ausgeprägten morphologischen Porenstruktur übergehen lässt. Die mechanische Auslegung der Anlage wurde mittels Finite-Elemente-Methode (FEM)-Analysen überprüft, die Funktionsweise anhand drei Spinnversuchen mit einem 31 wt.% Polyethersulfon (PES)+N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)-Gemisch und variierenden Prozessparametern bestätigt. Die sukzessive Vergrößerung des Luftspaltes von 6 cm auf 13 cm und der Einsatz der Aufwickeleinheit zeigten eine Verbesserung des anfänglich nierenförmig ausgeprägten Lumens auf ein elliptisch geformtes Lumen. Weitere Verbesserungen sind durch Optimierung der Betriebsparameter möglich und werden diskutiert.
Schlagwörter: Membranherstellung, Nichtlösungsmittel induzierte Phasenseparation (NIPS), Membranspinnanlage, polymere Hohlfasermembranen

Abstract

Human life would not be possible without membranes. They are essential components of our body, especially at the cellular level. In recent decades, membrane scientists have become increasingly successful in imitating biological membranes with non-biological materials and using them in technology and medicine to raise the quality of life of mankind to a new level. For example, novel renal support systems offer the possibility of haemodialysis for people with pronounced renal insufficiency, which otherwise leads to certain death without a donor kidney transplant. The impetus for this rapid spread of membrane technology in the modern world is the breakthrough of research in membrane manufacturing. The phase inversion manufacturing process developed in the 1960s made it possible for the first time to produce technical membranes with unprecedented properties in terms of permeability and pore size. Over the years, non-solvent-induced phase separation (NIPS) in particular has become established as an industrial standard, as it allows hollow fiber membranes to be produced from polymer materials inexpensively and relatively easily. For this reason, this diploma thesis required the design and construction of a prototype membrane spinning unit for research purposes, which can spin hollow fiber membranes from polymer materials using the NIPS process. Basically, NIPS is a multi-component system consisting of a liquid, homogeneously mixed polymer solution made up of a polymer, a solvent suitable for this purpose and optional additives, and a non-solvent. When the liquid mixtures come into contact, a diffusion process is initiated between the non-solvent and the solvent in the polymer solution, which leads to local variations in the polymer mixture composition. As a result, phase separation and precipitation of the solution is induced – a cured membrane with polymer-rich and polymer-poor regions is formed. In the concrete case of this diploma thesis the manufacturing process with its physical process parameters is considered and realized by a wet spinning process. The membrane spinning unit was constructed on the principle of a syringe pump and designed for continuous thermostatting, chemical resistance and a maximum operating pressure of 100 bar. Two independently controllable pumps extrude the polymer solution or the non-solvent, also called bore fluid, spatially separated from each other from a spinning nozzle, at whose annular outlet the diffusion process takes place for the first time. The bore fluid causes the formation of the lumen in the hollow fiber membrane. By immersion of the freshly spun fiber in a coagulation bath, an additional diffusion process from the outside to the inside follows, which finally causes the membrane to change into the solid aggregate state with the typically distinct morphological pore structure. The mechanical design of the plant was checked by means of finite element analysis (FEA) and the functionality was confirmed by three spinning trials using a 31 wt.% polyethersulfone (PES)+N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) mixture and varying process parameters. The successive increase of the air gap from 6 cm to 13 cm and the use of the winding unit showed an improvement of the initially kidney-shaped lumen to an elliptically shaped lumen. Further improvements are possible by optimizing the operating parameters and are discussed.

Keywords: membrane production, non-solvent-induced phase separation (NIPS), membrane spinning unit, polymeric hollow fiber membranes

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **12**
1.1 Aufgabenstellung . . . 14
1.2 Aufbau der Arbeit . . . 14

2 Grundlagen der Polymermembranherstellung **15**
2.1 Einführung . . . 15
2.2 Membranherstellung mittels NIPS . . . 15
2.2.1 Thermodynamisches Prinzip . . . 15
2.2.2 Separation von Polymergemischen . . . 17
2.2.3 Ternäres Phasendiagramm . . . 19
2.2.4 Nassspinnprozess bei Hohlfasermembranen . . . 21
2.3 Einflüsse auf die Membranbildung . . . 22
2.3.1 Physikalische Prozessparameter . . . 22
2.3.2 Zusammensetzung der Spinnlösung . . . 26

3 Realisierung der Membranspinnanlage **28**
3.1 Einführung . . . 28
3.2 Design des Grundrahmens . . . 30
3.3 Design der Pumpenstation . . . 32
3.3.1 Auslegung des Spindelhubgetriebes . . . 33
3.3.2 Auslegung des Schrittmotors . . . 35
3.3.3 Auslegung des Rahmens . . . 37
3.3.4 Auslegung und Design des Kolbens . . . 38
3.3.5 Auslegung und Design des Kolbengehäuses . . . 40

4 Ergebnisse der Spinnversuche **45**
4.1 Erster Testversuch: Generelle Funktionsweise der Membranspinnanlage . . . 45
4.2 Zweiter Testversuch: Kontrolle der Aufwickeltrommel und Umlenkrollen . . . 47
4.3 Dritter Testversuch: Optimierung der Hohlfaserqualität . . . 49

5 Diskussion und Interpretation **52**
5.1 Erster Testversuch: Generelle Funktionsweise der Membranspinnanlage . . . 52
5.2 Zweiter Testversuch: Kontrolle der Aufwickeltrommel und Umlenkrollen . . . 53
5.3 Dritter Testversuch: Optimierung der Hohlfaserqualität . . . 54

6 Conclusio und Ausblick **55**

Abkürzungsverzeichnis **57**

Literaturverzeichnis **58**

Abbildungsverzeichnis

1.1 Trenngrenzen der verschiedenen flüssig Filtrationstechniken 13

2.1 Mögliche Zustände eines Polymergemisches 18
2.2 Stabile/instabile/metastabile Zustandsbereiche eines Polymergemisches 20
2.3 Phasendiagramm eines NIPS Herstellungsprozesses 20
a Ternäres Phasendiagramm für NIPS 20
b Membranbildung bei NIPS in Abhängigkeit des Übergangspunktes in den instabilen/metastabilen Bereichs 20
2.4 Schematische Darstellung des Nassspinnprozesses 22
a Wichtigste Produktionsschritte und Geräte 22
b Detailaufnahme der Spinndüse 22

3.1 Ausgeführte Membranspinnanlage mit allen Komponenten entsprechend der Spezifikationen 29
3.2 Schematische Darstellung der konstruierten Membranspinnanlage in Vorderansicht mit den wichtigsten Komponenten 31
3.3 Ausgeführter elektrischer Verteiler entsprechend der Spezifikationen 32
3.4 Ausgeführte Pumpenstation bei geöffneter Sicherheitstür entsprechend der Spezifikationen 33
3.5 Schematische Darstellung der konstruierten Pumpenstation in Vorderan- und Draufsicht mit den wichtigsten Komponenten 34
3.6 Am Schnittmodell eines Spindelhubgetriebes wirkende Kräfte und Momente . . . 36
3.7 Ergebnis der FEM-Analyse des Grundrahmens der Pumpenstation 37
a Translationsverschiebungsvektor 37
3.7 Ergebnis der FEM-Analyse des Grundrahmens der Pumpenstation 38
b Mises-Vergleichsspannung 38
3.8 Ausgeführter Kolben entsprechend der Spezifikationen 39
3.9 Schematische Darstellung des assemblierten Kolbens in isometrischer und Vorderansicht 39
3.10 Ergebnis der FEM-Analyse des assemblierten Kolbens 40
a Translationsverschiebungsvektor 40
b Mises-Vergleichsspannung 40
3.11 Ausgeführtes Kolbengehäuse in montiertem Zustand entsprechend der Spezifikationen 41
3.12 Schematische Darstellung des assemblierten Kolbengehäuses in isometrischer Ansicht und Schnittdarstellung 42
3.13 Ergebnis der FEM-Analyse des assemblierten Kolbengehäuses 43
a Translationsverschiebungsvektor 43
3.13 Ergebnis der FEM-Analyse des assemblierten Kolbengehäuses 44
b Mises-Vergleichsspannung 44

4.1 Ergebnisse des ersten Testversuchs 46
a Foto der Faserherstellung ohne Ümlenk/-rollenführungünd Winde 46
4.1 Ergebnisse des ersten Testversuchs 47

b REM-Aufnahme des Faserquerschnitts 47
4.2 Ergebnisse des zweiten Testversuchs 48
a Foto der Faserherstellung mit Umlenkrollenführung 48
4.2 Ergebnisse des zweiten Testversuchs 49
b REM-Aufnahme des Faserquerschnitts mit Führung der Faser im Koagulationsbad 49
c REM-Aufnahme des Faserquerschnitts ohne Führung der Faser im Koagulationsbad 49
4.3 Ergebnisse des dritten Testversuchs 50
a REM-Aufnahme des Faserquerschnitts mit Führung der Faser im Koagulationsbad: $Q_P = 0{,}059\,\mathrm{mL/\,min}$, $Q_B = 0{,}059\,\mathrm{mL/\,min}$ 50
b Geometrieabmessungen der Faser $Q_P = 0{,}059\,\mathrm{mL/\,min}$, $Q_B = 0{,}059\,\mathrm{mL/\,min}$ 50
4.3 Ergebnisse des dritten Testversuchs 51
c REM-Aufnahme des Faserquerschnitts mit Führung der Faser im Koagulationsbad: $Q_P = 0{,}059\,\mathrm{mL/\,min}$, $Q_B = 0{,}07\,\mathrm{mL/\,min}$ 51
d REM-Aufnahme des Faserquerschnitts mit Führung der Faser im Koagulationsbad: $Q_P = 0{,}07\,\mathrm{mL/\,min}$ 51
4.4 Position und Deformierungsgrad der Nadel in der Spinndüse 51

Tabellenverzeichnis

2.1 Auswahl und Anwendungsgebiete einiger Polymere, die bei NIPS verwendet werden 27

3.1 Vom Benutzer einstellbare Betriebsparameter mit Richtwerten 28

4.1 Für den ersten Testversuch gewählte Betriebsparameter 45
4.2 Für den zweiten Testversuch gewählte Betriebsparameter 47
4.3 Für den dritten Testversuch gewählte Betriebsparameter 50

Kapitel 1

Einleitung

Der Begriff Membran ist heutzutage weit verbreitet und besitzt abhängig vom Anwendungsgebiet unterschiedliche Wortbedeutungen [1]. Beispielsweise wird in der Biologie eine trennende Schicht, die zwei oder mehr Zellkompartimente voneinander abtrennt, als Membran bezeichnet. Hingegen kann in der Technik von einer biaxial gespannten Fläche die Rede sein, mit der kraftübertragende Dichtungen oder schwingungsfähige Systeme wie etwa Lautsprecher ermöglicht werden können. Im technischen Sinne ist jedoch meist eine Trennschicht gemeint. Sie wird von Ulbricht als eine Phase zwischen benachbarten Phasen definiert, die als selektive Barriere fungiert und den Transport von Substanzen zwischen den beiden Kompartimenten reguliert [2]. Mit der Konzipierung und dem Aufbau einer Membranspinnanlage für die Herstellung solcher Membranen beschäftigt sich diese Diplomarbeit.

In den letzten Jahrzehnten schritt die Ausbeutung unseres Planeten durch den Menschen immer stärker voran und brachte aufgrund der limitiert zur Verfügung stehenden Ressourcen eine Vielzahl von anthropologisch-ökologischen Problemen mit sich, die sich ebenfalls negativ in der Gesundheit der Menschen widerspiegelt [3, 4]. Klimaerwärmung, Ressourcenverschwendung, Umweltverschmutzung und Überpopulation, um nur einige wenige Beispiele zu nennen, sind Gründe, weshalb in vielen Regionen der Welt der Zugang zu sauberem Trinkwasser, Elektrizität und einer medizinischen Grundversorgung immer noch verwehrt bleibt [4]. Die schnell wachsende Membrantechnik bietet durch ihre breit gefächerten Anwendungsgebiete einen effektiven Ansatz, diese anspruchsvollen Aufgabenstellungen der Moderne zu lösen, Ressourcen gezielter einzusetzen und dadurch die allgemeine Lebensqualität zu verbessern [5].

Einer dieser Anwendungsbereiche stellt die Filtrationstechnik dar, bei der unter anderem die Membranporengröße mitbestimmend ist, welche Bestimmung die Membran in der Technik erfüllt (siehe Abbildung 1.1). Bei der Mikrofiltration (MF) werden nach dem Prinzip des mechanischen Größenausschlusses Partikel, die größer als ca. 100 nm sind, von der Membran gefiltert. Dadurch können beispielsweise injizierbare Arzneimittellösungen, aber auch Bier oder Wein steril filtriert werden [5]. Als Weiterentwicklung der MF ermöglicht die Ultrafiltration (UF) durch den Einsatz von Membranen mit einer Porengröße im Bereich von weniger nm bis ca. 100 nm die zusätzliche Abgrenzung weiterer Partikel, siehe Abbildung 1.1. Als Konsequenz eröffnete sich beispielsweise in den 1960er Jahren ein völlig neues Anwendungsgebiet im Bereich der Elektrotauchlackierung, aber auch in der Lebensmittelindustrie fand die UF im Bereich der Käseherstellung oder Wasseraufbereitung seinen Einzug [5]. 1963 erzielten Loeb und Sourirajan nach jahrelanger Forschung einen wichtigen Durchbruch in der Membranherstellung. Ihnen gelang es erstmals, eine asymmetrische Membran aus Celluloseacetat mittels der Technik der Phaseninversion herzustellen, die noch nie dagewesene Eigenschaften im Bezug auf Permeabilität und Porengröße zeigte [6]. Mit Porengrößen < 1 nm (siehe Abbildung 1.1) konnte das Herstellungsverfahren der Phaseninversion die Umkehrosmose nicht nur ermöglichen, sondern auch praktisch gestalten. Die Phaseninversion entwickelte sich im Laufe der Jahre zum meistgenutzten Herstellungsprozess für Membranen jeglicher Form und Art [7] und die neu erschlossenen Anwendungsgebiete der Brackwasser-/Seewasserentsalzung, die Herstellung von Reinstwasser für die Elektronikindustrie

oder die Weiterentwicklungen im Bereich des Gesundheitswesens (Hämodialyse, Plasmafraktionierung etc.), um nur einige wenige Beispiele zu nennen, prägten die moderne Welt nachhaltig [5].

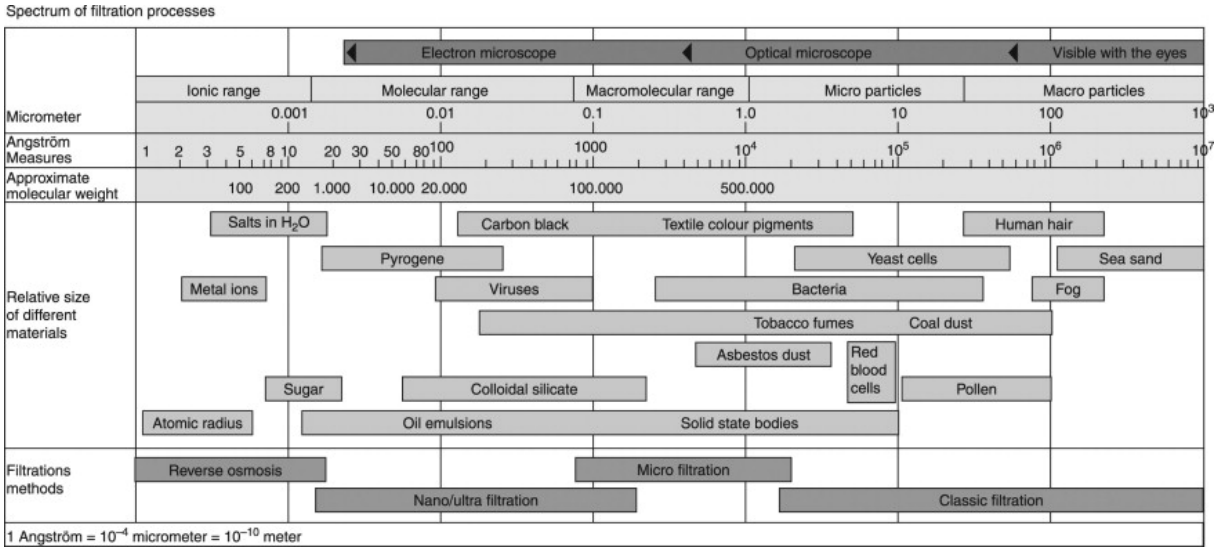


Abb. 1.1: Trenngrenzen der verschiedenen Flüssig-Filtrationstechniken (Quelle: [8])

Die rasche Ausbreitung der Membrantechnik in weiten Teilen der Technik geht auch damit einher, dass aufgrund der seit Mitte des letzten Jahrhunderts intensivierten Forschung und Entwicklung neuer Herstellungsverfahren eine Basis geschaffen wurde, damit inzwischen eine Vielzahl von unterschiedlichsten Materialien für die Herstellung von synthetischen Membranen herangezogen werden können [5]. Sie können dabei aus inorganischen Materialien wie etwa Keramiken (z.B. Zirconium(IV)-oxid ZrO_2 oder Siliciumcarbid SiC), aber auch aus organischen Materialien wie Flüssigkeiten oder Polymeren hergestellt werden [9]. Vor allem Letztere haben sich in der Industrie hinsichtlich der geringen Kosten bei der Produktion und der durch die Phaseninversion ermöglichten einfachen Herstellung gegenüber anderen Materialien durchgesetzt und zählen mittlerweile zum Standard [10]. Auch wenn viele Polymere am Markt verfügbar sind, ein Auszug liefert Tabelle 2.1, ist nicht jedes Polymer für jedes Einsatzgebiet gleich gut geeignet. Es muss in der Lage sein, die spezifisch für diese Anwendung benötigten Eigenschaften zu erfüllen und mit dem Herstellungsverfahren kompatibel sein.

Die Kombination aus polymerem Werkstoff in Verbindung mit dem Herstellungsprozess der Phaseninversion ermöglichte es darüber hinaus, eine völlig neue Geometrie der Membran zu spinnen, nämlich die Hohlfasermembran [10]. Erstmals im Jahre 1966 von Mahon patentiert [11], bietet die Hohlfasermembran gegenüber der Flachmembran drei wesentliche Vorteile [12]:

- Die Hohlfasermembran weist eine selbsttragende Struktur mit guten mechanischen Eigenschaften auf,
- ermöglicht dabei dennoch eine einfache Handhabung bei der Herstellung der Trennvorrichtung (z.B. ein Membranmodul) oder dem Betrieb des Prozesses
- und liefert darüber hinaus aufgrund des inneren Lumens eine größere, effektive Membranoberfläche pro Volumeneinheit Membranmodul.

1.1 Aufgabenstellung

Aufgrund des immer größer werdenden Interesses an der Membrantechnik, vor allem im Bereich der Medizin- und Umwelttechnik, und der daraus resultierenden anwendungsspezifischen Fragestellungen bzw. Innovationsideen soll im Rahmen dieser Diplomarbeit ein Beitrag zur Forschung an Hohlfasermembranen geleistet werden. Ziel dieser Diplomarbeit ist es daher, basierend auf dem derzeit industriell am häufigsten eingesetzten Membranherstellungsprozesses – der Nichtlösungsmittel induzierten Phasenseparation (NIPS) – einen Prototypen einer modular aufgebauten Membranspinnanlage zu konzipieren, mit dem es möglich ist, Hohlfasermembranen unterschiedlichster Geometrieabmessungen und Polymermaterialien (ein Auszug findet sich in Tabelle 2.1) herstellen und deren morphologische Struktur sowie Membraneigenschaften durch Variation diverser Betriebsparameter (Tabelle 3.1) erforschen zu können.

Dazu sollen ein funktioneller Grundrahmen, zwei Pumpeneinheiten mit Antriebssträngen, ein Koagulationsbecken und ein Thermostatisierungskreislauf für alle benötigten Komponenten und eine Faseraufwickelvorrichtung ausgelegt, konstruiert und aufgebaut werden. Zusätzlich ist ein elektrischer Verteiler mitsamt Stromlaufplan auszulegen, zu zeichnen und zu verkabeln, damit die Anlage unabhängig von externer Peripherie an Stellplätzen mit Starkstromanschluss betrieben werden kann. Weiters ist es nötig, ein Arduino-basiertes Kontroll- und Steuerungssystem für die Pumpeneinheiten und die Faseraufwickelvorrichtung mit zusätzlichen mechanischen Sicherheitsvorkehrungen zu entwerfen, in den elektrischen Verteiler und den Grundrahmen zu integrieren und die dafür benötigte Steuerungssoftware zu programmieren. Zu guter Letzt ist das Proof-of-Concept der Diplomarbeit durch mehrere Hohlfasermembranspinnversuche zu zeigen, um die korrekte Funktionsweise der gesamten Anlage zu verifizieren.

1.2 Aufbau der Arbeit

Im folgenden Kapitel soll zunächst der Fokus auf die theoretischen Grundlagen der Polymermembranherstellung, speziell auf den für diese Diplomarbeit verwendeten Herstellungsprozess NIPS, gelegt werden, um ein besseres Verständnis für die chemischen sowie physikalischen Einflussfaktoren auf die Hohlfasermembranbildung zu entwickeln. Darauf aufbauend soll im anschließenden Kapitel das konzipierte Design der Membranspinnanlage vorgestellt und die vorgenommenen Konstruktionsmaßnahmen im Detail erläutert werden. Zu guter Letzt werden die Ergebnisse der durchgeführten Spinnversuche präsentiert und das Verhalten der entworfenen Anlage im Betrieb sowohl diskutiert als auch interpretiert.

Kapitel 2

Grundlagen der Polymermembranherstellung

2.1 Einführung

In diesem Kapitel soll das Konzept der Membranherstellung basierend auf der Phaseninversion, bei der das Polymer gelöst und anschließend ausgefällt wird, näher betrachtet werden. Obwohl viele der hier erarbeiten Grundlagen auch auf andere Herstellungsverfahren, beispielsweise der thermisch induzierten Phasenseparation (TIPS), umgelegt werden können, wird der Fokus speziell auf das Herstellungsverfahren der Nichtlösungsmittel induzierten Phasenseparation (NIPS) gelegt, da NIPS das industriell am häufigsten eingesetzte Verfahren ist und dementsprechend soll die zu konstruierende Membranspinnanlage auf diesen Prozess ausgelegt sein. Grundlegend handelt es sich bei NIPS im einfachsten Fall um ein Dreikomponentensystem, bestehend aus einem Polymer, einem geeigneten Lösungsmittel und einem Nichtlösungsmitel. Das Polymer diffundiert aufgrund eines Konzentrationsgradienten zwischen Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel in Richtung Nichtlösungsmittel. Es kommt zur Ausbildung lokaler Schwankungen in der Zusammensetzung des Polymergemisches, die wiederum eine Phasentrennung und die Fällung der Lösung induziert. Der Diffusionsprozess kann dabei auf drei unterschiedliche Wege eingeleitet werden [13]:

- Verdampfung des Lösungsmittels, bei dem ein geeignetes Lösungsmittel aus der Polymerlösung verdampft wird, der
- Dampfabsorption, bei dem die Polymerlösung das Nichtlösungsmittel aus nichtlösungsmittelbestehendem Dampf absorbiert und dem
- Nassspinnprozess durch Immersion, bei dem die Polymerlösung in ein nichtlösungsmittelhaltiges Koagulationsbad getaucht und dadurch die Fällung eingeleitet wird.

Das grundlegende Design der Anlage wird somit maßgeblich durch die thermodynamisch geforderten Anforderungen von NIPS und der Art des eingeleiteten Diffusionsprozesses geprägt. Damit das finale Design der Spinnanlage, das in Kapitel 3 vorgestellt wird, besser nachvollziehbar ist, werden hier deshalb zunächst die benötigten Grundlagen erläutert.

