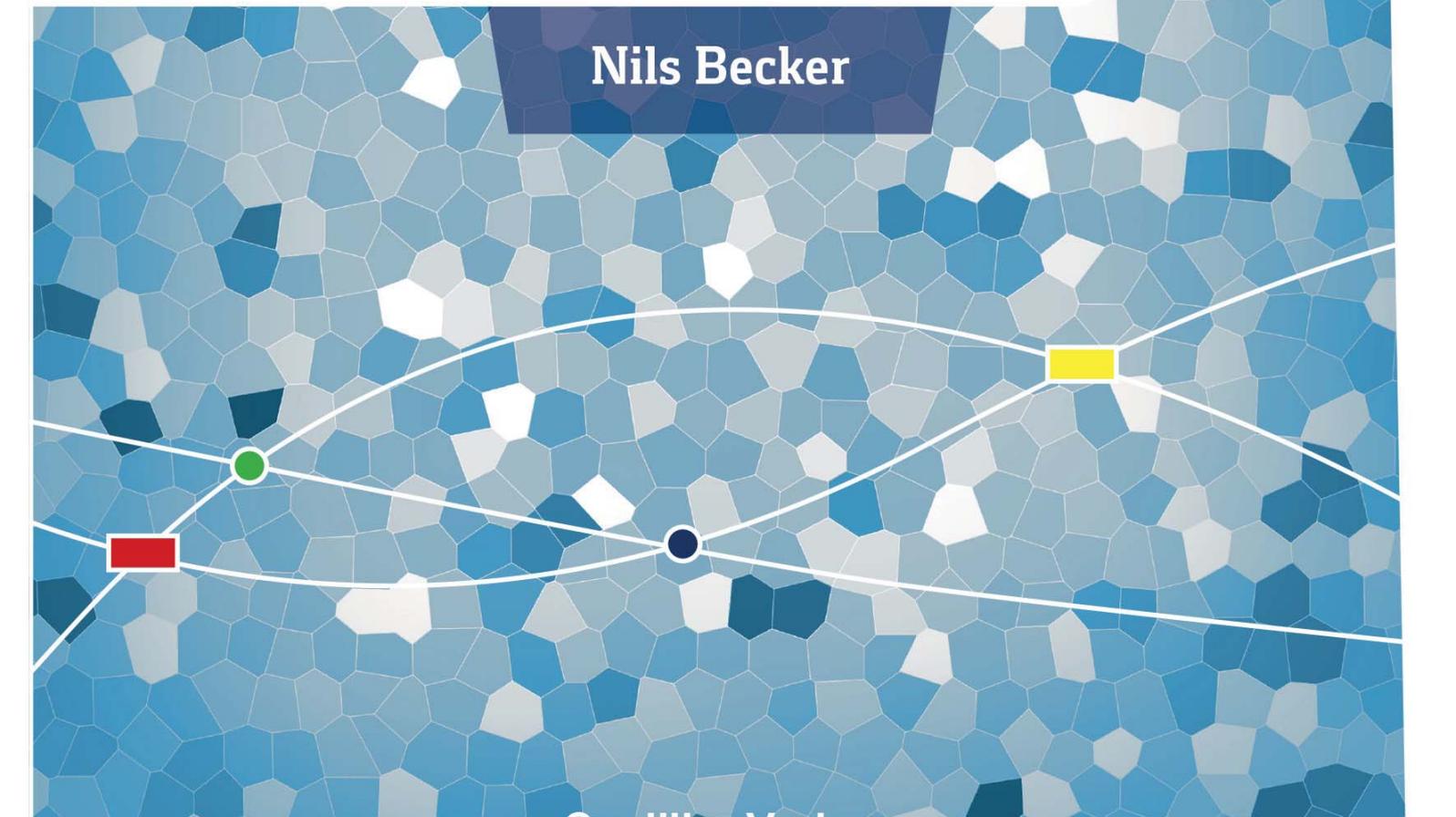


Polyurethan- Schäume

Neue Strategien
zur Minimierung
der Zellgröße

Nils Becker



Cuvillier Verlag

Polyurethan-Schäume –
Neue Strategien zur Minimierung der Zellgröße

Polyurethan-Schäume - Neue Strategien zur Minimierung der Zellgröße

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Nils Becker

aus Cuxhaven

Köln, 2014

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2014

Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2014

Berichterstatter:

Prof. Dr. Reinhard Strey

Priv.-Doz. Dr. Thomas Sottmann

Tag der mündlichen Prüfung:

04.07.2014

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2014

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2014

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-95404-898-4

eISBN 978-3-7369-4898-3

**Meinen Eltern und
meinen Großeltern**

*„So sieht´s aus, wozu der ganze Schwermut?
Hör lieber zu, blick nach vorn und fühl dich sehr gut!“*

Absolute Beginner

Abstract

Energy saving is the primary measure for sustainable protection of resources. For developing highly efficient heat insulating materials polyurethane is an ideal starting material due to its cost-efficiency and availability for large-scale industrial production. Generally, heat transfer in insulation foams consists of three components: thermal radiation, thermal conductivity through the matrix and thermal conductivity through the pore gas. The contribution of the latter to the entire heat transfer increases with decreasing foam density and represents more than two thirds in commercially available insulation foams with common densities of 30-90 kg/m³. Simultaneously, reducing the pore size to a submicron level leads to a considerable decrease of heat conductivity due to KNUDSEN-diffusion. For the production of these foams a high number density of blowing agent pools in the starting material is required. To achieve this goal, two approaches have been exploited: The *Principle of Supercritical Microemulsion Expansion* (POSME), which is based on microemulsions, and *Nanofoams by Continuity Inversion of Dispersions* (NF-CID), where nanoparticles are foamed. With regard to a prevention of foam aging in the course of the POSME-process, first the nanostructures of foamable microemulsions containing polyol and supercritical carbon dioxide were investigated by small angle neutron scattering (SANS). Based on the results, both the amphiphilic component and the supercritical fluid were exchanged, which led to a structure enhancement of the system. With these microemulsions a transfer of the nanostructure to a PUR-foam comes into reach. A new way to generate a sufficient number of nanopools in the polymer matrix is the *Reactive Mixture N₂-procedure* (REMIX-N₂) for thermoset polymer foams, based on NF-CID. In this process close-packed, small particles of a homogenous, polymerizing reactive mixture, which have not completely reacted yet, are prepared. In this way polyurethane and polyepoxide foams with pore sizes in the lower micron range were obtained. In a similar way foams with pore sizes of a few microns to less than 500 nm were produced, using thermoplastic polyurethane particles and mixtures of thermoplastic polyurethane and polystyrene particles. Thus, the production of PUR-nanofoams has become feasible based on the procedures mentioned above.

Kurzzusammenfassung

Energieeinsparung ist die primäre Maßnahme zur Schonung von Ressourcen. Als hocheffiziente Wärmedämmstoffe sind Polyurethane ideal geeignet, da sie ökonomisch und in großem Maßstab produziert werden können. Das Isolationsvermögen handelsüblicher PUR-Dämmschäume lässt sich durch die Minimierung der Porengröße deutlich steigern. Um in der Mischung aus Polyol und Isocyanat die hierzu obligatorische hohe Anzahl an Treibmittelpools zu generieren, wurden in dieser Arbeit sowohl das *Principle of Supercritical Microemulsion Expansion* (POSME) als auch *Nanofoams by Continuity Inversion of Dispersions* (NF-CID) ausgenutzt. Das Vorliegen solcher Pools in den Mikroemulsionen, die dem POSME-Verfahren zugrunde liegen, wurde erstmals durch Kleinwinkelneutronenstreuexperimente (SANS) an Systemen des Typs Polyol – scCO₂ – Kohlenwasserstoff-Tensid nachgewiesen. Durch die Verwendung eines Tensids mit höherem Molekulargewicht konnte eine stärkere Ausprägung der Nanostrukturierung und ein Schwellen der Pools mit scCO₂ erreicht werden. Um den Einfluss des Treibmittels auf die Strukturierung untersuchen zu können, wurden Polyol-Mikroemulsionen mit 1,1,1,2-Tetrafluorethan und *n*-Propan formuliert und Streuexperimente durchgeführt. Mit der so nachgewiesenen Nanostrukturierung stehen nun verschiedenste Mikroemulsionen zur Verfügung, die eine Übertragung der Nanostruktur auf einen kontinuierlich nach dem POSME-Verfahren erzeugten Schaum möglich machen. Alternativ gelang es das *Reactive Mixture N₂*-Verfahren (REMIX-N₂) zur Anwendung des NF-CID-Konzepts auf PUR-Systeme zu entwickeln, wodurch hochvernetzte Schäume mit Porengrößen von wenigen Mikrometern aus gefrorenen, reaktiven Polyol/Isocyanat-Partikeln erhalten wurden. Eine Minimierung der Porengröße auf unterhalb von 500 nm wurde durch das Aufschäumen getrockneter, thermoplastischer PUR- und PUR/Polystyrol-Dispersionen erreicht. Die Produktion von PUR-Nanoschäumen ist somit näher gerückt und wird in Zukunft mithilfe der genannten Verfahren realisiert werden können.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2011 bis Mai 2014 am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln unter wissenschaftlicher Anleitung von Herrn *Prof. Dr. Reinhard Strey* angefertigt. Ich möchte mich dafür bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, das spannende und vielseitige Thema Polyurethan-Nanoschäume zu bearbeiten. Durch seine Ideen, seinen Beistand in wissenschaftlichen Fragestellungen und seine ständige Diskussionsbereitschaft hat er maßgeblich zur Anfertigung dieser Arbeit beigetragen. Besonders hervorheben möchte ich, dass er mich stets motiviert hat, kreativ zu sein. Er hat mich zu jeder Zeit dabei unterstützt, eigene Ideen zu entwickeln und mir immer einen Weg geebnet, diese umzusetzen.

Bei Herrn *Priv.-Doz. Dr. Thomas Sottmann* möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats bedanken.

Für eine äußerst produktive, oftmals stressige, aber immer unvergessliche Zeit am Institut LAUE-LANGEVIN in Grenoble, Frankreich, möchte ich mich beim SANS-Team (Frau *Lena Grassberger*, Frau *Yvonne Pütz*, Herrn *Roland Oberhoffer*, Herrn *Dr. Alexander Müller* und Herrn *Priv.-Doz. Dr. Thomas Sottmann*) bedanken. Auch jede noch so aussichtslose Problemstellung ließ sich durch einwandfreie Teamarbeit beheben. Und das zu jeder Uhrzeit. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Herrn *Dr. Albrecht Wiedenmann* meinen Dank aussprechen, der uns stets mit Rat und Tat während der Messungen zur Seite stand.

Ein besonderer Dank gilt Herrn *Priv.-Doz. Dr. Thomas Sottmann*. Ohne seine Hilfestellungen, Anregungen, Korrekturen und Ratschläge wäre diese Arbeit so nicht entstanden. Trotz eines vollen Terminkalenders hatte er immer ein offenes Ohr für mich und half mir in vielen Situationen entscheidend weiter. Zudem teilen wir die Leidenschaft für gutes Bier und Fußball, was auch jenseits von physikalisch-chemischer Materie zu angeregten Diskussionen geführt hat. Lieber Thomas, vielen Dank für die Unterstützung in den letzten Jahren!

Bei Herrn *Dr. Paul Heinz*, Herrn *Dr. Wolfgang Friederichs*, Herrn *Dr. Stefan Lindner* und Frau *Dr. Meike Niesten* von der *Bayer MaterialScience AG* möchte ich mich für die angenehmen und fruchtbaren Treffen im Rahmen des „*nanoPUR*“-Projektes bedanken. Weiterhin bedanke ich mich bei der *Bayer MaterialScience AG* für den Großteil der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

Ein großer Dank gilt der feinmechanischen Werkstatt des Institutes für Physikalische Chemie unter der Leitung von Herrn *Herbert Metzner*. Sowohl durch die Hilfe bei

technischen Problemen als auch durch den Einsatz bei der Fertigung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Hochdruckzellen haben sie die Durchführung der Experimente erst möglich gemacht.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen guten Freunden und idealerweise auch Arbeitskollegen Herrn *Dr. Alexander Müller* und Herrn *Roland Oberhoffer* für zielführende Diskussionen, Anregungen, Lösungsvorschläge und die Beantwortung (fast) aller meiner Fragen. Auch die vielen schönen und lustigen Momente während der letzten Jahre sollen hier nicht unerwähnt bleiben. Vielen Dank für alles, Jungs!

Zudem möchte ich mich für die aufmerksame Durchsicht dieser Arbeit bei Herrn *Dr. Wolfgang Friederichs*, Herrn *Roland Oberhoffer*, Herrn *Dr. Alexander Müller*, Frau *Anna Klemmer* und Herrn *Dr. Helge Klemmer* bedanken.

Für die Anfertigungen der schier endlosen Anzahl an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen möchte ich mich bei Frau *Lena Grassberger*, Frau *Silke Quester* und Herrn *Dr. Alexander Müller* bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei Frau *Nana Holstein*, Herrn *Stefan Lültsdorf* und Herrn *Chokri Mejdj* für die Messungen und Schäumexperimente, die sie im Rahmen ihrer Tätigkeit als Studentische Hilfskräfte durchgeführt haben. Ihre Arbeiten haben mir sehr geholfen.

Bei meinen Freunden und Laborkollegen/innen Frau *Dr. Diana Engelen*, Frau *Dr. Agnes Chalbi* und Herrn *Jan-Hubert Wittmann* möchte ich mich für die stets sehr gute Arbeitsatmosphäre und die gleichsam lustigen und inspirierenden Momente bedanken.

Dazu beigetragen haben ebenfalls die immer wieder gern gesehenen Gäste in Labor 252: Herr *Roland Oberhoffer*, Herr *Dr. Alexander Müller*, Frau *Ji-Yoon Yang*, Herr *Priv.-Doz. Dr. Thomas Sottmann*, Frau *Dr. Judith Wölk*, Frau *Lena Grassberger*, Frau *Yvonne Pütz*, Frau *Sandra Teusch*, Frau *Setareh Maleknia*, Frau *Anna Klemmer*, Herr *Dr. Helge Klemmer*, Herr *Dr. Lars Menger* und der gesamte Arbeitskreis von Herrn *Prof. Dr. Reinhard Strey*.

Ganz speziell danke ich meiner Freundin Frau *Alina Fischer*, die mich, insbesondere in der stressigen Zeit des Verfassens der Dissertation, immer aufgemuntert hat und mich wundervoll unterstützt hat.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, insbesondere bei meinen Eltern Frau *Susanna Becker* und Herrn *Andreas Becker*. Das Wissen, dass ihr immer für mich da seid, gibt mir nicht nur jeden Tag aufs Neue Kraft, sondern bedeutet mir auch unendlich viel!

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Polyol-Mikroemulsionen als Ausgangsmaterialien für Polyurethan-Schäume	10
2.1 Mikroemulsionen	10
2.1.1 Phasenverhalten von Mikroemulsionen.....	12
2.2 Principle of Supercritical Microemulsion Expansion (POSME)	25
2.2.1 CO ₂ Akkomodierende Polyol Struktur (POSME-CAPS-Verfahren).....	28
2.2.2 CO ₂ Adaptierendes Nanoaggregierendes Diisocyanat (CANDI).....	30
2.3 Druckabhängigkeit von Mikroemulsionen	32
2.4 Alterungsprozesse in Schäumen	35
2.4.1 Koagulation und Koaleszenz.....	36
2.4.2 OSTWALD-Reifung.....	37
2.5 Anti-Aging-Maßnahmen	38
2.5.1 Spinodale Entmischung.....	39
2.6 Polyurethan-Schäume	41
2.6.1 Ausgangsmaterialien zur Polyurethan-Schaum-Synthese.....	43
2.6.2 Produktion von PUR-Schaumstoffen.....	46
2.6.3 POSME-Testanlage zur Produktion von PUR-Nanoschäumen.....	48
2.7 Experimentelle und analytische Methoden	49
2.7.1 Bestimmung des Phasenverhaltens von Mikroemulsionen.....	49
2.7.2 Kleinwinkelneutronenstreuung (Small Angle Neutron Scattering).....	52
2.7.3 Prozessieren der Daten.....	58

2.8	Charakterisierung und Strukturaufklärung von verschäumbaren Polyol-Mikroemulsionen.....	63
2.8.1	Charakterisierung des silikontensid-haltigen Ausgangssystems.....	63
2.8.2	Kohlenwasserstoff-Tenside zur Formulierung von verschäumbaren Polyol-Mikroemulsionen	67
2.8.3	Optimierung der Struktur von verschäumbaren Polyol-Mikroemulsionen durch Austausch des Tensides	72
2.8.4	Optimierung der Struktur von verschäumbaren Polyol-Mikroemulsionen durch Austausch des Treibmittels	85
3.	Minimierung der Porengröße von Polyurethan-Schäumen mithilfe des NF-CID-Verfahrens	95
3.1	Nanofoams by Continuity Inversion of Dispersions (NF-CID).....	96
3.2	Aufbau von Polymeren.....	98
3.2.1	Struktur.....	98
3.2.2	Klassifizierung von Polymerwerkstoffen anhand ihrer Struktur	99
3.3	Modifizierung des NF-CID-Verfahrens zur Anwendung auf Mehrkomponentensysteme	102
3.3.1	Reactive-Mixture-Verfahren (REMIX)	102
3.3.2	Aus REMIX wird Reactive-Mixture-N ₂ (REMIX-N ₂).....	111
3.4	Polyurethan-Schäume aus thermoplastischen Partikeln.....	122
3.4.1	Polyurethan-Schäume aus Impranil®-Dispersionen	125
3.5	Polyurethan/Polystyrol-Schäume	130
4.	Zusammenfassung	134
5.	Anhang	139
5.1	Rasterelektronenmikroskop (REM).....	139
5.2	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	140
5.3	Chemikalienverzeichnis	147
6.	Literaturverzeichnis.....	149

1. Einleitung

Das Einsparen von Energie und damit die Schonung von Ressourcen ist in zunehmendem Maße ein zentrales Thema in Wissenschaft, Wirtschaft und Politik. Weltweit alarmierende Ereignisse haben in den vergangenen Jahrzehnten dafür gesorgt, dass in der Gesellschaft ein Bewusstsein für den nachhaltigen Umgang mit Energieträgern und das Vermeiden von Schadstoff- und Treibhausgasemissionen geschaffen wurde. Als wohl bekannteste politische Maßnahme wurde im Jahre 1997 das sogenannte „Kyoto-Protokoll“ verabschiedet, in dem sich verschiedene Industrienationen dazu verpflichten, durch die Senkung des Ausstoßes von Fluorchlorkohlenwasserstoffen, Methan und anderen strahlungsbeeinflussenden Gasen den anthropogenen Treibhauseffekt zu minimieren [1, 2]. Auch in der Bundesrepublik Deutschland kam es in den letzten Jahren zu großflächigen Überschwemmungen, die Folgen des Klimawandels sein könnten [3]. So beziffern Bund und Länder die Schäden der im Jahre 2013 in weiten Teilen Ost- und Süddeutschlands aufgetretenen Flut auf eine Summe von ungefähr 6.7 Mrd. Euro [4]. Die von der Bundesregierung angestrebte Energiewende soll daher nicht nur die Menge an radioaktivem Abfall aus Kernkraftwerken deutlich verringern, sondern auch zum Klimaschutz beitragen und auf diese Weise das Ausmaß solcher bedrohlichen Naturkatastrophen verringern. Zu diesem Zweck hat das Bundeskabinett im Januar 2014 die vom Bundesminister für Wirtschaft und Energie vorgelegten „Eckpunkte einer grundlegenden Reform des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG)“ beschlossen. Diese sehen eine Anhebung des Anteils an regenerativen Energien an der Stromversorgung von 25 % (heutiger Stand) auf einen Wert von 55 % - 60 % im Jahre 2035 vor und sollen somit den kontinuierlichen Ausbau der Nutzung erneuerbarer Energieträger sichern [5, 6].

Um die Energiewende für den Endverbraucher so kostengünstig wie möglich zu gestalten, ist es gleichzeitig notwendig, den Gesamtenergieverbrauch so gering wie möglich zu halten bzw. kontinuierlich abzusenken. Auf dem Weg hin zu einer umweltfreundlicheren Gesellschaft ist es von großer Bedeutung, dass Hochschulen und Unternehmen, auch durch verschiedenste Fördermaßnahmen der Politik unterstützt, die Entwicklung neuartiger, energiesparender Materialien vorantreiben.

Der zentrale Aspekt hierbei ist die Einsparung der in Form von Wärme bereitgestellten Energie, um Kosten und CO₂-Ausstoß zu senken [7]. Rund die Hälfte der Endenergie in der Bundesrepublik wird in Form von Prozess- und Raumwärme

verbraucht, wovon immer noch ein Großteil aufgrund von gänzlich fehlender Isolation oder unzureichender Wärmedämmstoffe ohne Nutzen an die Umgebung abgegeben wird [8]. Die Optimierung der Dämmung würde die Energieeffizienz von Gebäuden deutlich steigern und dazu beitragen, die ständig steigenden Richtlinien der Europäischen Union bezüglich der Einsparung von Energie umzusetzen [9-13]. Hinzu kommt, dass die im Jahre 2010 verabschiedete Europäische Gebäuderichtlinie 2010-EPBD vorsieht, dass bis Ende des Jahres 2020 jegliche Neubauten als Niedrigstenergiegebäude konstruiert werden sollen [14]. Um dieses Ziel zu erreichen, ist der Einsatz neuartiger, hocheffizienter Dämmmaterialien unumgänglich. Handelsübliche Dämmstoffe werden entweder unter Verwendung verschiedenster chemischer Verfahren hergestellt oder aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen. Das wichtigste Charakterisierungsmerkmal für Materialien zur Wärmeisolation ist die Wärmeleitfähigkeit λ , auch bezeichnet als Lambda-Wert (gemessen in $\text{W/m}\cdot\text{K}$). Dieser Wert ist entscheidend für die Effizienz der Dämmung und unterscheidet sich von Material zu Material [7]. Eine Übersicht über die Wärmeleitfähigkeit λ verschiedener Dämmstoffe ist in Abb. 1.1 dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeit variiert dabei in Abhängigkeit von der Herstellung und der Zusammensetzung eines bestimmten Dämmstoffes über einen gewissen Bereich (graue Balken).

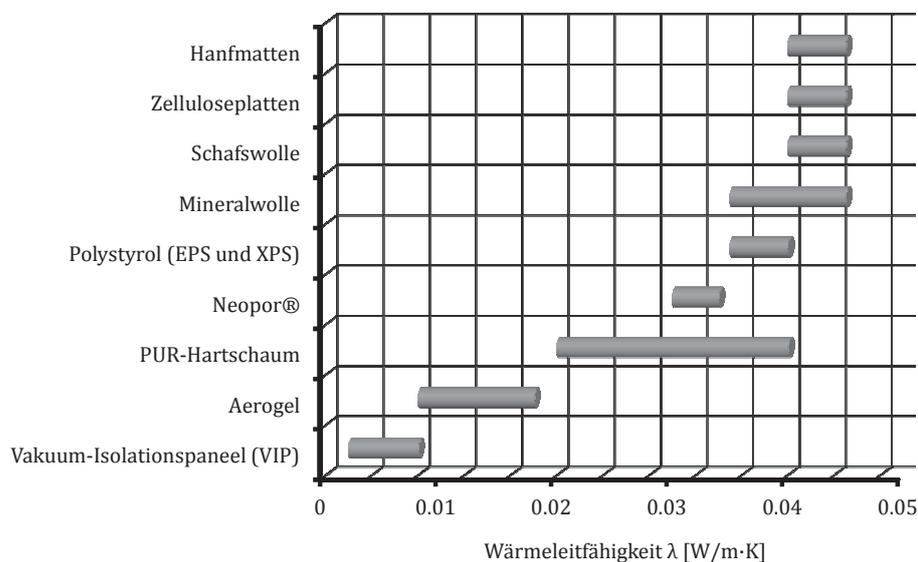


Abb. 1.1: Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten λ verschiedener Dämmstoffe. Der Wert kann dabei je nach Art der Herstellung und Zusammensetzung des Materials variieren (graue Balken). Vakuum-Isolationspaneele und Aerogele zeigen die geringsten Wärmeleitwerte. Werte entnommen aus [15-17].

Der Wärmeleitfähigkeitswert von herkömmlichen Polyurethan-Hartschäumen mit einer Dichte von $\rho = 0.030\text{-}0.040 \text{ g/cm}^3$ und einer Porengröße von durchschnittlich rund $150 \mu\text{m}$ liegt in einem Bereich von $\lambda = 0.021\text{-}0.040 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [15, 18, 19]. Das Material

eignet sich daher gut zur Wärmeisolation, wird jedoch von nanozellularen Aerogelen ($\lambda = 0.008-0.018 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) und Vakuum-Isolationspaneelen ($\lambda < 0.010 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) noch deutlich unterboten [15, 17]. Letztere sind allerdings äußerst problematisch in der Handhabung, da sie bei Beschädigung des Vakuums ihre Effizienz verlieren [20]. Dämmstoffe wie Polystyrol- oder Polyurethan-Schäume zeigen diese Schwäche nicht.