2.2 Membranherstellung mittels NIPS

2.2.1 Thermodynamisches Prinzip

Das Fundament einer jeden Membranherstellung mittels des Prinzips der Phaseninversion stellt immer eine Separation eines Polymergemisches dar. Sollen zwei Substanzen voneinander getrennt werden, muss zu jeder Zeit ausreichend Energie für die Bildung neuer Phasengrenzen zur Verfügung gestellt werden, da sonst der Prozess zum Erliegen kommt und keine vollständige Trennung garantiert werden kann. Generell unterliegt jeder spontan auftretende Prozess in

einem geschlossenem System (beispielsweise auch eine chemische Reaktion) der Änderung der Gibbs-Energie

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{2.1}$$

wobei ΔG die Änderung der freien Enthalpie (Einheit: J), ΔH die Änderung der Enthalpie (Einheit: J), ΔS die Änderung der Entropie (Einheit: J/K) und T die absolute Temperatur (Einheit: K) darstellt [14]. Eine Änderung, hier durch Δ gekennzeichnet, entspricht dabei dem Wert einer Variable des neu entstandenen Gemisches minus den Werten der Variablen der ursprünglichen Stoffe. Unter der Annahme, dass im Folgenden nur mehr ein Mischungsprozess bei konstanter Temperatur und Druck betrachtet wird, kann Gleichung (2.1) zu

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M, \tag{2.2}$$

wobei das Subskript M für Mischung steht, vereinfacht werden. Da nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Entropie in einem geschlossenen adiabaten System niemals abnehmen kann, sondern lediglich bei reversiblen Prozessen konstant bleibt oder bei irreversiblen Prozessen zunimmt, und in Formel (2.2) immer die absolute Temperatur eingesetzt wird, entscheidet einzig die Änderung der Enthalpie ΔH_M darüber, ob ein Mischungs- oder Separationsprozess stattfindet. Beispielsweise gehen zwei Substanzen A und B spontan ein homogenes Stoffgemisch ein, wenn die Gibbs-Energie des neu entstandenen Gemisches C kleiner als die Summe der Gibbs-Energien der reinen Stoffe ist. Dann gilt $\Delta G_M < 0$.

Damit der Mischungsprozess eines Polymergemisches beschrieben werden kann, wäre es somit zielführend, eine Möglichkeit zu finden, die Enthalpieänderung ΔH_M herleiten zu können. Bereits 1936 entwickelte Hildebrand ein Konzept, das als eine numerische Abschätzung für die Interaktion zwischen zwei Stoffen dient und einen guten Indikator für die Löslichkeit von Polymergemischen gibt. Jahre später wurde es als Hildebrand-Löslichkeitsparameter bekannt [15]. Hildebrand definierte den Löslichkeitsparameter als

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{v}} = \sqrt{\frac{C}{v}}, \tag{2.3}$$

wobei δ den Hildebrand-Löslichkeitsparameter, ΔH_v die Verdampfungsenthalpie, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, v das molare Volumen und C die kohäsive Energiedichte darstellt. Die kohäsive Energiedichte einer Flüssigkeit stellt die benötigte Energiemenge dar, die nötig ist, um eine Menge der Flüssigkeit vom flüssigen in den gasförmigen Zustand zu transformieren. Sie steht im direkten Zusammenhang mit der Amplitude der Van-der-Waalschen Bindungskräfte, die zwischen Molekülen der Flüssigkeit wirkt, sie aneinander bindet und der Flüssigkeit einen Teil ihres makrophysikalischen Verhaltens verleiht. Beim Verdampfen müssen die Bindungskräfte überwunden werden, um den Phasenzustand zu wechseln. Gleiche Analogie gilt beim Vermischen von zwei Flüssigkeiten A und B. Die Moleküle des Stoffes A werden durch die Moleküle des Stoffes B getrennt und umgekehrt. Dabei werden die gleichen intermolekularen Van-der-Waalschen Bindungskräfte wie beim Verdampfen überwunden.

Betrachtet man wieder den Mischungsprozess eines binären Gemisches aus zwei unterschiedlichen Stoffen, kann mit Hilfe des Hildebrand-Löslichkeitsparameters (2.3) die Enthalpieänderung während des Mischens hergeleitet werden [14]

$$\Delta H_M = v(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2, \tag{2.4}$$

wobei ϕ_1 und ϕ_2 die Volumenanteile der beiden Stoffe repräsentiert. Man erkennt, dass ΔH_M ein Minimum annimmt, wenn die beiden Löslichlichkeitsparameter annähernd gleich groß sind

($\delta_1 \approx \delta_2$). Aus Formel (2.2) und der durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik geforderten positiven Entropieänderung beim Mischungsprozess folgt, dass auch die Änderung der Gibbs-Energie ΔG_M ein Minimum annimmt und $\Delta G_M < 0$ erfüllt ist. Beide Stoffe gehen spontan miteinander ein Stoffgemisch ein. Sind beide Löslichkeitsparameter völlig ident ($\delta_1 = \delta_2$), ist nach Formel (2.4) die Mischungsenthalpie gleich null und die Änderung der Gibbs-Energie nimmt ein globales Minimum an. Es handelt sich um eine ideale Lösung, die ohne Aufnahme oder Freisetzung von Wärme entstanden ist.

Wie bereits angemerkt wurde, dient das Konzept von Hildebrand nur als Approximation für einen Mischungsprozess, da es beispielsweise nur die Van-der-Waalschen Bindungskräfte berücksichtigt und andere intermolekulare Kräfte vernachlässigt. Hansen entwickelte deshalb basierend auf den Forschungen von Hildebrand ein Konzept, das den Löslichkeitsparameter δ in diverse Anteile anderer Bindungskräfte aufteilt [16]. Im Laufe der Jahre wurden viele weitere Modelle entwickelt, um das thermodynamische Verhalten bei der Herstellung von Membranen mittels Phaseninversion zu beschreiben. Am weitesten verbreitet ist dabei das Flory-Huggins-Modell [17].

Das Flory-Huggins-Modell berücksichtigt den Größenunterschied zwischen den Molekülen der unterschiedlichen Ausgangsstoffe (beispielsweise Polymer und Lösungsmittel), indem es den Ausdruck für die Änderung der Gibbs-Energie (2.2) anpasst [18, 19]. Ziel ist es, explizite Formeln für ΔH_M und ΔS_M zu finden, die über das mathematische Modell des Random Walks hergeleitet werden [20]. Das von Flory und Huggins erhaltene Ergebnis für ein binäres Gemisch lautet [21]

$$\Delta G_M = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}) \tag{2.5}$$

bzw. für ein ternäres Gemisch

$$\Delta G_M = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + n_1 \phi_2 \chi_{12} + n_3 \phi_1 \chi_{13} + n_3 \phi_2 \chi_{23}), \tag{2.6}$$

das beispielsweise beim NIPS-Verfahren benötigt wird (Lösungsmittel, Polymer, Nichtlösungsmittel). In obigen Gleichungen repräsentiert n die Anzahl der Mole des jeweiligen Stoffes, die Subskripte 1, 2 und 3 kennzeichnen das Lösungsmittel, das Polymer bzw. das Nichtlösungsmittel und χ stellt den Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter dar. Letzterer ist ein Maß für die Interaktion zwischen dem Lösungsmittel bzw. Nichtlösungsmittel und dem Polymer und ist mitbestimmend, ob ein Gemisch eine Phasenseparation vollzieht oder nicht.

2.2.2 Separation von Polymergemischen

Damit sich ganz allgemein ein homogenes Gemisch in zwei oder mehr Phasen entmischt, muss die Gibbs-Energie nach der Phasenseparation ΔG_{Sep} geringer als die Gibbs-Energie des ursprünglich homogenen Gemisches ΔG_0 sein:

$$\Delta G_{Sep} < \Delta G_0. \tag{2.7}$$

Um diesen Sachverhalt zu veranschaulichen, sei auf Abbildung 2.1 verwiesen, die die Änderung der Gibbs-Energie beim Mischvorgang ΔG_M eines binären Systems über den gesamten Verlauf des Volumenanteils des Polymers darstellt und dabei auch den χ Wert berücksichtigt.

Abbildung 2.1a zeigt dabei ein binäres System mit niedrigem Wechselwirkungsparameter χ, weshalb die Kurve eine konvexe Form besitzt. Betrachtet man eine willkürlich festgelegte Zusammensetzung ϕ_0 des Polymers und nimmt an, dass sich diese in zwei ebenso beliebige Zusammensetzungen ϕ_I und ϕ_{II} trennt, führt dies zu einem Widerspruch gegenüber Formel (2.7). In diesem Fall wäre die Gibbs-Energie nach der Phasenseparation größer als zuvor, weshalb niemals eine Phasenseparation des Polymers auftreten kann und deshalb der Mischprozess

begünstigt ist. Das Stoffgemisch ist über den gesamten Bereich der Polymerzusammensetzung *stabil*.

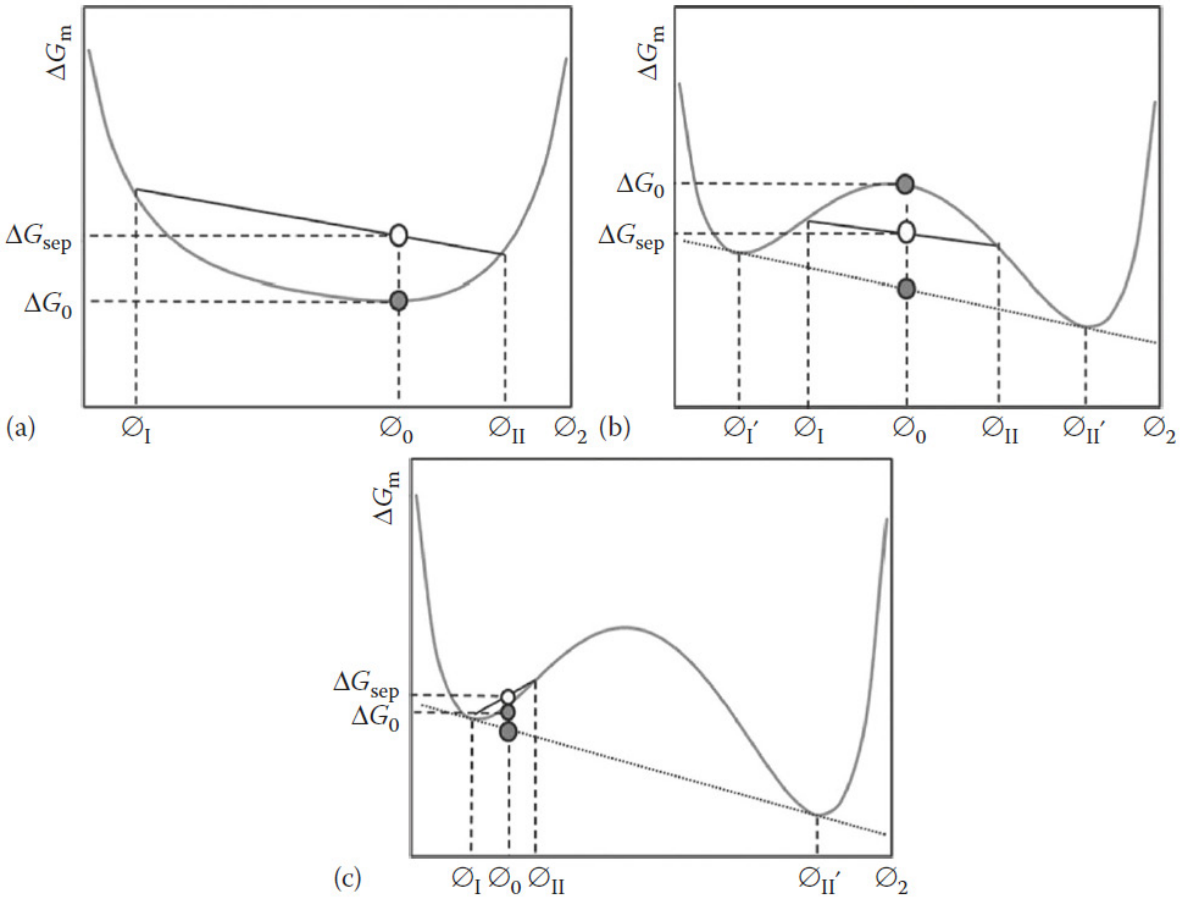


Abb. 2.1: (a) Stabiler, (b) instabiler und (c) metastabiler Zustand eines Stoffgemisches (Quelle: [7])

Mit zunehmendem Wechselwirkungsparameter χ verändert sich der konvexe Verlauf von ΔG_M im Mittelteil der Kurve allmählich zu einem konkaven Verlauf, was zur Folge hat, dass der Mischungsprozess ungünstiger und im Umkehrschluss der Entmischungsprozess begünstigter wird. Liegt beispielsweise die Zusammensetzung des Polymers ϕ_0 im konkaven Bereich der Kurve, bei dem für die Krümmung $\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_i^2} < 0$ gilt, reicht bereits eine kleine Schwankung in der Zusammensetzung von ϕ_0 zu ϕ_I und ϕ_{II} aus, damit die Gibbs-Energie des ursprünglich homogenen Gemisches ΔG_0 abnimmt. Formel (2.7) ist erfüllt und das Stoffgemisch wird als *instabil* bezeichnet. Es wird solange eine spontane Phasenseparation vollziehen, bis ein stabiler Zustand mit minimaler Energie erreicht ist. Im gezeigten Beispiel entspricht dies der Entmischung bis zu den beiden Zusammensetzungen ϕ_I' und ϕ_{II}'.

Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 2.1c eine spezielle Sonderform, den grenzstabilen Zustand, bei dem die ursprüngliche Zusammensetzung des Polymers ϕ_0 im konvexen Bereich des Verlaufs von ΔG_M liegt, für den die Krümmung $\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_i^2} > 0$ gilt. Zusätzlich liegt diese Zusammensetzung zwischen den beiden Punkten, die eine gemeinsame Tangente bilden. Hier bewirkt zwar eine kleine Fluktuation einen Anstieg der Änderung der Gibbs-Energie und somit würde laut Formel (2.7) keine spontane Entmischung entstehen, jedoch führt eine signifikant große Separation in die beiden Zusammensetzungen ϕ_I und ϕ_{II}' zu einer Energieminimierung und demensprechend

zu einer spontanen Phasentrennung – Formel (2.7) wäre erfüllt. Ein Polymergemisch, das diese Anforderungen erfüllt, wird als *metastabil* bezeichnet.

Nachdem der spontane Entmischungsprozess in Abbildung 2.1b abgeschlossen ist und die beiden Phasenzusammensetzungen ϕ'_I und ϕ'_{II} erreicht wurden, besitzen sie nicht nur eine geringere Gibbs-Energie, auch die beiden Tangenten der Punkte ϕ'_I und ϕ'_{II} fallen zusammen und es entsteht eine Doppeltangente. Daraus folgend sind die beiden Phasen auch im thermodynamischen Gleichgewicht, da das chemische Potential in beiden Punkten gleich groß ist. Die chemische Potentialdifferenz ist als

$$\Delta\mu_i = \frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_i} \tag{2.8}$$

definiert [22]. Über diese Definition kann ganz allgemein die Bedingung des Phasengleichgewichts in einem binären System angegeben werden, das sich nach der Entmischung einstellt. Ein Phasengleichgewicht stellt sich ein, wenn

$$\Delta\mu'_i = \Delta\mu''_i \tag{2.9}$$

erfüllt ist, wobei $\Delta\mu_i$ die chemische Potentialdifferenz des Stoffes i und $'$ bzw. $''$ die zwei Phasen des neuen Systems darstellen. Darüber hinaus hilft das chemische Potential bei der Beschreibung der Übergänge zwischen den einzelnen Zuständen der Phasenbereiche eines Stoffgemisches und der Definition von Abgrenzungskurven, siehe Abbildung 2.2. Als Binodale bezeichnet man die Grenze zwischen den stabilen und den grenzstabilen Zuständen der Zusammensetzung, in Abbildung 2.2 durch die Punkte ϕ_b und ϕ'_b gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu ist als Spinodale die Grenze zwischen den metastabilen und den instabilen Zuständen des Polymergemisches definiert, in Abbildung 2.2 durch die Punkte ϕ_s und ϕ'_s gekennzeichnet. Die Spinodale entspricht somit den Wendepunkten des Verlaufs von ΔG_M, bei denen für die Krümmung

$$\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_i^2} = 0 \tag{2.10}$$

gilt.

2.2.3 Ternäres Phasendiagramm

Nachdem die wichtigsten möglichen Zustandsbereiche eines Polymergemisches definiert wurden, kann im folgenden Kapitel das ternäre Phasendiagramm des NIPS-Verfahren, bestehend aus den Komponenten Polymer, Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel, hergeleitet werden, das letztlich die Membranbildung beschreibt.

Um ein Gemisch mit drei voneinander unabhängigen Komponenten darzustellen, verwendet man ein Gibbssches Dreiecksdiagramm, das erstmals von Gibbs verwendet wurde [23]. Jede Ecke des gleichseitigen Dreieckdiagramms entspricht dabei 100 % der jeweiligen Komponente. Ein typisches ternäres Phasendiagramm für NIPS ist in Abbildung 2.3a zu sehen. Es kann geplottet werden, indem basierend auf den Gleichungen (2.9) und (2.10) die Binodale und die Spinodale des Verlaufs von ΔG_M bei unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen Zusammensetzungen zusammengefügt werden. Zusätzlich ist neben der Binodale B und der Spinodale C auch der kritische Punkt A eingezeichnet, bei dem sich Binodale und Spinodale treffen [24]. Weiters sind Grenzen für zusätzliche Verfestigungsprozesse von Polymermischungen eingezeichnet, nämlich die Vitrifikation, die Kristallisation und das Gelieren [14].

Bei NIPS wird die Phasenseparation der ursprünglich homogen vermischten Polymerlösung durch den Kontakt mit einem Nichtlösungsmittel in flüssiger Phase ausgelöst, wobei durch die flüssig/flüssig Trennung die typische Porenstruktur einer Membran entsteht. Dass dieser Mecha-

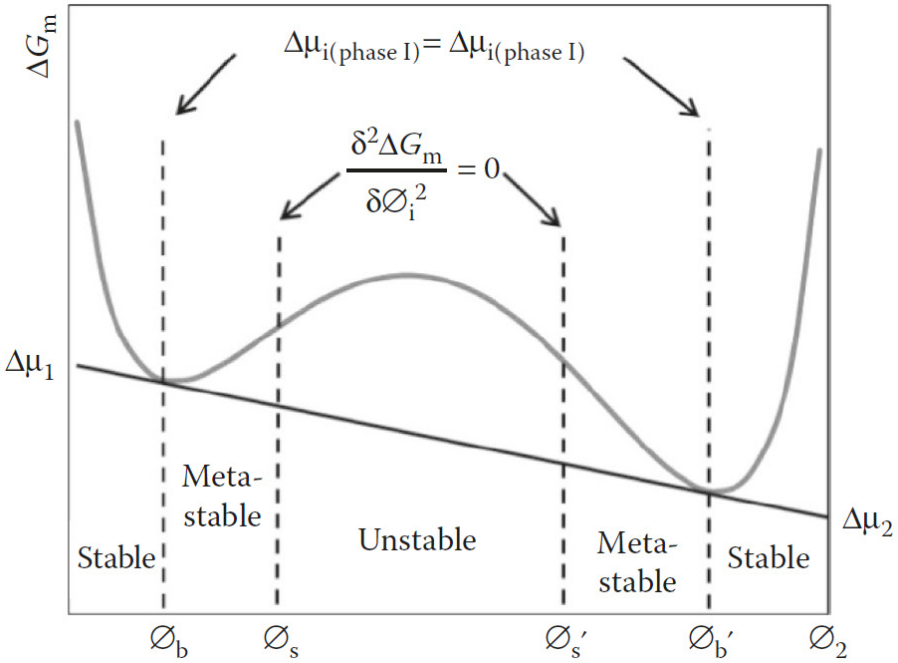
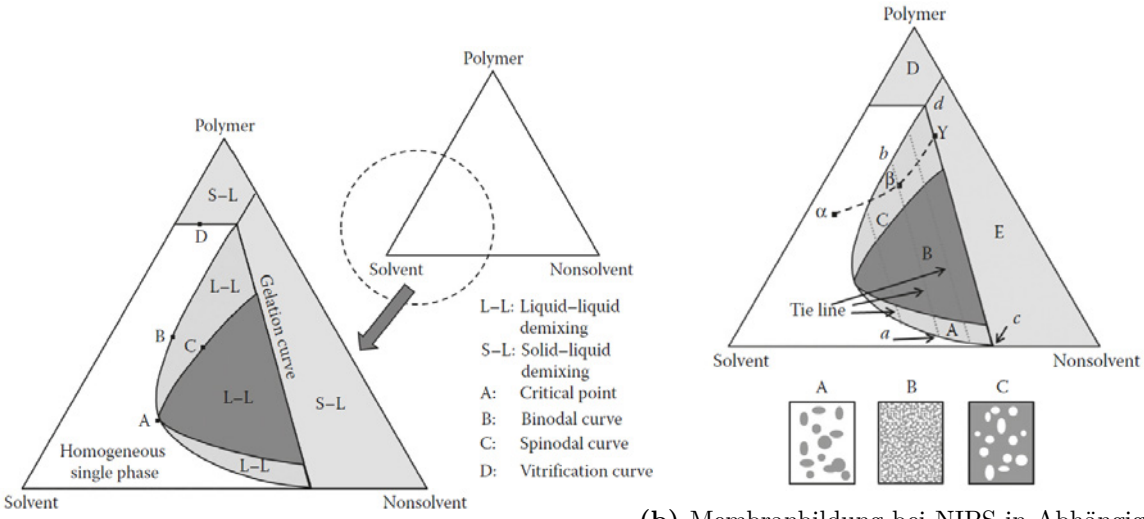


Abb. 2.2: Kennzeichnung der stabilen/instabilen/metastabilen Phasenbereiche einer Polymermischung (Quelle: [7])



(a) Ternäres Phasendiagramm für NIPS

(b) Membranbildung bei NIPS in Abhängigkeit des Übergangspunktes in den instabilen/-metastabilen Bereichs

Abb. 2.3: Phasendiagramm eines NIPS Herstellungsprozesses (Quelle: [7])

nismus sehr stark vom Eintrittspunkt in den instabilen Bereich des ternären Phasendiagramms abhängt, veranschaulicht Abbildung 2.3b. Zu Beginn einer jeden Membranherstellung liegt die Polymerlösung in einer einzig flüssigen, homogen vermischten Phase vor, gekennzeichnet durch den Pfadbeginn α. Durch die Immersion des Polymergemisches in ein Fällungsbad (näheres dazu im nächsten Abschnitt) wird der Lösungsmittel-Nichtlösungsmittel-Austausch initiiert. Dabei diffundiert das Lösungsmittel aus der Polymerlösung in das Fällungsbad heraus und umgekehrt

das Nichtlösungsmittel des Fällungsbades in die Polymermischung hinein. Das System wandert allmählich durch die Veränderung in der Zusammensetzung in einen metastabilen (in Abbildung 2.3b mit den Buchstaben A und C gekennzeichnet) oder instabilen Bereich (mit B gekennzeichnet) des Phasendiagramms, in dem die flüssig/flüssig Phasenseparation stattfindet, wobei sich das Stoffgemisch in eine polymerreiche und eine polymerarme Phase trennt.

Beispielhaft durch den Pfad $\alpha - \beta$ wird der Eintritt des Polymergemisches in den metastabilen Bereich C illustriert. In dieser Region des Phasendiagramms ist der Keimbildungs- und wachstumsmechanismus der polymerarmen Phase dominant [25]. Es entsteht eine Membran, bei der eine polymerreiche Matrix durch zerstreute kleine Tropfen polymerarmer Lösung unterbrochen wird, die mit der Zeit wachsen und die Porenstruktur der Membran bildet. Im Gegensatz dazu wäre es auch möglich, die Polymerlösung in den metastabilen Bereich A zu bringen, bei dem das umgekehrte Phänomen auftritt. Der Keimbildungs- und wachstumsmechanismus der polymerreichen Phase ist dominant, wodurch eine pudrige Anhäufung von Polymer entsteht, die jedoch als Membran nicht zu gebrauchen ist [25].

Neben der direkten Bildung einer dichten Membran durch den Glasübergang in die Region D des Phasendiagramms bleibt die Möglichkeit, dass das Polymergemisch durch den Lösungsmittel-Nichtlösungsmittel-Austausch in die instabile Region B geführt wird, bei dem die spinodale Entmischung dominant ist [25]. Ohne Keimbildung kommt es durch Konzentrationsschwankungen zur Bildung einer polymerarmen und einer polymerreichen Phase, die zusammen ein verflochtenes Netzwerk aus Matrix und Poren bildet.

Verläuft der Lösungsmittel-Nichtlösungsmittel-Austausch über eine längere Zeit, wird die Polymerlösung irgendwann in Abbildung 2.3b den Pfad $\beta - \gamma$ durchlaufen und die polymerreiche Phase festigt sich langsam, bis die neu geformte Membran schließlich vollständig erstarrt ist. Während des gesamten Membranbildungsprozesses sind die beiden polymerarmen und polymerreichen Phasen des Gemisches in thermodynamischem Gleichgewicht und dadurch die Zusammensetzung durch die Verbindungstangente des chemischen Potentials eindeutig definiert. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.3b für β durch die Punkte a und b illustriert.

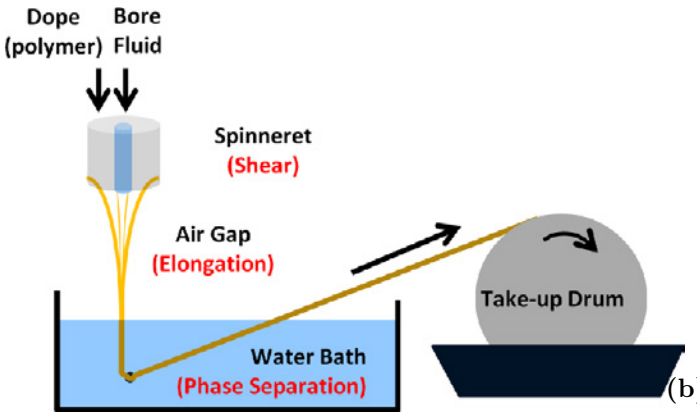
2.2.4 Nassspinnprozess bei Hohlfasermembranen

In den vorherigen Abschnitten wurde die theoretische Betrachtungsweise bei der Herstellung von Membranfasern mittels NIPS diskutiert, für die in diesem Kapitel eine praktische Umsetzung in Form des Nassspinnprozesses vorgestellt werden soll. Ein typischer Aufbau mit den wichtigsten Geräten ist in Abbildung 2.4a ersichtlich.

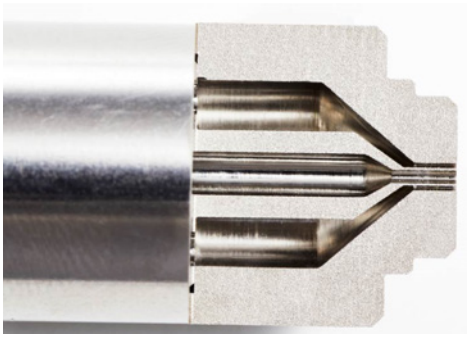
Herzstück der Membranherstellung ist die in Abbildung 2.4b dargestellte Spinndüse mit Kammeraufbau, die aus einem räumlich getrennten inneren Kern und einem äußeren Körper besteht. Eine Pumpe pumpt die homogene Polymerlösung in die äußere Kammer der Spinndüse. Eine zweite Flüssigkeit, das sogenannte Bohrfluid, wird zeitgleich mit einer zweiten Pumpe in die mittlere Kammer der Spinndüse gepumpt. Es dient als internes Koagulationsmittel. An der Austrittsöffnung der Spinndüse treffen erstmals das immer noch homogene Polymergemisch und das Bohrfluid zusammen und werden gemeinsam extrudiert. Der Lösungsmittel-Nichtlösungsmittel-Austausch startet und das Polymer wird in eine instabile oder metastabile Region des Phasendiagramms gebracht. Die Phasenseparation beginnt und die Polymerlösung erstarrt langsam von innen nach außen. Das Bohrfluid ist somit der Grund, warum eine Hohlmembran gesponnen werden kann. Es verdrängt das Polymer im Inneren des Fadens und leitet die Phasenseparation von innen nach außen ein, noch bevor der Faden das Koagulationsbad erreicht. Ohne den Einsatz einer Spinndüse mit eigener Kammer für das Bohrfluid würde die Struktur keinen Hohlraum bilden und es entstehen Flachmembranen, die ebenfalls zahlreiche Anwendungen im Alltag finden. Die

Durchflussgeschwindigkeit der Polymerlösung und des Bohrfluids lässt sich durch den Einsatz von zwei Pumpen voneinander getrennt steuern.

Abhängig vom eingestellten Luftspalt zwischen der Spinndüse und dem Koagulationsbad ist die gerade frisch in Entstehung befindliche Hohlfasermembran einige Zeit der Umgebungsluft ausgesetzt, bevor sie schließlich in das Koagulationsbad eintaucht. Sofort wird die Außenseite der Hohlfasermembran durch erneuten Lösungsmittel-Nichtlösungsmittel-Austausch in eine metastabile oder instabile Region des Phasendiagramms verschoben und eine weitere Phasenseparation wird eingeleitet, wodurch die immer noch in Entstehung befindliche Hohlfaser zusätzlich von außen nach innen erstarrt. Nach einer gewissen Zeit im Koagulationsbad ist sie vollständig erstarrt und kann mit einer Wickeltrommel aufgewickelt werden. Der Herstellungsprozess ist durchlaufen und eine Hohlfasermembran wurde gesponnen, die getrocknet werden kann. Da die Poren in der Faser dazu neigen, beim Trocknen zu kollabieren, bedarf es besonderer Vorsicht und Methoden, wie beispielsweise der Gefriertrocknung [26].



(a) Nassspinnprozess mit den wichtigsten Geräten und Produktionsschritten (Quelle: [27])



(b) Detailaufnahme einer Spinndüse für die Hohlfaserherstellung (Quelle: Copyright Kasen Nozzle Mfg Co.Ltd. All Rights Reserved)

Abb. 2.4: Schematische Darstellung des Nassspinnprozesses

2.3 Einflüsse auf die Membranbildung

Wie sich bereits durch die vorherigen Abschnitte erahnen lässt, handelt es sich bei der Herstellung von Hohlfasermembranen um einen komplexen Prozess, bei dem eine Vielzahl von Parametern einen entscheidenden Einfluss auf die endgültige morphologische Struktur und Funktion der Membran ausüben. Dabei kann grob zwischen den Einflüssen der Zusammensetzung der Polymerlösung und den Einflüssen der Prozessparameter während des Herstellungsprozesses unterschieden werden, die im Folgenden diskutiert werden.

2.3.1 Physikalische Prozessparameter

Eine Möglichkeit, die morphologische Struktur einer Polymermembran nach seinen Bedürfnissen anzupassen, ist die Einstellung diverser Parameter während des eigentlichen Spinnprozesses. Zu den Parametern, die einen besonders großen Einfluss auf die Membranbildung haben, zählen das Spinndüsendesign, die Länge des Luftspaltes zwischen der Spinndüse und dem Koagulationsbad, die Durchflussmenge der Polymerlösung und des Bohrfluids sowie die Aufwickelgeschwindigkeit der Wickeltrommel.

Die physikalischen Prozessparameter stellen dabei im Rahmen dieser Diplomarbeit eine, wenn nicht sogar die wichtigste Grundlage für den Bau der gesamten Membranspinnanlage dar, da sie letztlich die Parameter sind, die im Fertigungsprozess der Hohlfasermembran durch das Design der Anlage veränderbar sein sollen. Erkenntnisse aus diesem Abschnitt wirken somit entscheidend auf die Durchführung dieser Arbeit ein.

2.3.1.1 Spinndüsendesign

Grundsätzlich ist das Design der Spinndüse mit Abstand der bestimmendste Parameter für die morphologische Struktur der Membran im gesamten Herstellungsprozess. Alle anderen physikalischen Einflussfaktoren spielen eine untergeordnete Rolle.

Zunächst lässt sich unterscheiden, ob mit der Spinndüse Flachmembranen oder Hohlfasermembranen produziert werden sollen. Bei letzteren weist die Spinndüse einen kreisförmigen Austrittskanal in der Mitte der Düse auf, durch die das stabilisierende Bohrfluid extrudiert wird (siehe Abbildung 2.4b). Fehlt dieser zusätzliche Kanal, kann lediglich die Polymerlösung ohne innenliegendem Hohlraum extrudiert werden. Dieses Design der Spinndüse eignet sich für die Produktion von Flachmembranen. Dass die Herstellung von Hohlfasermembranen nicht auf ein Zweikammersystem, bestehend aus der Kammer für das Polymer und der Kammer für das Bohrfluid, beschränkt ist, zeigen beispielsweise Bonyadi und Chung [28]. Sie zeigen den Spinnvorgang von Polyvinylidenfluorid (PVDF) Hohlfasermembranen ohne Makrohohlräume, indem das Polymer, das Bohrfluid und das Lösungsmittel *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gleichzeitig und räumlich voneinander getrennt durch eine Spinndüse mit drei Austrittsöffnungen extrudiert wird.

Die Geometrie der verwendeten Spinndüse ist maßgebend für die Wandstärke sowie den Innen- bzw. Außendurchmesser der Hohlfasermembran entscheidend. Der Durchmesser des Bohrfluidaustrittes gibt dabei den Innendurchmesser der Faser vor, der des Polymeraustrittes respektive den Außendurchmesser. Die Differenz zwischen Außen- und Innendurchmesser legt die Wandstärke der Hohlfasermembran fest. Zur Veranschaulichung der größten Probleme bei der Fertigung, nämlich der Präzision und der Zentrierung der Austrittskanäle, sei wieder auf Abbildung 2.4b verwiesen. Sind die kreisrunden Kanäle der Polymerlösung und des Bohrfluids nicht exakt zentriert, ist der achsensymmetrische Strom des Polymers gestört. Am Austritt treffen die beiden Flüssigkeiten leicht achsenverschoben aufeinander, was zu einer asymmetrischen Wandstärke der gebildeten Membran führt.

In der Literatur können einige Studien gefunden werden, die sich mit der Auswirkung der Geometriebedingungen der Spinndüse auf die Hohlfasermembran beschäftigen. Beispielsweise sei hier die Studie von Wang et al. [29] erwähnt, die bei nassgesponnen Hohlfasermembranen den Effekt des Strömungswinkels der Polymerlösung auf für die Ultrafiltration charakteristischen Eigenschaften untersuchte. Dabei wurde festgestellt, dass abhängig vom Strömungswinkel die Porengröße der Hohlfasermembran schwankte. Während bei niedrigen Durchflussmengen ähnliche Porenstrukturen für konische und geradem Austrittswinkel beobachtet werden konnten, zeigte sich bei hohen Durchflussmengen ein anderes Bild. Dabei verschwand bei gerader Austrittsdüse die Porenstruktur völlig, hingegen konnten bei einem konischen Austrittswinkel trotzdem noch Poren im Querschnitt der Hohlfasermembran erkannt werden. Wang et al. [29] schlussfolgerten daraus, dass der Strömungswinkel im Inneren der Spinndüse bzw. die Länge des Austrittskanals eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Hohlfasermembranen spielen. Zusätzlich beeinflusst der Strömungswinkel durch Veränderung der Dehn- bzw. Scherrate die Durchlässigkeit bzw. die Selektivität der produzierten Membran [30].

Dass die Austrittsöffnung und dementsprechend die Hohlfasermembran nicht zwingend kreisrund sein muss, zeigt eine Studie von Nijdam et al. [31]. Sie beschäftigten sich mit der Herstellung

von Fasern aus Polyethersulfon bzw. Polyamid mit sternförmigem Außen- bzw. Innendurchmesser, mit dem Vorteil, dass dadurch eine Vergrößerung der Oberfläche erreicht werden kann [32].

2.3.1.2 Durchflussmengen und Zusammensetzung des Bohrfluids

Je nach Ausführung des Spinndüsendesigns können durch getrennte Pumpenansteuerung unterschiedliche Durchflussgeschwindigkeiten der Polymerlösung und des Bohrfluids erzielt werden, wodurch maßgeblich die morphologische Struktur der Hohlfasermembran beeinflusst werden kann. Dabei sei angemerkt, dass die im Folgenden diskutierten Einflüsse für das klassische Design mit zwei Austrittsöffnungen, nämlich für das Bohrfluid im Mittelkanal und das Polymer im ringförmigen Außenkanal, nach Abbildung 2.4b gelten und Sonderformen (beispielsweise ein Dreikanalsystem) nicht berücksichtigt werden.

Die Durchflussmenge des Polymers varriert die geoemtrischen Dimensionen des Außendurchmessers und der Wandstärke der Hohlfasermembran durch Beeinflussung der Schergeschwindigkeit in der Spinndüse. Zusätzlich verändert sich die morpholigische Struktur der Außenwand. Ren et al. [33] untersuchten beispielsweise, wie sich die CO_2-Permeanz einer PVDF Hohlfasermembran bei unterschiedlichen Durchflussmengen verhält. Höhere Durchflussmengen und dementsprechend höhere Schergeschwindigkeiten resultierten in einem größeren Durchmesser und einer erhöhten CO_2-Permeanz.

Im Gegensatz dazu variiert die Durchflussmenge des Bohrfluids die geometrischen Abmessungen des Innendurchmessers und der Wandstärke der Hohlfasermembran. Nimmt man an, dass die Durchflussmenge gleich null ist, bricht der stützende Innenkanal der Hohlfasermembran völlig zusammen und man erhält in diesem Gedankenexperiment eine Art Flachmembran. Mit zunehmender Durchflussmenge weitet sich das Lumen aus und die Wandstärke nimmt folglich ab.

Zusätzlich beeinflusst die Zusammensetzung des Bohrfluids die Morphologie der Innenwand. Beispielsweise wird als Bohrfluid gerne Wasser verwendet, das für die Polymerlösung ein sehr starkes Koagulant darstellt. Bereits geringe Mengen reichen aus, um das Polymergemisch in einen instabilen oder metastabilen Bereich des Phasendiagramms zu verschieben und die Phasentrennung zu starten [34]. Dabei bildet sich an der Innenwand der Hohlfasermembran eine dichte Schicht, unter der Poreneinschlüsse zu finden sind [35]. Im Gegensatz dazu stellen Alkohole (z.B. Ethanol), Lösungsmittel (z.B. NMP oder Dimethylsulfoxid (DMSO)) und deren Mischung mit Wasser ein schwaches Koagulant dar, von dem große Mengen benötigt werden, um die Phasenseparation anzustoßen [34]. Gleichzeitig verzögert das schwächere Koagulant die Phasentrennung in der Polymerlösung und bewirkt dadurch die Bildung einer schwammartigen Innenwand mit großen, fingerähnlichen Poren [12]. Zu beachten ist jedoch, dass ein schwaches Koagulant vor allem bei der Verwendung als Bohrfluid nicht als zu schwach ausgelegt wird, da sonst die stabilisierende Eigenschaft des Bohrfluids verloren geht und infolgedessen das innere Lumen der Hohlfasermembran nicht ausgebildet werden kann.

2.3.1.3 Luftspaltlänge

Die Luftspaltlänge zwischen den Austrittsöffnungen der Spinndüse und des Koagulationsbades übt einen entscheidenden Einfluss auf die Morphologie der Hohlfasermembran aus. Treffen das Bohrfluid und die Polymerlösung an der Austrittsöffnung aufeinander, erfolgt sofort eine Phasentrennung an der Innenwand, die sich von innen nach außen ausbreitet. Die Außenwand hingegen befindet sich noch in einer stabilen Phase und ist anfällig für jeglichen Einfluss aus der Umwelt. Es ist besonders darauf zu achten, dass keine Schmutzpartikel in der Luft vorhanden sind, die an der noch feuchten Membran anhaften und in späterer Folge beim Eintauchen in das Koagulationsbad als feste Einschlüsse in der Hohlfasermembran verbleiben. Ebenso

kann ein Luftzug auf die geometrische Dimension des Außendurchmessers einwirken und zu ungleichmäßigen Wandstärken führen. Beides sind Möglichkeiten, die zu einer schlechteren Performance der Membran beitragen.

Eine lange Luftspaltlänge kann jedoch auch genutzt werden, um die Außenwand bereits vor dem Eintauchen in das Bad in einen instabilen oder metastabilen Zustand zu überführen. Beispielsweise kann ein Additiv in der Polymerlösung bereits im Luftspalt die Luftfeuchtigkeit aus der Umgebung binden und die Phasentrennung starten, um Membranen mit schwammartiger Struktur ohne dichter Außenhaut zu erzeugen, die verbesserte Wasserdurchlässigkeit zeigen [36]. Generell wirkt bei einem langen Luftspalt die Schwerkraft länger auf die frische Membran ein, wodurch in der Membran höhere Dehnspannungen entstehen. Der Zug auf die Moleküle führt zu einer Ausrichtung und dichteren Verteilung [7], was sich durch eine zunehmende Oberflächenrauheit an beiden Wandseiten widerspiegelt [37].

2.3.1.4 Zusammensetzung des Koagulationsbades

Mit dem Eintritt der noch feuchten, von der Umgebungsluft unbehandelten Hohlfasermembran in das Koagulationsbad beginnt die flüssig/flüssig Phasentrennung an der Außenwand, wodurch langsam die Polymerlösung von außen nach innen verfestigt wird. Dieser Effekt ist praktisch ident mit der durch das Bohrfluid induzierten Phasentrennung, weshalb einige Überlegungen aus dem Abschnitt Durchflussmengen und Zusammensetzung des Bohrfluids auch hier gelten.

Bei der Wahl eines starken Koagulants, wie etwa Wasser, bildet sich an der Außenwand der Faser eine dichte, glatte Haut ohne Poreneinschlüsse [35]. Wird hingegen Alkohol, ein Lösungsmittel oder deren Mischung mit Wasser verwendet, taucht die Hohlfasermembran in ein schwaches Koagulant ein. Die Phasentrennung wird verzögert und die resultierende Außenhaut ist makroporenfrei und weist eine kugelartige Struktur auf, die aus sphärolithischen Kristalliten besteht [34].

2.3.1.5 Temperatur des Koagulants

Neben der Zusammensetzung des Koagulants spielt auch dessen Temperatur eine entscheidende Rolle für die morphologische Struktur der Hohlfasermembran. Dabei ist für die folgende Betrachtung wiederum irrelevant, ob es sich bei dem Koagulant um das Bohrfluid für die Bildung der Innenwand oder um das Koagulant des Bades für die Bildung der Außenwand handelt, da beide Phasentrennungen auf dem gleichen Prinzip beruhen.

In der Literatur finden sich bezüglich der Temperatur widersprüchliche Beobachtungen. Beispielsweise fanden Tang et al. [38] heraus, dass bei höheren Temperaturen generell größere Poren in PVDF Hohlfasermembranen gebildet werden. Im Unterschied dazu stellten Choi et al. [39] das Gegenteil fest. Sie beobachteten die Bildung von kleineren Poren bei höheren Temperaturen in einer PVDF Membran, wodurch die selektive Permeabilität diverser Gase anstieg und die generelle Durchlässigkeit sank. Bei niedrigeren Temperaturen zeigte sich für sie das umgekehrte Verhalten.

2.3.1.6 Aufrollgeschwindigkeit der Wickeltrommel

Die Aufrollgeschwindigkeit der Wickeltrommel ist sehr stark vom verwendeten Polymer und der Art des Koagulants abhängig und beeinflusst in einem gewissen Maß die Eigenschaften der noch frischen Faser. Für ein besseres Verständnis sollen im Folgenden Gedankenexperimente dienen.

Wird die Aufwickelgeschwindigkeit zu langsam gewählt und unterschreitet die Fallgeschwindigkeit des Polymers, sammelt sich die frische, möglicherweise noch feuchte Faser am Boden des Koagulationsbades an und kann dort verklumpen oder deformiert werden. Gleicht man die

Aufrollgeschwindigkeit so ab, dass sie mit der Fallgeschwindigkeit des Polymers übereinstimmt, kann die Zugspannung in der Faser nahezu null betragen [13]. Ab diesem Punkt bewirkt eine Zunahme der Geschwindigkeit einen Anstieg der Zugspannung in der Hohlfasermembran, da die Wickeltrommel immer größere Zugkräfte überträgt. Infolgedessen kommt es zu einer Dehnung und Einschnürung der Faser mit verbundener Abnahme des Durchmessers. Zusätzlich bewirkt die erhöhte Aufrollgeschwindigkeit eine Abnahme der Verweilzeit im Koagulationsbad. Die Veränderung der Polymerkettenorientierung und der Dichte durch die Zugkraft auf die Faser führt zusätzlich zu einer verminderten Permeanz [10].

Wird die Aufwickelgeschwindigkeit zu schnell gewählt, reicht die Verweilzeit im Koagulationsbad nicht aus, die Faser vollständig zu kristallisieren. Die durch die Wickeltrommel übertragene Zugkraft führt zu einem Anstieg der Zugspannung in der Faser, bis schließlich irgendwann die maximale Zugfestigkeit der Hohlfasermembran überschritten wird und die Faser reißt.

2.3.2 Zusammensetzung der Spinnlösung

Die Art und Konzentration des verwendeten Polymers, des Lösungsmittels und der beigemengten Additive beeinflussen die Eigenschaften der gesponnenen Hohlfasermembran wesentlich. Die Spinnanlage sollte daher den Einsatz eines möglichst breit gefächerten Spektrums an verwendbaren Stoffen ermöglichen, wodurch Fasern für ein weites Einsatzgebiet hergestellt werden können. Aus diesem Grund wird im Folgenden der Einfluss des Polymers, des Lösungsmittels und der Additive auf die Membran näher erläutert.

An dieser Stelle sei zusätzlich erwähnt, dass die Zusammensetzung der Spinnlösung ebenfalls einen Einfluss auf die mechanischen Komponenten der Membranspinnanlage ausübt. Insbesondere greifen die diversen Lösungsmittel viele polymerbasierte Dichtungsringe an und führen beispielsweise zu einer Aufquellung und damit einhergehenden Abnahme der physikalischen Eigenschaften des Dichtungsringes nach Kontakt mit dem Medium. Ebenso müssen metallische Werkstoffe mit den verwendeten Medien kompatibel sein, um beispielsweise eine Korrosion im Betrieb zu vermeiden

2.3.2.1 Polymer

Je nach Art des verwendeten Polymers ergeben sich unterschiedliche Anwendungsgebiete der Hohlfasermembran. Eine Auswahl der beim NIPS-Herstellungsverfahren gebräuchlichsten Polymere und deren Anwendungen ist in Tabelle 2.1 aufgelistet. Sie haben gemeinsam, dass sie in gängigen Lösungsmitteln aufgelöst werden können, gute mechanische, thermische und chemische Eigenschaften aufweisen und gering anfällig gegebenüber Fouling sind. Als Fouling wird dabei prinzipiell jede Verschmutzung bezeichnet, die sich negativ auf die Performance einer Hohlfasermembran auswirkt [40].

Der Einfluss der Polymerkonzentration auf die Eigenschaften der Membran wurde bereits im Kapitel 2.2.3 behandelt. Die Konzentration bestimmt, an welchem Punkt der Binodale die Polymerlösung in den instabilen bzw. metastabilen Bereich übertritt und die flüssig/flüssig Phasentrennung eingeleitet wird.

2.3.2.2 Lösungsmittel

Prinzipiell muss das verwendete Lösungsmittel in der Lage sein, die in Tabelle 2.1 aufgezählten Polymere aufzulösen, damit eine für den Spinnprozess benötigte homogene Polymerlösung zur Verfügung gestellt werden kann. Ein Maß dafür, wie gut ein Lösungsmittel geeignet ist, wurde bereits mit dem Hildebrand-Löslichkeitsparameter δ in Formel (2.3) vorgestellt, dessen Anwendung sich bei der Enthalpieänderung während des Mischprozesses ΔH_M in Formel (2.4) widerspiegelt.

Tab. 2.1: Auswahl und Anwendungsgebiete einiger Polymere, die bei NIPS verwendet werden

Polymer[1]	**Anwendung**[2]
Polysulfon (PSU)	Gastrennung, Ultrafiltration und Mikrofiltration
Polyethersulfon (PES)	Ultrafiltration und Mikrofiltration
Polyacrylnitril (PAN)	Dialyse, Ultrafiltration und Mikrofiltration
PVDF	Ultrafiltration und Mikrofiltration
Polyetherimid (PEI)	Ultrafiltration und Mikrofiltration
Polyimid (PI)	Gastrennung

[1] Quelle: [7]
[2] Quelle: [40]

Sind die Löslichkeitsparameter für das Polymer und das Lösungsmittel annähernd gleich, nimmt ΔH_M ein Minimum an und das Polymer löst sich. Umgekehrt gilt für signifikant unterschiedlich große Löslichkeitsparameter, dass die Differenz $\Delta\delta$ nicht gegen null geht und ΔH_M strebt ein Maximum an. Das verwendete Mittel verhält sich somit als Nichtlösungsmittel.

Dass unterschiedliche Lösungsmittel Einfluss auf das ternäre Phasendiagramm und folglich auch auf die Membranbildung ausüben, zeigt die Studie von Bottino et al. [41], die die Auswirkung der acht gebräuchlichsten Lösungsmittel DMSO, Trimethylphosphat (TMP), Triethylphosphat (TEP), N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMAC), NMP, Tetramethylharnstoff (TMU) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) auf die morphologische Struktur einer PVDF Hohlfasermembran untersuchte. Dabei stellte sich heraus, dass Lösungsmittel die Binodale im ternären Phasendiagramm (Abbildung 2.3a) verschieben und somit maßgeblich mitentscheidend sind, wann die flüssig/flüssig Phasenseparation eingeleitet wird. Starke Lösungsmittel, wie etwa DMSO, verschieben die Binodale in Richtung des Eckpunktes für Lösungsmittel, schwache, wie etwa HMPT, hingegen von der Ecke weg. Als Konsequenz wird weniger bzw. mehr Nichtlösungsmittel benötigt, um die Phasentrennung zu starten. Dabei beeinflusst die Diffusion zwischen Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel die Porosität der Hohlfasermembran.