Grundsätzlich setzt sich die Gesamtwärmeleitfähigkeit poröser Materialien aus Wärmestrahlung, Wärmeleitung über das Stegmaterial und Wärmeübertragung über das Zellgas zusammen [21-24]. In einem für Dämmschäume üblichen Dichte-Bereich von $\rho \approx 0.02-0.1 \text{ g/cm}^3$ ergeben Wärmestrahlung und Stegwärmeleitung jedoch zusammengenommen einen Wert von etwas weniger als $\lambda = 0.01 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [25-27]. Der Anteil der Wärmeübertragung über das Zellgas an der Gesamtwärmeleitung macht im Falle herkömmlicher Dämmschäume mit Porengrößen von rund $150 \mu\text{m}$ ungefähr zwei Drittel der Gesamtwärmeleitfähigkeit aus. Durch die Minimierung der Porengröße auf einen Wert im Bereich der mittleren freien Weglänge des Zellgases (für Luft etwa 70 nm) setzt der sogenannte KNUDSEN-Effekt ein [28-30]. Da die Gasmoleküle bei diesen Bedingungen öfter mit den Porenwänden kollidieren als untereinander, kommt es zu einem Zusammenbruch der Gaswärmeleitung. Dies ist der Grund für die niedrige Wärmeleitfähigkeit der Aerogele. Durch die Verringerung der Porengröße könnte dieses Prinzip auf PUR-Schäume übertragen und so eine drastische Steigerung der Isolationswirkung erreicht werden. Nanozelluläre Dämmstoffe (NIMs) werden aufgrund ihrer hohen Effizienz und Stabilität als die Dämmmaterialien der Zukunft angesehen und könnten einen Großteil der bis dato eingesetzten Dämmstoffe ersetzen [20].

In den letzten Jahrzehnten wurden einige Synthesestrategien zur Erzeugung solcher nanoporöser Materialien entwickelt. Die erfolgreichsten Methoden basieren hierbei generell auf der Verwendung von Templaten. Hierbei ist das Templat ein heterogenes Material, in welchem eine austauschbare Komponente in Form nanoskaliger Domänen vorliegt. Im Laufe des Herstellungsprozesses wird diese entfernt, sodass auf diese Weise Nanoporen innerhalb der Matrix zurückbleiben [31-34]. Die bereits 1931 von KISTLER et al. synthetisierten Aerogele sind wohl die bekanntesten Vertreter der auf diese Weise hergestellten nanoporösen Werkstoffe [35, 36]. Mit einer Porengröße von $20 - 150 \text{ nm}$ bei gleichzeitig sehr geringer Dichte (minimale Dichte $\rho \approx 0.003 \text{ g/cm}^3$) und einer Porosität von bis zu 99.8% zeigen diese z.B. auf der Basis von Silizium- oder Metalloxiden hergestellten Materialien eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit [37-40]. Ihre Herstellung erfolgt im Allgemeinen über einen Sol-Gel-Prozess, im Laufe dessen

Lösemittelrückstände durch überkritische Trocknung aus einem kondensierten SiO₂-Netzwerk entfernt werden. Um einen Kollaps der filigranen Gelstruktur zu vermeiden, muss dieser aufwendige Trocknungsschritt äußerst vorsichtig vorgenommen werden. Diese Syntheseroute ist daher sehr zeit- und kostenintensiv. Neuere Herstellungstechniken für Aerogele wurden beispielsweise von DAI et al. oder WEI und CHANG ausgearbeitet [41, 42]. Aber auch diese mehrstufigen und zeitaufwendigen Synthesevorschläge, z.B. ausgehend von ionischen Flüssigkeiten (DAI et al.), sind, wenn überhaupt, nur schwer auf einen großtechnischen Prozess übertragbar.

Im Gegensatz zur Verwendung von Templaten, lassen sich nano- und mikroporöse Materialien auch mithilfe eines Treibmittels erzeugen. Die meisten Verfahren dieser Art gehen dabei von thermoplastischen Materialien aus. COLTON und SUH verfolgten Ende der 1980er Jahre einen derartigen Ansatz, um zu hochporösen Kunststoffen zu gelangen [43-45]. Durch die Sättigung von Polymer-Scheiben mit einem Gas und anschließender Expansion des Treibmittels konnten mikrozelluläre Kunststoffe mit einem Porendurchmesser unterhalb von 10 µm erzeugt werden. Als Ausgangsmaterial diente hierzu Polystyrol, welches in einem Autoklaven bei unterschiedlichen Drücken mit Stickstoff kontaktiert wurde. Ähnlich gingen KRAUSE et al. bzw. KRAUSE und WESSLING vor, die aus Polyetherimid- und Polyethersulfon-Ausgangsstoffen Mikro- und Nanoschäume generieren konnten [46-50]. Zu diesem Zweck wurden dünne Schichten ($d_s \approx 100 \mu\text{m}$) des Polymers bei einem Druck von $p = 50 \text{ bar}$ über mehrere Stunden mit CO₂ gesättigt. Durch anschließende Temperaturerhöhung wurde der Schäumprozess initiiert und in Abhängigkeit der CO₂-Sättigungskonzentration entweder geschlossenzellige, mikrozelluläre Schäume oder ein offenzelliges, bikontinuierliches Material mit Porengrößen unterhalb von 100 nm erhalten.

CO₂ als Treibmittel verwendeten auch COSTEUX und BUNKER [51]. Ihnen gelang es, verschiedene Polyacryl- und Polystyrol-Schäume mit Porengrößen von durchschnittlich 345 nm herzustellen. Auch hier wurde das Ausgangsmaterial bei einem, im Vergleich zu KRAUSE et al., höheren Druck von $p \approx 330 \text{ bar}$ mit CO₂ (Sättigungszeit $t = 10 \text{ h}$) gesättigt und anschließend durch Temperaturerhöhung und Druckentlastung aufgeschäumt. OTSUKA et al. machten sich ebenfalls die thermoplastischen Eigenschaften von Polystyrol (PS)-Polymethylmethacrylat (PMMA)-Blends zu Nutze um CO₂-getriebene Nanoschäume herzustellen [52]. Durch Polymerisation von MMA-Monomeren in Polystyrol wurden hier zunächst PMMA-Domänen innerhalb der PS-Matrix erzeugt. Dieses Ausgangsmaterial wurde bei Raumtemperatur und bei einem Druck von

$p \approx 86$ bar mit CO_2 kontaktiert und anschließend langsam entspannt. Auf diese Weise konnten Poren innerhalb des Polystyrols erzeugt werden, die teilweise in einem Größenbereich unter 100 nm lagen. Aufgrund der Herstellungsmethode weisen diese Schäume jedoch allesamt eine verhältnismäßig hohe Dichte auf. Die Erzeugung duroplastischer Nanoschäume gestaltet sich aufgrund des hohen Vernetzungsgrades des Polymers wesentlich schwieriger. Ein interessanter Ansatz hierzu wurde in den letzten Jahren von LODGE und JONES entwickelt [53, 54]. Sie setzten bikontinuierlich strukturierte, polyethylen-haltige Mikroemulsionen ein, welche zunächst zu einem PE-Templat umgesetzt wurden. Dieses wurde anschließend unter anderem zur Erzeugung von offenzelligen Polyepoxid- und Polyurethan-Netzwerken mit Porengrößen in einem Bereich von 100 nm genutzt.

Die Herstellung nanoporöser Werkstoffe in einem größeren Maßstab gestaltet sich aus ökonomischer und häufig auch aus ökologischer Sicht heutzutage immer noch schwierig. Sowohl Templat-Strategien als auch treibmittel-basierte Verfahren haben häufig den Nachteil, dass die Syntheserouten sich nicht oder nur unter hohem Aufwand kontinuierlich durchführen lassen. Die Herstellung dieser Schaumstoffe in einem industriellen Maßstab wird jedoch nur realistisch, wenn die Produktion kostengünstig ist. Dem gegenüber stehen herkömmliche Dämmstoffe mit Porendurchmessern von rund 150 μm , die in großtechnischen Verfahren durch kontinuierliche Förderung und Mischung von polymerbildenden Komponenten in Anwesenheit eines chemischen oder physikalischen Treibmittels in großer Menge kosteneffizient produziert werden können. Das aus Isocyanat und Polyol aufgebaute Polyurethan lässt sich optimal durch ein solches Verfahren herstellen und zu Dämmplatten verarbeiten [22]. Es liegt daher auf der Hand, gängige, heutzutage industriell genutzte Verfahren zur PUR-Herstellung (z.B. One-shot-Verfahren) derart zu verändern, dass ein effizienter Dämmstoff mit Porengrößen im Nanometerbereich entsteht [19, 55]. Gleichzeitig sollte die Produktion ökologisch vertretbar sein, z.B. durch Verwendung eines ungiftigen und nicht-brennbaren Treibmittels, wie z.B. Kohlenstoffdioxid [56]. Um anhand eines solchen treibmittel-basierten Verfahrens zu nanozellularen Materialien zu gelangen, ist es grundsätzlich notwendig, vor der Expansion eine hohe Anzahldichte an Treibmittelpools innerhalb eines Polymers zu erzeugen. Ein vielversprechender Ansatz zur industriellen Herstellung von Polyurethan-Nanoschäumen könnte das 2002 von SCHWAN, SOTTMANN und STREY entwickelte, von Mikroemulsionen ausgehende *Principle of Supercritical Microemulsion Expansion* (POSME-Verfahren) sein [57, 58]. Mikroemulsionen sind

thermodynamisch stabile, nanostrukturierte Systeme, zusammengesetzt aus einer hydrophilen, einer hydrophoben und einer amphiphilen Komponente [59]. In Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung kann die gewünschte Struktur je nach Anwendung eingestellt werden. Die Anzahldichten bewegen sich typischerweise in der Größenordnung von 10^{17} cm^{-3} , was Mikroemulsionen zu optimalen Ausgangsstoffen für die Generierung von nanozellularen Materialien macht [60-70]. Zur PUR-Synthese wird im Rahmen des POSME-Verfahrens zunächst eine mizellar strukturierte Mischung aus Polyol und einem geeigneten Tensid vorgelegt. Anschließend wird in einer druckfesten Zelle ein überkritisches Treibmittel (idealerweise überkritisches CO_2) eingeleitet, welches sich im Inneren der Mizellen anlagert. Die auf diese Weise entstandene scCO_2 -in-Polyol-Mikroemulsion wird im nächsten Schritt expandiert und gleichzeitig bzw. vorher mit Isocyanat fixiert. Aufgrund dieser Vorgehensweise wird ein Nukleationsschritt des Treibmittels beim Übergang vom überkritischen Zustand in den gasförmigen Zustand vermieden. Dies stellt den entscheidenden Vorteil gegenüber herkömmlichen Schäumverfahren dar. Da sich Mikroemulsionen aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität spontan bilden, birgt dieses Verfahren ein großes Potenzial im Hinblick auf eine kontinuierliche Umsetzung. Um dies zu realisieren, wurde im Jahre 2005 das „*nanoPUR*“-Projekt, eine Kooperation der Universität zu Köln und der *Bayer MaterialScience AG*, ins Leben gerufen. Im Laufe der Zusammenarbeit wurden bereits verschiedenste Aufschäumversuche an einer eigens für dieses Projekt konstruierten Testanlage durchgeführt. In Abb. 1.2 ist ein nach dem POSME-Verfahren an der Technikumsanlage hergestellter PUR-Schaum (links) im Vergleich zu einem pentan-getriebenen PUR-Standardschaum (rechts) dargestellt [71].

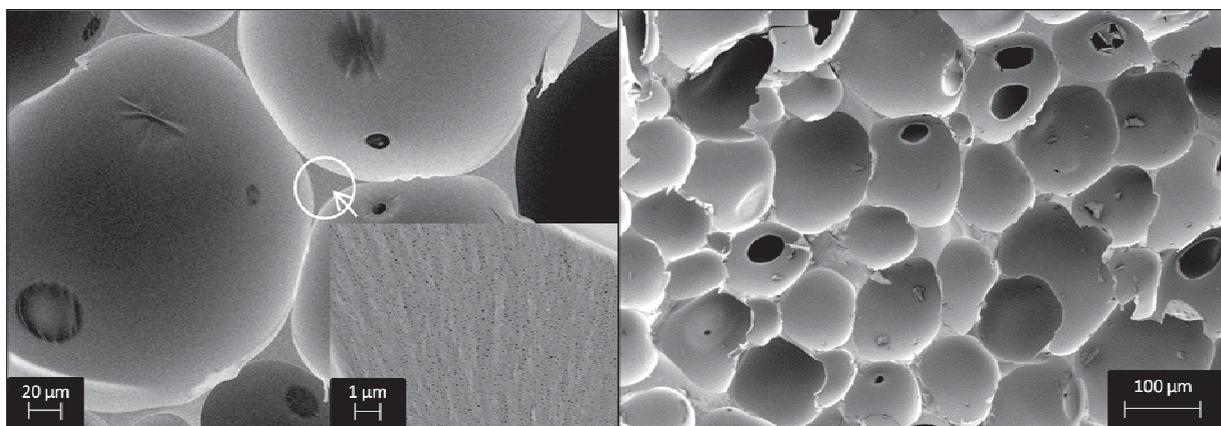


Abb. 1.2: Links: REM-Aufnahme eines an der POSME-Testanlage geschäumten bimodalen PUR-Schaumes. Die Überstruktur weist eine Porengröße von durchschnittlich ca. $100 \mu\text{m}$ auf. Deutlich ist die aus der Mikroemulsion hervorgehende nanoskalige Substruktur auf den Stegen zu erkennen. Entnommen aus [71]. Rechts: REM-Aufnahme eines pentan-getriebenen PUR-Standard-Schaumes. Die Porengröße bewegt sich zwischen $100 - 150 \mu\text{m}$. Eine Unterstruktur ist nicht vorhanden.

Bei dem nach dem POSME-Verfahren synthetisierten Schaum in Abb. 1.2 (links) sind deutlich nanometergroße Poren auf dem Stegmaterial zu erkennen. Diese Poren entstehen durch den Einsatz von Mikroemulsionen und sind bei PUR-Standardschäumen (rechts) nicht vorhanden. Aufgrund des in diesem Fall angewendeten, konventionellen Herstellungsprozesses in Kombination mit Schaumalterung werden hier noch bimodale Schäume erhalten, die neben Porengrößen im Nanometerbereich auch wesentlich größere Schaumblasen aufweisen [57]. Sowohl Anlagentechnik als auch Mikroemulsionsformulierungen werden jedoch ständig weiterentwickelt, mit dem Ziel in den nächsten Jahren zu einem industriell nutzbaren Herstellungsverfahren für PUR-Nanoschäume zu gelangen. Der Einsatz der technischen Komponenten (z.B. Polyol) erschwert hierbei allerdings die Einstellung der Mikroemulsionsstruktur. Insbesondere stellt die gute Löslichkeit des Treibmittels scCO_2 im Polyol ein Problem dar. Während das Phasenverhalten dieser CO_2 -haltigen Polyol-Mikroemulsionen mithilfe von inhouse entwickelter Hochdruckzellen bestimmt werden konnte, wurde die Strukturierung der verschäumten Mikroemulsionen bisher nicht untersucht.

Alternativ zum POSME-Verfahren wurde von STREY und MÜLLER 2010 das Konzept *Nanofoams by Continuity Inversion of Dispersions* (NF-CID-Verfahren) vorgeschlagen, bei dem eine hohe Anzahldichte von Pools eines überkritischen Treibmittels durch die Hohlräume eines kolloidalen Kristalles generiert wird [25, 72]. Im Gegensatz zum POSME-Verfahren wird hier von einer dichtesten Kugelpackung von thermoplastischen Polymerpartikeln ausgegangen. Diese werden in einem druckfesten Gefäß vorgelegt und mit einem überkritischen Treibmittel in Kontakt gebracht, welches aufgrund der nanoskaligen Struktur sofort in die Hohlräume des Kristalles und in die Polymerpartikel eindringt, wodurch die Glasstemperatur T_g der nun treibmittelgesättigten Partikel absinkt [73]. Im Anschluss wird das heterogene Gemisch bei einer Temperatur oberhalb des Glaspunktes T_g temperiert. Dadurch kommt es zu einer Kontinuitätsinversion, d.h. zur Bildung von Pools aus überkritischem Fluid in der polymeren Matrix. Die Triebkraft ist hierbei die Minimierung der Grenzfläche zwischen Polymer und überkritischem Fluid. Nach einem bestimmten Zeitraum wird durch Druckentlastung ein Auftreiben des Materials bei gleichzeitiger Fixierung initiiert, da die Glasstemperatur T_g der Polymermatrix durch die Expansion des Gases wieder ansteigt. In Abb. 1.3 ist als Beispiel ein von MÜLLER nach dem NF-CID-Verfahren hergestellter PMMA-Schaum dargestellt [25].

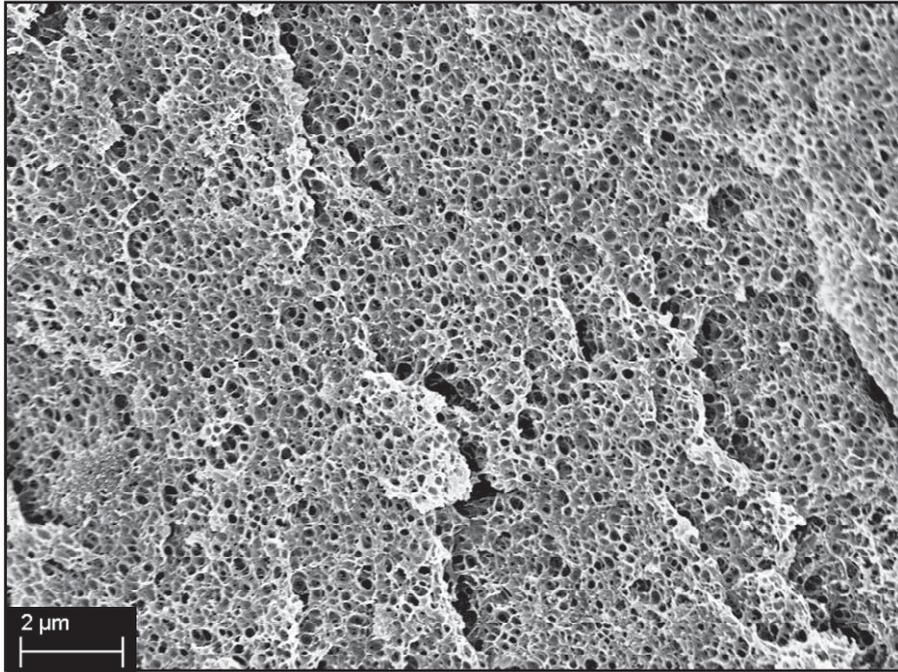


Abb. 1.3: REM-Aufnahme eines PMMA-Schaumes. Als Ausgangsmaterial wurden PMMA-Nanopartikel ($d_{\text{Partikel}} = 30 \text{ nm}$) eingesetzt und mithilfe des NF-CID-Verfahrens umgesetzt. Die Porengröße des erhaltenen Schaumes liegt durchschnittlich bei $d_{\text{Pore}} \approx 200 \text{ nm}$. Entnommen aus [25].

Der große Vorteil des NF-CID-Verfahrens ist die gute Umsetzbarkeit des Prozesses. Im Labormaßstab lassen sich bereits problemlos PS- und PMMA-Nanopartikel zu homogenen, nanozelligen Schäumen umsetzen, ohne dass Alterungsphänomene entscheidend zu einer Vergrößerung der Struktur führen [25]. Die Porengröße wird dabei maßgeblich durch den Durchmesser der eingesetzten Partikel bestimmt.

Die Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch bis dato auf die Herstellung thermoplastischer Polymerschäume limitiert, da die Kontinuitätsinversion eine reversible Verformbarkeit des Polymers durch die Temperaturerhöhung voraussetzt.

Zielstellung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von Verfahren zur Produktion von hocheffizienten Polyurethan-Nanoschaum Dämmstoffen. Zum einen sollten im Rahmen der Kooperation „*nanoPUR*“ der Universität zu Köln mit der *Bayer MaterialScience AG* Mikroemulsionen optimiert werden, die als Ausgangsmaterialien für das POSME-Verfahren dienen sollten. Hierzu sollten erste Kleinwinkelneutronen-streuexperimente (SANS) an Mikroemulsionen des Typs Polyol – scCO_2 /Anti-Aging-Agent – Kohlenwasserstoff-Tensid durchgeführt werden, um die Nanostruktur dieser thermodynamisch stabilen Mischungen nachzuweisen. Anhand der Ergebnisse sollte die Ausprägung der Strukturierung durch eine stärkere Wechselwirkung zwischen Treibmittel und Tensid bei gleichzeitiger Minimierung der Löslichkeit des scCO_2 in der kontinuierlichen Matrix optimiert werden. Auf diese Weise soll den während des Schäumprozesses auftretenden Alterungsphänomenen entgegengewirkt werden, sodass sich die Nanostruktur der Mikroemulsion besser auf den fixierten Schaum übertragen lässt. Um diesem Ziel näher zu kommen, sollte sowohl die Tensidkomponente als auch das Treibmittel variiert und die Strukturierung der optimierten expandierbaren Polyol-Mikroemulsionen durch Neutronenstreuexperimente verifiziert werden.

Zum anderen sollte in dieser Arbeit ein Weg gefunden werden, das von STREY und MÜLLER entwickelte NF-CID-Verfahren durch geeignete Modifikation auf duroplastische Polymere zu übertragen. Zu diesem Zweck sollten die an der Reaktion beteiligten polymerisierbaren, bei Raumtemperatur flüssigen Komponenten (insbesondere Polyol und Isocyanat) zu Beginn des Verfahrens als feste Partikel bereitgestellt werden. Der Aufschäumprozess sollte zeitlich so mit der chemischen Reaktion und der CO_2 /Polymer-Kontaktzeit abgestimmt werden, dass ein Schaum mit Porengrößen im Bereich von wenigen Mikrometern oder darunter entsteht. Weiterhin sollte bei der Entwicklung dieses Verfahrens darauf geachtet werden, dass das Potenzial zur Übertragung auf einen industriellen Prozess gegeben ist.

2. Polyol-Mikroemulsionen als Ausgangsmaterialien für Polyurethan-Schäume

Im folgenden Kapitel werden zunächst Grundlagen zu Mikroemulsionen und deren Charakterisierung bezüglich Phasenverhalten und Struktur mittels verschiedener analytischer Methoden beschrieben. Hierbei wird ein detaillierter Einblick in die Theorie von ternären Systemen und das Aufschäumen von treibmittelhaltigen Mikroemulsionen mit Hilfe des POSME-Verfahrens gegeben. Des Weiteren wird eine Einführung in die Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) vorgenommen. Zusätzlich wird die Verschäumungsapparatur erläutert, in der erstmalig Polyurethan-Schäume nach dem POSME-Verfahren im Technikumsmaßstab hergestellt werden konnten.

Basierend auf den theoretischen Grundlagen werden im Anschluss sowohl Phasendiagramme als auch Streukurven verschiedener Polyol-Mikroemulsionen aufgeführt, welche im Rahmen des „*nanoPUR*“-Projektes der Universität zu Köln in Kooperation mit der *Bayer MaterialScience AG* entstanden sind. Die Kleinwinkelneutronenstreuexperimente wurden allesamt am Institut LAUE-LANGEVIN in Grenoble, Frankreich, durchgeführt und dienten der Strukturaufklärung der formulierten Mikroemulsionen. Die Ergebnisse bilden einen Kernpunkt der vorliegenden Arbeit und sollen zur Entwicklung einer Herstellung von Polyurethan-Nanoschäumen ausgehend von Mikroemulsionen beitragen.

2.1 Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, nanostrukturierte Gemische mindestens dreier Komponenten [59, 74]. Hierbei werden eine polare Komponente A (hydrophil) und eine unpolare Komponente B (hydrophob) mithilfe einer amphiphilen Komponente C (Tensid) ineinander solubilisiert. Aus der molekularen Struktur des Amphiphils resultiert eine Löslichkeit in beiden Komponenten und somit eine Adsorption dieser Moleküle an der Grenzfläche, sodass der hydrophobe Molekülteil mit Öl und der hydrophile Teil mit Wasser in Wechselwirkung treten kann. Infolgedessen bildet sich hier ein Tensidfilm, welcher polare von unpolaren Domänen von einander abschirmt. Dies bewirkt die drastische Absenkung der Grenzflächenspannung und der damit verbundenen Grenzflächenenergie auf einen Wert, welcher unterhalb dem der mittleren thermischen Energie $k_B T$ liegt [75]. Auf diese Weise wird die

thermodynamische Stabilität solcher makroskopisch homogenen Gemische zweier ansonsten nicht miteinander mischbarer Komponenten erreicht. Diese charakteristischen Eigenschaften haben zur Folge, dass Mikroemulsionen auf makroskopischer Ebene transparent und optisch isotrop erscheinen. Aufgrund der Wirkungsweise des Amphiphils bilden sich jedoch in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung eine Vielzahl an selbstaggregierenden, nanoskopischen Strukturen in einem Größenbereich von 1-100 nm aus [76]. Eine Strukturaufklärung kann unter anderem durch freeze fracture electron microscopy (FFEM), NMR-Selbstdiffusion oder Streuexperimente erfolgen [77-83].

Der Begriff Mikroemulsion wurde im Jahre 1959 von SCHULMAN geprägt, nachdem dieser einige Jahre zuvor bereits homogene, bläulich schimmernde Gemische aus Wasser, Benzol, Kaliumoleat und Hexanol beschrieben hatte [84-86]. Auch WINSOR hatte prägenden Einfluss auf die Mikroemulsionsforschung, indem er den Dreiphasenzustand elektrolyte- und alkoholhaltiger Mikroemulsionen unter Verwendung ionischer Tenside untersuchte. Aus dieser Arbeit ging die bis heute bekannte Einteilung der Zwei- und Dreiphasenzustände in WINSOR I, II und III hervor [87]. In den Jahren 1981 und 1982 zeigten FRIBERG und KUNIEDA bzw. SHINODA und KUNIEDA, dass die Änderung der Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf den Phasenzustand von Mikroemulsionen hat [88, 89]. Anhand von ternären Systemen, welche ein nichtionisches Tensid beinhalteten, konnte die Änderung des Phasenzustandes, analog zu den von WINSOR durchgeführten Untersuchungen, durch Variation der Temperatur erwirkt werden. Anschließende systematische Untersuchungen ternärer Systeme von KAHLWEIT und STREY führten zu einem umfassenden Verständnis des Phasenverhaltens und der Struktur von Mikroemulsionen [74, 76, 90, 91]. So konnten die Auswirkungen unterschiedlicher experimenteller Parameter sowie der Einfluss einzelner Komponenten, beispielsweise der Tensidklasse oder des verwendeten Öls, auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionen aufgeklärt werden.

2.1.1 Phasenverhalten von Mikroemulsionen

Verwendete Parameter

Zur Charakterisierung von Mikroemulsionen werden mehrere wichtige Parameter verwendet, welche die Volumen- und Massenanteile der einzelnen Komponenten zueinander beschreiben [76]. Diese werden hier einleitend eingeführt.

Die relativen Anteile der einzelnen Komponenten im ternären System Wasser (A) – Öl (B) – Tensid (C) werden zum einen durch das Verhältnis zwischen Wasser und Öl beschrieben. Es lässt sich über den Massenbruch α bezogen auf das Massenverhältnis beider Komponenten zueinander ausdrücken (2.1).

$$\alpha = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad (2.1)$$

Alternativ kann der Volumenbruch ϕ bezogen auf die Volumina dieser beiden Komponenten verwendet werden.

$$\phi = \frac{V_B}{V_A + V_B} \quad (2.2)$$

Zum anderen wird das System durch den Tensidmassenbruch γ charakterisiert, der den Massenanteil des Tensides in Bezug auf die Gesamtmasse angibt.

$$\gamma = \frac{m_C}{m_A + m_B + m_C} = \frac{m_C}{\sum_i m_i} \quad (2.3)$$

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Mikroemulsionen bestehen die verschiedenen Komponenten (hydrophile, hydrophobe bzw. amphiphile Komponente) meist aus Mischungen mehrerer Substanzen. Die Massenbrüche der einzelnen nichtionischen, hydrophilen Substanzen ψ_i in der hydrophilen Komponente errechnen sich wie folgt:

$$\psi_{A1} = \frac{m_{A1}}{\sum_i m_{Ai}} \quad (2.4)$$

Analog wird das Massenverhältnis β der eingesetzten hydrophoben Substanzen mithilfe der nachstehenden Gleichung ermittelt.

$$\beta_{B1} = \frac{m_{B1}}{\sum_i m_{Bi}} \quad (2.5)$$

Dieses Verhältnis wird in einigen Fällen, insbesondere bei der Charakterisierung binärer Systeme, auch über das Stoffmengenverhältnis x_i angegeben:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^m n_j} \quad (2.6)$$

Die Massenbrüche der Tensidkomponenten in Bezug auf die gesamte amphiphile Komponente ergeben sich nach:

$$\delta_{C1} = \frac{m_{C1}}{\sum_i m_{Ci}} \quad (2.7)$$

Wird dem System ein Salz hinzugefügt, so kann der Massenbruch für ionische Additive ε , bezogen auf die Gesamtmasse der hydrophilen Komponente, über die nachstehende Gleichung ermittelt werden.

$$\varepsilon = \frac{m_{A1}}{\sum_i m_{Ai}} \quad (2.8)$$

Binäre Randsysteme

Zum besseren Verständnis des komplexen Phasenverhaltens von ternären Mikroemulsionssystemen ist es ratsam, zunächst die drei binären Systeme H₂O (A) – Öl (B), H₂O (A) – nichtionisches Tensid (C) und Öl (B) – nichtionisches Tensid (C) bei konstantem Druck zu betrachten. Sie bilden die drei Seiten des GIBBSSchen Phasendreiecks und sind schematisch in Abb. 2.1 dargestellt. Das System H₂O (A) – Öl (B) zeigt das einfachste Phasenverhalten der drei Systeme. Beide Flüssigkeiten sind über den gesamten Temperaturbereich innerhalb des Messfensters nahezu nicht mischbar, und der obere kritische Punkt liegt weit oberhalb des Siedepunktes der Mischung.

Ähnlich beschreiben lässt sich das Phasendiagramm Öl (B) – nichtionisches Tensid (C), nur dass hierbei die untere Mischungslücke mit der Entmischungstemperatur T_α und der kritischen Zusammensetzung cp_α in der Nähe des Schmelzpunktes von Wasser abschließt. Je hydrophober die unpolare Komponente ist und je hydrophiler das Tensid, desto höher liegt in diesem Fall T_α .

Das komplexeste Phasenverhalten weist das System Wasser (A) – nichtionisches Tensid (C) auf. Eine untere Mischungslücke liegt in der Regel weit unterhalb des Schmelzpunktes der Mischung und somit außerhalb des messbaren Bereichs. Zusätzlich liegt eine obere, geschlossene Mischungslücke vor, deren unterer kritischer Punkt durch die Entmischungstemperatur T_β und die kritische Zusammensetzung cp_β beschrieben wird. Die Lage dieser Mischungslücke hängt ebenfalls von der Hydrophobie bzw. Hydrophilie der einzelnen Komponenten ab und ist von großer Wichtigkeit bei der Betrachtung des Phasenverhaltens von ternären Systemen. Weiterhin zeichnet sich dieses binäre System durch eine Vielzahl an nanometergroßen Tensidaggregaten aus. Bei kleinen Tensidkonzentrationen liegen die Tensidmoleküle monomer gelöst vor, ab der kritischen Mizellkonzentration (cmc) organisiert sich das Amphiphil zu sogenannten Mizellen. Bei stark erhöhter Konzentration, d.h. auf der tensidreichen Seite des Phasendiagramms, lassen sich lyotrope Mesophasen (flüssige Kristalle) finden [92].

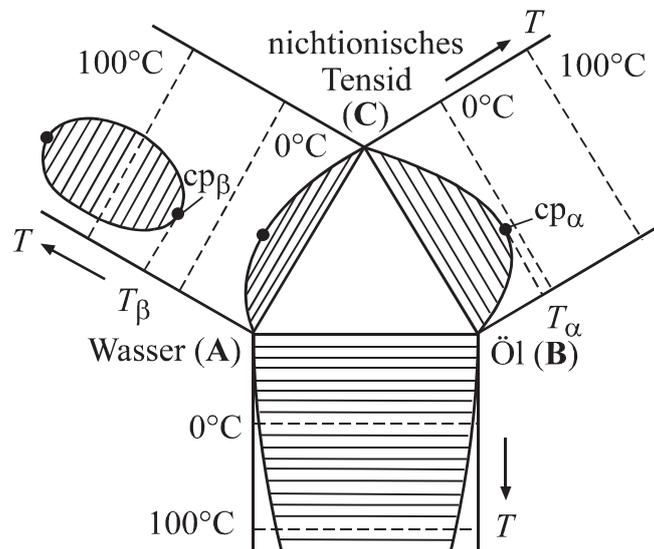


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der binären Randsysteme des Systems H_2O – Öl – nichtionisches Tensid des GIBBSschen Phasenprismas in Abhängigkeit der Temperatur. Zu sehen ist auf der unteren Seite das System H_2O – Öl mit einer breiten Mischungslücke, die sich erst bei einer Temperatur deutlich oberhalb von $T = 100^\circ C$ schließt. Auf der rechten Seite ist das System Öl – nichtionisches Tensid mit dem oberen kritischen Punkt cp_α der unteren Mischungslücke dargestellt. Links sind sowohl eine untere als auch eine obere Mischungslücke in der Mischung H_2O – nichtionisches Tensid zu erkennen. Nachgezeichnet aus [74].

Ternäre Systeme

Zur Veranschaulichung des komplexen Phasenverhaltens eines ternären Systems ist es zweckmäßig, ein Phasenprisma mit dem GIBBSschen Phasendreieck A-B-C als Grundfläche und der Temperatur T als Ordinate zu betrachten, wie in Abb. 2.2 (links) dargestellt [93]. Die im vorherigen Abschnitt diskutierten binären Systeme bilden hierbei die drei Flächen des Prismas und die innere Struktur beschreibt das Zusammenspiel aller Komponenten in einem ternären System. Zur übersichtlicheren Beschreibung des Phasenraums sind entlang der Temperaturachse mehrere GIBBSsche Phasendreiecke eingezeichnet. Zur Charakterisierung der Phasenzustände von Mikroemulsionen haben sich im Laufe der Jahre unterschiedliche Schnitte durch das in Abb. 2.2 dargestellte Phasenprisma etabliert. Um die Beschreibung des Phasenverhaltens zu vereinfachen, hat es sich beispielsweise als sinnvoll erwiesen, die Komponenten bei einem konstanten Verhältnis zwischen Wasser und Öl α in Abhängigkeit des Tensidmassenbruchs γ durch Variation der Temperatur T zu bestimmen.

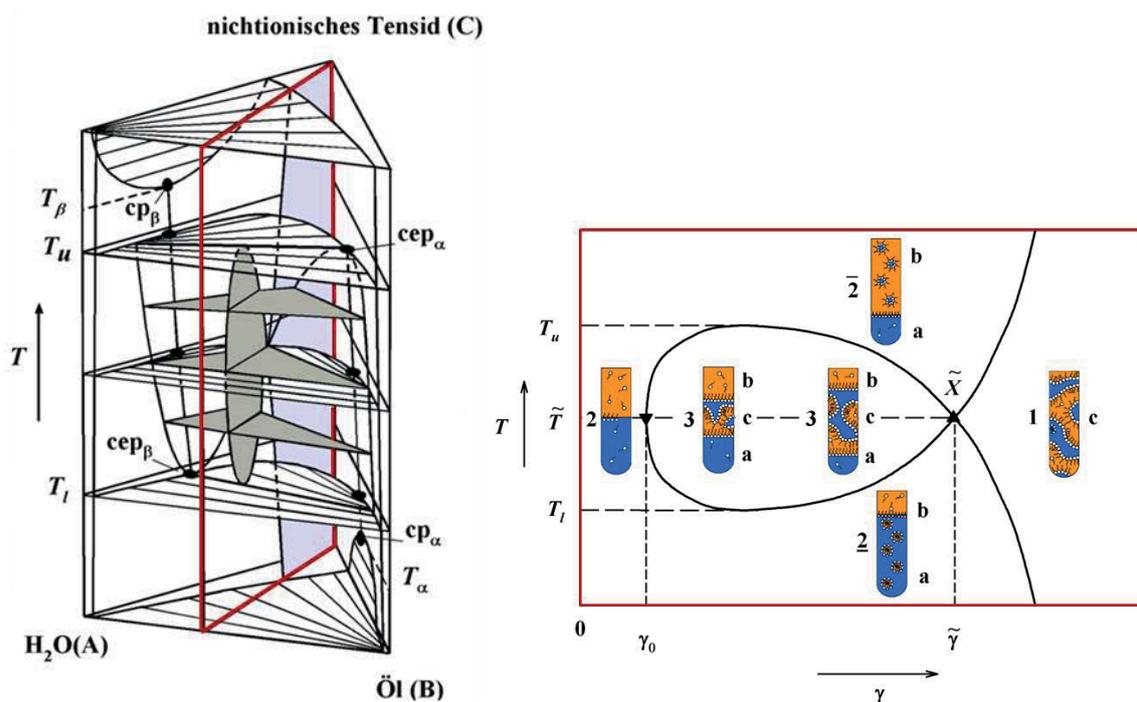


Abb. 2.2: Links: Schematische Darstellung des GIBBSschen Phasenprismas des Systems Wasser (A) – Öl (B) – nichtionisches Tensid (C) als Funktion der Temperatur T . Bei verschiedenen Temperaturen sind GIBBSsche Phasendreiecke eingezeichnet. Ebenso sind der $T(\gamma)$ -Schnitt entlang $\alpha = \text{const.}$ (dunkelrot), die kritischen Linien cl_α und cl_β als Verbindung der kritischen Punkte cp_α/cp_β und die Verbindungslinie der kritischen Endpunkte cep_α und cep_β dargestellt. Entnommen aus [94]. Rechts: $T(\gamma)$ -Schnitt eines nichtionischen Mikroemulsionssystems bei $\alpha = 0.5$. Dargestellt sind ebenfalls Mischungen nach der Phasenauftrennung mit den Phasenbezeichnungen 1, $\underline{2}$, $\bar{2}$ und 3. Kennzeichnende Punkte sind der \tilde{X} -Punkt mit den Koordinaten $(\tilde{T}, \tilde{\gamma})$ und der „Fischkopfpunkt“ mit den Koordinaten (\tilde{T}, γ_0) , welcher ein Maß für die monomere Löslichkeit des Tensides ist. Nachgezeichnet aus [86].

Wird das Verhältnis $\alpha = 0.5$ gewählt, so erhält man einen für jedes ternäre System charakteristischen, senkrechten Schnitt durch das Phasenprisma. Der resultierende $T(\gamma)$ -Schnitt, aufgrund seiner signifikanten Form auch als „Fisch-Schnitt“ bezeichnet, ist in Abb. 2.2 (rechts) dargestellt.

Bei Tensidkonzentrationen unterhalb von γ_0 liegen unabhängig von der Temperatur eine Wasser- (a) und eine Ölkomponente (b) nebeneinander im Gleichgewicht vor. Das Amphiphil ist hierbei monomer in beiden Komponenten gelöst und beginnt an der makroskopischen Grenzfläche zu adsorbieren (Abb. 2.2, rechts, Zustand 2). Ab dem durch die Konzentration γ_0 und die Temperatur \tilde{T} , welche auch als Phaseninversionstemperatur (PIT) bezeichnet wird, beschriebenen „Fischkopfpunkt“ kommt es aufgrund der Sättigung der Grenzfläche und beider Komponenten mit Monomeren zur Aggregation der Tensidmoleküle. Es lassen sich in Abhängigkeit der Temperatur mehrere Phasenzustände beobachten. Bei niedrigen Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur T_1 lässt sich ein zweiphasiges Gemisch aus tensidreicher Öl-in-Wasser-Mikroemulsion (o/w) (a) und tensidarmer Öl-Exzessphase (b) beobachten. Dies erklärt sich durch die Betrachtung der zuvor diskutierten Phasendiagramme der binären Systeme, da bei den gegebenen Temperaturen in dem System Öl – nichtionisches Tensid eine Mischungslücke vorherrscht, wohingegen Wasser und nichtionisches Tensid in jedem Verhältnis mischbar sind. Der Zustand wird als 2 bezeichnet und ist schematisch in dem unteren Reagenzglas dargestellt (Abb. 2.2, rechts).

Wird die Temperatur erhöht, bildet sich ein Dreiphasengebiet (3) aus, welches bei der Temperatur T_1 aus der unteren kritischen Konode hervorgeht und sich bei T_u in der oberen kritischen Konode wieder schließt (Abb. 2.2, links). Voraussetzung hierfür ist eine ausreichende Wechselwirkung zwischen der unteren Mischungslücke des Systems B – C und der oberen Mischungslücke des Systems A – C. Aufgrund der mit zunehmender thermischer Energie stärkeren Molekülbewegung werden die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H_2O -Molekülen und dem polaren Teil der Tensidmoleküle geschwächt. Das Tensid wird infolgedessen zunehmend schlechter in der wässrigen Komponente gelöst und es resultiert eine Aufspaltung der (o/w) - Mikroemulsion in die zwei Phasen (a) und (c). Hier koexistiert nun eine schwammartige, bikontinuierlich strukturierte Mikroemulsionsphase (c) mit einer Öl- (b) und einer Wasser-Exzessphase (a). Das Volumen dieser Mikroemulsionsphase nimmt mit steigendem Tensidmassenbruch γ aufgrund der zunehmenden Solubilisierung der Exzessphasen (a, b) stetig zu.

Bei weiterem Temperaturanstieg steigt der Ölanteil in der Mikroemulsionsphase (c), da die Löslichkeit der Tensidmoleküle in der hydrophoben Komponente zunimmt. Ab der oberen kritischen Konode mit der zugehörigen oberen kritischen Temperatur T_u vereinigen sich die Phasen (b) und (c) und es wird ein zweiphasiges Gemisch erhalten, welches allgemein als $\bar{2}$ bezeichnet wird. Dieses besteht aus einer tensidreichen Wasser-in-Öl-Mikroemulsion (w/o) (b) und einer tensidarmen Wasser-Exzessphase (a). Durch Erhöhung der Temperatur lässt sich somit das Phasenverhalten ausgehend von einer (o/w) – Mikroemulsion zu einer (w/o) – Mikroemulsion invertieren.

Wird die Tensidkonzentration des ternären Systems erhöht, das Gemisch also bei höheren γ -Werten betrachtet, so eröffnet sich ab einem bestimmten Tensidgehalt ein einphasiges Gebiet, in dem die hydrophobe und die hydrophile Komponente durch das Tensid vollständig solubilisiert sind. Dieser Zustand wird durch den \tilde{X} -Punkt mit der dazugehörigen Tensidkonzentration $\tilde{\gamma}$ und der Temperatur \tilde{T} beschrieben. Die Konzentration $\tilde{\gamma}$ gibt somit gleichzeitig die Effizienz des Tensides an, d. h. die minimale Tensidkonzentration, die benötigt wird, um Öl und Wasser vollständig zu solubilisieren.

Eine Möglichkeit zur Veränderung der Lage des \tilde{X} -Punktes bietet die Variation des Massen- (α) bzw. Volumenverhältnisses (ϕ) zwischen hydrophiler und hydrophober Komponente. Ausgehend von gleichen Volumina beider Komponenten ($\phi = 0.5$) verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt bei einer Erhöhung bzw. Verringerung des Ölgehaltes entlang einer parabelförmigen Trajektorie (Abb. 2.3) [95].

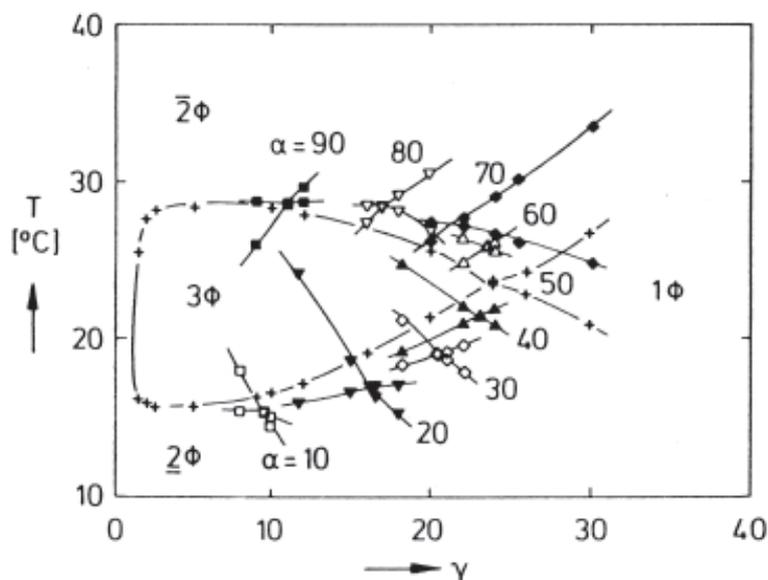


Abb. 2.3: $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems $H_2O - n\text{-Decan} - C_8E_3$. Die Verschiebung des \tilde{X} -Punktes entlang einer parabelförmigen Trajektorie bei einer α - bzw. ϕ -Variation ist deutlich zu erkennen. Bei Abweichungen von der ausbalancierten Mikroemulsion ($\alpha = 0.5$) steigt die Effizienz des Tensides an und der \tilde{X} -Punkt verschiebt sich zu höheren (Ölüberschuss) bzw. tieferen (Wasserüberschuss) Temperaturen. Entnommen aus [95].

Wird der Ölgehalt in der Mikroemulsion verringert, so kommt es zu einer Verschiebung des \tilde{X} -Punktes (und somit der Phaseninversionstemperatur \tilde{T}) zu niedrigeren Temperaturen. In allen Fällen eines Abweichens von einer balancierten Mikroemulsion ($\alpha = 0.5$) wird weniger Tensid benötigt, um beide Komponenten ineinander zu solubilisieren, die Effizienz wird somit gesteigert.

Einteilung der Tenside und ihre Effizienz

Tenside sind amphiphile Substanzen, die eine Mischbarkeit von polaren und unpolaren Stoffen ermöglichen, da sie selbst aus einem öllöslichen und einem wasserlöslichen Molekülteil bestehen. Die Moleküle lagern sich an der Grenzfläche zwischen beiden Komponenten an, schirmen hydrophobe von hydrophilen Domänen ab und bewirken so eine drastische Erniedrigung der Grenzflächenspannung. Es resultiert somit die thermodynamische Stabilität von einphasigen Mikroemulsionen.

Grundsätzlich lassen sich Tenside in zwei Klassen einteilen: ionische und nichtionische Amphiphile. Ionische Tenside bestehen aus einer anionischen oder kationischen hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Alkylrest. Als Beispiel sind hier die Salze der natürlichen Fettsäuren zu nennen. Zu dieser Gruppierung lassen sich auch die amphoteren Tenside zählen, welche sowohl einen negativ als auch einen positiv geladenen Molekülteil beinhalten. Sie werden daher auch als zwitterionisch bezeichnet. Bei nichtionischen Tensiden hingegen ist eine polare, nichtionische Kopfgruppe für die Hydrophilie verantwortlich (Abb. 2.4).

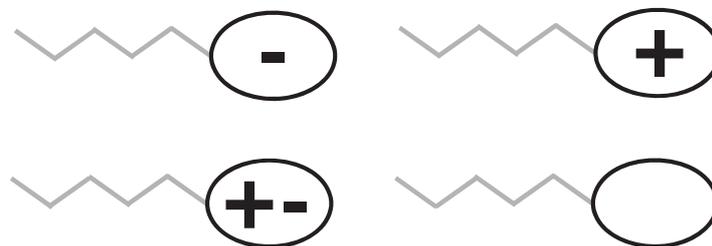


Abb. 2.4: Schematische Darstellung unterschiedlicher amphiphiler Moleküle, jeweils bestehend aus einer hydrophoben Alkylkette (grau) und einer polaren Kopfgruppe (schwarz). Tenside lassen sich grundsätzlich in zwei Klassen einteilen: ionisch und nichtionisch. Die Gruppe der ionischen Amphiphile setzt sich zusammen aus anionischen (oben links), kationischen (oben rechts) und zwitterionischen (unten links) Tensiden. Zu den am häufigsten verwendeten Tensiden gehören die nichtionischen Tenside (unten rechts). Hier ist eine polare, nichtionische Kopfgruppe für die Amphiphilie verantwortlich. Nachgezeichnet aus [96].

Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Tensidklassen findet sich im Phasenverhalten. Wie bereits zuvor beschrieben, bildet sich bei niedrigen Temperaturen unter Verwendung eines nichtionischen Tensides eine Öl-in-Wasser-Mikroemulsion. Das Tensid ist aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen gut in der wässrigen Komponente löslich. Bei steigender Temperatur werden die polaren Bindungen zunehmend geschwächt, es kommt zu einer Phaseninversion und der Zustand $\bar{2}$ lässt sich beobachten. Wird hingegen ein ionisches Tensid zur Formulierung eines Mikroemulsionssystems eingesetzt, wird bei niedrigen Temperaturen zunächst eine Wasser-in-Öl-Mikroemulsion erhalten. Die Ionen liegen überwiegend nicht-dissoziiert vor und die Moleküle werden hauptsächlich durch VAN-DER-WAALS-Bindungen in der hydrophoben Komponente gebunden. Bei Erhöhung der Temperatur werden die Gegenionen zunehmend solvatisiert und eine Öl-in-Wasser-Mikroemulsion wird ausgebildet [76].

Weit verbreitete nichtionische Tenside sind die sogenannten *n*-Alkylpolyglykoether, welche auch als C_iE_j -Tenside bezeichnet werden. Hierbei gibt der Index *i* die Länge der Alkylkette und der Index *j* die Anzahl der Ethoxyeinheiten im Molekül an. Exemplarisch ist im Folgenden das Tensid C_9E_3 abgebildet (Abb. 2.5).

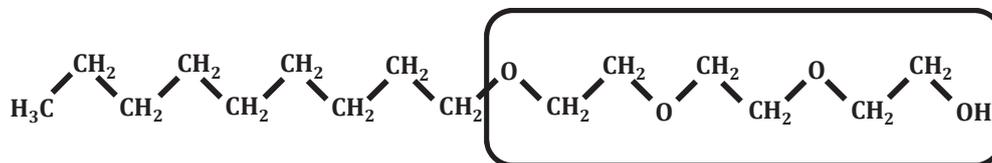


Abb. 2.5: Der *n*-Alkylpolyglykoether C_9E_3 als Beispiel für ein C_iE_j -Tensid. Der Index *i* beschreibt hierbei die Anzahl der Kohlenstoff-Atome im hydrophoben Teil des Moleküls und der Index *j* gibt die Anzahl der Ethoxyeinheiten der hydrophilen Kopfgruppe an (schwarz umrandet).

Ein besonderer Vorteil dieser Tenside besteht darin, dass sich das Verhältnis von Kopfgruppengröße und Alkylkette und damit ihre Hydrophile-Lipophile-Balance (HLB) gezielt durch die Variation der Parameter *i* und *j* verändern lässt. Somit kann die Lage des \tilde{X} -Punktes über einen großen Bereich eingestellt werden [94].