2.3.2.3 Additive

Beigemengte Additive in der Polymerlösung bieten eine einfache Möglichkeit, die Membranbildung durch das NIPS-Verfahren zu modifizieren. Beispielsweise wurde bereits im Abschnitt Luftspaltlänge die Studie von Susanto et al. [36] erwähnt, die sich mit der Beimengung von Triethylenglycol (TEG) in einer PES-Lösung beschäftigte und dadurch eine vergrößerte Porenbildung feststellen konnte. Die Literatur zeigt, dass je nach Art des verwendeten Additivs (polymeres Additiv, organische Moleküle, inorganische Moleküle, schwache Lösungsmittel oder starke Nichtlösungsmittel) eine Vielzahl von unterschiedlichen Membraneigenschaften eingestellt werden können [14].

Kapitel 3

Realisierung der Membranspinnanlage

3.1 Einführung

Basierend auf der schematischen Darstellung in Abbildung 2.4a soll in diesem Kapitel das tatsächlich entworfene Design und die Realisierung der fertigen Membranspinnanlage vorgestellt werden, die auf das NIPS-Herstellungsverfahren ausgelegt ist. Als grundlegende Betrachtung dienten bei der praktischen Umsetzung einerseits die notwendigen thermodynamischen Anforderungen an die Hohlfasermembran, wie sie im vorangegangenen Kapitel diskutiert wurden, andererseits flossen bei der Konstruktion auch spezifisch für diese Diplomarbeit gewünschte Spezifikationen (Auslegung auf 100 Bar Betriebsdruck) und die Berücksichtigung der Einflussfaktoren mit ein. Jene daraus resultierenden Betriebsparameter, die vom Benutzer eingestellt werden können, sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Die Verwendung von chemisch beständigen Werkstoffen, siehe Kapitel 2.3.2, einem innovativen Design und der Auslegung der Anlage für hohe Betriebsdrücke führen zu einer multifunktional anwendbaren Membranspinnanlage, die Hohlfasermembranen nach dem NIPS-Prozess aus diversen Polymergemischen, Vergleich Tabelle 2.1, spinnen kann, dargestellt in Abbildung 3.1.

Tab. 3.1: Vom Benutzer einstellbare Betriebsparameter mit Richtwerten

Symbol	**Betriebsparameter**	**Richtwert**[1]
Q_P	Durchflussrate des Polymergemisches	0,5 mL/ min
Q_B	Durchflussrate des Bohrfluids	10 mL/ min
c_P	Polymerkonzentration im Polymergemisch	31 wt.%
c_B	Nichtlösungsmittelkonzentration im Bohrfluid	100 wt.%
l_A	Luftspaltlänge	6 cm
v	Aufwickelgeschwindigkeit	1 m/ min
T_K	Temperatur des Koagulationsbades	22 °C
T_R	Polymerreservoirtemperatur	70 °C
T_S	Spinndüsentemperatur	65 °C
l_K	Faserlänge vor der ersten Umlenkung	1 m

[1] Laut vorgegebenen Spezifikationen, basierend auf [42]

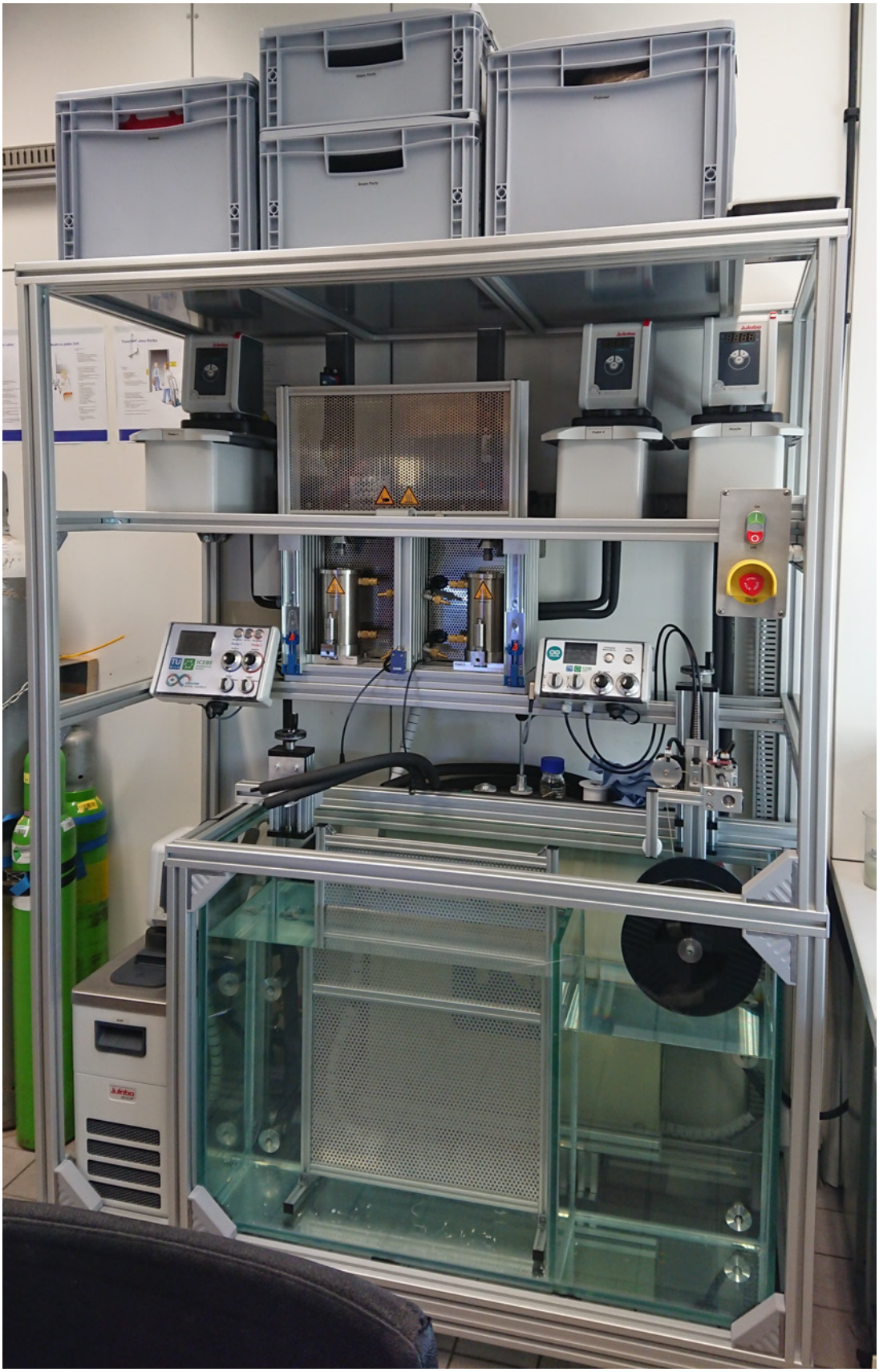


Abb. 3.1: Ausgeführte Membranspinnanlage mit allen Komponenten entsprechend der Spezifikationen

3.2 Design des Grundrahmens

Das Grundgerüst der gesamten Anlage (schematische Abbildung 3.2), in dem alle benötigten Komponenten der Membranspinnanlage montiert werden können, stellt ein Rahmensystem dar, das aus Strebenprofilen der Firma Bosch Rexroth AG (Stuttgart, Deutschland) aufgebaut ist. Lediglich die entkoppelte Mischapparatur, mittels der das homogene Polymergemisch vorbereitet wird, ist nicht enthalten. Die Wahl fiel auf das Montagesystem, weil es eine große Auswahl an Montageelementen bietet, die eine Vielzahl von Vorteilen beim Bau der Membranspinnanlage mit sich bringen. Vierkantprofile aus Aluminium und die dazu passenden Verbindungselemente ermöglichen nicht nur einen modularen Aufbau des Gestells, das jederzeit mit wenig Aufwand erweitert werden kann, um beispielsweise mehr Stauraum zu schaffen, sie erleichtern auch die Assemblierung bzw. Demontage des Rahmens aufgrund einer besseren Montagefreundlichkeit und einfach zu erreichenden Winkel- und Innenwinkelverbindungen. Dabei garantiert das hauptsächlich bei tragenden Profilen verwendete Raster 40 Maß mit stabiler 10 mm Nut dennoch die mechanische Stabilität des 1400x700x1970 mm großen und im Betrieb bei gefülltem Koagulationsbecken rund 500 kg schweren Rahmens. Die Dimensionen des Gestells sind dabei so ausgewählt, dass es auf Schwerlastrollen in den meisten Lastenaufzügen transportiert werden kann. Zusätzlich ist die Membranspinnanlage als funktionelle Einheit aufgebaut, die nicht an externe Peripherie gebunden ist. Am vorgesehenen Stellplatz muss lediglich ein Starkstromanschluss vorhanden sein. Der eigens gebaute und integrierte elektrische Verteiler, Abbildung 3.3, speist sowohl die Antriebseinheiten und Thermostatisierungsbäder als auch das Arduino-basierte Kontroll- und Regelungssystem der Anlage. Ist der Stellplatz ausgewählt, kann das Dach des Grundrahmens dazu genutzt werden, benötigtes Zubehör in Griffweite zu verstauen.

Grundsätzlich lässt sich die in Abbildung 3.2 schematisch dargestellte Spinnanlage grob in drei Zonen gliedern: Im oberen Bereich befindet sich der Stauraum für die drei Heizbäder und Zubehör, in der Mitte befinden sich die Pumpenstation, das Herzstück der Anlage, mit den Bedienkonsolen für die Pumpen und der Aufwickeltrommel und im unteren Bereich das Koagulationsbad mit dem Kälte-Umwälzthermostat, der Aufwickeltrommel und dem elektrischen Verteiler.

Dabei wird das Bad durch ein 1024x324x700 mm großes Glasbecken mit rund 230 L Fassungsvermögen realisiert. Eine separate Kammer, durch eine Zwischenwand von der eigentlichen Hauptkammer des Koagulationsbades getrennt, erlaubt es, die frisch gesponnene Hohlfasermembran beim Aufwickelvorgang durch die Wickeltrommel zu waschen. Weiters ermöglicht ein eigens vorgesehenes Ablassventil, dass das Waschmittel jederzeit bis auf wenige Zentimeter Füllhöhe abgelassen werden kann und folglich die Membran nicht umspült im Medium Luft aufgewickelt wird. Zusätzlich bietet sich die Möglichkeit, die Haupt- und Nebenkammer des Bades mit einem Überlauf zu verbinden, um die Aufwickeltrommel teils oder völlig in die Koagulationsflüssigkeit einzutauchen. Die Eintauchtiefe kann dabei mithilfe einer handbetriebenen Linearachse variiert werden. Um das Becken vor Verschmutzung zu schützen, ist der Grundrahmen so konstruiert, dass passgenau Platten direkt über dem Bad eingeschoben werden können, die beide Kammern abdecken.

In unmittelbarer Nähe zum Koagulationsbad befindet sich ein Kälte-Umwälzthermostat (CORIO CD-200F, Julabo GmbH, Seelbach, Deutschland), das den Betriebsparameter Koagulationsbadtemperatur T_K reguliert. Das verwendete Gerät erlaubt dabei eine Kühlung oder eine Beheizung im Bezug zur der Raumtemperatur. Damit das Kälte-Umwälzthermostat vor Schäden durch die im Laufe des Betriebs ansteigende Konzentration an Lösungsmittel im Koagulationsbad geschützt ist, wird das Koagulationsmittel indirekt über das Gerät gekühlt bzw. geheizt. Dabei zirkuliert Wasser vom Laborthermostat in den äußeren Heizmantel eines zwischengeschalteten Flüssigkeit-Flüssigkeit-Wärmetauschers, dessen innere Kammer von einer separaten Flüssigkeitsringpumpe (Novax 20 B, Rover Pompe Snc, Polverara, Italien) mit dem Koagulationsmittel aus

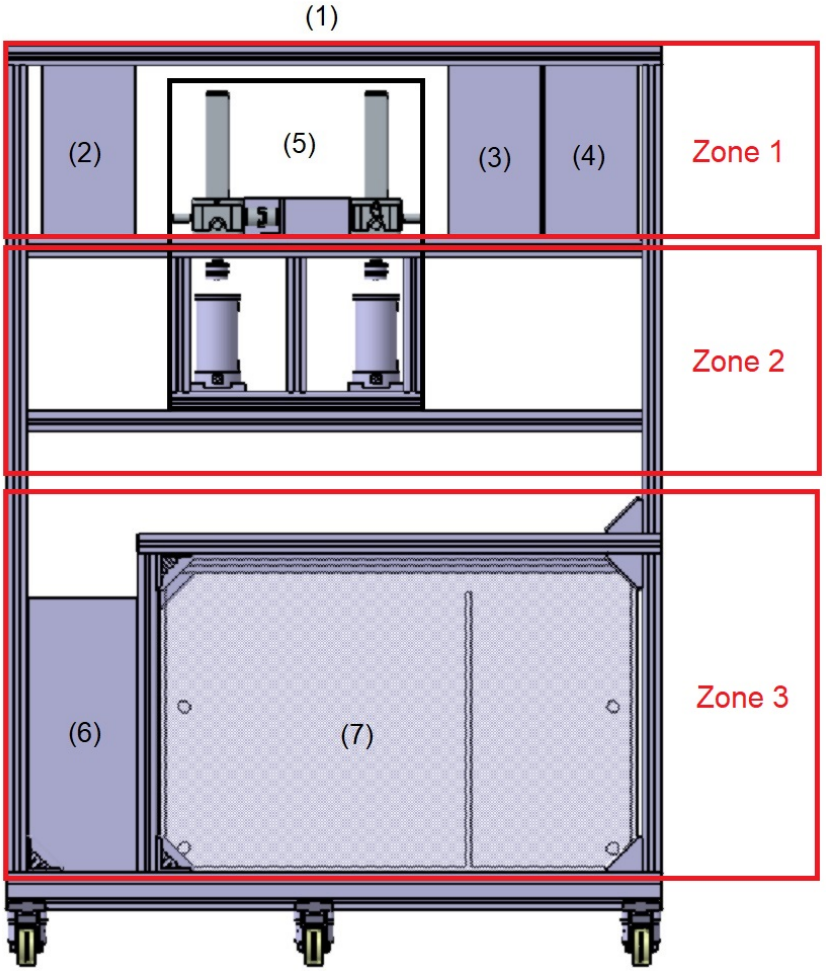


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der konstruierten Membranspinnanlage in Vorderansicht mit den wichtigsten Komponenten: (1) Stauraum, (2) Heizbad für die Polymerpumpe, (3) Heizbad für die Bohrfluidpumpe, (4) Heizbad für die Spinndüse, (5) Pumpenstation, (6) Kälte-Umwälzthermostat für das Koagulationsbad, (7) Koagulationsbad mit Umlenkrollen

dem Glasbecken umspült wird, wodurch eine thermische Energieübertragung zwischen Wasser und Koagulationsmittel erfolgt. Eine Einlass- und eine Auslassöffnung in der Hauptkammer des Bades schließen den indirekten Kühl-/Beheizungskreislauf.

Über der Hauptkammer des Bades befindet sich die Spinndüse, die mittels einer handbetriebenen Linearachse höhenverstellbar montiert ist. Infolgedessen kann der Betriebsparameter Luftspaltlänge l_A je nach Erfordernis eingestellt werden, um die morphologische Struktur der Hohlfasermembran zu beeinflussen. Das verwendete Design der Spinndüse sieht zwei Einspeisungen vor, nämlich die Polymer- und die Bohrfluidzufuhr. Ein Heizmantel reguliert zusätzlich die Viskosität des Polymers und des Bohrfluids in den Reservoirkammern. Für die praktische Realisierung kann dazu an den Zu- und Ablauf des Heizmantels ein Bad-Umwälzthermostat (CORIO CD-B5, Julabo GmbH, Seelbach, Deutschland) angeschlossen werden, wodurch gewährleistet wird, dass der Betriebsparameter Spinndüsentemperatur T_S reguliert werden kann.

Die von der Spinndüse extrudierte, frisch gesponnene Hohlfasermembran wird im Becken über mehrere Umlenkrollen zur Aufwickeltrommel geführt. Diese sind auf einem Lochblech

Abb. 3.3: Ausgeführter elektrische Verteiler entsprechend der Spezifikationen

montiert, das in das Bad eingetaucht wird. Der Vorteil liegt darin, dass die Umlenkrollen aufgrund des Lochmusters beliebig positionierbar gestaltet sind und dadurch die Faserlänge im Koagulationsbad l_K variierbar ist. Infolgedessen ändert sich auch die Verweildauer der Membran in der Koagulationsflüssigkeit, was letztlich die morphologische Struktur beeinflussen.

3.3 Design der Pumpenstation

Da die Membranspinnanlage auf das NIPS-Verfahren ausgelegt werden soll, besteht die in Abbildung 3.5 schematisch dargestellte Pumpenstation aus zwei ident aufgebauten, gespiegelten Bereichen, wobei der linke Bereich dem Polymergemisch und der rechte dem Bohrfluid zugeteilt ist. Das Grundprinzip der Pumpeneinheit entspricht jenem einer Spritzenpumpe, die jedoch für höhere Betriebsdrücke und eine kontinuierliche Thermostatisierung adaptiert wurde. Ein Schrittmotor (NEMA 34, 86 mm × 86 mm, 8 Nm Haltemoment) nach Normung (NEMA ICS 2.4-2020) des US-amerikanischen Branchenverbandes National Electrical Manufacturers Association (NEMA) treibt den Eingang eines Spindelhubgetriebes (25kN-30x6-SL, ZIMM GmbH, Lustenau, Österreich) an, das die rotatorische Bewegung der Antriebsseite in eine translatorische Bewegung der abtriebsseitigen Hubspindel umwandelt. Diese ist mit einem speziell konzipierten Kolben (Abbildung 3.8) verbunden, der in einem eigens designten Kolbengehäuse (Abbildung 3.11) nach unten gedrückt wird, das als Füllkammer für das Polymergemisch bzw. das Bohrfluid dient. Durch die Betätigung des Kolbens auf die Flüssigkeit im Gehäuse baut sich ein Druck auf, der das Gemisch durch den Auslass in die Spinndüse und dort schließlich durch den ringförmigen Austritt aus der Düse in das Koagulationsbad extrudiert. Die Extrusionsrate wird dabei durch die Motordrehzahl gesteuert. Eine Kolbendichtung am Kolben verhindert das Entweichen der Flüssigkeit nach oben. Die Verwendung von zwei Systemen mit zwei separaten Pumpen bietet dabei den Vorteil, dass die für die Membranherstellung wichtigen Betriebsparameter der Durchflussmengen von Bohrfluid und Polymergemisch voneinander unabhängig vorgegeben werden können. Um eine hohe Flexibilität der Anlage zu garantieren, wurde die gesamte Anlage auf

einen maximalen Betriebsdruck von 100 bar ausgelegt. Dadurch kann ein weites Spektrum an Polymeren und insofern variierenden Viskositäten abgedeckt werden.

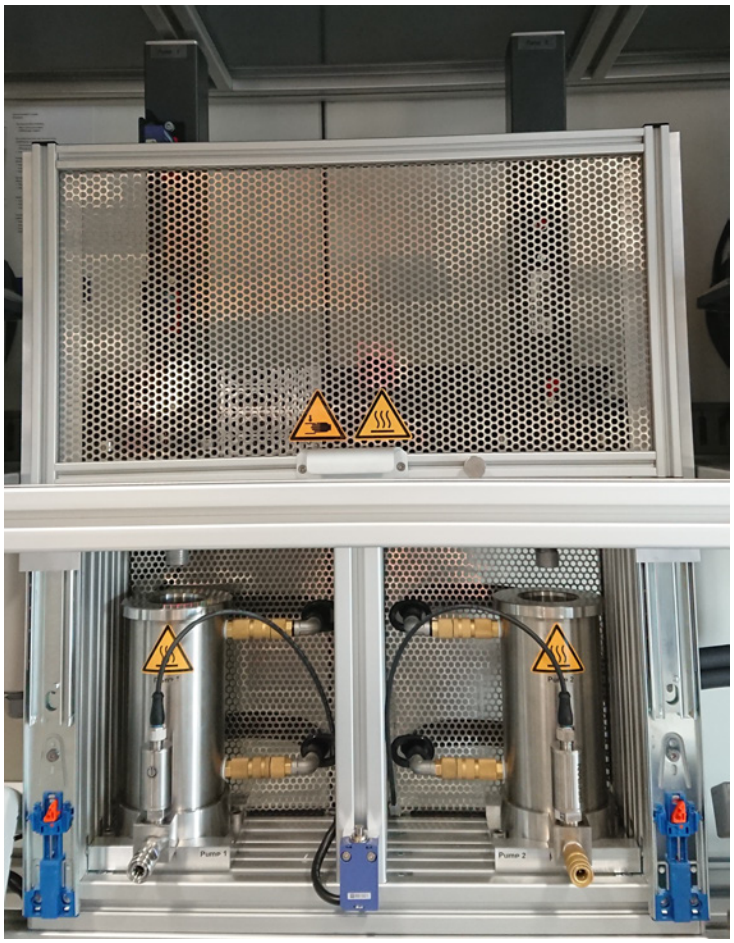


Abb. 3.4: Ausgeführte Pumpenstation bei geöffneter Sicherheitstür entsprechend der Spezifikationen

3.3.1 Auslegung des Spindelhubgetriebes

Grundlage für die Dimensionierung des benötigten Spindelhubgetriebes stellt der maximale Betriebsdruck $p_{max} = 100\,\text{bar}$ dar, der sich aus den geforderten Spezifikationen dieser Diplomarbeit ergibt. Übt im Kolbengehäuse allgemein eine Kraft von der Spindel des Spindelhubgetriebes auf eine Fläche des Fluids ein, resultiert aus dem Widerstand der Anlage beim Fördern des Fluids der Betriebsdruck, mathematisch beschrieben durch

$$p_{max} = \frac{F_{axial,max}}{A} \Rightarrow F_{axial,max} = p_{max} \cdot A, \tag{3.1}$$

wobei p_{max} den maximalen Betriebsdruck, $F_{axial,max}$ die maximal axiale Kraftkomponente, hervorgerufen durch die Spindel, und A die senkrecht auf F_{axial} stehende Fläche symbolisiert. Die entscheidende Geometrie zur Bestimmung der Axialkraft bei gegebenem Maximaldruck ist

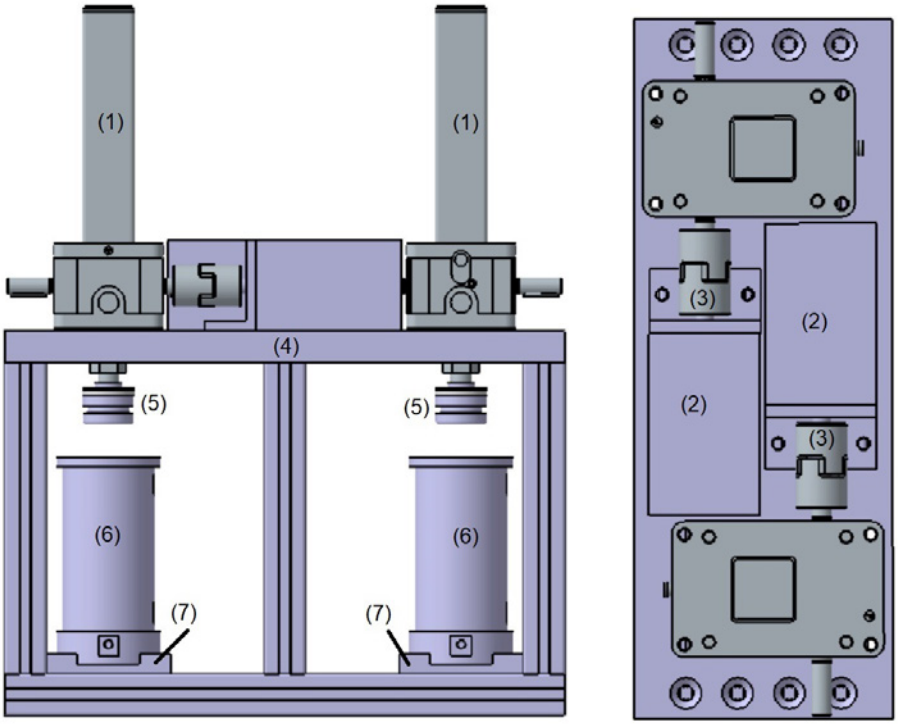


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der konstruierten Pumpenstation in Vorderan- und Draufsicht mit den wichtigsten Komponenten: (1) Spindelhubgetriebe, (2) Schrittmotor, (3) Verbindungskupplung, (4) Montageplatte, (5) Kolben, (6) Kolbengehäuse, (7) Fixierung

die kreisrunde Fläche des Kolbens, woraus ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen der maximal auftretenden Axialkraft und dem Kolbendurchmesser d_{Kolben} folgt:

$$F_{axial,max} = p_{max} \cdot A_{Kolben} = p_{max} \cdot \frac{d_{Kolben}^2 \cdot \pi}{4}. \tag{3.2}$$

Unter der Berücksichtigung der Aspekte der industriellen Verfügbarkeit von Standardteilen, auf die im Abschnitt 3.3.4 bzw. 3.3.5 näher eingegangen werden, der vorhandenen Fertigungsmöglichkeiten der beiden Werkstätten der Institute für Konstruktionswissenschaften und Produktentwicklung (IKP) und für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften (ICEBE) und um die maximal auftretenden Kräfte im System überschaubar zu halten, wurde festgelegt, dass der Kolbendurchmesser und folglich auch der Durchmesser der Füllkammer des Kolbengehäuses 50 mm beträgt. Nach Formel (3.2) ergibt sich somit bei einem maximalem Betriebsdruck eine maximal axial auftretende Kraft pro Pumpe von $F_{axial,max} \approx 20\,\text{kN}$. Das ausgewählte Spindelhubgetriebe 25kN-30×6-S (ZIMM GmbH, Lustenau, Österreich) erfüllt mit einem Sicherheitsfaktor $S = 1.25$ die abtriebsseitigen Anforderungen bezüglich der Druckauslegung.

Auch wenn das Getriebe auf 25 kN [43] ausgelegt ist, stellt sich die Frage, ob die ungeführte Spindel unter der axialen Druckbeanspruchung plötzlich versagt und seitlich ausweicht, was als Knicken bezeichnet wird. Deshalb soll der minimal benötigte Spindeldurchmesser der Hubspindel

mithilfe der Eulerschen Knickkraft untersucht werden. Euler leitete sie für einen ungeführten Stab als

$$F_K = \frac{\pi^2 \cdot E \cdot I}{4L_{Spindel}^2} \Rightarrow I = \frac{F_K \cdot 4L_{Spindel}^2}{\pi^2 \cdot E} \tag{3.3}$$

her [44], wobei F_K die Knickkraft, E den Elastizitätsmodul, I das axiale Flächenträgheitsmoment des Querschnitts und $L_{Spindel}$ die Länge der ungeführten Spindel symbolisiert. Aus dem axialen Flächenträgheitsmoment kann schließlich ein Rückschluss auf den minimalen Kerndurchmesser der kreisrunden Spindel $d_{Spindel,min}$ gezogen werden:

$$I = \frac{d_{Spindel,min}^4 \pi}{64} \Rightarrow d_{Spindel,min} = \sqrt[4]{\frac{64I}{\pi}}. \tag{3.4}$$

Für Stahl ($E = 210\,000\,\mathrm{N/mm^2}$ [45]) ergibt sich bei maximaler Belastung ($F_K = 20\,\mathrm{kN}$) und maximal ausgefahrener Spindellänge im automatischen Betriebsmodus ($L_{Spindel} = 271{,}5\,\mathrm{mm}$) nach Formel (3.4) $d_{Spindel,min} = 15{,}5\,\mathrm{mm}$, weshalb die Spindel mit einem Sicherheitsfaktor von

$$S = \frac{d_{Spindel,Kern}}{d_{Spindel,min}} = \frac{22,1}{15,5} = 1,43 \tag{3.5}$$

gegen Knicken gesichert ist [43].

Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass das ausgewählte Getriebe mit ausreichender Sicherheit für die abtriebsseitigen Anforderungen der Membranspinnanlage geeignet ist.

3.3.2 Auslegung des Schrittmotors

Der Schrittmotor muss er in der Lage sein, an der Antriebsseite das benötigte Drehmoment bzw. die Leistung aufbringen zu können, um das Getriebe anzutreiben und letztlich das Polymergemisch bzw. das Bohrfluid aus der Spinndüse zu extrudieren. Dabei ist die bereits bekannte axiale Kraft an der Abtriebsseite der maßgebende Faktor, für den der Motor ausgelegt werden muss. Somit ist es erforderlich, einen Zusammenhang zwischen den abtriebs- und den antriebsseitigen Größen herzustellen.

Zunächst kann das an der Abtriebsseite wirkende Drehmoment $M_{Abtrieb}$ aus dem Momentengleichgewicht hergeleitet werden, wobei angenommen wird, dass der betrachtete Bezugspunkt auf der Mittellinie des Hubspindeldurchmessers $d_{Spindel}$ liegt, siehe Abbildung 3.6

$$\Sigma M = 0 : M_{Abtrieb} - F_{radial} \cdot \frac{d_{Spindel}}{2} = 0 \Rightarrow M_{Abtrieb} = F_{radial} \cdot \frac{d_{Spindel}}{2}. \tag{3.6}$$

Ausgehend von der Übersetzung $i = 24 : 1$ [43] kann das an der Abtriebsseite wirkende Drehmoment $M_{Abtrieb}$ auf die Antriebsseite $M_{Antrieb}$ bezogen werden, mathematisch beschrieben durch

$$i = \frac{M_{Abtrieb}}{M_{Antrieb}} \Rightarrow M_{Antrieb} = \frac{M_{Abtrieb}}{i} = \frac{F_{radial} \cdot d_{Spindel}}{2 \cdot i}, \tag{3.7}$$

wobei F_{radial} die radial wirkende Kraft auf den Außendurchmesser der Spindel symbolisiert und zunächst noch eine unbekannte Größe ist. Jedoch kann im Idealfall die Spindel als ein konservatives System ohne Energiespeicher aufgefasst werden, für das zu jedem Zeitpunkt die Energieerhaltung gilt. Daraus folgend kann die geleistete physikalische Arbeit W als Skalarprodukt aus der Kraft F und dem Weg s,

$$W = \vec{F} \cdot \vec{s}, \tag{3.8}$$

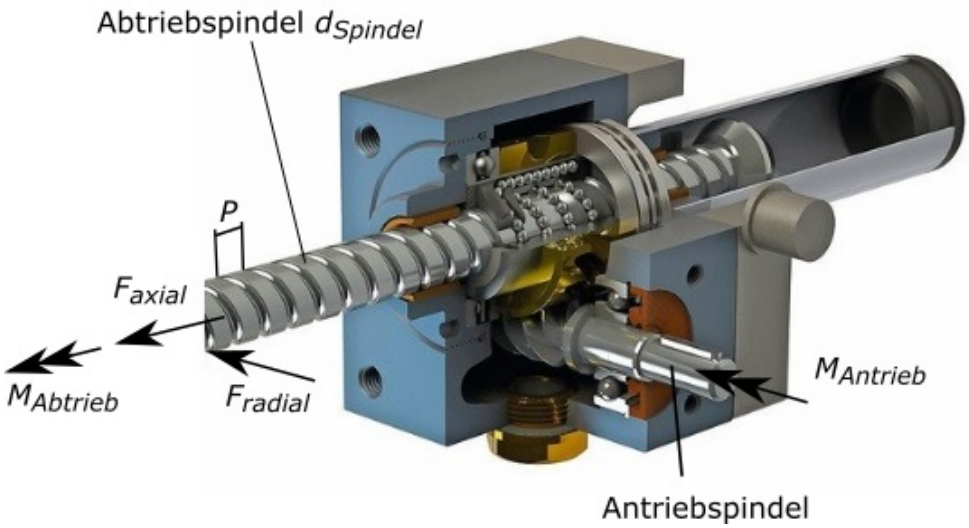


Abb. 3.6: Am Schnittmodell eines Spindelhubgetriebes wirkende Kräfte und Momente (In Anlehnung an Quelle: Copyright NEFF Gewindetriebe GmbH, Schönbuch, Deutschland. All Rights Reserved)

herangezogen werden, um die unbekannte Größe F_{radial} durch die abtriebsseitig axial wirkende, bekannte Druckkraft F_{axial} auszudrücken. Für die Bestimmung des Weges s in Formel (3.8) kann das Trapezgewinde der Hubspindel als eine aufgewickelte schiefe Ebene betrachtet werden, bei der eine volle Umdrehung mit der radialen Länge

$$s_{radial} = \frac{2\pi \cdot d_{Spindel}}{2} = \pi \cdot d_{Spindel} \tag{3.9}$$

den Kolben axial je nach Drehrichtung um die Spindelsteigung P anhebt oder senkt. Die Anwendung der Formel (3.8) liefert

$$F_{axial} \cdot P = F_{radial} \cdot \pi \cdot d_{Spindel} \Rightarrow F_{radial} = \frac{F_{axial} \cdot P}{\pi \cdot d_{Spindel}}. \tag{3.10}$$

Durch Einsetzen des obigen Ausdruckes ergibt sich schließlich das benötigte Antriebsmoment nach Formel (3.7) zu

$$M_{Antrieb} = \frac{F_{axial} \cdot P}{2\pi \cdot i}. \tag{3.11}$$

Berücksichtigt man noch zusätzlich eine verlustbehaftete Momentenübertragung von der Antriebs- auf die Abtriebsseite, beispielsweise aufgrund von Reibungsverlusten, durch Wirkungsgrade η des Getriebes und der Hubspindel, kann das benötigte Antriebsmoment des Schrittmotors als

$$M_{Antrieb} = \frac{F_{axial} \cdot P}{2\pi \cdot i \cdot \eta_{Getriebe} \cdot \eta_{Spindel}} \tag{3.12}$$

angegeben werden. Folglich benötigt das verwendete Getriebe (25kN-30x6-SL, ZIMM GmbH, Lustenau, Österreich) bei maximaler Belastung ($F_{axial} = 20\,\mathrm{kN}$ und ungünstigen Wirkungsgraden bei Drehzahlen im Bereich weniger Umdrehungen pro Minute $\eta_{Getriebe} \approx 0.5$ und $\eta_{Spindel} = 0.391$, aus [46]) ein minimales Antriebsmoment von ca. $4\,\mathrm{N\,m}$, weshalb ein Schrittmotor der Baugröße NEMA 34 mit $8\,\mathrm{N\,m}$ Antriebsmoment ausreichend ist, um die Membranspinnanlage mit einem

Sicherheitsfaktor von ca. $S = 2$ zu betreiben. Der zum Schrittmotor passende Motortreiber garantiert, dass die benötigte Motorleistung

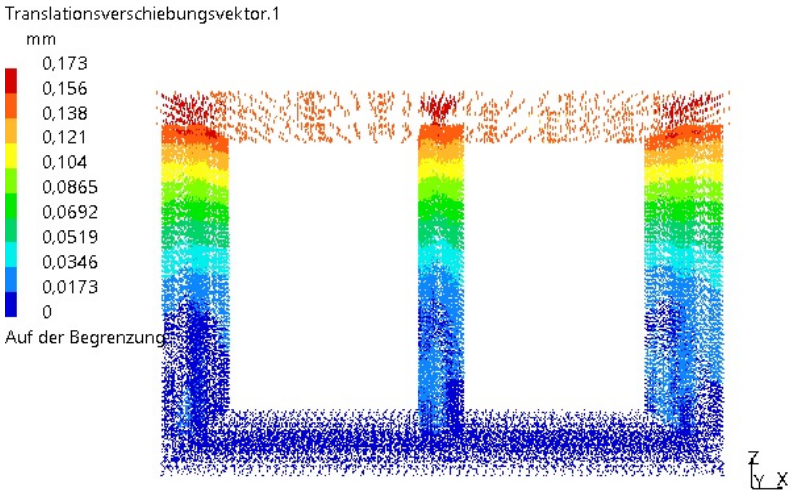
$$P_{Motor} = M_{Antrieb} \cdot \omega = M_{Antrieb} \cdot 2\pi \cdot n[1/\mathrm{s}] = M_{Antrieb} \frac{n[1/\mathrm{min}] \cdot \pi}{30} \tag{3.13}$$

auch unter Volllast bis einige hundert Umdrehungen pro Minute gewährleistet werden kann. Dies ist mehr als ausreichend, da sich die Drehzahl laut den Richtwerten in Tabelle 3.1 ohnehin im Bereich weniger Umdrehungen pro Minute befinden wird. Für eine detaillierte Berechnung der drehzahlabhängigen Durchflussmenge Q_P bzw. Q_B sei auf Abschnitt 3.3.5 verwiesen.

3.3.3 Auslegung des Rahmens

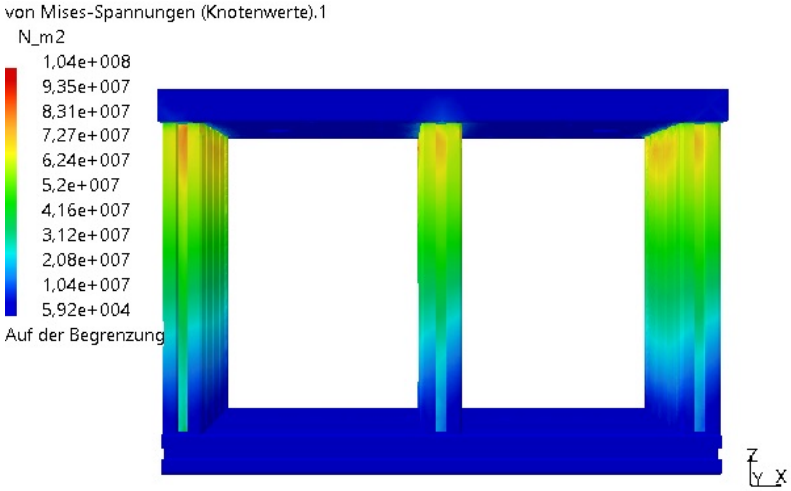
Wie auch beim Grundrahmen der gesamten Membranspinnanlage basiert der Rahmen der Pumpenstation (Abbildung 3.4) auf den Strebenprofilen der Firma Bosch Rexroth AG mit dem Rastermaß 40 mm und der Nutgröße 10. Vier Profile, wobei eines als Grundplatte dient, wurden mit insgesamt 16 Innenwinkelverbindungen verschraubt, die pro Stück einer Druckkraft von 3 kN standhalten können. Die Antriebseinheit beider Pumpen, bestehend aus jeweils dem Schrittmotor und dem Hubspindelgetriebe, wurden auf einer Montageplatte aus 3 cm dicker Aluminiumlegierung befestigt, die wiederum mit zwölf M12 Schrauben der Festigkeitsklasse 8.8 mit den Strebenprofilen verschraubt ist.

Auf diesen Rahmen wirkt bei maximaler Betriebslast pro Pumpe eine Druckkraft von 20 kN ein, die vom Hubspindelgetriebe eingeleitet wird. In Summe muss das Gestell somit in der Lage sein, einer Druckkraft von maximal 40 kN ohne auftretenden Schäden zu widerstehen. Um zu zeigen, dass die Belastbarkeit der Konstruktion bzw. die Festigkeit der verwendeten Einzelkomponenten ein Versagen unter der maximal vorhergesehenen Belastung ausschließt, wurde mit dem 3D CAD Package CATIA (Version V5R19, Dassault Systèmes, Vélizy-Villacoublay, Frankreich) eine FEM-Analyse durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung 3.7 zu sehen ist. Sowohl die maximale Verformung als auch die Vergleichspannung liegen für eine handelsübliche Aluminiumlegierung (beispielsweise 6082) im zulässigen Bereich.



(a) Translationsverschiebungsvektor (maximaler Wert 173 µm)

Abb. 3.7: Ergebnis der FEM-Analyse des Grundrahmens der Pumpenstation



(b) Mises-Vergleichsspannung
(maximaler Wert $\sigma_{Mises} = 104\,\mathrm{N/mm^2} < R_e = 205\,\mathrm{N/mm^2}$)

Abb. 3.7: Ergebnis der FEM-Analyse des Grundrahmens der Pumpenstation

3.3.4 Auslegung und Design des Kolbens

Der Kolben, der von der Hubspindel in die Füllkammer des Kolbengehäuses gepresst wird und dabei den Betriebsdruck auf die Flüssigkeit aufbaut, ist in Abbildung 3.8 zu sehen bzw. in Abbildung 3.9 als schematische Darstellung assembliert dargestellt. Er besteht aus insgesamt fünf Einzelkomponenten, die miteinander verschraubt werden. Der Kolbendichtring stellt dabei das durchmessermäßig größte und wichtigste Bauteil dar. Einerseits gewährleistet er, dass das Polymergemisch bzw. das Bohrfluid unter Druckeinwirkung nicht nach oben entweichen kann, andererseits gibt er die bestimmende Fläche vor, die für die mathematische Modellierung des Betriebsdrucks ausschlaggebend ist. Bei einem kreisrunden Durchmesser ergeben sich dabei für die maximal zulässige Druckkraft vosn 20 kN der geforderte Betriebsdruck von maximal 100 bar. Wie bereits im Abschnitt 3.3.1 erwähnt, war der Außendurchmesser des Kolbens aufgrund der vorhandenen Werkstättenkapazitäten der Institute IKP und ICEBE begrenzt. Größere Kolbendurchmesser hätten mit den damals vorhandenen CNC-Maschinen und Werkzeugen nur noch mit Abstrichen in der Oberflächengüte gefertigt werden können, wodurch die Anforderungen an die Dichtung nicht mehr gewährleistet werden können und infolgedessen Undichtigkeiten resultieren. Die Wahl von $d_{Kolben} = 50\,\mathrm{mm}$ garantiert in Kombination mit Materialien, die temperatur-, druck- und vor allem chemikalienbeständig sind, dass die Membranspinnanlage für ein breites Spektrum an Polymeren und Lösungsmitteln geeignet ist. Eine Kolbendichtung erfüllt gemeinsam mit dem konzipierten Design des Kolbens die gewünschten Anforderungen. Der abnehmbare, mit drei M3 Schrauben der Festigkeitsklasse 4.6 montierte Sicherungsring an der Unterseite des Kolbens ermöglicht es, die Dichtung auf den vorgesehenen Absatz aufzuziehen und gegen selbstständiges axiales Lösen im Betrieb zu sichern. Der Dichtungsring ist die einzige Stelle des assemblierten Kolbens, die kreisrund die Innenwand des Kolbengehäuses berührt. Infolgedessen besteht die Gefahr, dass dieser bei exzentrischer Krafteinwirkung der Getriebespindel auf den Kolben in eine Kipplage gerät, weshalb es von einer ungleichmäßigen Extrusion des Polymers bzw. des Bohrfluids bis hin zu einer Deformation der Membranspinnanlage kommen kann. Aus diesem Grund ist als Sicherheitsmaßnahme ein Führungsring aus Teflon vorgesehen, der neben dem Dichtring einen zweiten Berührpunkt mit der Wand des Kolbengehäuses liefert und damit

ein Verkippen des Kolbens verhindert. Er wird mit drei M3 Schrauben der Festigkeitsklasse 4.6 durch den oberen Sicherungsring mit dem Kolbenkörper fixiert.

Abb. 3.8: Ausgeführter Kolben entsprechend der Spezifikationen

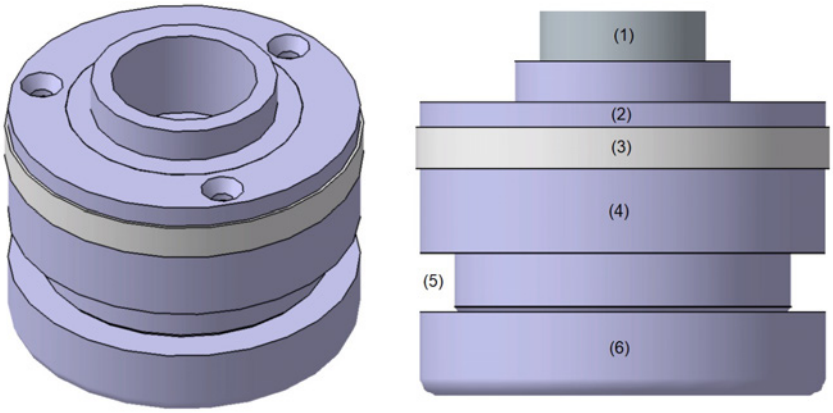
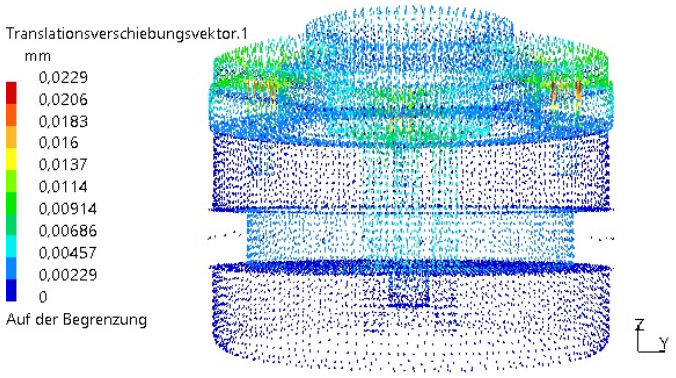
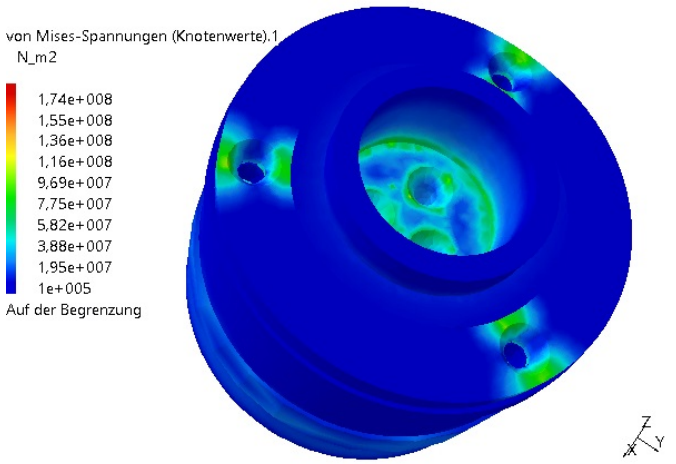


Abb. 3.9: Schematische Darstellung des assemblierten Kolbens in isometrischer und Vorderansicht mit den wichtigsten Komponenten: (1) Spindelhubgetriebe, (2) oberer Sicherungsring, (3) Führungsring, (4) Kolben, (5) PTFE/Kohlefaser Kolbendichtring, (6) unterer Sicherungsring

Abgesehen von der Kolbendichtung und vom Führungsring sind alle weiteren Komponenten aus Edelstahl gefertigt, um einerseits chemische Beständigkeit gegenüber diversen Lösungsmitteln und Nichtlösungsmitteln zu gewährleisten (z.B. Korrosionsschutz), andererseits aber auch ein Versagen der Konstruktion unter Betriebsbedingungen auszuschließen. Wegen letzterem wurde in CATIA (Version V5R19, Dassault Systèmes, Vélizy-Villacoublay, Frankreich) eine FEM-Analyse durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung 3.10 zu sehen ist. Dabei wurde angenommen, dass der untere Sicherungsring fest eingespannt ist und von der Spindel eine Druckkraft von 20 kN auf den Kolbenkörper aufgebracht wird. Die dabei entstehende Verformung ist im Bereich der Schraubenverbindung des oberen Sicherungsrings am größten, jedoch mit 22,9 µm akzeptabel. Die Vergleichsspannung liegt unterhalb der zulässigen Streckgrenze für den Werkstoff 1.4305, weshalb mit keinen plastischen Verformungen zu rechnen ist.