Neben den bisher betrachteten reinen Tensiden, welche sich durch einen homogenen Ethoxyierungsgrad auszeichnen, werden insbesondere in großtechnischen Prozessen weitaus günstigere und in der Herstellung weniger aufwendige polydisperse *n*-Alkylpolyglykoether verwendet. Diese sogenannten technischen Tenside weisen quantitativ, insbesondere bei niedrigen Tensidmassenbrüchen, ein anderes Phasenverhalten als reine Tenside auf, da sie eine breitere Verteilung des

Ethoxyierungsgrades besitzen. Außerdem enthalten technische Tenside stets einen gewissen Anteil an nicht-ethoxyliertem Restalkohol.

Während ternäre Systeme, welche ein reines Tensid beinhalten, einen symmetrischen Fisch-Schnitt liefern, sind die Phasenübergänge bei technischen Tensiden, insbesondere bei niedrigen Tensidmassenbrüchen, zu höheren Temperaturen verschoben.

Zum Vergleich sind hierzu die $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{reines } \text{C}_{12}\text{E}_6$ und desselben Systems unter Verwendung des technischen Analogons Surfonic® DA-6 bei $\phi = 0.5$ dargestellt (Abb. 2.6).

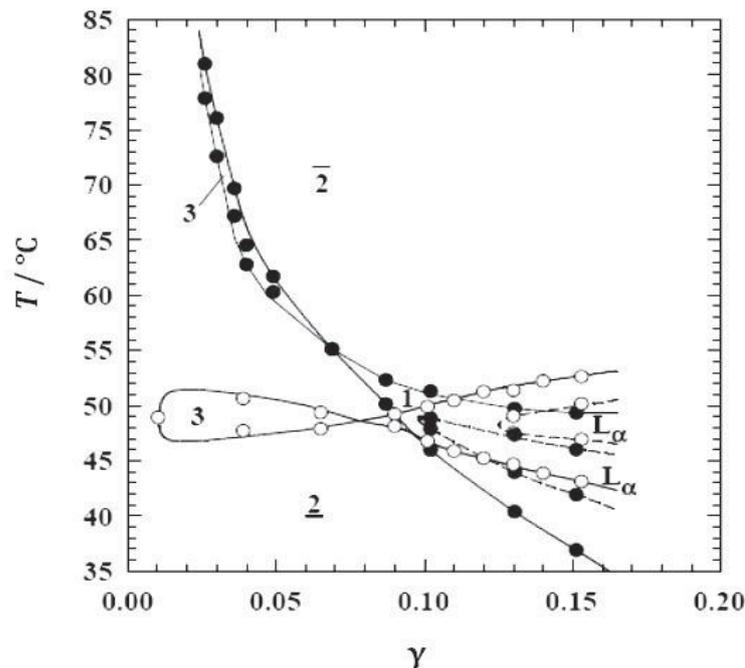


Abb. 2.6: Vergleich des $T(\gamma)$ -Schnitts des Reinsystems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_6$ mit dem des Systems unter Verwendung des analogen technischen Tensides Surfonic® DA-6 ($\phi = 0.5$). Im Falle des technischen Tensides ist insbesondere bei kleinen Tensidmassenbrüchen eine Verschiebung der Phasengrenzen zu höheren Temperaturen zu beobachten. Entnommen aus [97].

Der asymmetrische Verlauf der Phasengrenzen der Mikroemulsion ist hierbei eine direkte Folge des heterogenen Ethoxyierungsgrades. Tensidmoleküle mit einer relativ kleinen polaren Kopfgruppe lösen sich besser in der hydrophoben Komponente, sodass die Mischung der an der Grenzfläche verbleibenden Tensidmoleküle hydrophiler ist als die Ausgangsmischung. Dies hat eine Verschiebung der Phasengrenzen zu höheren Temperaturen zur Folge. Werden nun Systeme mit kleineren Tensidmassenbrüchen betrachtet, wird das Gemisch also mit Öl und Wasser verdünnt, so werden prozentual mehr niedrigethoxylierte Moleküle in der hydrophoben Komponente gelöst und der amphiphile Grenzflächenfilm wird im Verhältnis zum Ausgangssystem noch hydrophiler. Dies hat eine stärkere Verschiebung der Phasengrenzen zu höheren Temperaturen zur Folge [97].

Im Verlauf der Arbeit wurden zur Beschreibung des Phasenverhaltens von verschäumbaren Polyol-Mikroemulsionssystemen mehrere $T(\gamma)$ -Schnitte angefertigt. Zur Formulierung dieser ternären Gemische wurde in den meisten Fällen ein technisches Kohlenwasserstoff-Tensid der von *BayerMaterialScience AG* hergestellten LIST-Serie verwendet. Diese Tenside wurden im Rahmen des „*nanoPUR*“-Projektes hergestellt und gezielt zur Solubilisierung von überkritischem CO_2 in Polyol-Mikroemulsionen entwickelt. Basierend auf Mikroemulsionsformulierungen mit dem sich von Sorbitol und Ölsäure ableitenden Tensid Tween® 80 wurde zunächst ein modifiziertes Polysorbat 80 synthetisiert. Hierzu wurde durch Veresterung mit Ölsäure eine zusätzliche hydrophobe Seitenkette generiert, um auf diese Weise die Wechselwirkung mit der Ölkomponente zu erhöhen (Abb. 2.7).

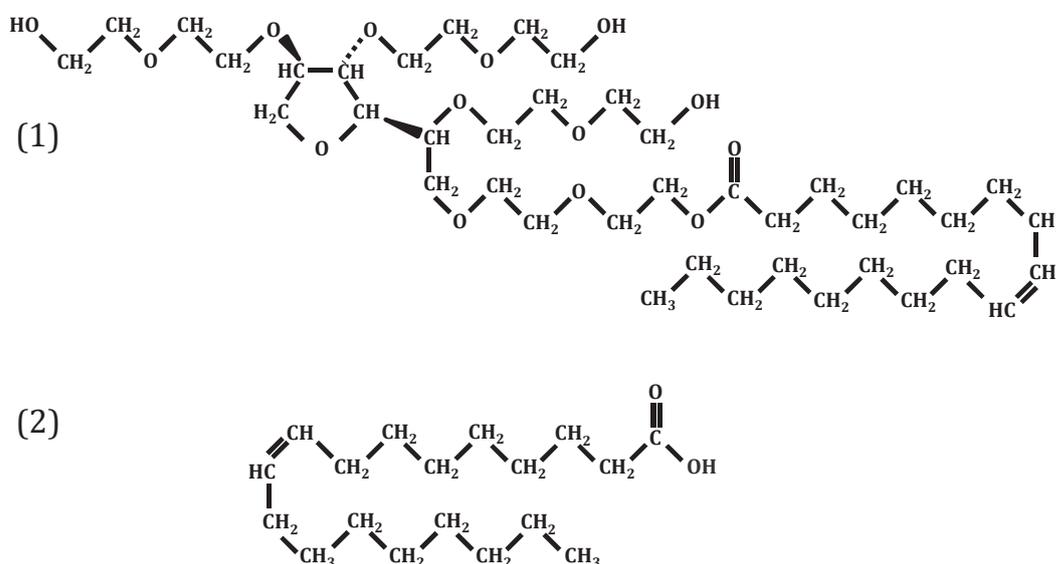


Abb. 2.7: (1) Schematische Darstellung des Polysorbats Tween® 80. Der wasserlösliche Molekülteil leitet sich von Sorbitol ab und beinhaltet 20 Ethylenoxid-Einheiten sowie drei Hydroxygruppen. Der auf Ölsäure basierende hydrophobe Molekülschwanz setzt sich hingegen aus 18 Kohlenstoffatomen zusammen. Nachgezeichnet aus [98]. (2) Schematische Darstellung eines Ölsäuremoleküls. Die einfach ungesättigte Carbonsäure besitzt die Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Nachgezeichnet aus [99].

Des Weiteren ist es von Vorteil, dass die Tensid-Moleküle aufgrund ihrer polyol-ähnlichen Struktur in der Lage sind, am Polymerisationsprozess teilzunehmen, und somit zur Stabilisierung des aufgeschäumten Materials beitragen können. Hinzu kommt, dass derartige amphiphile Polyole kostengünstig sind und im Falle einer großtechnischen Verwendung zu einer kosteneffizienten Produktion der „*nanoPUR*“-Dämmschäume beitragen würden. Weitere Tenside der LIST-Serie wurden hergestellt, indem verschiedene mehrfache Alkohole mit Säuren umgesetzt wurden. Auf diese Weise lassen sich die gewünschten Eigenschaften wie OH-Zahl, Molekulargewicht, Viskosität,

Funktionalität etc. bei weiterer Steigerung der Kosteneffizienz problemlos einstellen. Eine genauere Betrachtung des Aufbaus der LIST-Tenside ist in Kapitel 2.8.3 gegeben.

Mikrostruktur

Wie bereits eingangs erwähnt, zeichnen sich Mikroemulsionen durch eine Vielzahl an nanoskopischen Strukturen aus, die sich in Abhängigkeit von unterschiedlichen Parametern ausbilden. Die Molekülstruktur des Tensids spielt hierbei eine wichtige Rolle, da dieses aufgrund seines amphiphilen Aufbaus an der Grenzfläche adsorbiert, einen Film ausbildet und auf diese Weise nicht-mischbare Domänen ineinander solubilisiert. Entscheidenden Einfluss auf den Grenzflächenfilm und damit auf die resultierende Struktur der Mikroemulsion haben die Zusammensetzung des Gemisches, Beschaffenheit des Tensids, Druck und Temperatur. Je nach Wahl dieser Faktoren lassen sich beispielsweise Tröpfchen-, Zylinder-, Netzwerk- oder bikontinuierliche (schwammartige) Strukturen beobachten. Zudem kommt es zur Ausbildung von flüssigkristallinen Mesophasen. Hierzu lassen sich kubische (V), hexagonale (H) und lamellare Phasen (L_α) zählen [76]. Die Art der vorliegenden Struktur lässt sich wiederum auf die Krümmung des amphiphilen Films zurückführen. Mathematisch ist die Krümmung einer Oberfläche an jedem Punkt gegeben durch die Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 , welche die Hauptkrümmungen c_1 und c_2 definieren [76, 100]:

$$c_1 = \frac{1}{R_1} \qquad c_2 = \frac{1}{R_2} \qquad (2.9, 2.10)$$

Zur Veranschaulichung sind die Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 anhand einer sphärischen (links) und einer Sattelpunkt-Struktur (rechts) in Abb. 2.8 dargestellt. Diese Formen entsprechen z.B. bikontinuierlich oder mizellar strukturierten Mikroemulsionen und sind daher relevant für ternäre Systeme.

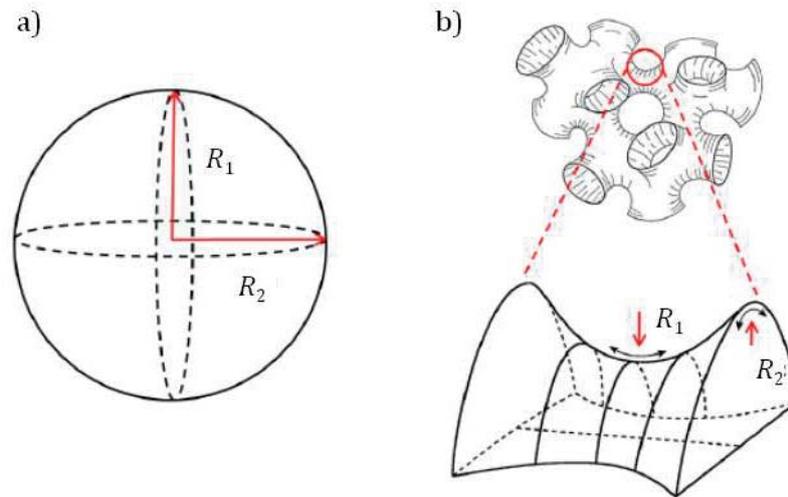


Abb. 2.8: Anschauliche Darstellung der beiden Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 anhand einer sphärischen (a) und einer Sattelpunktstruktur (b). Beide Formen lassen sich in Mikroemulsionen wiederfinden [101].

Die mittlere Krümmung H und die GAUß-Krümmung K ergeben sich nach:

$$H = \frac{1}{2}(c_1 + c_2) \quad \text{bzw.} \quad K = c_1 c_2 \quad (2.11)$$

Im Falle einer Krümmung des amphiphilen Films um die Ölkomponente der Mikroemulsion nimmt der Parameter c_1 einen positiven Wert an. Ist dieser hingegen um die hydrophile Komponente gekrümmt, so ist die Krümmung c_1 negativ. Zur Beschreibung der Krümmung des Grenzflächenfilms hat es sich als sinnvoll erwiesen, eine weitere wichtige Größe zu definieren, die proportional zu der mittleren Krümmung H ist. Der Parameter c_0 beschreibt die Krümmung, welche der amphiphile Film ohne jegliche äußere Einflüsse, wie z.B. thermische Fluktuation, annehmen würde. Er wird daher als spontane Krümmung bezeichnet. Näherungsweise lässt sich die spontane Krümmung c_0 anhand des zuvor beschriebenen Phasenverhaltens genauer erklären. Wird ein Mikroemulsionssystem Wasser – Öl – nichtionisches Tensid betrachtet, so liegt das Tensid bei tiefen Temperaturen ($T < T_l$) vorzugsweise in der hydrophilen Komponente gelöst vor. Bei Tensidmassenbrüchen oberhalb der kritischen Mizellkonzentration (cmc) werden hier sphärische, ölgefüllte Mizellen ausgebildet. Diese werden durch das Tensid von der hydrophilen Komponente abgeschirmt, indem der hydrophobe Molekülteil des Amphiphils in das Innere der Mizelle ragt und so mit dem Öl in Wechselwirkung treten kann. Der Tensidfilm ist demnach um die Ölkomponente gekrümmt ($c_0 > 0$). Bei Temperaturen oberhalb des Dreiphasengebietes ($T > T_u$) löst sich das Tensid bevorzugt in der hydrophoben Komponente, was zur Folge

hat, dass wassergefüllte Mizellen (inverse Mizellen) in einer tensidreichen Ölkomponente vorliegen. Hier tritt der hydrophile Tensidkopf mit der hydrophilen Komponente im Inneren der Mizelle in Kontakt, wohingegen die Alkylkette des Tensides in die äußere Ölkomponente hineinragt. Dies hat eine Krümmung des amphiphilen Films um die hydrophile Komponente zur Folge ($c_0 < 0$). Bei mittleren Temperaturen, d.h. bei Temperaturen im Bereich der Phaseninversionstemperatur \tilde{T} , lässt sich eine bikontinuierliche, schwammartige Mikrostruktur der Mikroemulsion beobachten. Dieser Zustand ist dadurch gekennzeichnet, dass die spontane Krümmung den Wert $c_0 = 0$ annimmt [76]. In Abb. 2.9 ist die Krümmung des nichtionischen amphiphilen Grenzflächenfilms schematisch in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

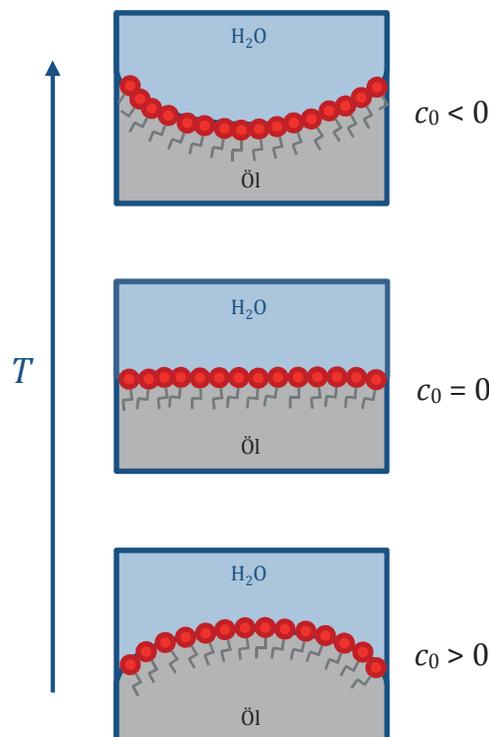


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Krümmung des nichtionischen amphiphilen Films in Abhängigkeit der Temperatur T . Hydrophile (blau) und hydrophobe Domänen (grau) sind durch Tensidmoleküle (rot) voneinander getrennt. Bei niedrigen Temperaturen ($T < T_i$; unteres Bild) lässt sich eine Krümmung des Tensidfilms um das Öl beobachten. Die spontane Krümmung nimmt einen Wert $c_0 > 0$ an. Im Bereich der Phaseninversionstemperatur \tilde{T} (mittleres Bild) weist die Mikroemulsion eine bikontinuierliche, schwammartige Struktur auf. Die spontane Krümmung des amphiphilen Film ist hier $c_0 = 0$. Wird die Temperatur weiter erhöht ($T > T_u$), so krümmt sich der Tensidfilm um die hydrophile Komponente ($c_0 < 0$; oberes Bild). Durch eine Temperaturerhöhung lässt sich somit eine Inversion der Struktur erreichen. Nachgezeichnet aus [76].

Abb. 2.9 zeigt die verschiedenen Krümmungen des amphiphilen Films in Abhängigkeit der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen ($T < T_i$) ist die hydrophile Kopfgruppe des Tensides stark hydratisiert aufgrund einer ausgeprägten Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Es resultiert ein erhöhter Platzbedarf der Kopfgruppe,

was eine Krümmung des Films um die Öldomänen zur Folge hat ($c_0 > 0$; Zustand 2). Wird die Temperatur erhöht, so kommt es zunächst zur Ausbildung einer bikontinuierlichen Struktur ($c_0 = 0$, Zustand 3) und anschließend zu einer Phaseninversion. In diesem Zustand ($T > T_u$) kann die hydrophobe Alkylkette mehrere Konformationen annehmen, was wiederum zu einem erhöhten Platzbedarf führt. Gleichzeitig werden durch die zur Temperaturerhöhung erforderliche Energiezufuhr ein Großteil der Wasserstoffbrückenbindungen gelöst, was in einer Verkleinerung der hydrophilen Kopfgruppe resultiert. Auf diese Weise bilden sich inverse Mizellen, die durch eine Krümmung des amphiphilen Films um die Wasserdomänen charakterisiert sind ($c_0 < 0$; Zustand $\bar{2}$). Durch die Änderung der Krümmung des amphiphilen Films ($c_0 > 0 \rightarrow c_0 = 0 \rightarrow c_0 < 0$) wird demnach eine Inversion von einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion (o/w) zu einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsion (w/o) erzielt. Zur Strukturaufklärung von Mikroemulsionen lassen sich unterschiedliche Methoden anwenden. Im Verlauf dieser Arbeit wurden zu diesem Zweck Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen (SANS) an Polyol-Mikroemulsionen durchgeführt. Eine theoretische Betrachtung der Experimente wird in Kapitel 2.7 geliefert und die erhaltenen Streukurven sind in Abschnitt 2.8 aufgeführt.

2.2 Principle of Supercritical Microemulsion Expansion (POSME)

Das *Principle of Supercritical Microemulsion Expansion* (POSME) ist ein 2002 von SCHWAN, SOTTMANN und STREY entwickeltes Verfahren, welches in Zukunft zur Erzeugung von nanozellularen Schäumen genutzt werden soll [57, 58, 102]. Hierbei dient ein stark komprimiertes, überkritisches Fluid als hydrophobe Komponente in einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion, welche aufgrund der hohen Tröpfchendichte von $10^{16} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei einem Durchmesser von 5-10 nm eine geeignete Ausgangsstruktur zur Darstellung nanoporöser Materialien aufweist. Durch isotherme Expansion des unter hohem Druck stehenden Gemisches sollte bei gleichzeitiger Fixierung der kontinuierlichen Phase ein Schaum mit Porengrößen im Nanometerbereich erhalten werden. Mit Hilfe des POSME-Verfahrens wird ein nanostrukturierter Schaum über drei wesentliche Schritte erzeugt (Abb. 2.10).

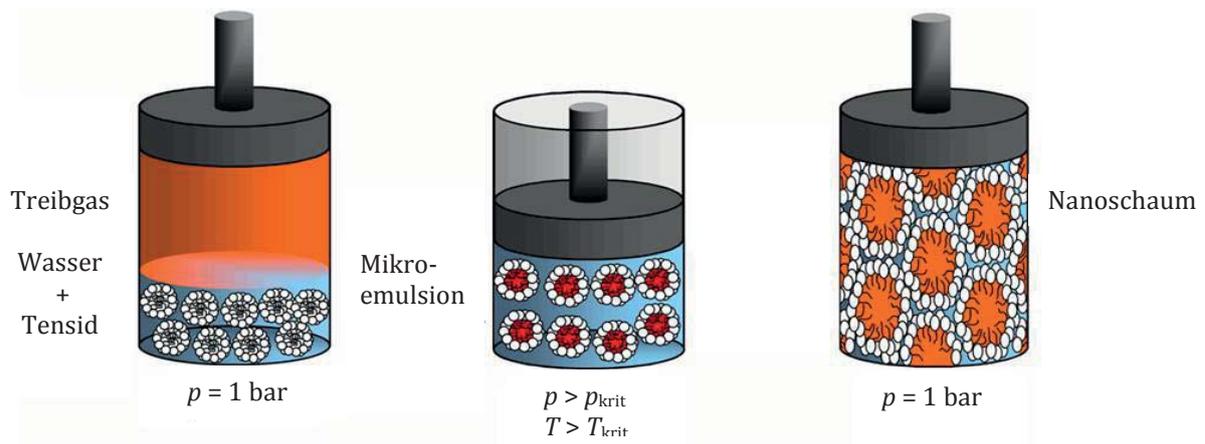


Abb. 2.10: Schematische Darstellung des POSME-Verfahrens. Zunächst wird eine mizellar strukturierte Mischung aus Tensid und hydrophiler, polymerisierbarer Komponente vorgelegt und mit einem Treibgas überschichtet. Durch Druck- und Temperaturerhöhung geht das Gas in einen überkritischen Zustand über, sammelt sich im Inneren der Mizellen an und bewirkt so die Bildung einer Mikroemulsion. Durch Druckentlastung bei gleichzeitiger Fixierung wird ein stabiler Schaum erhalten. Im Idealfall lässt sich die Nanostruktur der Mikroemulsion auf den expandierten Schaum übertragen [103].

Zunächst wird eine mit Treibgas überschichtete Mischung aus hydrophiler Komponente und mizellar strukturierter Tensid-Komponente in einer druckbeständigen Messzelle bei Normaldruck vorgelegt. Im zweiten Schritt werden nun Druck und Temperatur so weit erhöht, dass das Gas in den überkritischen Zustand übergeht ($p > p_{\text{krit}}$; $T > T_{\text{krit}}$). Aufgrund der starken Zunahme der Dichte kommt es aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Treibmittel und den Tensidmolekülen zur Ausbildung einer Mikroemulsion. Das überkritische Fluid fungiert als Ölkomponente und dient als Treibmittel bei der anschließenden Verschäumung. Bei der folgenden isothermen Expansion auf Normaldruck kommt es zu einem Anschwellen der Mizellen, da das überkritische Fluid im Inneren von einem flüssigkeitsähnlichen in einen gasähnlichen Zustand übergeht. Durch anschließende Fixierung der Schaumstruktur, z.B. durch Polymerisation, würde somit ein Nanoschaum erhalten werden.

Ein Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass aufgrund der Expansion oberhalb der kritischen Temperatur T_{krit} der hydrophoben Komponente ein kontinuierlicher Übergang von flüssigkeitsähnlicher Dichte zu gasähnlicher Dichte ohne Nukleationsschritt bei einer Druckminderung stattfindet und kein Zweiphasengebiet durchlaufen wird. Zur Veranschaulichung ist ein pV -Diagramm von CO_2 in Abb. 2.11 dargestellt [104].

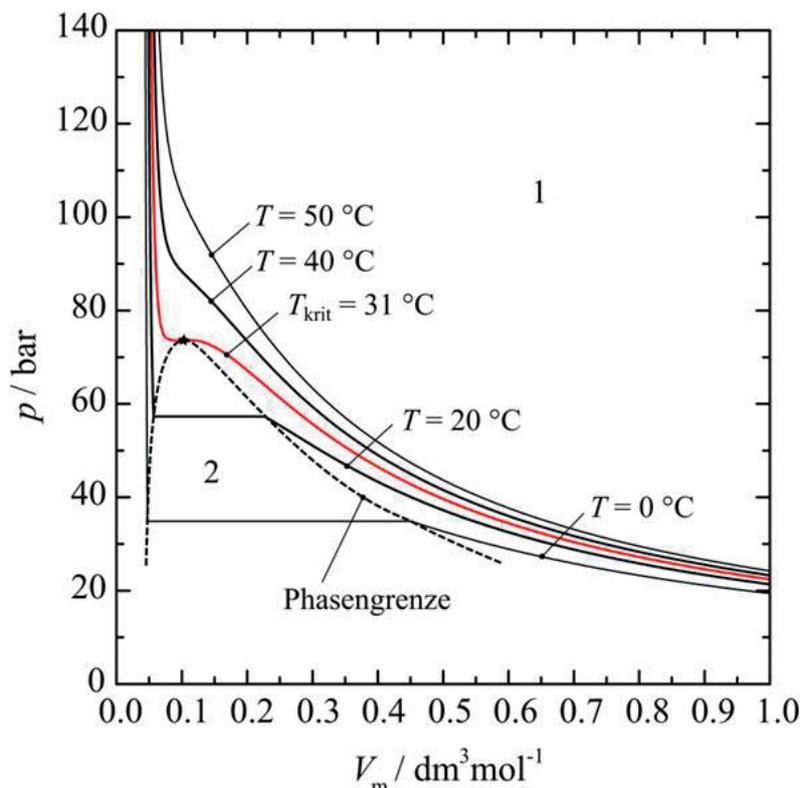


Abb. 2.11: Dargestellt ist ein pV -Diagramm von CO₂. Bei der isothermen Expansion im Temperaturbereich oberhalb der kritischen Temperatur T_{krit} wird kein Zweiphasengebiet durchlaufen. Ein Nukleationsschritt wird somit vermieden. Der kritische Punkt ist mit einem Stern gekennzeichnet. Nachgezeichnet von [104]. Daten erhalten aus [105].

Die Verringerung des Druckes erfolgt entlang einer stetigen Isothermen (Abb. 2.11), wodurch ein sprunghafter Abfall der Dichte mit einhergehender schlagartiger Volumenzunahme vermieden wird. Dieser Vorgang ist essenziell für das POSME-Verfahren, da der Nukleationsschritt bei der Expansion zu einer Vergrößerung der Schaumstruktur führen würde und die beabsichtigte Herstellung eines nanozellularen Schaumes unmöglich macht.

Zur praktischen Umsetzung des POSME-Verfahrens ist es folglich von großer Bedeutung, ein Gas zu verwenden, welches sich durch Druck- bzw. Temperaturerhöhung einfach in den überkritischen Zustand bringen lässt. In Tab. 2.1 sind die kritischen Parameter (T_{krit} , p_{krit} , ρ_{krit}) verschiedener geeigneter Gase aufgeführt. Es lässt sich erkennen, dass CO₂ hierbei das größte Anwendungspotenzial bietet, da es kostengünstig sowie ungiftig und unbrennbar ist und sowohl die kritische Temperatur T_{krit} als auch der kritische Druck p_{krit} gut zugänglich sind. Hinzu kommt, dass Kohlenstoffdioxid eine hohe kritische Dichte von $\rho_{\text{krit}} = 0.47 \text{ g/cm}^3$ aufweist, was eine gute Wechselwirkung mit dem Tensid bei überkritischen Bedingungen in der Mikroemulsion erwarten lässt [106].

Tab. 2.1: Kritische Temperatur T_{krit} , kritischer Druck p_{krit} und kritische Dichte ρ_{krit} verschiedener Gase, die für das POSME-Verfahren eingesetzt werden können. CO_2 ist mit einem kritischen Punkt bei $T_{\text{krit}} = 30.98 \text{ °C}$ und einem kritischen Druck von $p_{\text{krit}} = 73.82 \text{ bar}$ besonders geeignet. Zudem weist es eine hohe kritische Dichte von $\rho_{\text{krit}} = 0.47 \text{ g/cm}^3$ auf. Daten entnommen aus [106, 107].

Treibgas	$T_{\text{krit}} / \text{°C}$	$p_{\text{krit}} / \text{bar}$	$\rho_{\text{krit}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
CO_2	30.98	73.82	0.47
Methan	-82.59	45.99	0.16
Propan	96.68	42.48	0.22
Ethan	32.18	48.72	0.21
1,1,1,2-Tetrafluorethan	101.5	41.00	0.51

2.2.1 CO_2 Akkomodierende Polyol Struktur (POSME-CAPS-Verfahren)

Analog zu herkömmlichen Mikroemulsionen des Typs $\text{H}_2\text{O} - \text{Alkan} - \text{C}_i\text{E}_j$ setzen sich Formulierungen, welche mithilfe des POSME-Verfahrens zu Polyurethan-Schäumen umgesetzt werden sollen, aus den drei für Mikroemulsionen charakteristischen Komponenten zusammen. Als hydrophile, kontinuierliche Komponente werden Polyether- bzw. Polyester-Polyole eingesetzt, die während des Expansionsschrittes mithilfe eines Isocyanates fixiert werden. Die hydrophobe Komponente wird stets durch ein überkritisches Fluid gebildet, welches bei Druckminderung gleichzeitig als Treibmittel fungieren kann. Entscheidenden Einfluss auf die resultierende Schaumstruktur hat hierbei die für die thermodynamische Stabilität sorgende amphiphile Komponente. Durch Wahl eines geeigneten Tensides ist es möglich, die gewünschte Struktur der vorgelegten Mikroemulsion einzustellen, den Schaum zu stabilisieren und den während der Expansion auftretenden Alterungseffekten entgegenzuwirken. Zu diesem Zweck wurde durch Verwendung von Polysorbat 80 (Tween® 80) die Formulierung einer Polyol- CO_2 -Mikroemulsion mit einem zuckerbasierten Kohlenwasserstoff-Tensid realisiert (s. Kap. 2.8.2). Aufgrund der vorhandenen OH-Funktionen nimmt das Amphiphil am Polymerisationsprozess teil und trägt auf diese Weise zu einer Stabilisierung des Schaumes bei. Ausgehend von dieser Umstellung konnte das POSME-Verfahren vereinfacht werden. Polyol und Tensid werden zu einer CO_2 akkomodierenden Polyol Struktur (CAPS) vereinigt, sodass eine Komponente weniger für das Aufschäumverfahren benötigt wird. Das eingesetzte Gemisch setzt sich somit nur noch aus „Polyol-Tensid“, CO_2 und Polyisocyanat

zusammen. Das POSME-CAPS-Verfahren wurde im Jahr 2011 von STREY et al. entwickelt und ist schematisch in Abb. 2.12 dargestellt [108].

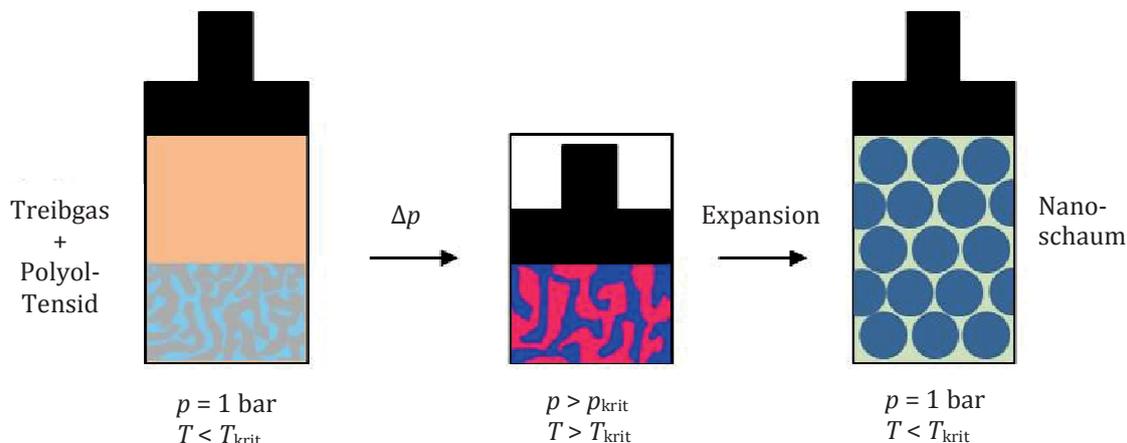


Abb. 2.12: Schematische Darstellung des POSME-CAPS-Verfahrens. Im ersten Schritt wird ein CO₂ akkomodierendes Polyol mit einem Treibgas überschichtet, dessen kritische Parameter in einem gut zugänglichen Bereich liegen (idealerweise CO₂). Aufgrund der amphiphilen Struktur des Polyols sollte dieses strukturiert vorliegen (linkes Bild). Nach einer Druck- und Temperaturerhöhung ($p > p_{\text{krit}}$; $T > T_{\text{krit}}$; mittleres Bild) geht das Treibmittel in den überkritischen Bereich über, sammelt sich in den hydrophoben Bereichen des Polyols an und sorgt für ein Anschwellen der Strukturen. Anschließend wird durch Druckentlastung eine Expansion des Treibmittels bei gleichzeitiger Fixierung der Matrix durch Zugabe eines Polyisocyanates bewirkt. Auf diese Weise könnte die Herstellung eines PUR-Nanoschaums realisiert werden (rechtes Bild). Nachgezeichnet aus [104].

Im Rahmen des POSME-CAPS-Prozesses wird zunächst ein strukturiertes Polyol mit hydrophoben Seitenketten (CO₂ akkomodierendes Polyol) in einem druckfesten Reaktionsgefäß vorgelegt (Abb. 2.12, linkes Bild). Das eingesetzte amphiphile Polyol neigt durch die Kombination aus hydrophilem Polyolkopf und hydrophoben Alkylketten zu einer Strukturierung durch Selbstaggregation. Diese ist, analog zu der Mizellbildung im Gemisch zu Beginn des POSME-Verfahrens, essenziell für die Struktur des resultierenden PUR-Schaumes. Im Anschluss wird ein Treibgas (idealerweise CO₂) in das Reaktionsgefäß eingeleitet und durch Druck- und ggf. Temperaturerhöhung in den überkritischen Zustand überführt ($p > p_{\text{krit}}$; $T > T_{\text{krit}}$; Abb. 2.12, Mitte). Zusätzlich wird der Mischung eine reaktive, polymerbildende Komponente beigemischt. Zur Erzeugung eines polyol-basierten PUR-Schaumes wird ein Polyisocyanat (z.B. MDI) verwendet, welches mit den OH-Funktionen der kontinuierlichen Polyolkomponente über eine Polyadditionsreaktion zu Polyurethan abreagiert. Die Zugabe des überkritischen Treibmittels bewirkt ein Anschwellen der bikontinuierlichen Struktur, da das CO₂ mit den Alkylketten des Polyols in Wechselwirkung tritt und sich in den hydrophoben Domänen der Mischung anlagert. In einem letzten Schritt erfolgt die Schaumbildung durch Expansion. Die Volumenzunahme des überkritischen Fluides während des Übergangs von flüssigkeits- zu gasähnlicher Dichte bei Minderung des Druckes bewirkt

das Aufschäumen und somit die Verringerung der Dichte des Materials. Wie im Falle des POSME-Verfahrens sollte dieser Übergang oberhalb der kritischen Temperatur T_{krit} der hydrophoben Komponente erfolgen, da auf diese Weise ein Nukleationsschritt umgangen und kein Zweiphasengebiet durchschritten wird.

Im Vergleich zum POSME-Verfahren wird die Kosteneffizienz durch die Kombination von hydrophiler und amphiphiler Komponente deutlich gesteigert. Da amphiphile Substanzen, wie z.B. Silikontenside und fluoridierte Tenside, deutlich teurer sind als Polyol und Treibmittel, ist es von Vorteil, möglichst wenig hiervon einzusetzen. Wird das Polyol nun so modifiziert, dass es selbst einen amphiphilen Charakter annimmt, stellt es eine kostengünstige Alternative zu dem im Falle des POSME-Verfahrens verwendeten Gemisches aus Polyol und Tensid dar. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus den im amphiphilen Polyol enthaltenen OH-Funktionen. Wie bereits beschrieben, kann das CAPS-Polyoltensid somit direkt in die Polymerisation eingebunden werden. Dies führt zu einer Stabilisierung des Schaumes und sollte demnach den auftretenden Alterungsphänomenen entgegenwirken.

Eine nähere Beschreibung der Struktur und Herstellung der amphiphilen Polyole und eine vollständige Liste der im Rahmen der Arbeit verwendeten CAPS-Tenside wird in Kapitel 2.8.3 gegeben.

2.2.2 CO₂ Adaptierendes Nanoaggregierendes Diisocyanat (CANDI)

Mit dem POSME-CANDI-Verfahren (*CO₂ Adaptierendes Nanoaggregierendes Diisocyanat*) wurde im Jahre 2011 von STREY et al. eine weitere Idee zur Optimierung des POSME-Verfahrens entwickelt und zum Patent angemeldet [109]. Das Verfahren sieht eine Weiterentwicklung des Fixierungsvorgangs der Polyol-Mikroemulsion im Rahmen des POSME- bzw. POSME-CAPS-Verfahrens vor. Während des Expansionsschrittes kommt es aufgrund der schlagartigen Volumenzunahme des Treibmittels zu einem Aufreißen des Grenzflächenfilms, so dass energetisch ungünstige Kontaktbereiche zwischen hydrophiler und hydrophober Komponente gebildet werden. Infolgedessen kommt es zur Schaumalterung (s. Kap. 2.4) und die Nanostruktur der Mikroemulsion lässt sich nicht auf den Schaum übertragen. Um dem entgegenzuwirken wird das zur Fixierung des Schaumes benötigte Polyisocyanat im POSME-CANDI-Verfahren in Form eines nanostrukturierten Gemisches aus amphiphiler Isocyanat-Komponente und überkritischem CO₂ zu der Polyol-Mikroemulsion hinzugegeben. Dafür

werden Isocyanate mit mindestens einer hydrophoben Seitenkette benötigt. Diese sind in der Lage das überkritische Fluid zu adaptieren. Durch die Fixierung der Polyol-Mikroemulsion mithilfe des Gemisches aus Isocyanaten mit amphiphilem Charakter und überkritischem CO_2 als zweiter Sub-Phase wird einerseits eine gute Vermischung der PUR-bildenden Komponenten sichergestellt und andererseits einer Schaumalterung entgegengewirkt. Die Isocyanat-Moleküle dienen als zusätzliche Tensid-Moleküle, welche an der Grenzfläche adsorbieren und auf diese Weise dazu beitragen, dass die nicht-mischbaren Komponenten während der Expansion voneinander abgeschirmt werden. Dadurch sollte der drastische Anstieg der Grenzflächenspannung verhindert und die Alterungsprozesse minimiert werden. Auf diese Weise sollte sich die Nanostruktur der Mikroemulsion auf den PUR-Schaum übertragen lassen. Das POSME-CANDI-Verfahren ist in Kombination mit dem POSME-CAPS-Verfahren schematisch in Abb. 2.13 dargestellt.

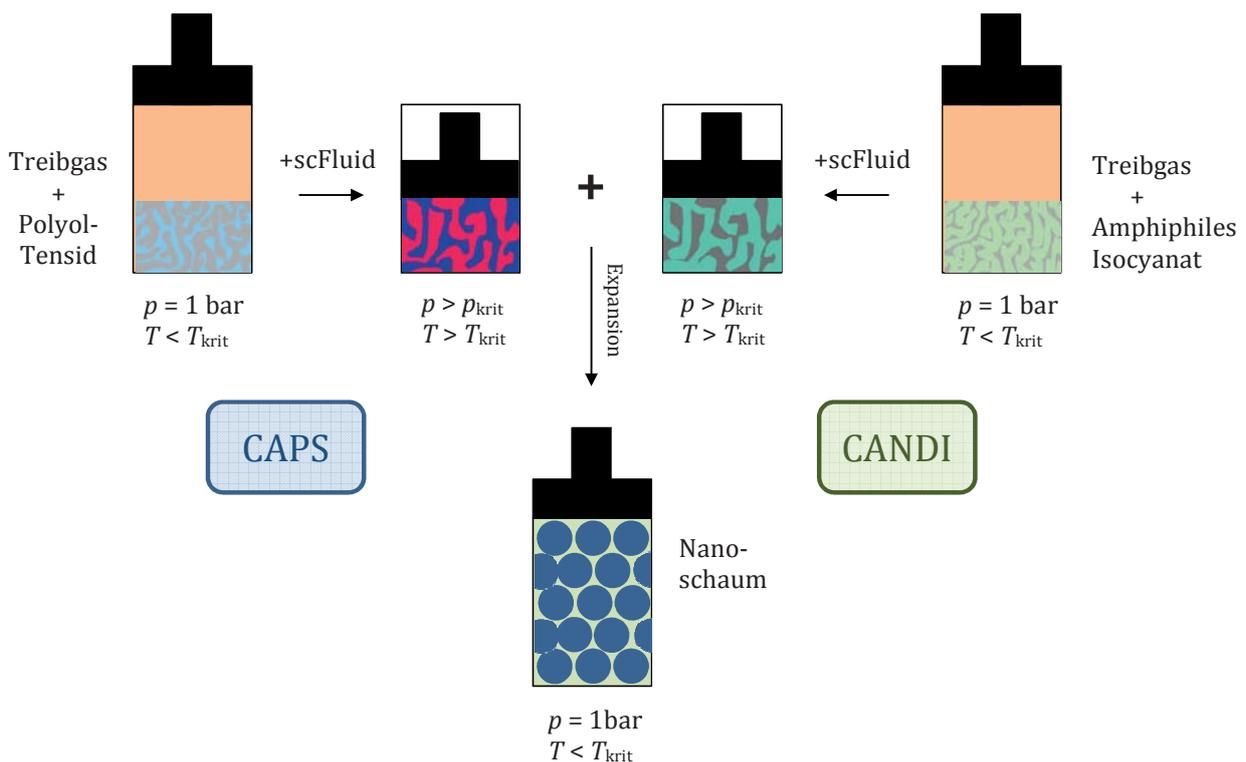


Abb. 2.13: Schematische Darstellung des POSME-CANDI-Verfahrens (rechte Seite) in Kombination mit POSME-CAPS (linke Seite). Im POSME-CANDI-Prozess wird die Fixierung des PUR-Schaumes durch den Einsatz eines strukturierten Gemisches aus amphiphilem Isocyanat und überkritischem CO_2 bewirkt. Zunächst wird ein Isocyanat mit hydrophober Seitenkette mit einem Treibgas überschichtet, dessen Parameter in einem gut zugänglichen Bereich liegen (idealerweise CO_2). Das Isocyanat sollte sich aufgrund seiner Struktur nanoaggregieren. Nach einer Temperatur- und Druckerhöhung ($p > p_{\text{krit}}$; $T > T_{\text{krit}}$) geht das Treibmittel in den überkritischen Zustand über und sammelt sich in den hydrophoben Domänen des Isocyanates an. Auf diese Weise kommt es zu einem Anschwellen der Strukturen. Anschließend wird das Isocyanat/sc CO_2 -Gemisch mit der Polyol-Mikroemulsion (POSME) bzw. dem Gemisch aus Polyol-Tensid und sc CO_2 (POSME-CAPS) vereinigt. Nach der Expansion bei gleichzeitiger Fixierung der Matrix sollte auf diese Weise ein PUR-Nanoschaum erhalten werden, da den Alterungsphänomenen entgegengewirkt wird. Nachgezeichnet aus [109].

Zur praktischen Umsetzung des POSME-CANDI-Verfahrens wurden von der *Bayer MaterialScience AG* bereits einige amphiphile Isocyanate synthetisiert. Hierzu wurde monomeres MDI mit verschiedenen Reaktionspartnern, wie z.B. 2-Ethyl-1-hexanol, umgesetzt und so ein Isocyanat mit hydrophoben Seitenketten generiert [104]. Da die amphiphilen Isocyanate aufgrund ihrer Reaktivität schwierig zu handhaben sind, konnten bis jetzt noch keine Aufschäumversuche im Labor durchgeführt werden. Anhand von Lichtstreuung wurde jedoch eine Strukturierung des Gemisches aus „Isocyanat-Tensid“ und überkritischem CO₂ bei einem Druck von $p = 130$ bar und einer Temperatur $T = 50$ °C nachgewiesen [104].

2.3 Druckabhängigkeit von Mikroemulsionen

In Hinblick auf eine Umsetzung von Polyol-Mikroemulsionen mit dem POSME- bzw. POSME-CAPS-Verfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Mikroemulsionen bei erhöhtem Druck gemessen. Aus diesem Grund wird im Anschluss die Druckabhängigkeit dieser Systeme erörtert.

Zunächst werden ternäre Systeme betrachtet, die als hydrophobe Komponente ein flüssiges langkettiges Öl beinhalten. Das Phasenverhalten wird hierbei durch Variation des Druckes nur geringfügig verändert wird [76]. Die Komponenten sind nahezu inkompressibel und die Beeinflussung des Phasenverhaltens durch Druckerhöhung ist gering (Abb. 2.14).

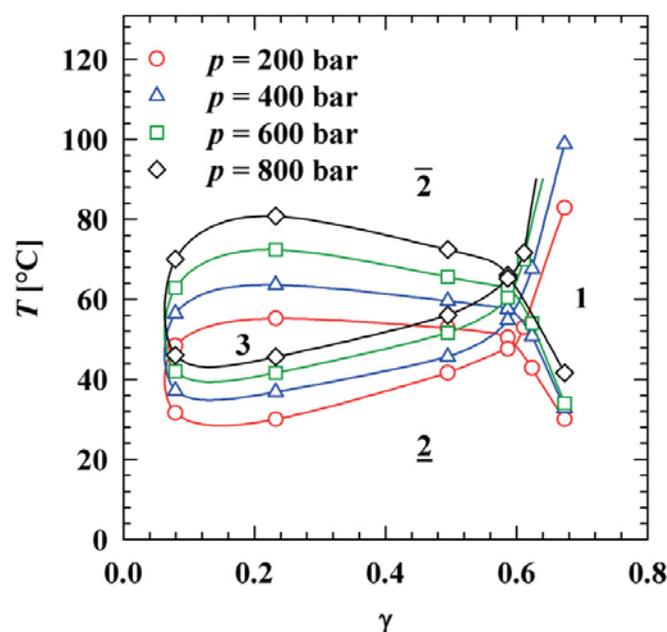


Abb. 2.14: Druckabhängigkeit des Systems H₂O - *n*-Decan - C₄E₁. Dargestellt sind vier $T(\gamma)$ -Schnitte bei unterschiedlichen Drücken $p = 200 - 800$ bar. Nachgezeichnet aus [110].

In Abb. 2.14 ist das Phasenverhalten anhand von vier $T(\gamma)$ -Schnitten des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Decan} - \text{C}_4\text{E}_1$ bei verschiedenen Drücken illustriert. Trotz eines Druckunterschiedes von insgesamt $\Delta p = 600$ bar bleiben die Effizienz des Tensids und die Form des Fischkörpers nahezu unverändert. Die Phasengrenzen sind nur um maximal $\Delta T = 20$ °C verschoben. Der Effekt lässt sich auf die stärkere Hydratation mit einhergehender Volumenzunahme der polaren Kopfgruppe der Tensidmoleküle aufgrund des höheren Drucks zurückführen. Es resultiert somit eine stärkere Krümmung des amphiphilen Films um das Öl (Abb. 2.15), und das Phasenverhalten verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Es muss nun mehr Energie aufgewendet werden, um die Wasserstoffbrückenbindungen zu destabilisieren und den Tensidfilm in den Ausgangszustand zu versetzen.

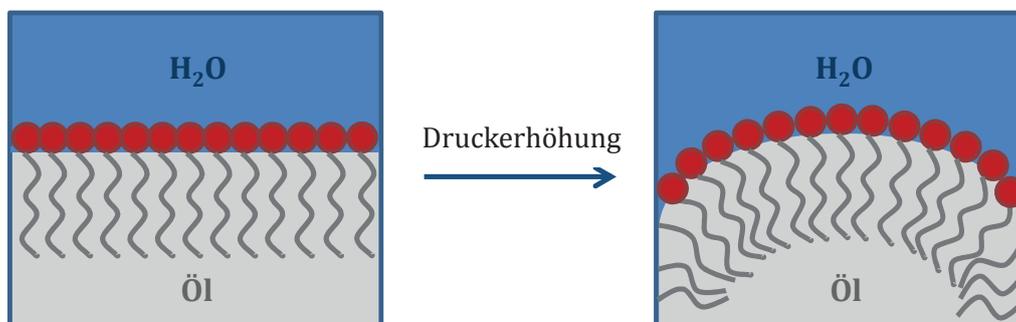


Abb. 2.15: Schematische Darstellung der Auswirkung einer Druckerhöhung im System $\text{H}_2\text{O} - \text{Öl} -$ nicht-ionisches Tensid. Die Steigerung des Druckes bewirkt eine stärkere Krümmung des amphiphilen Films aufgrund einer zunehmenden Hydratation der polaren Kopfgruppen der Tensidmoleküle. Dies hat eine Verschiebung des Phasenverhaltens zu höheren Temperaturen zur Folge. Nachgezeichnet aus [104].

Werden hingegen nahe- oder überkritische Gase als Ölkomponente verwendet, so spiegelt sich die Veränderung des Druckes bei Betrachtung des Phasenverhaltens deutlich wider [102]. Als Beispiel wurde das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{Propan} - \text{C}_{12}\text{E}_6$ bei einem Volumenbruch von $\phi = 0.5$ und einem Salzgehalt von $\varepsilon = 0.05$ gewählt. In Abb. 2.16 sind drei verschiedene $T(\gamma)$ -Schnitte dieses Systems bei den Drücken $p = 180$, 200 und 220 bar dargestellt.

Es lässt sich erkennen, dass die Effizienz des Tensides bei Erhöhung des Druckes von $p = 180$ bar auf $p = 220$ bar um ungefähr 20 % steigt und sich die Form des Fischkörpers stark verändert, da die obere Phasengrenze zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Das Dreiphasengebiet wird demnach verkleinert.