(a) Translationsverschiebungsvektor (maximaler Wert 22,9 µm)



(b) Mises-Vergleichsspannung (maximaler Wert $\sigma_{Mises} = 174\,\mathrm{N/mm^2} < R_e = 190\,\mathrm{N/mm^2}$)

Abb. 3.10: Ergebnis der FEM-Analyse des assemblierten Kolbens

3.3.5 Auslegung und Design des Kolbengehäuses

Das zum Kolben passende, eigens designte Kolbengehäuse ist in Abbildung 3.11 zu sehen bzw. in Abbildung 3.12 als schematische Darstellung assembliert dargestellt. Insgesamt besteht das modular aufgebaute Kolbengehäuse aus acht Bauteilen, die im Zusammenspiel ausgeklügelte Befüllungs-, Entgasungs- und Betriebsmöglichkeiten bieten. Grundsätzlich lässt sich jedes der beiden Gehäuse durch einfaches Herausnehmen aus einer Fixierung von der Membranspinnanlage demontieren und wieder montieren. Die Fixierung ist dabei so mit dem eigentlichen Grundrahmen der Anlage verschraubt, dass das System jederzeit zentrisch über der Getriebespindel sitzt und keine nachträgliche Adjustierung nötig ist. Der Vorteil in einem demontierbaren Kolbengehäuse liegt darin, dass die Füllkammer außerhalb der Spinnanlage, beispielsweise neben der entkoppelten Mischapparatur, befüllt werden kann, was die Handhabung für den Benutzer vereinfacht. Die homogen vermischte Polymerlösung bzw. das Bohrfluid kann dazu direkt aus dem Dreihalskolben durch die obere Einlassöffnung in die Füllkammer gefüllt werden, da die Auslassöffnung im demontierten Zustand durch eine Schnellverschlusskupplung verschlossen ist und erst beim Anschluss an die Spinndüse geöffnet wird. Ein Ausfluss der Flüssigkeit aus dem Austrittskanal ist somit unmöglich, solange das Kolbengehäuse nicht in der Fixierung steht und

Abb. 3.11: Ausgeführtes Kolbengehäuse in montiertem Zustand entsprechend der Spezifikationen

alle Schläuche angeschlossen sind. Während des Einfüllens entstehen Luftblasen im Polymergemisch, die unbehandelt zu Defekten in der Morphologie der Hohlfasermembran führen würden. Aus diesem Grund wurde eine Entgasungsmöglichkeit vorgesehen, die durch die konische Fläche in der unteren Abdeckung ermöglicht wird. Dazu kann der assemblierte Kolben händisch in die Füllkammer gedrückt werden, wodurch die Kammer von beiden Seiten luftdicht verschlossen ist. Durch Umstürzen des gesamten Gehäuses auf die Kopfseite (das Kolbengehäuse wird auf der oberen Abdeckung abgestellt), können die Luftblasen langsam, durch die konische Fläche begünstigt, in Richtung Austrittskanal aufsteigen. Unterstützend kann das gesamte Kolbengehäuse mitsamt Kolben in ein beheizbares Ultraschallbad gestellt werden, um die Viskosität des Polymers zusätzlich zu senken und den Vorgang zu beschleunigen. Nach einer gewissen Zeit sind alle Luftblasen im Austrittskanal gesammelt und die überschüssige Luft kann abgelassen werden. Dazu wird das Gegenstück der Schnellverschlusskupplung in die Auslassöffnung des immer noch am Kopf stehenden Gehäuses gesteckt und der Kolben händisch einige Millimeter in die Füllkammer gedrückt. Wenn nur noch reines Polymer bzw. reines Bohrfluid ohne Luftblasen aus der Öffnung strömt, ist die gesamte Füllkammer entgast und das Gegenstück kann abgezogen werden, damit das Gehäuse wieder beidseitig luftdicht versiegelt ist. Das System ist befüllt, kann umgedreht und für den Herstellungsprozess in der Fixierung positioniert werden.

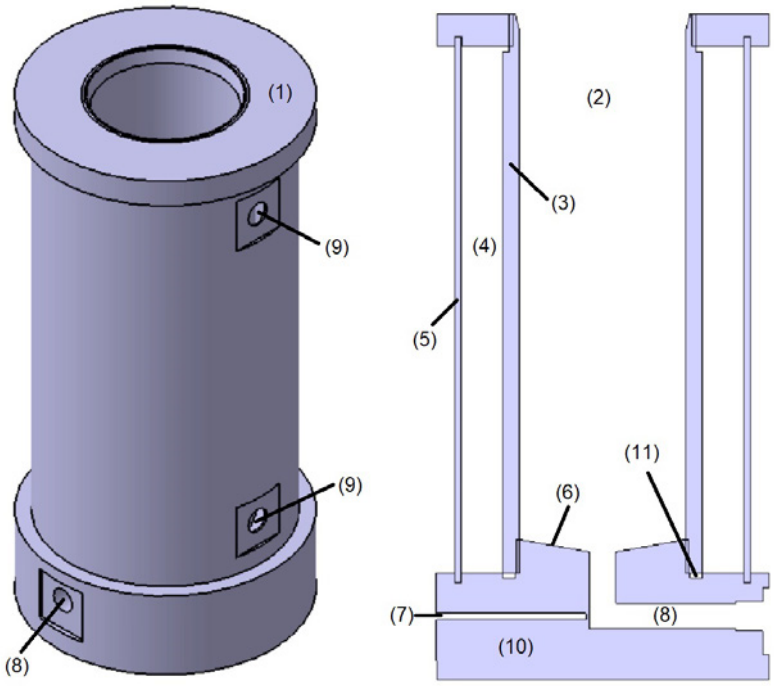


Abb. 3.12: Schematische Darstellung des assemblierten Kolbengehäuses in isometrischer Ansicht und Schnittdarstellung mit den wichtigsten Komponenten: (1) Obere Abdeckung, (2) Füllkammer, (3) Innenrohr, (4) Heizkammer, (5) Außenrohr, (6) Konische Fläche für Entgasung, (7) PT100-Sensor, (8) Austrittskanal Polymer/Bohrfluid, (9) Wasserheizung Ein- bzw. Auslass, (10) Untere Abdeckung, (11) Teflondichtung

Das Füllvolumen der Füllkammer ist dabei durchmesserseitig durch die Wahl der Kolbendichtung $d_{Kolben} = 50\,\text{mm}$ festgelegt. Dadurch ergeben sich auch beim Kolbengehäuse fertigungstechnische Vorteile, da für diese Durchmessergröße industriell gefertigte Rohre mit gehonter Innenwand standardmäßig verfügbar sind, die passgenau mit dem verwendeten Kolbendichtring kompatibel sind. Ebenso ist das verwendete Innenrohr ($d_{Aussen} = 60\,\text{mm}$, $d_{Innen} = 50\,\text{mm}$, $s = 5\,\text{mm}$, Werkstoff 1.4571 mit $R_m = 540\,\text{N/mm}^2$) bei maximalem Betriebdsdruck ($p_{max} = 100\,\text{bar}$) nach DIN ISO 10763 [47] mit einem Sicherheitsbeiwert von

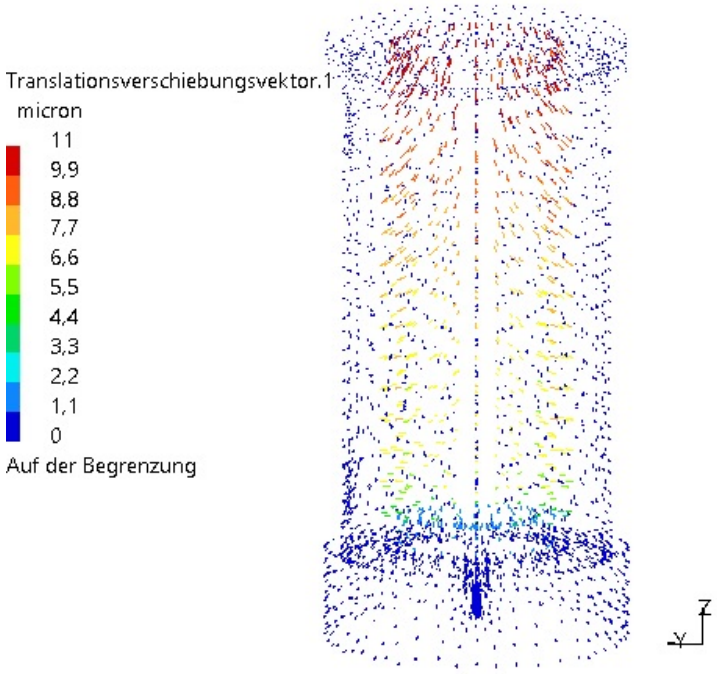
$$S = 10 \cdot \sigma_{zul} \cdot \ln\left(\frac{d_{Aussen}}{d_{Innen}}\right) \cdot \frac{1}{p_{max}} \approx 10 \tag{3.14}$$

ausgelegt. Zusätzlich wurde in CATIA (Version V5R19, Dassault Systèmes, Vélizy-Villacoublay, Frankreich) eine FEM-Analyse des assemblierten Kolbengehäuses durchgeführt, um zu beweisen, dass die Belastbarkeit der Konstruktion ein Versagen bei maximaler Belastung ausschließt. Das Ergebnis, zu sehen in Abbildung 3.13, zeigt, dass eine vernachlässigbar kleine Verformung im Bereich der schwächsten Stelle des Innenrohres zu erwarten ist, die jedoch aufgrund der geringen Spannungen im elastischen Bereich ist und somit zu keinen Undichtigkeiten der Kolbenringdichtung führt. Neben der durchmesserseitigen Begrenzung des Füllvolumens wird dieses zusätzlich durch eine möglichst einfache Handhabung bei der Demontage und der Positionierung der Getriebeendschalter in der Höhe begrenzt, weshalb die maximale Füllhöhe auf $h_{max} = 120\,\text{mm}$ festgelegt wurde. Folglich ergibt sich ein maximales Füllvolumen von

$$V_{max} = \frac{d_{Kolben}^2 \cdot \pi}{4} \cdot h_{max} \approx 236\,\text{mL}. \tag{3.15}$$

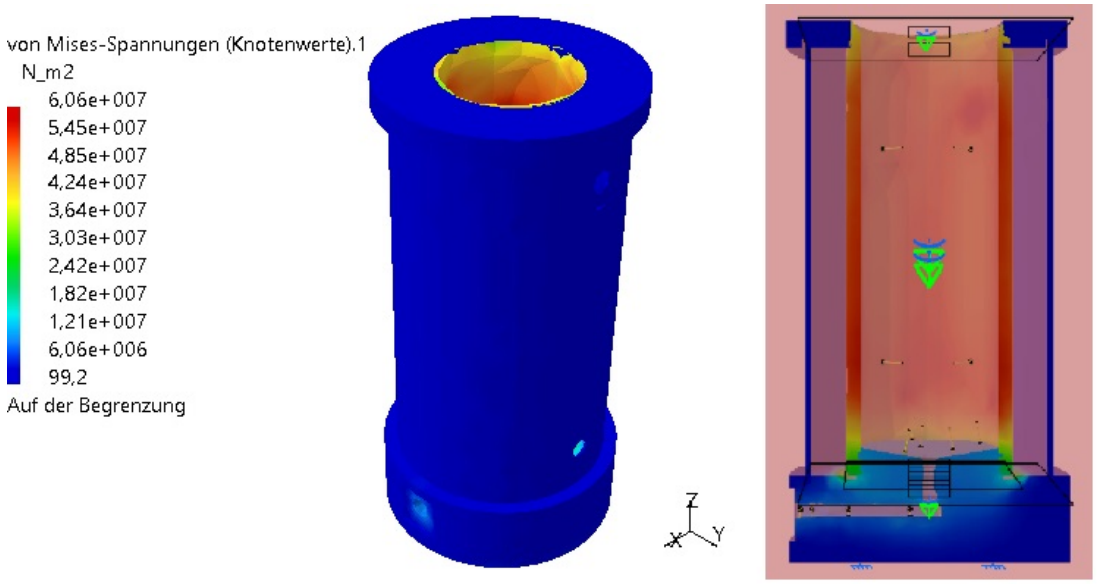
Das ausgewählte Antriebssystem drückt dabei den Kolben pro Motorumdrehung um 0,25 mm in das Kolbengehäuse, was umgerechnet einer Durchflussrate von rund 0,02 mL/min entspricht. Für den in Tabelle 3.1 vorgegebenen Richtwert von $Q_P = 0{,}5\,\mathrm{mL/min}$ muss der Motor somit mit $n = 25\,1/\mathrm{min}$ laufen.

Des Weiteren verfügt das Kolbengehäuse über einen Doppelmantel, damit das Polymergemisch bzw. das Bohrfluid in der Füllkammer thermostatisiert und folglich die Viskosität reguliert werden kann, siehe schematische Abbildung 3.12. Dazu können selbstdichtende Schnellverschlusskupplungen in die Einlass- bzw. Auslassöffnung des Heizmantels gedreht werden, um den Wasserkreislauf zwischen dem Gehäuse und den dafür vorgesehenen Heizbädern (CORIO CD-B5, Julabo GmbH, Seelbach, Deutschland) zu schließen. Das Innenrohr, das die Wärme an die Füllkammer leitet, wird über Schraubverbindungen mit dem oberen und unteren Deckel verbunden. An der Übergangskante zwischen dem Gewinde des Innenrohres und dem Gewinde der unteren Abdeckung ist zu beachten, dass lösungsmittelhaltiges Polymergemisch mit dem Dichtring in Verbindung kommen kann und im Laufe der Zeit die meisten handelsüblichen O-Ring-Materialien vom Lösungsmittel angegriffen werden. Aus diesem Grund erfolgt die Abdichtung an diesem Übergang über einen gefertigten Teflonring, der den meisten Lösungsmitteln gegenüber chemisch beständig ist. Alle weiteren Dichtstellen des Heizmantels stehen in Kontakt mit Wasser und können deshalb beispielsweise mit Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) O-Ringen abgedichtet werden. Bis auf die Dichtungen ist das Kolbengehäuse vollständig aus Edelstahl gefertigt, um chemikalische Beständigkeit gegenüber allen Lösungsmitteln zu garantieren.



(a) Translationsverschiebungsvektor (maximaler Wert 11 µm)

Abb. 3.13: Ergebnis der FEM-Analyse des assemblierten Kolbengehäuses



(b) Mises-Vergleichsspannung (maximaler Wert $\sigma_{Mises} = 60{,}6\,\mathrm{N/mm^2} < R_e = 220\,\mathrm{N/mm^2}$)

Abb. 3.13: Ergebnis der FEM-Analyse des assemblierten Kolbengehäuses

Kapitel 4

Ergebnisse der Spinnversuche

4.1 Erster Testversuch: Generelle Funktionsweise der Membranspinnanlage

Für den allerersten Testversuch der Membranspinnanlage und der ausgekoppelten Mischapparatur wurde für die Kontrolle und Optimierung des Membranspinnprozesses aufgrund der relativ guten Verarbeitbarkeit das Polymer PES herangezogen und das dazu kompatible Lösungsmittel NMP ausgewählt. Für die Herstellung des Polymergemisches wurde zunächst das Polymer in einem Trockenschrank bei 105 °C für mindestens 24 Stunden getrocknet, um Restfeuchtigkeit auszuschließen. Anschließend wurde in einem beheizbaren Dreihalskolben das Lösungsmittel erhitzt und die Polymer-Pellets bei max. 70 °C sukzessive beigemengt, damit eine übermäßige Verklumpung vermieden werden kann. Für die Herstellung von ca. 500 mL Polymergemisch wurden insgesamt 200 g PES und 447 g NMP miteinander vermischt. Als Bohrfluid bzw. Nichtlösungsmittel im Koagulationsbad kam demineralisiertes Wasser zum Einsatz.

Tab. 4.1: Für den ersten Testversuch gewählte Betriebsparameter

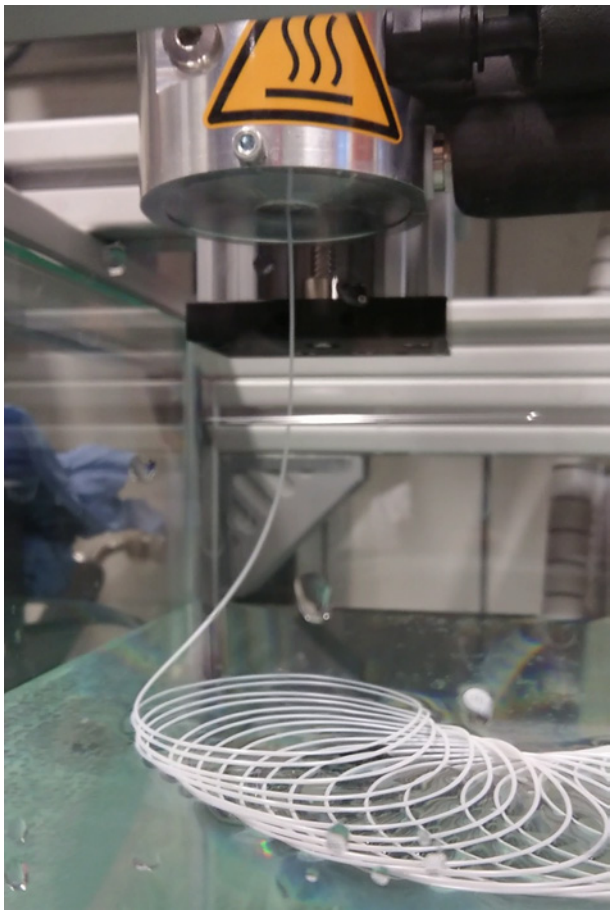
Symbol	Betriebsparameter	Werte[1]
Q_P	Durchflussrate des Polymergemisches	0,25 mL/ min
Q_B	Durchflussrate des Bohrfluids	0,25 mL/ min
c_P	Polymerkonzentration im Polymergemisch	31 wt.%
c_B	Nichtlösungsmittelkonzentration im Bohrfluid	100 wt.%
l_A	Luftspaltlänge	6 cm
v	Aufwickelgeschwindigkeit	-
T_K	Temperatur des Koagulationsbades	23 °C
T_R	Polymerreservoirtemperatur	70 °C
T_S	Spinndüsentemperatur	65 °C
l_K	Faserlänge vor der ersten Umlenkung	-

[1] In Anlehnung an Tabelle 3.1

Die ersten Hohlfasern wurden mit den in Tabelle 4.1 angegebenen Betriebsparametern gesponnen. Dabei wurde im ersten Schritt auf den Einsatz von Umlenkrollen und Aufwicklung verzichtet, zu sehen in Abbildung 4.1a, um das grundsätzliche Verhalten der Membranspinnanlage im Betrieb, insbesondere der korrekten Funktionsweise der Anlage und der Pumpen beim Verspinnen von Polymergemisch, zu überprüfen. In der Nähe der Ringspaltöffnung zeigt sich eine vertikale Faserextrusion aus der Spinndüse, die allmählich in eine spiralförmige Faserbewegung übergeht, bis die Hohlfaser schließlich ohne zu verkleben an der Wasseroberfläche kreisförmig angeordnet aufschwimmt. Im Zuge des Extrusionsprozesses verändert sich die Phase des Polymergemisches. An der Austrittsöffnung liegt die Faser noch in flüssiger Phase vor, zu erkennen

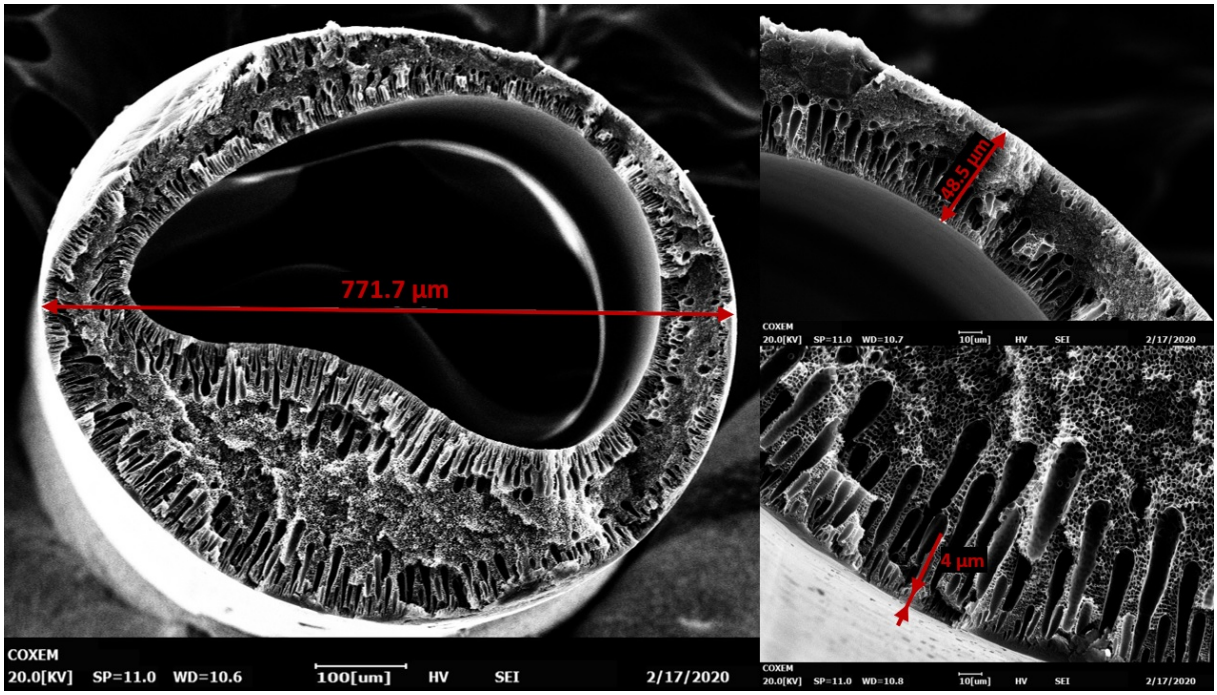
an der transparenten Optik der Faser, ab etwa der Mitte des Luftspaltes zeigt sich die Ausfällung und die Membran verliert ihre transparente Optik und wird weiß.

Das Ergebnis des Versuchs, eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des gesponnenen Faserquerschnitts, ist in Abbildung 4.1b zu sehen. Dazu wurde die Hohlfasermembran für die Aufnahme mit Flüssigstickstoff (LN) eingefroren und gebrochen. Die Faser weist eine elliptische Außenform bei ungleichmäßiger Wanddicke auf, an der stärksten Stelle beträgt der Faserquerschnitt 771,7 µm und die minimale Wandstärke 48,5 µm. Das Lumen ist nierenförmig ausgeprägt und durchgängig geschlossen. Sowohl an der Innen- als auch an der Außenwand der Hohlfaser lassen sich fingerartige Porenstrukturen erkennen.



(a) Foto der Faserherstellung ohne Umlenkrollenführung und Winde

Abb. 4.1: Ergebnisse des ersten Testversuchs



(b) REM-Aufnahme des Faserquerschnitts

Abb. 4.1: Ergebnisse des ersten Testversuchs

4.2 Zweiter Testversuch: Kontrolle der Aufwickeltrommel und Umlenkrollen

Bei diesem zweiten Spinnversuch kam wieder das gleiche Polymergemisch PES+NMP mit der Polymerkonzentration von 31 wt.% aus dem ersten Herstellungsversuch zum Einsatz, das zwischenzeitlich vor direkter Sonneneinstrahlung geschützt gelagert wurde. Ebenso wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit der einzelnen Versuche als Bohrfluid bzw. Nichtlösungsmittel im Koagulationsbad demineralisiertes Wasser verwendet.