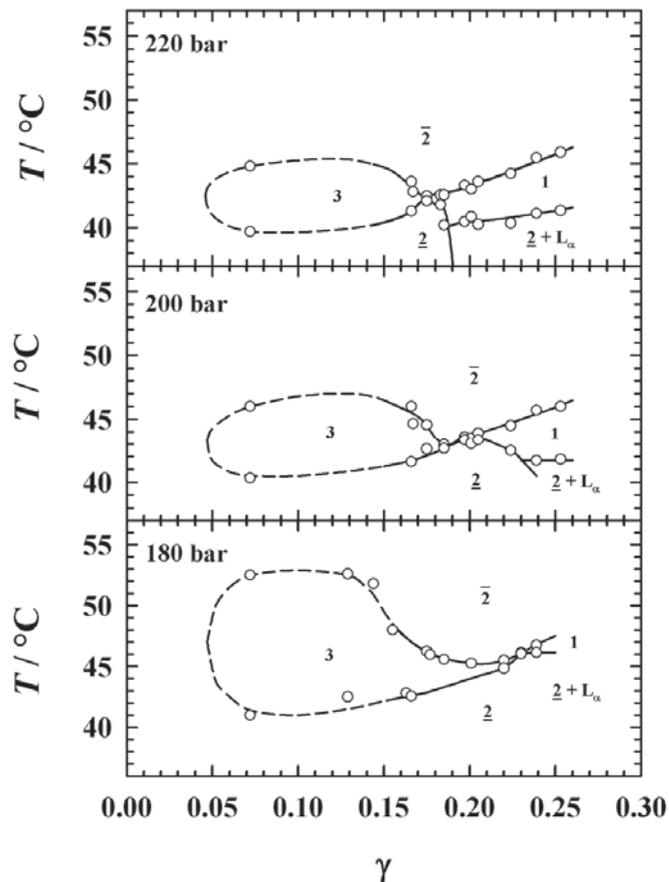


Abb. 2.16: Dargestellt ist das Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{Propan} - \text{C}_{12}\text{E}_6$ bei $\phi = 0.5$ und $\varepsilon = 0.05$ bei drei verschiedenen Drücken. Wird der Druck erhöht, kommt es zu einer Effizienzsteigerung des Tensides und einer Abflachung der oberen Phasengrenze. Beides resultiert aus der besseren Wechselwirkung zwischen Öl und Tensid, welche mit der Dichtezunahme des Propan bei Druckerhöhung einhergeht. Entnommen aus [102].

Entscheidend für die Druckabhängigkeit dieses Systems ist die geringe Dichte der hydrophoben Komponente bei Normaldruck. Durch eine Erhöhung des Druckes wird Propan stark verdichtet, was zu einer erhöhten Wechselwirkung mit den Tensidmolekülen führt. Das Öl lässt sich folglich leichter durch das Amphiphil solubilisieren, woraus eine höhere Effizienz resultiert. Dies ist ebenfalls der Grund für die Absenkung der oberen Phasengrenze, da diese die Wechselwirkung zwischen Öl und Tensid beschreibt. Der Effekt der stärkeren Hydratation der polaren Kopfgruppe einzelner Tensidmoleküle ist zu vernachlässigen, da die Druckerhöhung hier lediglich $\Delta p = 40$ bar beträgt. Ein vergleichbares Verhalten kann für überkritisches CO_2 angenommen werden.

2.4 Alterungsprozesse in Schäumen

Bei der Verschäumung von Mikroemulsionen mithilfe des POSME-Verfahrens lässt sich die Struktur der Mikroemulsion bisher nicht auf den später fixierten Schaum übertragen. Aufgrund der Druckminderung während des Expansionschrittes kommt es zu einem Anschwellen der mit überkritischem Fluid gefüllten Mizellen und somit zu einem Anwachsen von deren Grenzfläche. Die vorhandenen Tensidmoleküle reichen nun nicht mehr aus, um die energetisch höchst ungünstigen Kontaktbereiche zwischen hydrophober und hydrophiler Komponente abzuschirmen (Abb. 2.17). Infolgedessen steigt die Grenzflächenspannung drastisch an.

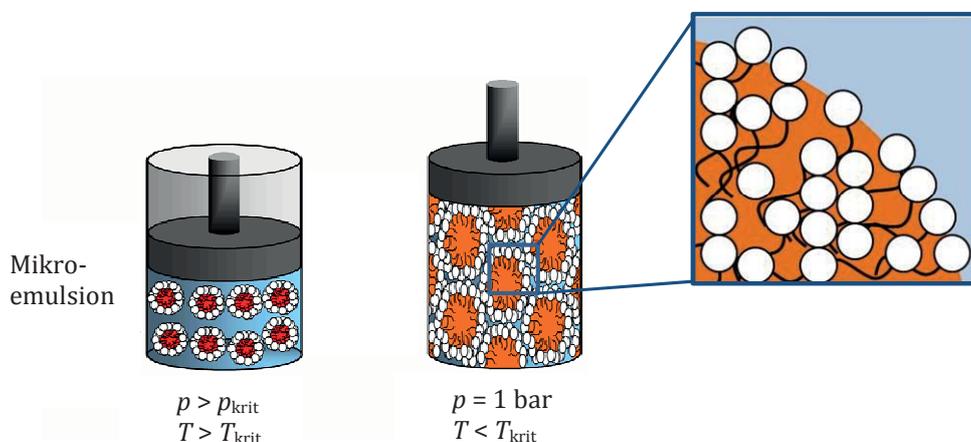


Abb. 2.17: Schematische Darstellung der angeschwollenen Mizellen bei der Expansion im Laufe des POSME-Verfahrens. Es kommt zu einem energetisch ungünstigen Kontakt zwischen hydrophiler (blau) und hydrophober (orange) Komponente. Die Tensidmoleküle (weiß) reichen nicht aus, um beide Komponenten vollständig voneinander abzuschirmen. Die Grenzflächenspannung steigt drastisch an. Nachgezeichnet aus [104].

Die Grenzflächenspannung σ_G beschreibt allgemein die Spannung, welche zwischen zwei miteinander in Kontakt stehenden Komponenten besteht. Sie resultiert daraus, dass Moleküle einer Komponente an der Grenzfläche nicht ungehindert in alle Richtungen Wechselwirkungen mit anderen Molekülen der gleichen Komponente ausbilden können, sondern lediglich in Richtung des Inneren der Komponente. Das System ist bestrebt diesen energetisch ungünstigen Zustand so weit wie möglich zu vermeiden, indem eine minimale Kontaktfläche ausgebildet wird. Eine Minimierung der Grenzfläche A_G ($dA_G < 0$) kommt somit einer Verringerung der freien Energie F ($dF < 0$) des Systems gleich [111]:

$$dF = \sigma_G dA_G \quad (2.12)$$

Charakteristische Grenzflächenspannungen zwischen Öl und Wasser liegen im Bereich von $\sigma_G = 50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Die Grenzflächenspannung zwischen scCO_2 und H_2O ist etwas geringer und liegt bei einem Druck $p = 200 \text{ bar}$ und einer Temperatur $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $\sigma_G = 29 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [112, 113]. Durch Zugabe einer grenzflächenaktiven Substanz kann diese auf einen Wert von ungefähr $\sigma_G = 10^{-4} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ abgesenkt werden, woraus die Mischbarkeit zweier ansonsten nicht mischbarer Komponenten und die Ausbildung einer nanostrukturierten Mikroemulsion resultieren [76]. Durch die Vergrößerung der Oberfläche der Mizellen während der Expansion steigt die Grenzflächenspannung aufgrund neu gebildeter Kontaktbereiche zwischen beiden Komponenten wieder stark an, und das System ist bestrebt seine Grenzflächenenergie über verschiedene Prozesse zu minimieren. Im Wesentlichen sind für die Alterung von Schäumen zwei entscheidende Alterungs-Mechanismen verantwortlich: Koaleszenz und OSTWALD-Reifung. Diese werden im Folgenden beschrieben.

2.4.1 Koagulation und Koaleszenz

Koagulation mit anschließender Koaleszenz ist ein grundsätzlicher Alterungsprozess im Laufe einer Verschäumung, der dazu dient, die Oberflächenenergie im System zu minimieren.

Die Absenkung der Grenzflächenspannung resultiert aus einer Vereinigung von kleinen Schaumblasen, da so eine größere Blase mit verringerter Gesamtoberfläche entsteht. Als Koagulation wird hierbei der Prozess des sich Zusammenballens einzelner Blasen zu Aggregaten bezeichnet. Es folgt anschließend die sogenannte Koaleszenz, unter der das Zusammenfließen der zuvor koagulierten Blasen verstanden wird (Abb. 2.18) [114, 115].

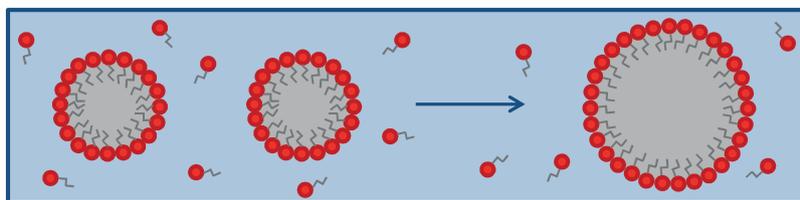


Abb. 2.18: Die Zusammenlagerung (Koagulation) und das anschließende Zusammenfließen (Koaleszenz) von Schaumblasen hat eine Minimierung der Kontaktfläche zwischen zwei Komponenten zur Folge und bewirkt somit die Absenkung ihrer Grenzflächenspannung. Nachgezeichnet aus [104].

2.4.2 OSTWALD-Reifung

Neben der Koaleszenz ist die OSTWALD-Reifung ein zweiter wesentlicher Prozess, der für die Alterung von Schäumen verantwortlich ist [116-120]. Ähnlich wie im oben beschriebenen Fall kommt es zu einer Vereinigung verschiedener Kolloide, jedoch werden hierbei Moleküle zwischen zwei Gasblasen ausgetauscht. Triebkraft ist die Minderung des LAPLACE-Drucks im Blaseninneren, der durch die YOUNG-LAPLACE-Gleichung (Gleichung (2.13)) beschrieben ist [111]:

$$\Delta p_{LP} = |p_{\text{innen}} - p_{\text{außen}}| = 2\sigma_G/R . \quad (2.13)$$

Die molekulare Diffusion der Gasmoleküle von kleineren Blasen hin zu größeren ist bevorzugt, da der LAPLACE-Druck Δp_{LP} mit abnehmendem Radius R steigt. Dies hat ein Anwachsen größerer Schaumblasen auf Kosten von kleineren zur Folge (Abb. 2.19).

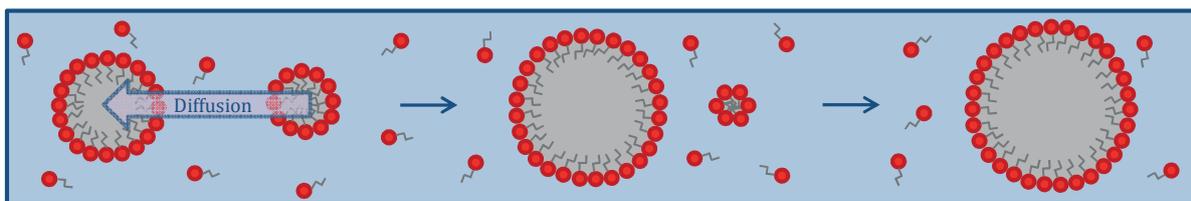


Abb. 2.19: Schematische Darstellung der OSTWALD-Reifung. Durch Moleküldiffusion wachsen größere Blasen auf Kosten der kleineren an, somit vergrößert sich der Radius und der LAPLACE-Druck im Blaseninneren wird verringert. Daraus resultiert eine Vergrößerung der Schaumstruktur. Nachgezeichnet aus [104].

Da der Schaumalterung Diffusionsprozesse während des Aufschäumens zugrunde liegen, ist diese stark viskositätsabhängig. So würde sich Wasser beispielsweise im Rahmen des POSME-Verfahrens aufgrund der niedrigen Viskosität ($\eta_{H_2O} = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei RT) wesentlich schlechter als hydrophile Komponente eignen als hochviskose Substanzen. Der Diffusionskoeffizient D_k eines diffundierenden Teilchens mit dem Radius R in einem Lösungsmittel mit der Viskosität η berechnet sich allgemein nach der STOKES-EINSTEIN-Beziehung (Gleichung (2.14)) [111].

$$D_k = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (2.14)$$

Nach der Berechnung des Diffusionskoeffizienten D_k kann im Anschluss mithilfe der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Gleichung (Gleichung (2.15)) die Zeit bestimmt werden, die das

Teilchen benötigt, um einen bestimmten Weg x in dem gegebenen Lösungsmittel zurückzulegen [111].

$$t = \frac{x^2}{2D_k} \quad (2.15)$$

Wird als Beispiel eine Mizelle mit einem Radius von $R_H = 5$ nm betrachtet, die in einer wässrigen Mikroemulsion einen Weg von $x = 50$ nm zurücklegt, lässt sich errechnen, dass derartige Diffusionsprozesse im Bereich von $t = 10^{-5} - 10^{-6}$ s ablaufen.

2.5 Anti-Aging-Maßnahmen

Im Rahmen des „*nanoPUR*“-Projektes der *Bayer MaterialScience AG* in Kooperation mit der Universität zu Köln wurden in den vergangenen Jahren von STREY et al. Arbeiten durchgeführt, deren Zielsetzung es war, die Schaumalterung durch physikalische Schaumstabilisierung zu verhindern [71, 104, 121]. In diesen Ansätzen wird das Phänomen der spinodalen Entmischung ausgenutzt (s. Kap. 2.5.1). Zu diesem Zweck wird dem via POSME-Verfahren zu verschäumenden Mikroemulsionssystem ein unpolares, niedermolekulares Co-Öl zugesetzt, welches auch als Anti-Aging-Agent bezeichnet wird. Bei der Wahl der kritischen Zusammensetzung β_{krit} eines binären Systems, überkritisches Fluid – niedermolekulares Öl, kommt es zu einer spontanen, spinodalen Entmischung der beiden Komponenten während der Expansion. Aufgrund der geringeren Grenzflächenspannung zwischen Anti-Aging-Agent und hydrophiler Komponente im Vergleich zu überkritischem Fluid und hydrophiler Komponente sollte das Öl in der Folge an der Mizellwand adsorbieren. Außerdem ist es so den hydrophoben Tensidschwänzen möglich, mit dem ebenfalls hydrophoben Öl in Wechselwirkung zu treten, da dieses eine höhere Dichte als das Fluid besitzt. Auf diese Weise wird der energetisch äußerst ungünstige Kontakt zwischen hydrophiler und hydrophober Komponente vermieden und somit die Grenzflächenspannung verringert, die nun der einer Mikroemulsion nahekommt. Da sich das System in einem nahekritischen Zustand befindet, ist die Grenzflächenspannung an der neu entstandenen Grenzfläche zwischen Gas und Öl ebenfalls sehr gering (Abb. 2.20).

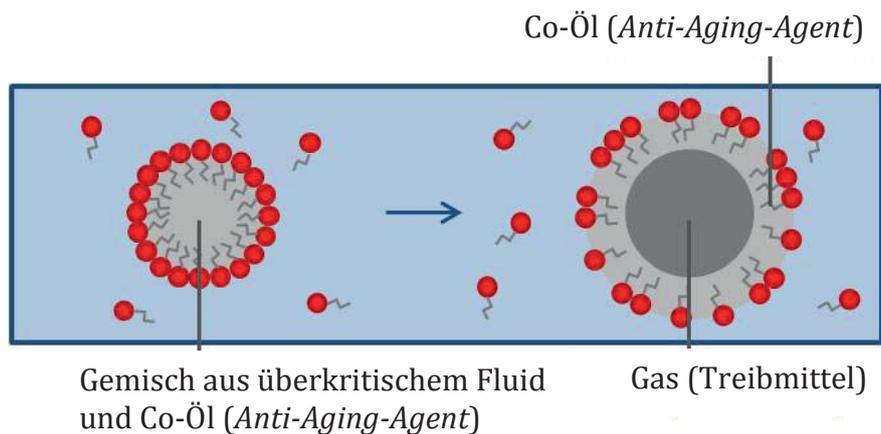


Abb. 2.20: Wird der Mikroemulsion ein niedermolekulares Co-Öl (*Anti-Aging-Agent*) hinzugesetzt, kommt es im Falle der kritischen Zusammensetzung der hydrophoben Komponenten bei der Expansion im dritten Schritt des POSME-Verfahrens zu einer spinodalen Entmischung. Das Öl lagert sich an der Grenzfläche zwischen hydrophiler und hydrophober Komponente an und die Grenzflächenspannung wird abgesenkt. Nachgezeichnet aus [104].

2.5.1 Spinodale Entmischung

Spinodale Entmischung ist ein seit langem bekanntes Phänomen. Es lässt sich allgemein bei der Entmischung binärer Systeme, wie Legierungen, Flüssigkeitsgemischen etc., unter bestimmten Bedingungen beobachten [122]. Im Falle des POSME-Verfahrens soll dieser Prozess in Bezug auf das binäre System niedermolekulares Öl – überkritisches Fluid ausgenutzt werden, um so eine physikalische Schaumstabilisierung herbeizuführen. In Abb. 2.21 ist exemplarisch das druckabhängige Phasenverhalten der binären Mischung überkritisches CO_2 – niedermolekulares Öl dargestellt. Unter hohem Druck sind beide Komponenten vollständig miteinander mischbar. Wird der Druck jedoch verringert, findet eine Entmischung statt und es öffnet sich ein Zweiphasengebiet. Die durchgezogene Linie (Binodale) kennzeichnet hierbei die untere Mischungslücke, wohingegen die gestrichelte Linie (Spinodale) den Bereich einhüllt, in dem es zu einer spinodalen Entmischung kommt (instabiler Bereich). Beide Linien schneiden sich im kritischen Punkt. Der Bereich außerhalb der Spinodalen, aber innerhalb der Binodalen wird als metastabiler Bereich bezeichnet. Wird nun, ausgehend von einer einphasigen Mischung oberhalb des metastabilen Bereiches, durch Druckminderung eine Phasenseparation induziert, kommt es zu einer Entmischung mit einhergehender Keimbildung. Die Entmischung ist kinetisch gehemmt, da eine Energiebarriere zur Ausbildung der Keime überwunden werden muss.

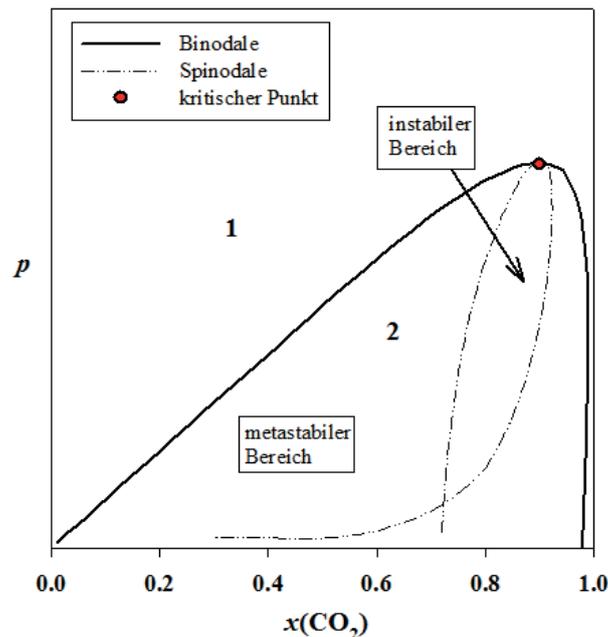


Abb. 2.21: Druckabhängiges Phasenverhalten des binären Systems CO_2 – niedermolekulares Öl. Im Falle hoher Drücke liegt ein Einphasengebiet vor. Wird der Druck vermindert, so tritt unterhalb der Binodalen eine Phasenseparation auf und ein zweiphasiges Gemisch resultiert. Wird die Mischung bei der kritischen Zusammensetzung expandiert, so tritt spinodale Entmischung auf [123].

Wird der Druck hingegen ausgehend von einem Punkt oberhalb des kritischen Punkts verringert, wird bei der Expansion unterhalb der Binodalen direkt der instabile Bereich erreicht. Hier kommt es zu einer schnellen, spontanen Entmischung. Diese spinodale Entmischung verläuft ohne Keimbildungsschritt und ist somit kinetisch nicht gehemmt. Sie wird durch lokale sinusförmige Fluktuationen der Konzentration induziert und zeichnet sich durch eine charakteristische Phasenmorphologie aus (Abb. 2.22) [122, 124].

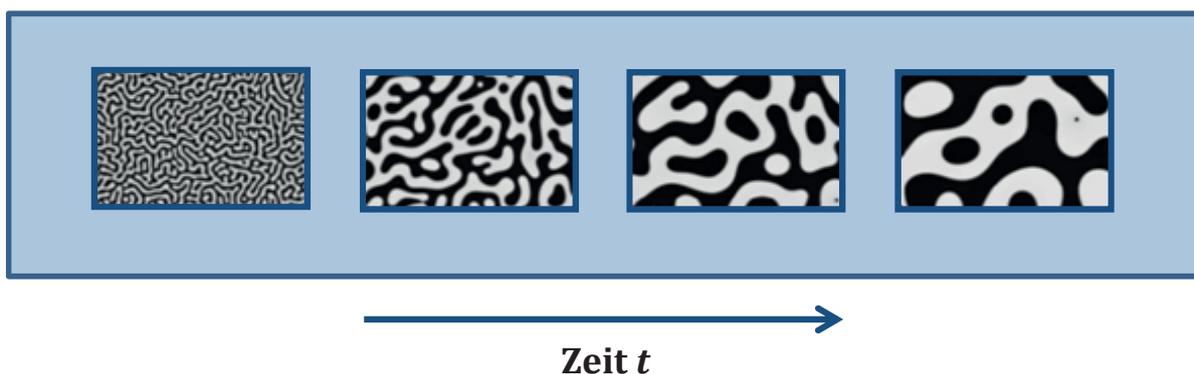


Abb. 2.22: Phasenmorphologie der spinodalen Entmischung. Es kommt hierbei zu keiner Keimbildung. Nachgezeichnet aus [104].

Aufgrund der spontanen, spinodalen Entmischung ohne einhergehenden Keimbildungsschritt könnte sich das zugesetzte Co-Öl nun an der Mizellwand niederschlagen, bevor die Alterung während der Expansion einsetzt. Die Vereinigung von Schaumblasen würde somit verhindert werden und die Nanostruktur von

Mikroemulsionen ließe sich mithilfe des POSME-Verfahrens auf einen Schaum übertragen.

2.6 Polyurethan-Schäume

Polyurethan-Schäume wurden in den 1930er Jahren von BAYER entwickelt und finden seit jeher in vielen Bereichen Anwendung [125-127]. Je nach Wahl der Ausgangsstoffe können Eigenschaften wie Dichte, Zellstruktur, Morphologie und Steifigkeit so variiert werden, dass sie stets optimal an die gewünschte Anwendung angepasst sind [128]. PUR-Schäume lassen sich je nach Dichte und Steifigkeit im Wesentlichen in drei Gruppen einteilen: Hartschaumstoffe, Weichschaumstoffe und Integralschaumstoffe (niedrige Dichte im Kern und hohe Dichte in den Außenbereichen). Hauptanwendungsgebiete für Hartschäume sind Wärmedämmungen in der Bauindustrie (Dämmplatten, Metall-Verbundelemente, Rohrisolierungen etc.) und Kühlgeräte. Weichschäume kommen in der Möbelindustrie, z.B. als Matratzen oder Polsterungen und in der Automobilindustrie als Bestandteil von Autositzen zum Einsatz. Daneben wird eine Reihe von Integralschäumen verwendet, z.B. für Lenkräder, Armaturentafeln, Armlehnen oder Stoßfänger. Auch in der Sport- und Spielwarenindustrie kommen Integralschäume zum Einsatz [19]. So werden Schuhsohlen, Surfbretter und Skier aus diesen Materialien hergestellt. In Abb. 2.23 ist ein Überblick über die Anwendungsgebiete von PUR-Schäumen in Abhängigkeit von Dichte und Steifigkeit gegeben.

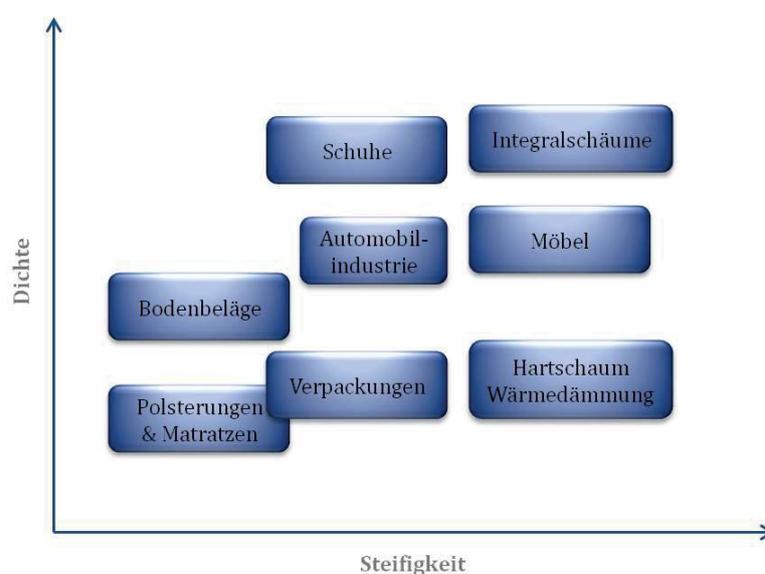


Abb. 2.23: Verschiedene Anwendungen von Polyurethan-Schäumen in Abhängigkeit von der Dichte und der Steifigkeit. Das Anwendungsspektrum reicht von Matratzen über Bodenbeläge und Schuhsohlen bis hin zu Dämmstoffen. Durch den Einsatz unterschiedlicher Ausgangsstoffe bei der PUR-Herstellung lassen sich verschiedene Eigenschaften des Endproduktes einstellen. Nachgezeichnet aus [128].