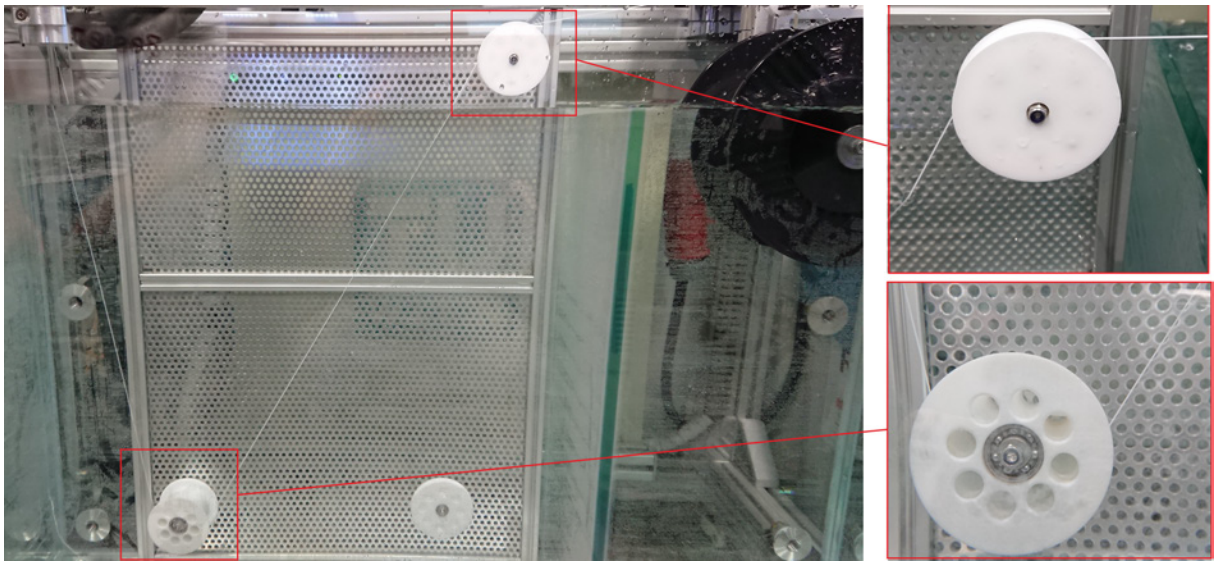
Tab. 4.2: Für den zweiten Testversuch gewählte Betriebsparameter

Symbol	Betriebsparameter	Werte[1]
Q_P	Durchflussrate des Polymergemisches	0,059 mL/ min
Q_B	Durchflussrate des Bohrfluids	0,055 mL/ min
c_P	Polymerkonzentration im Polymergemisch	31 wt.%
c_B	Nichtlösungsmittelkonzentration im Bohrfluid	100 wt.%
l_A	Luftspaltlänge	6 cm
v	Aufwickelgeschwindigkeit	47 mm/s
T_K	Temperatur des Koagulationsbades	23 °C
T_R	Polymerreservoirtemperatur	70 °C
T_S	Spinndüsentemperatur	65 °C
l_K	Faserlänge vor der ersten Umlenkung	50 cm

[1] In Anlehnung an Tabelle 4.1

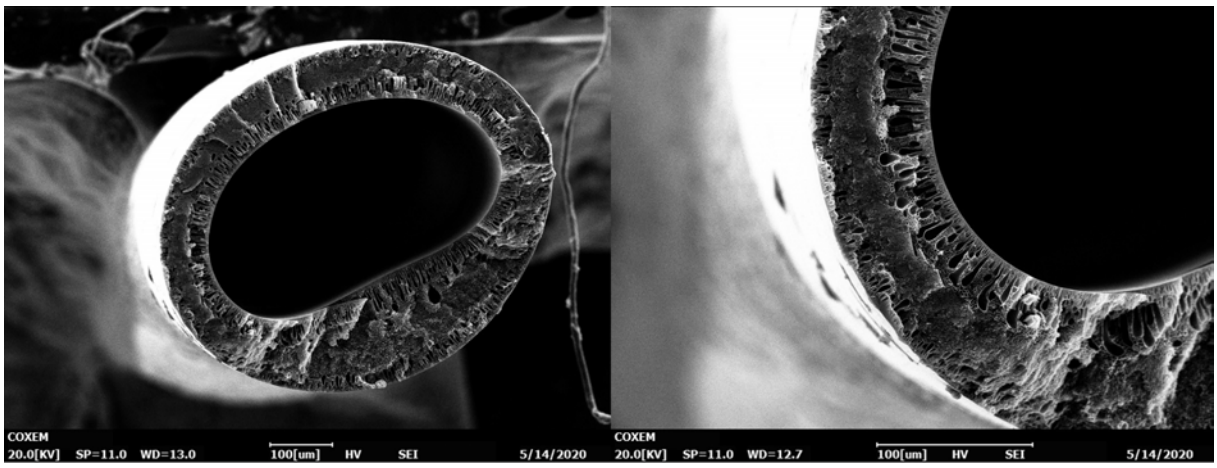
Die Hohlfasern wurden mit den in Tabelle 4.2 angegebenen Betriebsparametern gesponnen. Dabei wurde im Gegensatz zum ersten Test vermehrt der Fokus auf den Einsatz der Umlenkrollen und der Aufwicklung mit variierenden Aufwickelgeschwindigkeiten gelegt, zu sehen in Abbildung 4.2a, um das grundsätzliche Verhalten der Membranspinnanlage im Betrieb, insbesondere der korrekten Funktionsweise der Aufwickeltrommel und der Umlenkrollen, zu überprüfen. Zusätzlich kann ein Rückschluss auf die Auswirkung der Aufwicklung auf die frisch gesponnene Faser gezogen werden. Die Faser wird unter Zug zunächst V-förmig über eine am unteren Bereich des Koagulationsbades versenkte Teflonumlenkrolle gelenkt, bevor sie waagrecht über eine zweite Umlenkrolle im Medium Luft zur Aufwickeltrommel geführt wird, die wiederum teilweise im Koagulationsbad eingetaucht ist.

Das Ergebnis des Versuchs, eine REM-Aufnahme des gesponnenen Faserquerschnitts mit und ohne Führung, ist in Abbildung 4.2b bzw. 4.2c zu sehen. Dazu wurde die Hohlfasermembran für die Aufnahme mit LN eingefroren und gebrochen. Bei der geführten Hohlfasermembran (Abbildung 4.2b) zeigt sich eine leicht elliptische Außenform und die Wandstärke ist für rund zwei Drittel des Umfangs gleichbleibend. Das Lumen ist ebenfalls annähernd elliptisch ausgeprägt und über den gesamten Verlauf durchgängig geschlossen. An der Innenwand weist die Membran fingerartige Porenstrukturen auf, an der Außenwand lässt sich eine dichte Schicht ohne Poreneinschlüsse erkennen. Im Vergleich dazu zeigt die ungeführte Faser (Abbildung 4.2c) ein kreisrunde Außenform bei jedoch stark ausgeprägtem, nierenförmigen Lumen und ungleichmäßigen Wanddicken. An beiden Wänden besitzt die Faser Fingerporenstrukturen.

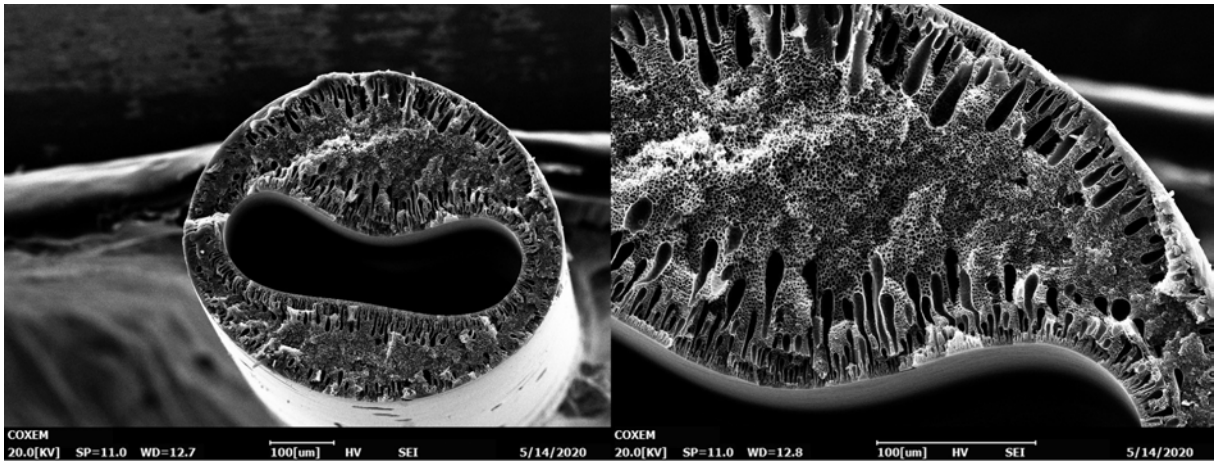


(a) Foto der Faserherstellung mit Umlenkrollenführung

Abb. 4.2: Ergebnisse des zweiten Testversuchs



(b) REM-Aufnahme des Faserquerschnitts mit Führung der Faser im Koagulationsbad



(c) REM-Aufnahme des Faserquerschnitts ohne Führung der Faser im Koagulationsbad

Abb. 4.2: Ergebnisse des zweiten Testversuchs

4.3 Dritter Testversuch: Optimierung der Hohlfaserqualität

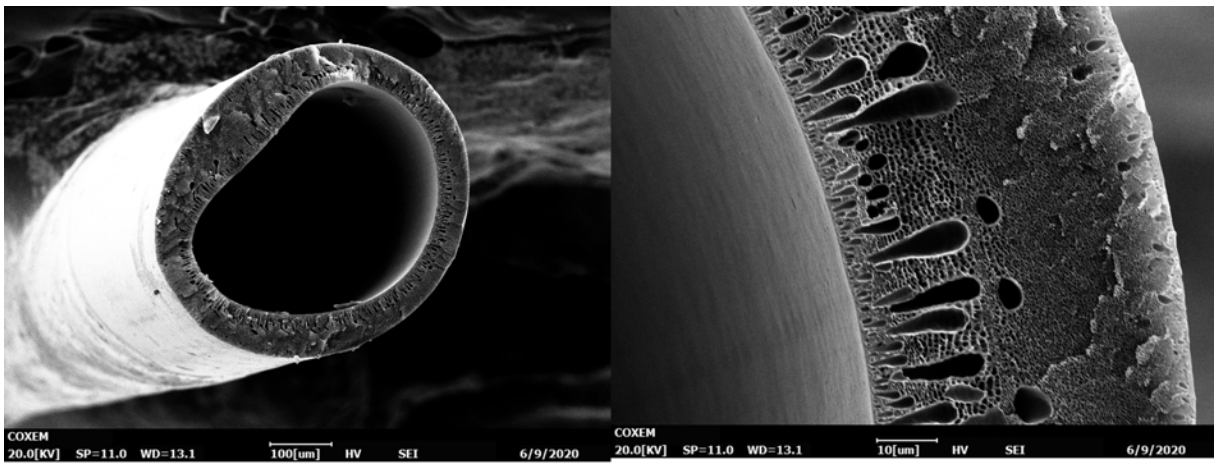
Nach dem zweiten Testversuch konnten keinerlei Verbesserungsmöglichkeiten an der generellen Funktionsweise der Membranspinnanlage durchgeführt werden, weshalb der dritte Testversuch im Vergleich zum zweiten ausschließlich der Optimierung der Faserqualität diente. Konkret wurde der Einfluss der Durchflussraten Q_P und Q_B und der Luftspaltlänge l_A auf das Lumen der Hohlfasermembran untersucht. Dazu wurde ein neues PES+NMP Polymergemisch mit der Polymerkonzentration von 31 wt.% hergestellt und mit den in Tabelle 4.3 aufgelisteten Betriebsparametern versponnen. Als Bohrfluid bzw. Nichtlösungsmittel im Koagulationsbad kam aus Gründen der Vergleichbarkeit wieder demineralisiertes Wasser zum Einsatz.

Das Ergebnis des Versuchs, die REM-Aufnahmen der gesponnenen Faserquerschnitte bei unterschiedlichen Durchflussraten, ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Dazu wurde die Hohlfasermembran für die Aufnahme mit LN eingefroren und gebrochen. Zusätzlich wurden sowohl die Geometrieabmessungen des Lumens als auch die Positionierung und der Grad der Deformation der Spinndüse nach dem Spinnversuch mit einer Lichtmikroskopaufnahme überprüft, siehe Abbildung 4.3b bzw. 4.4. Bei allen drei Parametersätzen zeigt sich eine leicht elliptische Außenform der Faser bei axial versetztem Lumen, das durchgängig geschlossen ist. Die Fingerporenstruktur lässt sich signifikant nur an der Innenwand der Hohlfasermembran feststellen.

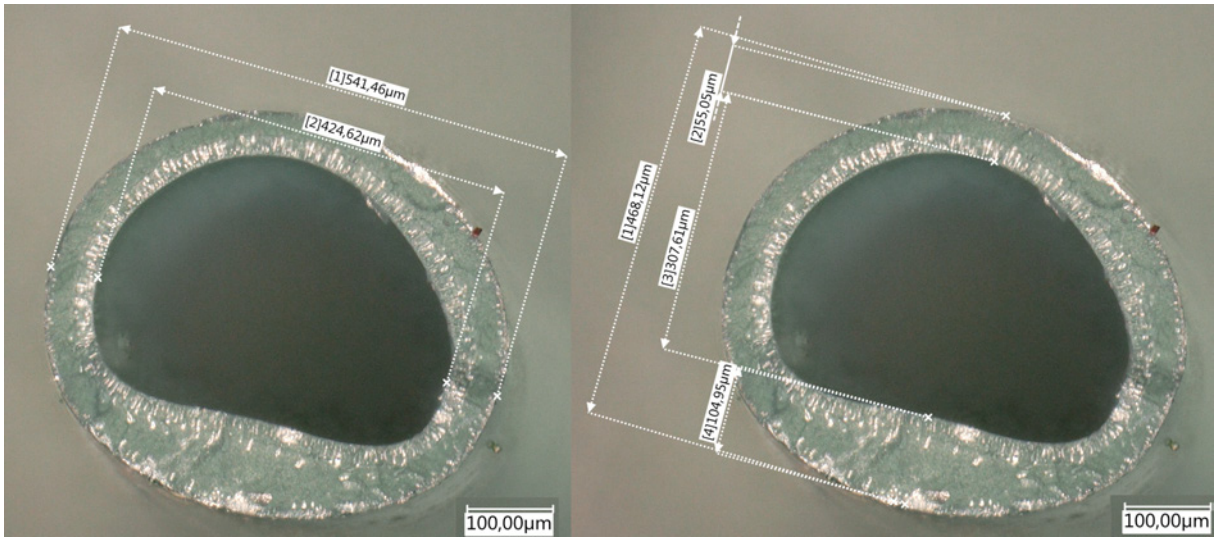
Tab. 4.3: Für den dritten Testversuch gewählte Betriebsparameter

Symbol	Betriebsparameter	Werte[1]
Q_P	Durchflussrate des Polymergemisches	0,059 mL/ min–0,07 mL/ min[2]
Q_B	Durchflussrate des Bohrfluids	0,059 mL/ min–0,07 mL/ min[2]
c_P	Polymerkonzentration im Polymergemisch	31 wt.%
c_B	Nichtlösungsmittelkonzentration im Bohrfluid	100 wt.%
l_A	Luftspaltlänge	13 cm
v	Aufwickelgeschwindigkeit	58 mm/s
T_K	Temperatur des Koagulationsbades	23 °C
T_R	Polymerreservoirtemperatur	70 °C
T_S	Spinndüsentemperatur	65 °C
l_K	Faserlänge vor der ersten Umlenkung	50 cm

[1] In Anlehnung an Tabelle 4.1
[2] Siehe Abbildung 4.3 für detaillierten Betriebsparameter



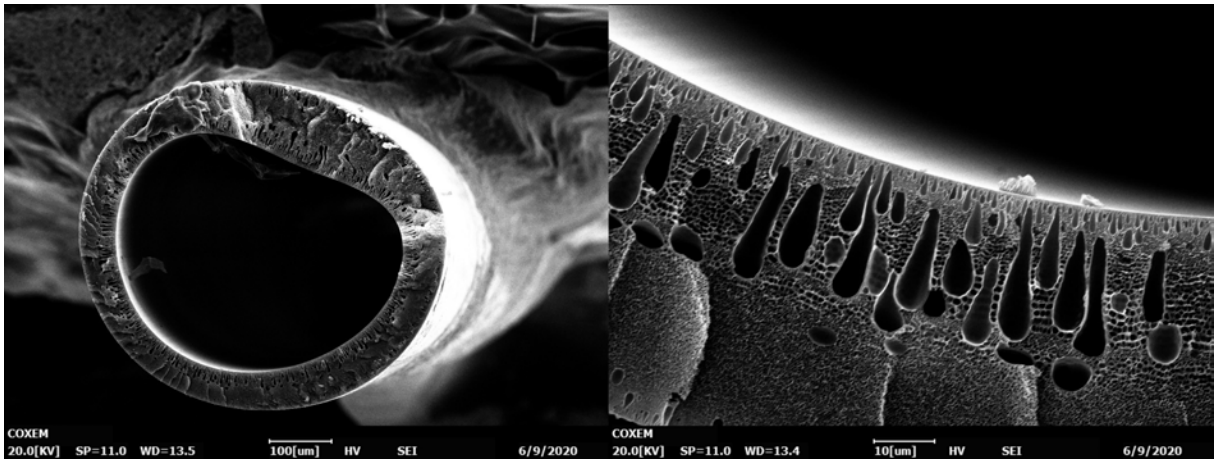
(a) REM-Aufnahme des Faserquerschnitts mit Führung der Faser im Koagulationsbad: $Q_P = 0{,}059\,\mathrm{mL/\,min}$, $Q_B = 0{,}059\,\mathrm{mL/\,min}$



(b) Geometrieabmessungen der Faser $Q_P = 0{,}059\,\mathrm{mL/\,min}$, $Q_B = 0{,}059\,\mathrm{mL/\,min}$

Abb. 4.3: Ergebnisse des dritten Testversuchs

(c) REM-Aufnahme des Faserquerschnitts mit Führung der Faser im Koagulationsbad: $Q_P = 0{,}059\,\mathrm{mL/\,min}$, $Q_B = 0{,}07\,\mathrm{mL/\,min}$



(d) REM-Aufnahme des Faserquerschnitts mit Führung der Faser im Koagulationsbad: $Q_P = 0{,}07\,\mathrm{mL/\,min}$, $Q_B = 0{,}07\,\mathrm{mL/\,min}$

Abb. 4.3: Ergebnisse des dritten Testversuchs

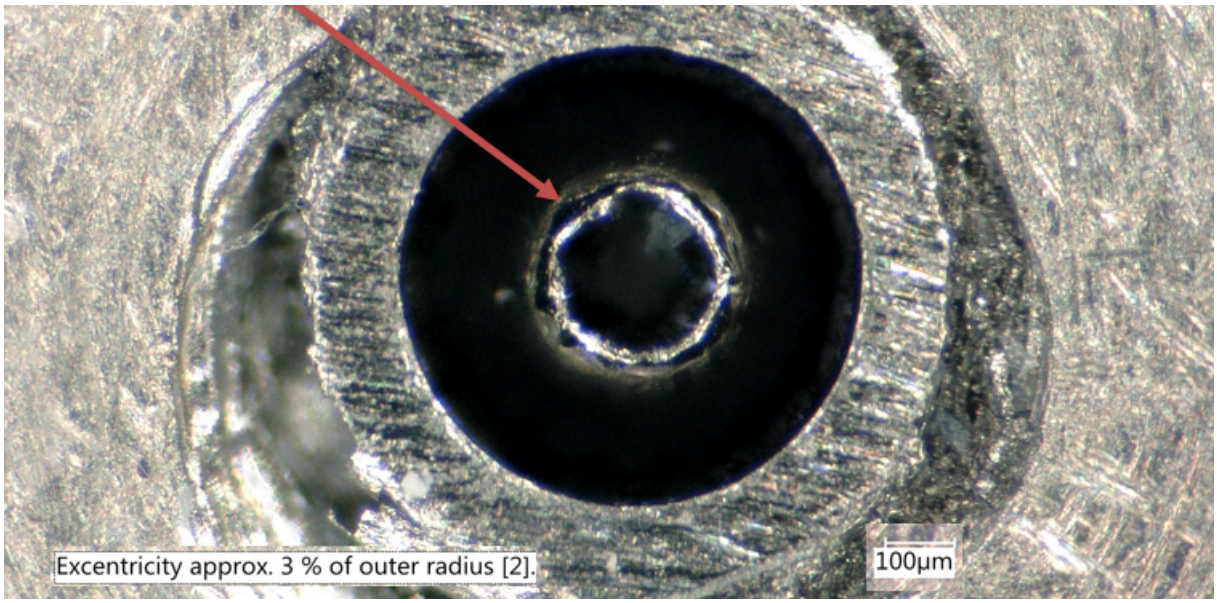


Abb. 4.4: Position und Deformierungsgrad der Nadel in der Spinndüse

Kapitel 5

Diskussion und Interpretation

5.1 Erster Testversuch: Generelle Funktionsweise der Membranspinnanlage

Dieser Testversuch stellte die erste Möglichkeit dar, die Membranspinnanlage im Betriebsfall auf ihre Funktionsweise zu prüfen. Dabei wurde beabsichtigt weniger Augenmerk auf die Faserqualität der Hohlfasermembran und mehr auf die generelle Arbeitsweise und mögliche Fehlerbehebungen der Membranspinnanlage gelegt. Insbesondere wurde darauf geachtet, ob die in den vorangegangenen Kapiteln besprochenen theoretisch überlegten Konzepte und Designs auch tatsächlich in der Praxis brauchbar umgesetzt worden sind und zur erhofften Bedienfreundlichkeit führen. Grundsätzlich lässt sich festhalten, dass der Test ein Erfolg war und die assemblierte Membranspinnanlage während der Produktion der Hohlfasermembran zuverlässig und ohne größere Zwischenfälle lief. Im Folgenden soll näher auf die einzelnen Teilaspekte eingegangen werden.

Im Bereich der Elektroinstallation konnte während des Testbetriebes keine fehlerhafte Verkabelung im System festgestellt werden. Alle Elektrogeräte konnten gleichzeitig während der energieintensivsten Aufheizphase der Membranspinnanlage mit ausreichender Sicherheit vom elektrischen Verteiler gespeist werden. Dies gilt ebenfalls für die beiden Arduino-basierten Kontrollboxen, mit denen die Pumpen bzw. die Aufwickeltrommel gesteuert werden können. Alle sicherheitsrelevanten Vorkehrungen (Endschalter, Drehzahlbegrenzungen, Temperatur- und Druckregulierung etc.) funktionierten wie gewünscht und stoppten im Notfall automatisch den Betrieb der Membranspinnanlage. Die Steuerungssoftware konnte ohne Bugs bedient werden. Beide Schrittmotoren ließen sich separat und mit exakter Drehzahl einstellen, lediglich das obere Limit für die Regulierung der Durchflussmengen Q_P und Q_B durch den Benutzer war etwas zu hoch angesetzt. Dieses kann jedoch einfach durch eine softwareseitige Drehzahlbegrenzung für die Zukunft angepasst werden. Das Informationsdisplay in der Kontrollbox zeigte zu jeder Zeit verlässlich die vorliegenden Druck- und Temperaturverhältnisse sowie den derzeitigen Polymer- und Bohrfluidfüllstand in den Kolbengehäusen an.

Generell erlaubte das konzipierte Design des Kolbengehäuses und des Kolbens eine unkomplizierte Befüllung und Entgasung des Polymergemisches bzw. des Bohrfluids. Durch die vorgesehene Thermostatisierung des Gehäuses konnte die Viskosität des Polymergemisches während des Entgasungsprozesses verringert werden, wodurch der Aufstieg der Luftblasen in den Entlüftungskanal erleichtert wurde. Infolgedessen traten während des Spinnvorganges keine spontanen Faserabrisse aufgrund von Luftblasen im Gemisch auf. Der Heiz- bzw. Kühlkreislauf von den einzelnen Thermobädern zu den Kolbengehäusen, der Spinndüse und dem Koagulationsbad zeigten keine Undichtigkeiten und waren ausreichend isoliert, um die eingestellte Wunschtemperatur über den gesamten Kreislauf zu halten. Wie zu erwarten war, zeigten sich im Bereich der Dichtungen der Schnellverschlusskupplungen, die nicht für das verwendete Lösungsmittel NMP ausgelegt waren, beginnende Zersetzung. Diese wurden im nächsten Testlauf durch Silikondichtungen ersetzt, bei denen in einem durchgeführten Beständigkeitstest (96 h in 100 wt.% NMP) kein Aufquellen festgestellt werden konnte und sich somit als kompatibel herausstellten.

Das Verspinnen des Polymers zeigte, dass für das verwendete Polymergemisch von 31 wt.% PES mit den Betriebsparametern nach Tabelle 4.1 von der Antriebseinheit lediglich ein Betriebsdruck von maximal 13 bar anstatt den ausgelegten 100 bar aufgebracht werden musste, um die Faser aus der Spinndüse zu extrudieren. Folglich ist auch diese mit großem Sicherheitsfaktor für ein weites Spektrum an Polymeren und insofern variierenden Viskositäten ausgelegt.

Grundsätzlich zeigte sich bei der in Abbildung 4.1b dargestellten REM-Aufnahme der Faser über die gesamte Länge von einigen hundert Metern eine durchgehend geschlossene Außenwand mit ausgeprägtem Lumen, wie es bei einer Hohlfaser zu erwarten ist. Der ungleichmäßig verteilte, leicht elliptische Außendurchmesser kann in Zukunft durch den Einsatz der Aufwickeltrommel sowohl weiter reduziert als auch konstanter gehalten werden. Wie nämlich in Abbildung 4.1a zu sehen ist, schwamm die Faser auf der Wasseroberfläche auf und wurde dadurch deformiert. Durch den richtig getimten Einsatz der Umlenkrollen und Aufwickelvorrichtung kann die Bildung von ovalen Faserquerschnitten minimiert werden [48]. Um die ungleichmäßig ausgeformte Wandstärke in eine gleichmäßig verteilte Wanddicke auszubessern und eine koaxiale Positionierung des Faserlumens zu gewährleisten, ist eine Erhöhung der Bohrfluiddurchflussrate Q_B sinnvoll. Dennoch weist die Hohlfasermembran bereits jetzt die für das NIPS-Verfahren typische Doppelfingerporenstruktur an der Innen- und Außenwand auf.

5.2 Zweiter Testversuch: Kontrolle der Aufwickeltrommel und Umlenkrollen

Nachdem im ersten Testversuch gezeigt werden konnte, dass die Membranspinnanlage grundsätzlich einwandfrei funktioniert und die überlegten Konzepte und Designs auch tatsächlich in der Praxis brauchbar umgesetzt worden sind, konnte in diesem zweiten Testversuch erstmals der Fokus vermehrt auf die Faserqualität der Hohlfasermembran, insbesondere die Auswirkung einer Aufwicklung auf die morphologische Struktur, gelegt werden. Gleichzeitig bot dieser Versuch die Möglichkeit, die Aufwickeleinheit, bestehend aus den Umlenkrollen und der Aufwickeltrommel, zu überprüfen.

Die Verwendung der Lochrasterplatte als Grundgerüst für die Umlenkrollen zeigte sich im Praxistest als geeignet. Sie ermöglicht es, beliebig viele Teflonrollen an unterschiedlichen Positionen anzubringen, die Faser händisch darauf zu positionieren und dadurch die Verweilzeit der Hohlfasermembran im Koagulationsbad anzupassen. Abbildung 4.2a zeigt die für diesen Testlauf ausgewählt V-Form-Führung, bei der die unterste Umlenkrolle im Koagulationsbad versenkt ist und die obere Rolle in Luft geführt wird. Dadurch ergibt sich eine insgesamte Faserlänge im Koagulationsbad von rund einem Meter. Der Einsatz von Teflonumlenkrollen garantierte, dass die frisch gesponnene Faser nicht mit der Rolle verklebte. Bei der Aufwickelvorrichtung gewährleistete eine pro Umdrehung axiale Verschiebung des Führungsarmes, dass die Hohlfasermembran geordnet in Bahnen aufgewickelt wurde. Die axiale Zustellung konnte dabei in Abhängigkeit des Faserdurchmesseres exakt über das Bedienelement eingestellt werden. Um ein Verkleben der Fasern auf der Trommel zu vermeiden, war diese teilweise im Koagulationsbad eingetaucht. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Aufwickelvorrichtung gut funktionierte und keinerlei Verbesserungsmöglichkeiten festgestellt werden konnten.

Als Ergebnis des zweiten Testversuchs können die in Abbildung 4.2b und 4.2c dargestellten REM-Aufnahmen der gesponnenen Fasern mit und ohne Umlenkrollenführung präsentiert werden. Ohne Führung und Aufwicklung zeigt die Hohlfasermembran zwar eine geschlossene Außenwand mit ausgeprägtem Lumen, wie es bei einer Hohlfaser zu erwarten ist, dieses ist aber lediglich schwach ausgeprägt, in sich zusammengefallen und ähnelt einem nierenförmigen Querschnitt. Gleiches Bild zeigte sich bereits beim ersten Testlauf, siehe Abbildung 4.1b. Der Einsatz der

Aufwickeleinheit führt zu einer drastischen Vergrößerung des Lumenquerschnittes, jedoch wird sowohl für die Faser als auch für das Lumen eine elliptische Form beobachtet. Dies liegt an nicht optimierten Betriebsparameter, vor allem am Betriebsparameter der Aufwickelgeschwindigkeit. Ist diese zu hoch gewählt, wird die Faser mit zu viel Zug um die Umlenkrolle geführt und plattet an der Berühroberfläche ab. Zusätzlich zeigt sich in beiden Fällen ein nicht koaxial positioniertes Lumen, was vermutlich auf eine leichte Fehlausrichtung der Düse beim Reinigen zurückzuführen ist.

Nichtsdestotrotz kann der Test grundsätzlich als Erfolg gesehen werden. Es konnte einerseits gezeigt werden, dass das Design der Aufwicklung praktisch umgesetzt werden konnte und durch den modularen Aufbau jederzeit erweiterbar ist, andererseits, dass der prinzipielle Einsatz der Aufwickeleinheit zu einer deutlichen Verbesserung der morphologischen Faserstruktur führt. Alles in allem können nach diesem Testlauf keine nennenswerten Verbesserungen an der Membranspinnanlage vorgenommen werden. Deshalb ist es Aufgabe für die Zukunft, die geeigneten Betriebsparameter herauszufinden, um die Faserproduktion zu optimieren.

5.3 Dritter Testversuch: Optimierung der Hohlfaserqualität

Bei diesem Testversuch wurde die Auswirkung unterschiedlicher Durchflussraten Q_P und Q_B auf das Lumen der Hohlfasermembran untersucht. Zusätzlich wurde der Luftspalt im Vergleich zum zweiten Testversuch von 6 cm auf 13 cm erhöht und die Umlenkrolle so positioniert, dass die Hohlfaser vor der ersten Umlenkung vertikal in Luft bzw. im Koagulationsbad verläuft.

Generell zeigten sich bei den drei getesteten Parametersätzen (Satz 1: $Q_P = 0{,}059\,\mathrm{mL/\,min}$, $Q_B = 0{,}059\,\mathrm{mL/\,min}$, Satz 2: $Q_P = 0{,}059\,\mathrm{mL/\,min}$, $Q_B = 0{,}07\,\mathrm{mL/\,min}$, Satz 3: $Q_P = 0{,}07\,\mathrm{mL/\,min}$, $Q_B = 0{,}07\,\mathrm{mL/\,min}$) keine signifikanten Abweichungen in der Porenstruktur der Hohlfaserwand und im Durchmesser des Lumens, siehe Abbildung 4.3a, 4.3c und 4.3d. Im Unterschied zum ersten Testlauf bei höheren Durchflussraten ($Q_P = 0{,}25\,\mathrm{mL/\,min}$, $Q_B = 0{,}25\,\mathrm{mL/\,min}$) ließ sich jedoch eine Abnahme der Porenqualität feststellen, die sich durch eine geringere Anzahl an Poren als auch an kleineren Porendurchmessern zeigte, Vergleich Abbildung 4.1b.

Die Verlängerung des Luftspaltes auf 13 cm sowie die vertikale Ausrichtung der ersten Umlenkrolle führten zu einer Vergrößerung des Lumenanteiles der Hohlfasermembran aller Parametersätze im Vergleich zum zweiten Testlauf, Vergleich mit Abbildung 4.2b. Generell zeigte sich jedoch beim gesamten dritten Testlauf eine leicht ungleichmäßige Wanddicke der Hohlfasermembran, die aber im Gegensatz zu den beiden anderen Testläufen deutlich geringer ausfällt. Beispielsweise zeigten die Geometrieabmessungen des 1. Parametersatzes (Abbildung 4.3b), dass die Wandstärke ca. 55,05 µm–58,5 µm über ca. 3/4 des Umfangs und ca. 104,95 µm über rund 1/4 des Umfangs beträgt. Die mit 3 % Abweichung zum Außenradius zentrierte Nadel in der Spinndüse zeigte bei der Kontrolle mit dem Lichtmikroskop eine Deformierung, die die ungleichmäßige Wanddicke erklären könnte, siehe Abbildung 4.4. Wie die Literatur vorschlägt, kann die Ausbildung eines vollständig kreisförmigen Lumens bei gleichmäßiger Wandstärke der Hohlfasermembran in Zukunft durch eine weitere Erhöhung der Luftspaltlänge und der Beimischung von Lösungsmittel im Bohrfluid zusätzlich begünstigt werden [49, 50].

Kapitel 6

Conclusio und Ausblick

Das Ziel der vorgestellten Arbeit war es, eine auf dem Herstellungsverfahren der Nichtlösungsmittel induzierten Phasenseparation (NIPS) beruhenden Membranspinnanlage für die Herstellung von polymeren Hohlfasermembranen zu entwickeln. Für die Realisierung der Aufgabenstellung wurde die allgemein gültige Literatur herangezogen und praktische Umsetzungen für das NIPS-Verfahren untersucht. Der Nassspinnprozess durch Immersion, bei dem die Fällung des Polymergemisches durch das Eintauchen in ein Koagulationsbad induziert wird, stellte sich dabei als kostengünstigste, industrieüblichste und am einfachsten zu realisierende Variante heraus. Bei der Entwicklung der Membranspinnanlage mussten physikalische Prozessparameter, insbesondere die Durchflussmengen des Polymergemisches Q_P und des Bohrfluids Q_B, die Luftspaltlänge l_A, die Aufwickelgeschwindigkeit der Wickeltrommel v, die Faserlänge im Koagulationsbad l_K und die Temperaturen des Koagulationsbades T_K, des Polymerreservoirs T_R und der Spinndüse T_S, berücksichtigt und die Anlage so konstruiert werden, dass sie von einem Anwender variierbar eingestellt werden können, da diese Faktoren maßgeblich die morphologischen Eigenschaften der Hohlfasermembran bestimmen. Des Weiteren mussten die Art und die chemische Zusammensetzung des Polymers c_P und des Bohrfluids bzw. Koagulationsmittels c_B im Design erwogen werden.

Auf Grundlage der obigen Vorgaben konnte ein Prototyp einer Pumpeneinheit gefertigt werden, der auf dem Funktionsprinzip einer Spritzenpumpe basiert und für hohe Betriebsdrücke und einer kontinuierlichen Thermostatisierung adaptiert wurde. Die Kombination aus Edelstahl und Teflon garantiert chemische Beständigkeit gegenüber den meisten verwendeten Lösungsmitteln und Polymeren und ermöglicht deshalb ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten für die Zukunft. Die Auslegung der Rahmenkonstruktion sowie der Antriebseinheit erfolgte nach der Festigkeitslehre und wurde mittels FEM-Analyse kontrolliert. Die Thermostatisierung der Prozessparameter kann über industrielle Heizbäder eingestellt werden. Die Steuerung der Pumpeneinheit sowie der Aufwickeltrommel wurde über ein Arduinosystem realisiert, über das der Anwender die restlichen Prozessparameter regulieren kann. Die elektrische Versorgung aller Geräte erfolgt über einen eigens konzipierten, in der Membranspinnanlage integrierten elektrischen Verteiler, der über Starkstrom gespeist wird.

Die angewandten Methoden und Lösungskonzepte zur Entwicklung einer Membranspinnanlage nach dem NIPS-Verfahren zeigen anhand der vorliegenden Ergebnisse aus insgesamt drei Testversuchen, dass diese für die Aufgabenstellung dieser Arbeit geeignet waren und die Anlage für die Membranherstellung verwendet werden kann. Bei diesen Testversuchen wurden mit unterschiedlichen Betriebsparametern Hohlfasermembranen aus dem Polymergemisch PES+NMP gesponnen und deren morphologische Wandstruktur mittels REM-Aufnahmen dokumentiert. Dabei ließ sich bereits beim ersten Testlauf ohne Einsatz der Aufwickeltrommel die für NIPS zu erwartende Doppelfingerstruktur in der Membranwand feststellen, das Lumen war jedoch noch nierenförmig ausgeprägt. Der Einsatz der Aufwickeltrommel beim zweiten Testlauf verbesserte den Lumenanteil bereits signifikant, der dritte Testlauf mit verlängerter Luftspaltlänge und optimierter

Faserführung im Koagulationsbecken bewirkte abermals eine signifikante Lumenvergrößerung bei diesmal annähernd kreisrunder Wandstärke im Bereich von 55,05 µm–58,5 µm.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich, wie erwartet, die Variation der Betriebsparameter in der morphologischen Struktur der Membran widerspiegelt. Des Weiteren konnte bei keinem Testversuch ein mechanisches Versagen der Membranspinnanlage oder Einschränkungen in der Funktionsweise festgestellt werden. Somit konnte mit dem ausgeführten Prototypen der Anlage das Proof-of-Concept der Diplomarbeit gezeigt werden. In Zukunft wird unter dem Aspekt der Optimierung der Faserqualität und -eigenschaften der Einfluss der physikalischen Prozessparameter näher erforscht sowie unterschiedliche Polymere und Lösungsmittel erprobt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse können schließlich in der Serienfertigung von polymeren Hohlfasermembranen umgesetzt werden.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

DMAC N, N-Dimethylacetamid

DMF N, N-Dimethylformamid

DMSO Dimethylsulfoxid

FEM Finite-Elemente-Methode

HMPT Hexamethylphosphorsäuretriamid

ICEBE Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

IKP Institut für Konstruktionswissenschaften und Produktentwicklung

LN Flüssigstickstoff

MF Mikrofiltration

NBR Acrylnitril-Butadien-Kautschuk

NEMA National Electrical Manufacturers Association

NIPS Nichtlösungsmittel induzierte Phasenseparation

NMP N-Methyl-2-pyrrolidon

PAN Polyacrylnitril

PEI Polyetherimid

PES Polyethersulfon

PI Polyimid

PSU Polysulfon

PVDF Polyvinylidenfluorid

REM Rasterelektronenmikroskop

TEG Triethylenglycol

TEP Triethylphosphat

TIPS Thermisch induzierte Phasenseparation

TMP Trimethylphosphat

TMU Tetramethylharnstoff

UF Ultrafiltration

Literaturverzeichnis

[1] MembranBedeutung. *Membran - Wortbedeutung.info*. URL: https://www.wortbedeutung.info/Membran/.

[2] M. Ulbricht. „Advanced functional polymer membranes“. In: *Polymer* 47.7 (2006), S. 2217–2262. ISSN: 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.01.084.

[3] C. Breyer, S. Heinonen und J. Ruotsalainen. „New consciousness: A societal and energetic vision for rebalancing humankind within the limits of planet Earth“. In: *Technological Forecasting and Social Change* 114 (2017), S. 7–15. ISSN: 00401625. DOI: 10.1016/j.techfore.2016.06.029.

[4] A. J. McMichael. *Planetary overload: Global environmental change and the health of the human species*. 2nd ed. Cambridge: University Press, 1995. ISBN: 9780521457590.

[5] R. W. Baker. *Membrane technology and applications, third edition*. 3rd ed. Chichester, West Sussex, U.K.: John Wiley & Sons, 2012. ISBN: 978-0-470-74372-0.

[6] S. Loeb und S. Sourirajan. „Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane“. In: *Saline Water Conversion—II*. Bd. 38. Advances in Chemistry. WASHINGTON, D. C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1963, S. 117–132. ISBN: 0-8412-0039-4. DOI: 10.1021/ba-1963-0038.ch009.

[7] N. Hilal, A. F. Ismail und C. J. Wright, Hrsg. *Membrane fabrication*. Boca Raton, Florida: CRC Press und Taylor & Francis Group, 2015. ISBN: 978-1482210453.

[8] M. Graff. „Disposal of metalworking fluids“. In: *Metalworking Fluids (MWFs) for Cutting and Grinding*. Elsevier, 2012, S. 389–402. ISBN: 9780857090614. DOI: 10.1533/9780857095305.389.

[9] R. H. Perry, D. W. Green und M. Z. Southard. *Perry's chemical engineers' handbook*. 9. ed. 1 volume (paginazione varia): ill, 29 cm. ISBN: 0071834087.

[10] N. Peng, N. Widjojo, P. Sukitpaneenit, M. M. Teoh, G. G. Lipscomb, T.-S. Chung und J.-Y. Lai. „Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future“. In: *Progress in Polymer Science* 37.10 (2012), S. 1401–1424. ISSN: 00796700. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.01.001.

[11] Mahon HI. „Permeability separatory apparatus, permeability sepa-ratory membrane element, method of making the same and processutilizing the same.“ US Patent 3,228,876; 1966.

[12] P. Sukitpaneenit und T.-S. Chung. „Molecular design of the morphology and pore size of PVDF hollow fiber membranes for ethanol–water separation employing the modified pore-flow concept“. In: *Journal of Membrane Science* 374.1-2 (2011), S. 67–82. ISSN: 03767388. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.016.

[13] *Membrane and desalination technologies*. Bd. v. 13. Handbook of environmental engineering. New York: Springer, 2011. ISBN: 978-1-59745-278-6.

[14] M. Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. ISBN: 978-94-009-1766-8. DOI: 10.1007/978-94-009-1766-8. URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8.

[15] John Burke. „Solubility parameters: theory and application“. In: 1984.

[16] C. M. Hansen. „The Universality of the Solubility Parameter“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 8.1 (1969), S. 2–11. ISSN: 0196-4321. DOI: 10.1021/i360029a002.

[17] P. T. P. Aryanti, D. Ariono, A. N. Hakim und I. G. Wenten. „Flory-Huggins Based Model to Determine Thermodynamic Property of Polymeric Membrane Solution“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 1090 (2018), S. 012074. ISSN: 1026-1265. DOI: 10.1088/1742-6596/1090/1/012074.

[18] P. J. Flory. „Thermodynamics of High Polymer Solutions“. In: *The Journal of Chemical Physics* 10.1 (1942), S. 51–61. ISSN: 0365-1460. DOI: 10.1063/1.1723621.

[19] M. L. Huggins. „Solutions of Long Chain Compounds“. In: *The Journal of Chemical Physics* 9.5 (1941), S. 440. ISSN: 0365-1460. DOI: 10.1063/1.1750930.

[20] M. A. van Dijk und A. Wakker. *Concepts of polymer thermodynamics*. Bd. vol. 2. Polymer thermodynamics library. Lancaster: Technomic Pub, 1997. ISBN: 9780585272207.

[21] P. J. Flory. *Principles of polymer chemistry*. 1. publ. 1953, 20. print. Ithaca: Cornell Univ. Press, 2010. ISBN: 978-0801401343.

[22] L.-Q. Chen. „Chemical potential and Gibbs free energy“. In: *MRS Bulletin* 44.7 (2019), S. 520–523. ISSN: 0883-7694. DOI: 10.1557/mrs.2019.162.

[23] G. Hofmann. *Kristallisation in der industriellen Praxis*. John Wiley & Sons, 2004. ISBN: 978-3527309955.

[24] R. Koningsveld, E. Nies und W. H. Stockmayer. *Polymer phase diagrams*. Oxford: Oxford University Press, 2001. ISBN: 9780198556343.

[25] Č. Stropnik, V. Musil und M. Brumen. „Polymeric membrane formation by wet-phase separation; turbidity and shrinkage phenomena as evidence for the elementary processes“. In: *Polymer* 41.26 (2000), S. 9227–9237. ISSN: 00323861. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00309-8.

[26] M. M. Teoh, T.-S. Chung und Y. S. Yeo. „Dual-layer PVDF/PTFE composite hollow fibers with a thin macrovoid-free selective layer for water production via membrane distillation“. In: *Chemical Engineering Journal* 171.2 (2011), S. 684–691. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.020.

[27] K. H. Oh. „Effect of shear, elongation and phase separation in hollow fiber membrane spinning“. In: 2014.

[28] S. Bonyadi und T.-S. Chung. „Highly porous and macrovoid-free PVDF hollow fiber membranes for membrane distillation by a solvent-dope solution co-extrusion approach“. In: *Journal of Membrane Science* 331.1-2 (2009), S. 66–74. ISSN: 03767388. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.01.014.

[29] K. Wang. „The effects of flow angle and shear rate within the spinneret on the separation performance of poly(ethersulfone) (PES) ultrafiltration hollow fiber membranes“. In: *Journal of Membrane Science* 240.1-2 (2004), S. 67–79. ISSN: 03767388. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.04.012.

[30] C. Cao, T.-S. Chung, S. B. Chen und Z. Dong. „The study of elongation and shear rates in spinning process and its effect on gas separation performance of Poly(ether sulfone) (PES) hollow fiber membranes“. In: *Chemical Engineering Science* 59.5 (2004), S. 1053–1062. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2003.10.023.

[31] W. Nijdam, J. Dejong, C. Vanrijn, T. Visser, L. Versteeg, K. G., G. Koops und M. Wessling. „High performance micro-engineered hollow fiber membranes by smart spinneret design“. In: *Journal of Membrane Science* (2005). ISSN: 03767388. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.02.022.

[32] P. Z. Çulfaz, E. Rolevink, C. van Rijn, R. G. Lammertink und M. Wessling. „Microstructured hollow fibers for ultrafiltration“. In: *Journal of Membrane Science* 347.1-2 (2010), S. 32–41. ISSN: 03767388. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.10.003.

[33] J. Ren, R. Wang, H. Zhang, Z. Li, D. Liang und J. Tay. „Effect of PVDF dope rheology on the structure of hollow fiber membranes used for CO2 capture“. In: *Journal of Membrane Science* 281.1-2 (2006), S. 334–344. ISSN: 03767388. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.04.003.

[34] P. Sukitpaneenit und T.-S. Chung. „Molecular elucidation of morphology and mechanical properties of PVDF hollow fiber membranes from aspects of phase inversion, crystallization and rheology“. In: *Journal of Membrane Science* 340.1-2 (2009), S. 192–205. ISSN: 03767388. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.05.029.

[35] J. Kong und K. Li. „Preparation of PVDF hollow-fiber membranes via immersion precipitation“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 81.7 (2001), S. 1643–1653. ISSN: 0021-8995. DOI: 10.1002/app.1595.

[36] H. Susanto, N. Stahra und M. Ulbricht. „High performance polyethersulfone microfiltration membranes having high flux and stable hydrophilic property“. In: *Journal of Membrane Science* 342.1-2 (2009), S. 153–164. ISSN: 03767388. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.06.035.

[37] M. Khayet. „The effects of air gap length on the internal and external morphology of hollow fiber membranes“. In: *Chemical Engineering Science* 58.14 (2003), S. 3091–3104. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00186-6.

[38] Y. Tang, N. Li, A. Liu, S. Ding, C. Yi und H. Liu. „Effect of spinning conditions on the structure and performance of hydrophobic PVDF hollow fiber membranes for membrane distillation“. In: *Desalination* 287 (2012), S. 326–339. ISSN: 00119164. DOI: 10.1016/j.desal.2011.11.045.

[39] S.-H. Choi, F. Tasselli, J. C. Jansen, G. Barbieri und E. Drioli. „Effect of the preparation conditions on the formation of asymmetric poly(vinylidene fluoride) hollow fibre membranes with a dense skin“. In: *European Polymer Journal* 46.8 (2010), S. 1713–1725. ISSN: 00143057. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.06.001.

[40] J. Meier-Haack, M. Müller und K. Lunkwitz. „Polymer Membranes for Sustainable Technologies“. In: *Polymers - Opportunities and Risks II*. Hrsg. von P. Eyerer, M. Weller und C. Hübner. Bd. 12. The Handbook of Environmental Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, S. 281–297. ISBN: 978-3-642-02796-3. DOI: 10.1007/698_2009_17.

[41] A. Bottino, G. Camera-Roda, G. Capannelli und S. Munari. „The formation of microporous polyvinylidene difluoride membranes by phase separation“. In: *Journal of Membrane Science* 57.1 (1991), S. 1–20. ISSN: 03767388. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)81159-X.

[42] M. Eenink, J. Feijen, J. Olijslager, J. Albers, J. C. Rieke und P. J. Greidanus. „Biodegradable hollow fibres for the controlled release of hormones“. In: *Journal of Controlled Release* 6.1 (1987), S. 225–247. ISSN: 01683659. DOI: 10.1016/0168-3659(87)90079-4.

[43] ZIMM GmbH. *Datenblatt Spindelhubgetriebe: 25kN-30×6-SL*. URL: https://de.zimm.com/wp-content/uploads/product-info-pdf/de/25kn-30x6-s-trapezgewinde-ze-ZIMM.pdf.

[44] V. Läpple. *Einführung in die Festigkeitslehre: Lehr- und Übungsbuch.* 2., verb. und erw. Aufl. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage, Wiesbaden, 2008. ISBN: 9783834894960.

[45] H. Kuchling. *Taschenbuch der Physik: Mit zahlreichen Tabellen.* 20., aktualisierte Aufl. München: Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl., 2011. ISBN: 9783446424579.

[46] ZIMM GmbH. *Technische Infos Spindelhubgetriebe: 25kN-30×6-SL.* URL: https://de.zimm.com/wp-content/uploads/2019/03/berechnungen-auslegungen.pdf.

[47] *DIN ISO 10763:2004-03, Fluidtechnik_- Nahtlose und geschweißte Präzisionsstahlrohre_- Maße und Nenndrücke (ISO_10763:1994).* Berlin. DOI: 10.31030/8939973.

[48] Y. Li, B. Cao und P. Li. „Fabrication of PMDA-ODA hollow fibers with regular cross-section morphologies and study on the formation mechanism“. In: *Journal of Membrane Science* 544 (2017), S. 1–11. ISSN: 03767388. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.08.070.

[49] N. L. Le, D. Kim und S. P. Nunes. „Evolution of regular geometrical shapes in fiber lumens“. In: *Scientific reports* 7.1 (2017), S. 9171. DOI: 10.1038/s41598-017-09134-z.

[50] C. C. Pereira, R. Nobrega und C. P. Borges. „Spinning process variables and polymer solution effects in the die-swell phenomenon during hollow fiber membranes formation“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 17.4-7 (2000), S. 599–606. ISSN: 0021-8995. DOI: 10.1590/S0104-66322000000400024.