Urethane werden über eine Additionsreaktion eines Alkohols mit einem Isocyanat gewonnen (Abb. 2.24). Die sehr reaktionsfähige NCO-Gruppe des Isocyanats reagiert hierbei in einer exothermen Reaktion mit der Hydroxygruppe des Alkohols ohne Abspaltung von Nebenprodukten. Dem Mechanismus der Urethanbildung liegt ein nukleophiler Angriff des Hydroxy-Sauerstoffatoms am Kohlenstoffatom der NCO-Gruppe zugrunde, infolge dessen eine neue Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung geknüpft wird. Zur Erzeugung eines Polymers ist es notwendig, dass die eingesetzten Reaktionspartner (Alkohole und Isocyanate) mehrere funktionelle Gruppen beinhalten, damit eine Kettenbildung und Quervernetzung der Polymerketten gewährleistet ist. Zum Einsatz kommen üblicherweise verschiedene Polyesterpolyole oder Polyetherpolyole, welche mit Di- oder Polyisocyanaten zu Polyurethanen umgesetzt werden [19]. Die Funktionalität und das Molgewicht der Edukte bestimmt hierbei den Vernetzungsgrad und somit die Härte des Endproduktes.

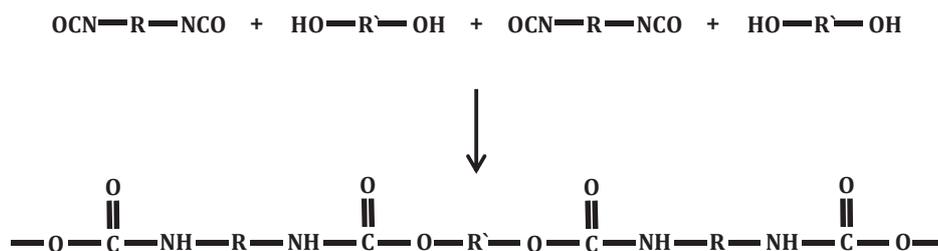


Abb. 2.24: Schematische Darstellung der Additionsreaktion eines Polyols mit Polyisocyanat. Durch einen nukleophilen Angriff des Sauerstoffatoms am Kohlenstoffatom der NCO-Gruppe entsteht eine Urethan-Funktion. Die Reaktion läuft exotherm und ohne Abspaltung von Nebenprodukten ab. Nachgezeichnet aus [129].

Im Vergleich zu vielen thermoplastischen Kunststoffen, wie z.B. Polystyrol, besteht der erhaltene PUR-Kunststoff stets aus einem chemisch-strukturellen Gemisch verschiedener Polymere. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Kunststoffes werden hierbei hauptsächlich von den Ausgangsstoffen (z.B. Beschaffenheit und Funktionalität des Polyols) bestimmt [22].

2.6.1 Ausgangsmaterialien zur Polyurethan-Schaum-Synthese

Polyole

Wie bereits erwähnt, werden zur Herstellung von Polyurethanen gegenüber Isocyanaten reaktive mehrfache Alkohole in Form von Polyestern oder Polyethern benötigt. Die in diesem Zusammenhang weitaus häufiger verwendeten Polyetherpolyole werden mittels Alkoxylierung zwei- oder mehrwertiger Alkohole (z.B. Ethylenglycol, Glycerin oder Zucker) gewonnen. Die Funktionalität variiert hierbei üblicherweise von 2 bis 8 OH-Gruppen pro Molekül. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 2.25 die Alkoxylierungsreaktion von Glycerin und Propylenoxid schematisch dargestellt [125].

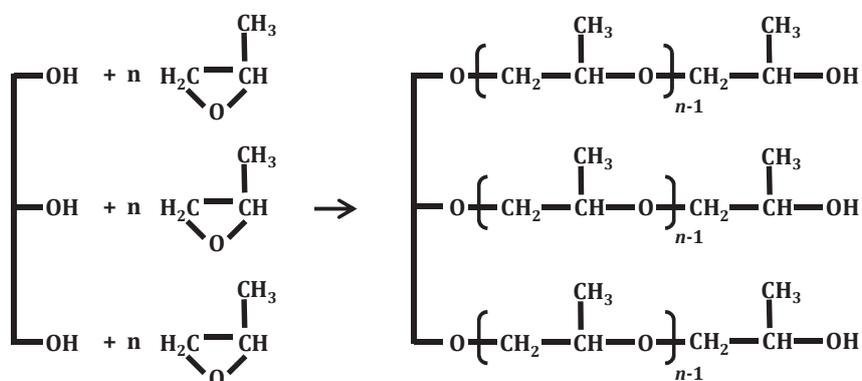


Abb. 2.25: Schematische Darstellung der Alkoxylierungsreaktion von Glycerin und Propylenoxid zu einem Polyetherpolyol. Je nach Auswahl der Edukte variiert die Funktionalität des Polyols. Mit zunehmender Anzahl der OH-Gruppen im Polyol steigt die Härte des späteren PUR-Schaumes.

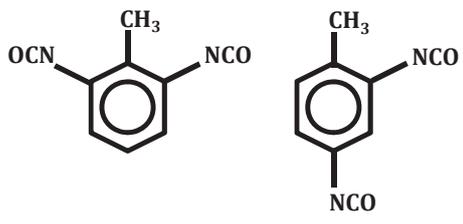
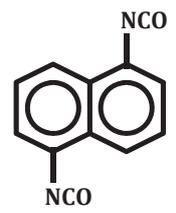
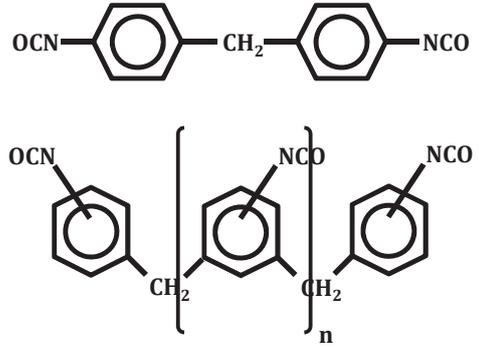
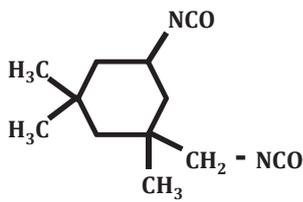
Polyesterpolyole sind hingegen durch Veresterung zugänglich. Als Ausgangsstoffe dienen ebenfalls zweiwertige (eventuell auch trifunktionelle) Alkohole und Carbonsäuren wie Adipin-, Phtal- oder Terephthalsäure. Polyesterpolyole sind teurer, hydrolyseempfindlicher und viskoser als Polyetherpolyole, zeichnen sich allerdings durch eine höhere Widerstandsfähigkeit gegenüber Photooxidation und eine hohe Festigkeit des fertigen Polyurethans aus [22].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zur Formulierung von Polyol-Mikroemulsionen stets das von der *Bayer MaterialScience AG* angebotene bifunktionelle Polyetherester-Polyol Desmophen® VP.PU 1431 verwendet.

Polyisocyanate

Im Gegensatz zum breiten Spektrum der Polyole werden zur Produktion von Polyurethanen nur wenige Isocyanat-Typen eingesetzt. Nahezu die gesamte technische PUR-Produktion basiert auf der Verwendung der in Tab. 2.1 dargestellten Polyisocyanate [22].

Tab. 2.2: Häufig verwendete Isocyanate für die PUR-Herstellung. Die technisch bedeutsamsten Verbindungen sind in diesem Zusammenhang Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) und Toluyldiisocyanat (TDI) bzw. Mischungen verschiedener Isomere. Nachgezeichnet aus [22].

Isocyanat-Typ	Molekülstruktur
<p style="text-align: center;">TDI</p> <p>Toluylen-2,4-diisocyanat Toluylen-2,6-diisocyanat</p>	
<p style="text-align: center;">NDI</p> <p>Naphtylen-1,5-diisocyanat</p>	
<p style="text-align: center;">MDI</p> <p>Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (auch andere Isomere werden verwendet)</p> <p>MDI-Monomer (oben) MDI-Polymer (unten)</p>	
<p style="text-align: center;">IPDI</p> <p>Isophorondiisocyanat</p>	
<p style="text-align: center;">HDI</p> <p>Hexan-1,6-diisocyanat</p>	<p style="text-align: center;">$\text{OCN} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NCO}$</p>

Die gezeigten Verbindungen werden industriell über Phosgenierung von Aminverbindungen hergestellt. Chlor wird hierbei als „chemisches Vehikel“ eingesetzt, welches unter optimalen Bedingungen andauernd im Kreis fährt. Die technische Isocyanat-Herstellung verläuft meist in fünf Schritten [19]:

1. Steinsalz-Elektrolyse $2 \text{ NaCl} + 2 \text{ H}_2\text{O} - \text{elektr. Strom} \rightarrow 2 \text{ NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$
2. Phosgen-Herstellung $2 \text{ C} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}$
 $2 \text{ CO} + 2 \text{ Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ COCl}_2$
3. Phosgenierung $\text{H}_2\text{N} - \text{R} - \text{NH}_2 + 2 \text{ COCl}_2 \rightarrow \text{OCN-R-NCO} + 4 \text{ HCl}$
4. Salzsäure-Elektrolyse $4 \text{ HCl} - \text{elektr. Strom} \rightarrow 2 \text{ H}_2 + 2 \text{ Cl}_2$
5. Hydrierung von Dinitroverbindungen $\text{O}_2\text{N} - \text{R} - \text{N}_2\text{O} + 6 \text{ H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{N} - \text{R} - \text{NH}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$

Treibmittel

Zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen eignen sich grundsätzlich zwei Arten von Treibmitteln. Bei der Verwendung eines physikalischen Treibmittels wird der zu verschäumenden Reaktivmasse aus Polyol und Isocyanat eine niedrigsiedende Komponente (z.B. Pentan) zugesetzt. Die durch die exotherme Polymerisationsreaktion frei werdende Reaktionswärme bewirkt das Verdampfen des Treibmittels und somit das Auftreiben des Polymers. Neben dem physikalischen Treibverfahren lässt sich PUR-Schaum auch mithilfe eines chemischen Treibmittels erzeugen. Zu diesem Zweck wird in das Reaktionsgemisch eine definierte Menge Wasser gegeben. Dieses reagiert mit Isocyanat zur instabilen Carbaminsäure, welche in CO_2 und ein Amin zerfällt. Das Kohlenstoffdioxid kann anschließend als Treibgas fungieren und das Amin reagiert mit einem weiteren Isocyanat-Molekül zu Harnstoff ab (Abb. 2.26) [22, 130].

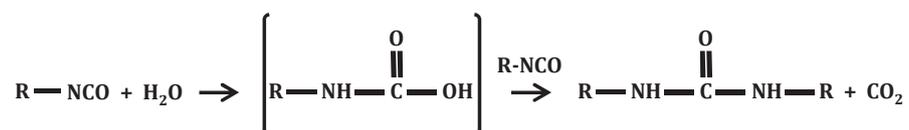


Abb. 2.26: Schematische Darstellung der Reaktion eines Isocyanates mit Wasser im Rahmen eines chemischen Treibverfahrens zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoff. Der Reaktivmasse wird Wasser hinzugegeben, welches mit Isocyanat zu Kohlenstoffdioxid und Harnstoff abreagiert und so für ein Auftreiben des Schaumes sorgt. Nachgezeichnet aus [22].

Weiterhin wird industriell gefertigten PUR-Schäumen eine Reihe von Additiven hinzugefügt. Eine Beschleunigung der Additionsreaktion beispielsweise wird durch die

Zugabe von Katalysatoren erreicht. Hier kommen üblicherweise Amine oder Organozinn-Verbindungen zum Einsatz. Als Schaumstabilisatoren können z.B. Polyethersiloxane verwendet werden, die den Schaum während des Aushärtungsprozesses stabilisieren. Diese wirken auch als Tenside bzw. Emulgatoren und sorgen für eine bessere Mischbarkeit der einzelnen Komponenten. Auf diese Weise tragen sie zu einer homogenen Schaumbildung bei. Ferner kommen Zusätze wie Flammschutzmittel, Füll- und Farbstoffe, Antistatika, Trennmittel und Alterungsschutzmittel im Rahmen der PUR-Schaum-Synthese zur Anwendung [22].

2.6.2 Produktion von PUR-Schaumstoffen

Die Herstellung von Polyurethan-Schaumstoff kann entweder vor Ort, d. h. als PUR-Ortschaum, oder in einem großtechnischen Prozess durch einen PUR-Hersteller erfolgen. PUR-Ortschaum ist zumeist als Ein- oder Zweikomponenten-System in Dosen erhältlich und wird häufig als Montageschaum, beispielsweise zur Hohlraumauschäumung verwendet. Durch die Mischung von Polyol, Isocyanat und einem Treibmittel (z.B. Butan oder Pentan) bzw. durch Verwendung eines Prepolymers in Verbindung mit einem Treibmittel (Einkomponenten-System) entsteht in den meisten Fällen ein Hartschaum. Dieser zeichnet sich durch eine gute Wärmedämmung und eine hohe Schimmel- und Fäulnisresistenz aus [15].

In den Anfängen der industriellen Polyurethan-Produktion wurden PUR-Kunst- und Schaumstoffe üblicherweise über ein Zweistufen-Verfahren hergestellt. Dieses beinhaltet zunächst die Umsetzung eines Polyols mit einem Überschuss an Isocyanat zu Prepolymeren. Die Prepolymere werden im Anschluss mithilfe von Glykolen und Polyolen zu zellfreiem Kunststoff, bzw. in Anwesenheit eines Treibmittels zu Schaumstoff weiterverarbeitet. Heutzutage wird jedoch, insbesondere im Bereich der PUR-Schaumstoffherstellung, ein Einstufenverfahren (One-shot-Verfahren) bevorzugt. Dabei werden Polyol, Isocyanat und Treibmittel in einer Verschäumungsanlage gemischt und die Reaktivmasse anschließend ausgetragen [125]. In der Praxis wird dem PUR-Hersteller in der Regel ein Zweikomponenten-System bestehend aus Isocyanat und Polyol (ggf. inkl. Additive) geliefert, welches dann mithilfe der erwähnten Verfahren zu Kunst- oder Schaumstoff umgesetzt wird [22]. Die Verarbeitung wird hierbei entweder über ein Niederdruck- oder ein Hochdruckverfahren realisiert. In Abb. 2.27 sind Fließschemata der beiden unterschiedlichen Schäummaschinen im Vergleich dargestellt.

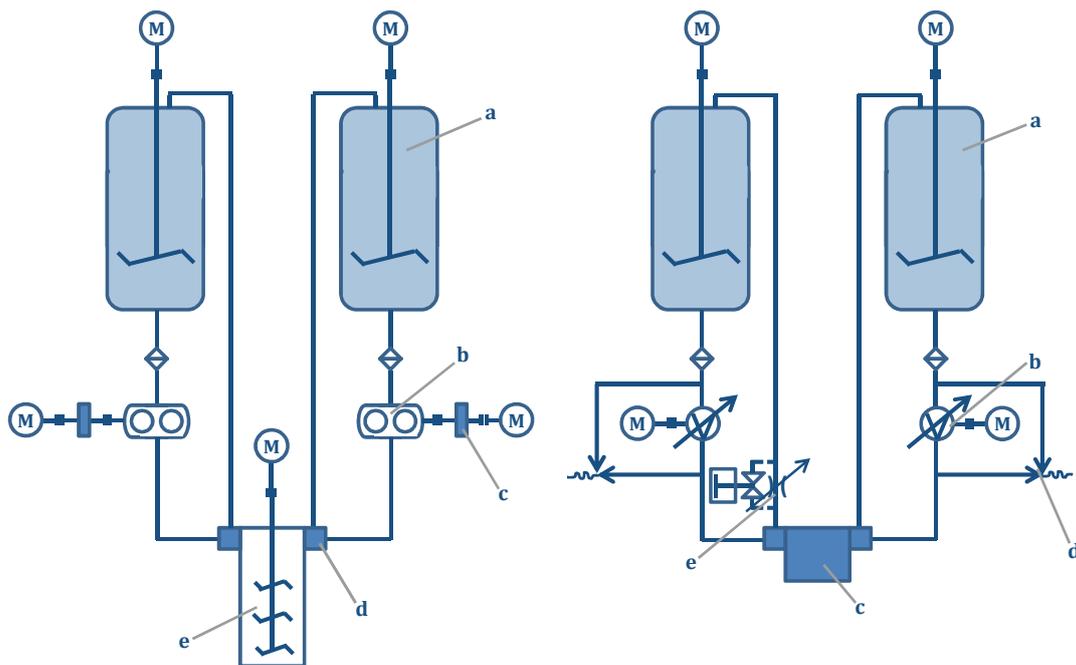


Abb. 2.27 Links: Fließschema einer Niederdruckmaschine zur industriellen PUR-Schaum-Produktion. a: Arbeitsbehälter; b: Dosierpumpe; c: Getriebe; d: Umschaltorgane; e: Rührwerksvermischung mit Rührwerksmischkopf. Die Vermischung der einzelnen Komponenten erfolgt mechanisch bei Arbeitsdrücken von maximal $p = 40$ bar. Rechts: Fließschema einer Hochdruckmaschine zur industriellen PUR-Schaum-Produktion. a: Arbeitsbehälter; b: Dosieraggregat; c: Mischkopf; d: Sicherheitsventil; e: Kreislaufdrossel. Auf derartigen Anlagen liegt der Arbeitsdruck zwischen $p = 100$ bar und $p = 300$ bar. Die Vermischung erfolgt über einen Injektionsmischkopf, in dem die Komponenten im Gegenstrom turbulent vermischt werden. Nachgezeichnet aus [19, 129].

Die Niederdruckmaschine findet überwiegend Anwendung bei der Verarbeitung von höherviskosen Ausgangsstoffen. Die im Arbeitsbehälter (a) vortemperierten Komponenten werden durch langsamlaufende Zahnradpumpen (b, linke Abb.) bei einem maximalen Arbeitsdruck von $p = 40$ bar gefördert und mithilfe eines mechanischen Rührwerkes (e, linke Abb.) miteinander vermischt. Dieses Verfahren liefert einen verhältnismäßig hohen Gesamtdurchsatz und wird vorwiegend zur kontinuierlichen Herstellung von großen Mengen an PUR-Schaum verwendet. Im Falle des Hochdruckverfahrens hingegen werden niedrigviskose Edukte durch Kolbenpumpen (b, rechte Abb.) bei Arbeitsdrücken zwischen $p = 100$ bar und $p = 300$ bar gefördert. Die einzelnen Komponenten werden hierbei in einem Injektionsmischkopf (c, rechte Abb.) im Gegenstrom turbulent miteinander gemischt und anschließend ausgetragen. Mithilfe von Hochdruckmaschinen lässt sich eine genaue Dosierung des Produktes realisieren und das Schussgewicht einfacher einhalten. Auch „schnelle“ (hochreaktive) Systeme können auf diese Art verarbeitet werden. Der Materialverlust und die Umweltbelastung bei Verwendung selbstreinigender Injektionsmischköpfe sind gering. Die Kosten einer Hochdruckmaschine sind jedoch höher als die einer Niederdruckmaschine [19].

Nach dem Austritt aus dem Mischkopf wird das ausströmende Reaktionsgemisch mithilfe eines Formgebungselementes in die gewünschte Form gebracht. Dieser Prozess kann kontinuierlich (z.B. mithilfe einer kontinuierlichen Blockschaumanlage) oder diskontinuierlich ablaufen. Im Falle eines diskontinuierlichen Verfahrens wird das aufschäumende Polyurethan in einzelnen Schüssen ausgetragen und geformt.

Anschließend wird der fertige PUR-Schaum zugeschnitten, verklebt oder zu Formteilen verarbeitet [15].

2.6.3 POSME-Testanlage zur Produktion von PUR-Nanoschäumen

Zur Realisierung eines PUR-Nanoschaumes im technischen Maßstab wurde im Jahre 2009 im Technikum der *Bayer MaterialScience AG* in Leverkusen eine spezielle Verschäumungsmaschine errichtet und in Betrieb genommen. Diese Testanlage ähnelt einer gängigen Anlage (Abb. 2.27), wurde jedoch so modifiziert, dass Mikroemulsionen mithilfe des POSME-Verfahrens zu PUR-Schaumstoffen umgesetzt werden können. Auf diese Weise sollen in Zukunft hocheffiziente Wärmedämmplatten bestehend aus Polyurethan-Nanoschaum produziert werden (Abb. 2.28).

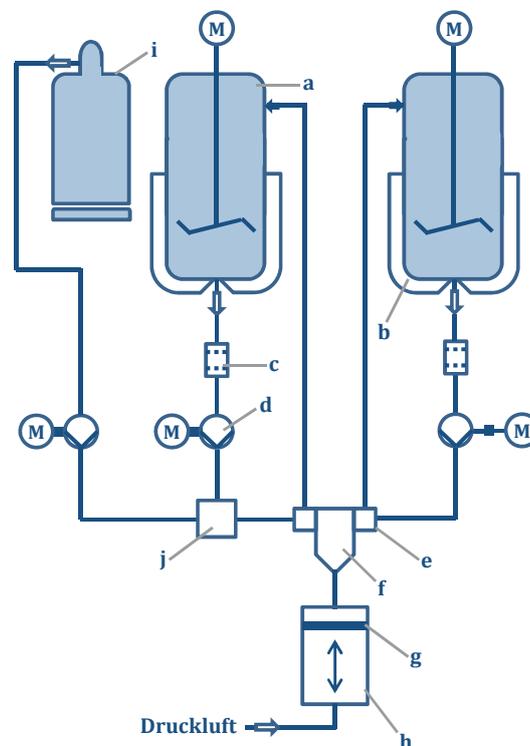


Abb. 2.28: Diskontinuierliche Versuchsanlage zur Produktion von PUR-Nanoschäumen nach dem POSME-Verfahren aus Mikroemulsionen. Die Anlage wurde im Jahre 2009 im Technikum der *BayerMaterialScience AG* in Leverkusen errichtet und in Betrieb genommen. a: Arbeitsbehälter; b: Doppelwand; c: Filter; d: Pumpe; e: Umschaltelement; f: Mischkopf; g: Dichtung; h: Form; i: CO₂-Tank; j: Mischer; M: Antriebsmotor. Nachgezeichnet aus [104].

Analog zu den bereits gezeigten Verschäumungsmaschinen befinden sich die beiden Hauptkomponenten Polyol und Isocyanat in verschiedenen Arbeitsbehältern (a) und lassen sich unabhängig voneinander temperieren. Zur Realisierung einer Mikroemulsion ist dem Polyol neben anderen Additiven (Flammschutzmittel etc.) ein Tensid beigemischt, sodass ein strukturiertes Polyol-Tensid-Gemisch vorliegt. Bevor die Reaktionspartner im Mischkopf (f) miteinander vermischt werden, lässt sich unter hohem Druck überkritisches CO₂ (i) in den Polyol-Tensid-Kreislauf einspeisen (j). Auf diese Weise entsteht ein nanostrukturiertes Mikroemulsionssystem der Form Polyol - CO₂ - Tensid. Das Gemisch wird anschließend in den Mischkopf (f) injiziert, hier mit Isocyanat vereinigt und während der Polymerisation expandiert. Die Expansion des überkritischen Treibmittels erfolgt durch Druckminderung und sollte in dem in Abb. 2.11 dargestellten überkritischen Bereich verlaufen, um so einem Nukleationsschritt vorzubeugen.

2.7 Experimentelle und analytische Methoden

2.7.1 Bestimmung des Phasenverhaltens von Mikroemulsionen

Bei der Verschäumung von Mikroemulsionen nach dem POSME-Verfahren ist es von großer Wichtigkeit, die Phasenübergänge des ternären Systems (s. Kap. 2.1.1) zu kennen. Auf diese Weise lassen sich zu Beginn des Verarbeitungsprozesses die Temperatur T und der Druck p und somit die gewünschte Strukturierung einstellen. Die im Rahmen der Arbeit charakterisierten Mikroemulsionen enthalten in jedem Fall ein überkritisches Treibmittel und wurden daher stets unter erhöhtem Druck formuliert. Zur Bestimmung der Phasengrenzen derartiger Hochdruck-Systeme wurde von SCHWAN und der hauseigenen Werkstatt eine spezielle Messzelle konstruiert (Abb. 2.29) [102].



Abb. 2.29: Technische Zeichnung der eigens für Hochdruckmessungen von SCHWAN konzipierten Hochdruckzelle (links). Über den Stempel lässt sich der Druck variieren. Der transparente Saphirzylinder, in welchen die Probe eingefüllt wird und der den Kern der Messzelle darstellt, ist blau eingefärbt. Rechts: Foto der Messzelle. Entnommen aus [131].

Die Messzelle besteht im Inneren aus einem Saphirzylinder ($h = 50 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{innen}} = 10 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{außen}} = 40 \text{ mm}$, Firma *Impex HighTech*), der hohen Drücken ($p_{\text{max}} = 350 \text{ bar}$) standhalten kann und dennoch eine Durchsicht ermöglicht. Dieser ist von außen mit einer Messingkonstruktion gesichert. Der Beobachter wird zusätzlich durch einen Metallkäfig (hier nicht dargestellt), welcher nachträglich über die Zelle gezogen wird, vor dem Bersten des Zylinders geschützt.

Am unteren Ende des Zylinders befindet sich unter einem abdichtenden O-Ring (Firma *Cog*) ein Druckmesskopf (81530-500, Firma *Burster*), der durch eine Bohrung ($\varnothing = 0.3 \text{ mm}$) mit der Zelle verbunden ist. Durch diese Öffnung wird ebenfalls das überkritische Fluid eingeleitet. Der Messkopf ist in der Lage eine elektrische Spannung (mV) in Abhängigkeit des Druckes zu messen, welche später durch eine digitale Druckanzeige in einen Druck (bar) umgerechnet wird. Die Genauigkeit dieser Umwandlung liegt bei $\Delta p = 5 \text{ bar}$. Zur manuellen Regulierung des Druckes wird von der Oberseite her ein drehbarer Stempel in den Ringzylinder eingelassen, durch den die Zelle an dieser Seite abdichtet wird. Durch Schrauben wird ein tieferes Eindringen des Stempels in die Zelle und somit eine Druckerhöhung bewirkt.

Beim Befüllen der Zelle wurde stets zunächst das Gemisch aus polarer Komponente mit Tensid und Rührfisch vorgelegt und homogenisiert. Dann wurde das Treibmittel (meist CO_2) mit Hilfe einer Befüllanlage, die einen Membranspeicher zum Verdichten des Gases enthält, in den Zylinder eingeleitet und die Probe anschließend vermessen. Die Menge des eingeleiteten überkritischen Fluids muss hierbei über die Füllhöhe des Saphirzylinders bestimmt werden. Dieser Vorgang ist mit einem Fehler von $\Delta \pm 0.5 \text{ mm}$

behaftet, was zu einer Ungenauigkeit von bis zu 0.03 g der Masse an CO₂ führen kann. Hinzu kommt, dass sich die Zusammensetzung der Mikroemulsion während der Messung nicht verändern lässt. Soll das temperaturabhängige Phasenverhalten eines ternären Systems also beispielsweise bei verschiedenen Tensidmassenbrüchen γ charakterisiert werden, muss für jede Messung einer neuen Zusammensetzung die Zelle zunächst gesäubert und anschließend erneut befüllt werden.

Zur Bestimmung der Phasengrenzen wird die Mikroemulsion der Form A-B-C zunächst in der beschriebenen Hochdruckzelle mit Neodym-Rührfisch vorgelegt und anschließend in ein Wasserbecken gestellt (Abb. 2.30). Die verwendete Waage lässt hierbei eine Genauigkeit von $\Delta m = 0.001$ g zu. Das Becken ist sowohl mit einem Thermostaten (DC30, Firma *Haake*) als auch mit einem Thermofühler (Quat 100 und Quat 200, Firma *Heraeus*) versehen und steht auf einer Magnetrührplatte (MR 2000, Firma *Heidolph*), wodurch das Homogenisieren der Probe gewährleistet ist. Über den Thermostaten kann nun die Wassertemperatur auf $\Delta T \pm 0.1$ °C in einem Bereich von $T \approx 3$ °C - 95 °C eingestellt und mittels eines digitalen Anzeigers, welcher an den Thermofühler angeschlossen ist, abgelesen werden. Durch Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur können im Anschluss die Phasenübergangstemperaturen durch Betrachtung des Systems mithilfe einer durch die Probe strahlenden Lampe (Belani, Firma *Gerhardt Optik*) vermessen werden. Üblicherweise werden diese mit einer Messgenauigkeit von $\Delta T \pm 0.5$ °C bestimmt, da die Kinetik der Phasenübergänge und der apparative Aufbau eine gewisse Ungenauigkeit beinhalten.

Weiterhin können an das Becken Polarisatoren angebracht werden, damit anisotrope von isotropen Phasen der Mikroemulsion unterschieden werden können.



Abb. 2.30: Aufbau der Messapparatur mit befüllter Hochdruckzelle. Die Temperatur des Wasserbeckens wird mittels des eingehängten Thermostaten eingestellt. Der Druck innerhalb der Messzelle kann anhand eines angeschlossenen Druckanzeigers abgelesen werden. Zu sehen sind außerdem Temperaturanzeiger, Magnetrührer und Polarisatoren [131].

2.7.2 Kleinwinkelneutronenstreuung (Small Angle Neutron Scattering)

Zur Strukturanalyse von Mikroemulsionen eignen sich aufgrund der Strukturgrößen im Nanometerbereich lediglich spezielle Charakterisierungsmethoden. Zum einen kann hierfür Elektronenmikroskopie als direkt abbildendes Verfahren herangezogen werden. Diese Methode erfordert jedoch eine aufwendige Fixierung des flüssigen Mikroemulsionssystems und lässt zudem keine kinetischen Messungen zu, wie beispielsweise die Bestimmung einer Strukturänderung in Abhängigkeit der Temperatur oder des Druckes [25]. Im Laufe der Jahre haben sich zur Strukturanalyse von ternären Systemen daher verschiedene Streuexperimente etabliert. Neben Licht- und Röntgenstreuung hat sich die Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) als besonders geeignet erwiesen. Dem verhältnismäßig großen Aufwand dieser Methode stehen entscheidende Vorteile gegenüber. Zum einen können die im Reaktor erzeugten, nicht-geladenen Neutronen tief in die zu untersuchende Materie eindringen und werden dort an den Atomkernen elastisch gestreut. Die Übertragung der kinetischen Energie ist somit vernachlässigbar und die Probe wird durch den Neutronenstrahl nicht beeinflusst bzw. zersetzt. Auf diese Weise können auch Experimente unter extremen Bedingungen, wie z.B. Hoch- oder Tieftemperaturexperimente, realisiert werden [132]. Zum anderen lässt sich durch den (anteiligen) Austausch von protonierten durch deuterierte Substanzen in der Mikroemulsion eine Kontrastvariation der Komponenten unterschiedlicher Polarität durchführen. So kann beispielsweise durch ein exaktes Kontrastmatching der hydrophilen und der hydrophoben Komponente der amphiphile Film im ternären System aufgelöst werden (Filmkontrast). Diese Filmkontrastmessungen liefern äußerst genaue und detaillierte Informationen über die Mikrostruktur des Systems.

Grundsätzlich sind Kleinwinkelneutronenstreuexperimente so aufgebaut, dass thermische Neutronen mittels eines Uran-Brennelements erzeugt und anschließend durch einen Neutronenleiter in Richtung der Probe geleitet werden. Der fokussierte Neutronenstrahl wird zunächst durch einen Wellenlängenselektor geleitet, bevor er auf die zu untersuchende Materie trifft und gestreut wird. In einem variablen Abstand zur Probe wird das Streubild mithilfe eines Detektors aufgezeichnet. Der größte Teil der Neutronen unterliegt hierbei allerdings keiner Wechselwirkung und wird ohne Ablenkung transmittiert [86].

Da die Abstände zwischen Neutronenquelle und Probe bzw. zwischen Probe und Detektor im Vergleich zur Wellenlänge der Neutronen sehr viel größer sind, gilt zur Beschreibung der einfallenden und der gestreuten Wellenfront die Fraunhofer'sche Näherung. Hierbei werden die einzelnen Wellen aufgrund der großen Distanzen als planar betrachtet. Der Wellenvektor der einfallenden Welle wird im Folgenden als \vec{k}_i und der Wellenvektor der gestreuten Welle als \vec{k}_f bezeichnet. Die Differenz der beiden Wellenvektoren wird als Streuvektor \vec{q} bezeichnet (Abb. 2.31).

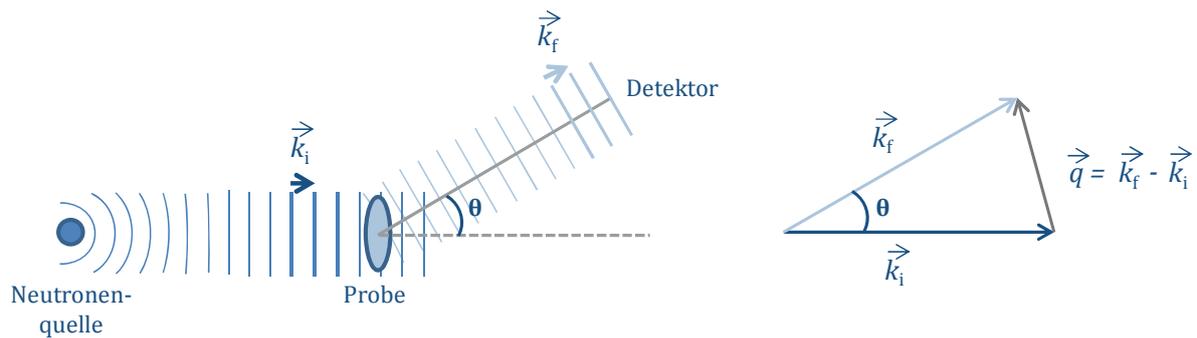


Abb. 2.31: Schematische Darstellung der Neutronenstreuung an einer Probe. Die Differenz des Wellenvektors der einfallenden Welle \vec{k}_i und des Wellenvektors der gestreuten Welle \vec{k}_f ergibt den Streuvektor \vec{q} . Da die Abstände zwischen Neutronenquelle und Probe bzw. zwischen Probe und Detektor im Vergleich zur Wellenlänge der Neutronen sehr viel größer ist, gilt die Fraunhofer'sche Näherung zur Beschreibung der Wellenfronten. Nachgezeichnet aus [133].

Die Durchführbarkeit von Kleinwinkelneutronenstreuexperimenten ist grundsätzlich auf den Welle-Teilchen-Dualismus zurückzuführen. Da die kinetische Energie E der Neutronen im Bereich von $k_B \cdot T$ anzusiedeln ist, liegt die den Neutronen ($m = 1.675 \cdot 10^{-27}$ kg) über die DEBROGLIE-Beziehung (2.16) zugeordnete Wellenlänge in etwa zwischen $\lambda_w \approx 10^{-10}$ m und 10^{-9} m [134-136].

$$\lambda_w = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (2.16)$$

Im Falle der elastischen Neutronenstreuung sind die Beträge der beiden Wellenvektoren identisch ($|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i|$). Der Streuvektor q ist somit lediglich von der Wellenlänge der Neutronen λ_w und dem Streuwinkel θ abhängig. Allgemein ergibt sich für q demnach:

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda_w} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.17)$$

Für jede Mikroemulsionsstruktur wird ein charakteristisches Streumuster mit Bereichen destruktiver und konstruktiver Interferenzen erhalten. Aus der Auftragung der Intensität I gegen den Streuvektor q (radiale Mittelung) lassen sich somit exakte Rückschlüsse auf die Art der Strukturierung und die entsprechenden Strukturgrößen ziehen. Wird die BRAGG-Beziehung [137] (2.18)

$$n\lambda_w = 2d\sin\frac{\theta}{2} \quad (2.18)$$

mit Gleichung (2.17) kombiniert, so lässt sich die Formel (2.19) zur Bestimmung der Strukturgröße d ableiten:

$$d = \frac{2\pi}{q}. \quad (2.19)$$

Für positive Interferenz und somit ein Maximum im Streubild des Detektors muss die Phasenbeziehung der interferierenden Wellen einem ganzzahligen Vielfachen deren Wellenlänge ($n\lambda_w$) entsprechen [138]. Für n wurde zur Beschreibung des ersten Maximums des Interferenzmusters dementsprechend der Wert $n = 1$ gewählt. Je nach Detektorabstand und Wellenlänge der Neutronen liegt der Streuvektor q in einem Bereich von $0.001 \text{ \AA}^{-1} < q < 1 \text{ \AA}^{-1}$. Es lassen sich nach Gleichung (2.19) daher Strukturgrößen zwischen $d_{\text{Struktur}} \approx 6 \text{ \AA} - 6000 \text{ \AA}$ detektieren [86]. Wie bereits in Kap. 2.1 beschrieben, liegen Mikroemulsionen ($d_{\text{Struktur}} \approx 10 \text{ \AA} - 1000 \text{ \AA}$) exakt innerhalb dieses Größenspektrums.

Mikroemulsionen setzen sich stets aus Komponenten unterschiedlicher Polarität zusammen, wobei die Struktur durch die Krümmung des amphiphilen Films bestimmt wird. Werden nun protonierte Substanzen, wie z.B. n -Alkane, gegen deuterierte Äquivalente ausgetauscht, so ändert sich die Struktur des Systems nicht bzw. nur geringfügig, das Streuverhalten gegenüber Neutronen jedoch beträchtlich. Da Neutronen an Protonen (im Gegensatz zu Deuteronen) vorwiegend kohärent gestreut werden, können durch Austausch bzw. anteiligen Austausch von protonierten durch deuterierte Komponenten unterschiedliche Kontraste der einzelnen Mikroemulsionskomponenten eingestellt werden.

Entscheidend hierfür ist die sogenannte Streulängendichte ρ_x der einzelnen Substanzen, die auch als eine Art „Brechungsindex“ bezogen auf Neutronenstreuung

angesehen werden kann. Die Streulängendichte ρ_x lässt sich für jede Substanz nach Gleichung (2.20) berechnen:

$$\rho_x = N_A \frac{\rho_K^0}{M_K} \sum_i b_i \quad (2.20)$$

N_A bezeichnet hierbei die Avogadro-Konstante, ρ_K^0 die makroskopische Dichte, M_K die molare Masse und b_i die Streulänge des Atoms i in der Substanz. Die Streulängendichte ρ_K der gesamten Komponente ergibt sich anschließend aus der Summe der Produkte aus Volumenbruch ϕ_x und Streulängendichte ρ_x der einzelnen Teilkomponenten:

$$\rho_K = \sum_k \phi_x \rho_x. \quad (2.21)$$

Experimenteller Aufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen wurden allesamt am Experiment D22 am Institut LAUE LANGEVIN in Grenoble, Frankreich, durchgeführt. Der experimentelle Aufbau dieses Streuexperiments ist schematisch in Abb. 2.32 gezeigt.

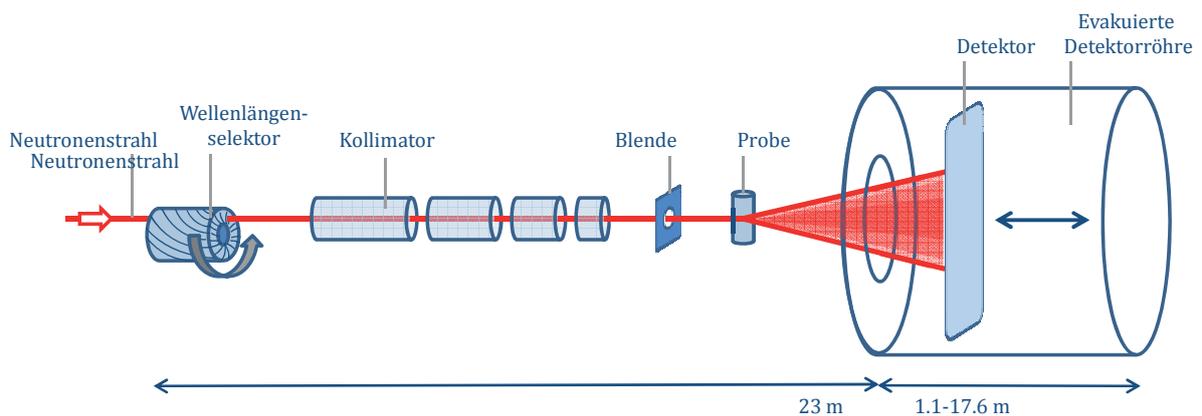


Abb. 2.32: Schematischer Aufbau des Streuexperiments D22 in Grenoble, Frankreich. Der Neutronenstrahl (rot) durchläuft zunächst Wellenlängenselektor, Kollimator und eine austauschbare Blende, die der Fokussierung des Strahles dient. Die Neutronen werden im Anschluss an der Probe gestreut und schließlich mittels eines Detektors in einer evakuierten Röhre detektiert. Zur Abdeckung eines großen Streuwinkelbereichs lässt sich die Proben-Detektor-Distanz durch Verfahren des Detektors variieren ($d_{\text{Det}} = 1.1-17.6$ m). Nachgezeichnet aus [135].

Die Erzeugung der Neutronen verläuft kontinuierlich in einem Reaktor mittels Kernspaltung von angereichertem Uran (^{235}U). Zunächst entstehen hierbei hochenergetische Neutronen, welche in der Folge zunächst durch einen Moderator (D_2O und D_2) abgebremst werden. Die auf diese Weise erhaltenen thermischen Neutronen besitzen Wellenlängen im Bereich von $\lambda_w = 4.5\text{-}40 \text{ \AA}$ und werden anschließend durch einen Neutronenleiter in Richtung des Experimentes geleitet. Nach dem Durchlaufen des Wellenlängenselektors und des Kollimators wird der weitestgehend monochromatische und gebündelte Strahl (Wellenlängenverschmierung $\Delta\lambda_w/\lambda_w = 0.1$) zusätzlich durch eine manuell austauschbare Lochblende fokussiert, bevor dieser auf die Probe trifft. Sowohl die an der Probe gestreuten, als auch die transmittierten Neutronen treffen schließlich auf den sich in einer evakuierten Röhre befindenden Detektor und werden hier aufgezeichnet. Die aktive Fläche dieses ^3He -Detektor misst $A_{\text{Det}} = 1 \text{ m}^2$ und ist in 125×125 Pixel unterteilt, deren Ausmaße jeweils $A_{\text{Pixel}} = 64 \text{ mm}^2$ betragen. Zur Abdeckung eines großen Streuwinkelbereiches lässt sich die Proben-Detektor-Distanz durch Verfahren des Detektors variieren ($d_{\text{DET}} = 1.1\text{-}17.6 \text{ m}$) [135, 139].

Um geräteunabhängige Messdaten zu generieren und somit eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, ist es essenziell die aufgenommenen Streudaten vor der Auswertung zunächst absolut zu kalibrieren. Zum einen sollte die Intensität der Streusignale unabhängig von der Flussdichte des Neutronenstrahls sein und zum anderen ist es notwendig, dass lediglich die von der Probe gestreuten Neutronen in dem auszuwertenden Datensatz erscheinen. Zu diesem Zweck wird die Intensität der Messdaten hinsichtlich Transmission der leeren Messzelle T_{EC} , Eigenstreuung der Messzelle I_{EC} und Hintergrundstreuung I_{BG} korrigiert. Zur Bestimmung der Intensitäten dieser drei Faktoren dient der „leere“ Strahl (ohne Messzelle bzw. Probe) als Referenz. Die Kalibrierung berechnet sich daher nach:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{1}{V_{\text{Str}}} \frac{I(\theta)}{\varepsilon_{\text{DET}} \Delta\Omega T J_0} = \frac{1}{\varepsilon I_0} \frac{I(\theta)}{dT_0 \Delta\Omega} \quad (2.22)$$

$I(\theta)$ bezeichnet hierbei die von einem Pixel unter dem Winkel θ gemessene Streuintensität, V das Streuvolumen mit der Dicke d , ε ist die Detektoreffizienz des Pixels und $\Delta\Omega$ ein fester Winkel entgegengesetzt des Pixels. Weiterhin bezeichnet T_0 die Transmission der streuenden Probe bei einem Neutronenfluss J_0 und der Intensität I_0

[135]. Die gemessenen Daten wurden allesamt mit der Software GRASP® prozessiert [140].

Aufbau der Hochdruckmesszelle für Kleinwinkelneutronenstreuexperimente

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Hochdruck(HP)-SANS-Messungen an Polyol-Mikroemulsionen wurden ausnahmslos in einer von KRAMER entworfenen und von MÜLLER weiterentwickelten Hochdruckzelle durchgeführt [25, 103]. Diese speziell für die Durchführung von periodischen Drucksprüngen konzipierte Messzelle lässt ebenfalls statische Neutronenstremessungen zu und ist daher für die Strukturaufklärung der formulierten Mikroemulsionssysteme, welche ein über- bzw. nahekritisches Fluid enthalten, ideal geeignet. Die Zelle ist schematisch in Abb. 2.33 dargestellt.

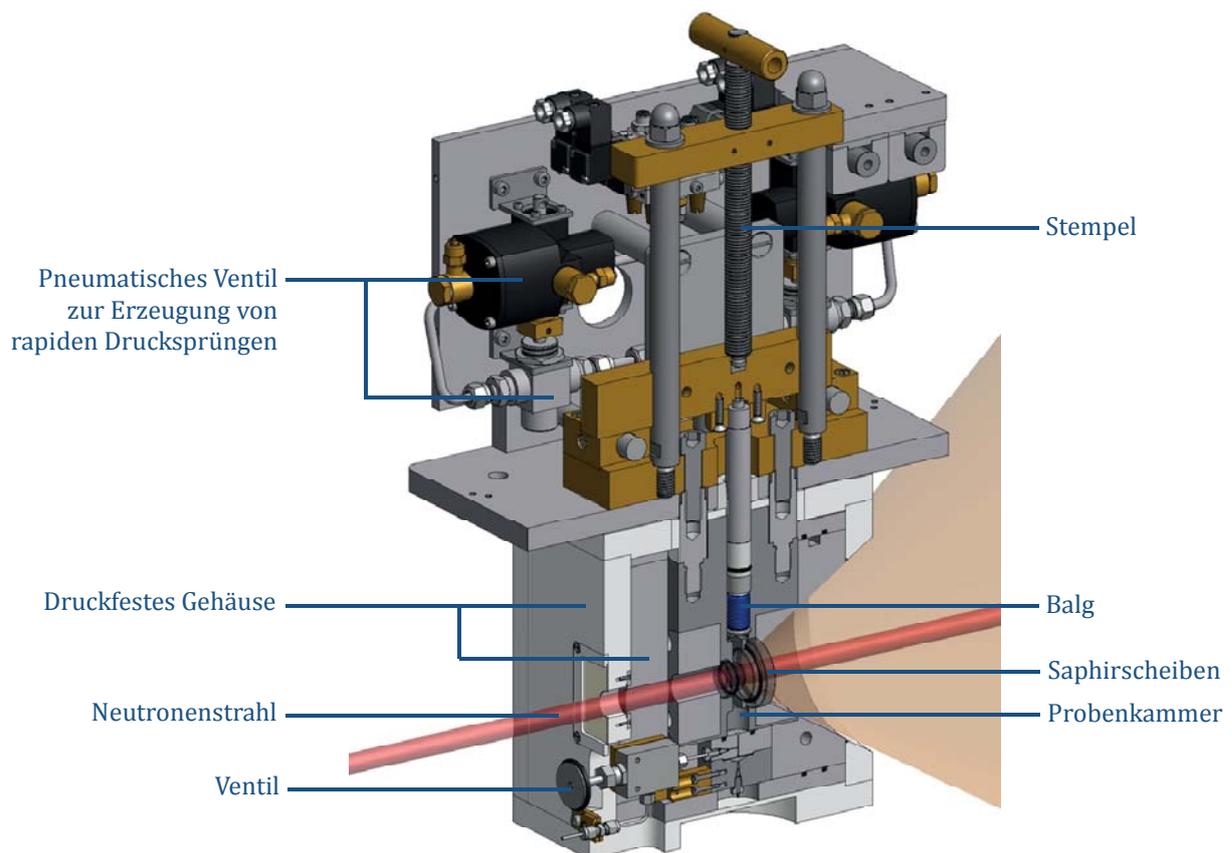


Abb. 2.33: Schematische Darstellung der von KRAMER und MÜLLER entwickelten Hochdruckmesszelle für Kleinwinkelneutronenstreuexperimente. Die zu messende Probe befindet sich zwischen zwei Saphirglasscheiben, welche der Neutronenstrahl durchdringen kann. Der Druck lässt sich über eine Volumenänderung mithilfe des Stempels regulieren. Über den dehnbaren, durch pneumatische Ventile steuerbaren Balg am Ende des Stempels lassen sich hierbei rapide Drucksprünge auf das Probenvolumen übertragen. Zum Schutz ist der Aufbau von einem druckfesten Gehäuse umgeben. Entnommen aus [25].

Ähnlich wie bei der in Abschnitt 2.7.1 beschriebenen POSME-Zelle befindet sich die flüssige Mikroemulsion in einer Probenkammer, welche sowohl mit Temperatur-, als

auch mit Drucksensor ausgestattet ist, zwischen zwei Saphirscheiben. Diese halten den erfordernten Drücken stand und ermöglichen gleichzeitig ein ungehindertes Durchdringen des Neutronenstrahls durch das Probenvolumen. Der Druck wird anschließend durch einen Stempel erzeugt, der reversibel durch manuelles Schrauben tief in die Zelle eindringen kann und somit durch Volumenreduktion für eine Druckerhöhung sorgt. Das druckfeste Gehäuse stabilisiert hierbei die Apparatur und sorgt für den Schutz des Bedieners. Zusätzlich ist an der Spitze des Stempels ein ölgefüllter, kompressibler Balg befestigt, der mittels einer Kapillare an eine Hochdruckpumpe angeschlossen ist. Durch das Bedienen zweier pneumatischer Ventile kann die Kompression bzw. Expansion des Balges erwirkt werden, um so eine schlagartige Druckänderung zu induzieren. Der Zeitraum dieses Vorganges ist innerhalb von $t \approx 15$ ms abgeschlossen. Nach Beendigung des Experiments dient ein an der unteren Seite angebrachtes Ventil zur Druckminderung und anschließend zum Auslass der Mikroemulsion.

2.7.3 Prozessieren der Daten

Die Auswertung der aus einer Neutronenstreuung erhaltenen Daten ist im Vergleich zu anderen Analysemethoden wesentlich aufwendiger. Nach der oben beschriebenen absoluten Kalibrierung der Messpunkte wird durch radiale Mittelung eine experimentunabhängige Auftragung der Intensität I in Abhängigkeit des Streuvektors q erhalten. Um nun Informationen über die Struktur des Systems zu gewinnen, muss eine berechnete Funktion, die aus einem strukturspezifischen Modell hervorgeht, an die experimentelle Streukurve angepasst werden. Die angepassten Parameter der Fitfunktion liefern schließlich reelle Informationen über z.B. Art der Struktur oder deren Größe. Im Folgenden sollen die Strukturmodelle, die in dieser Arbeit angewendet wurden, näher erläutert werden.

Polydisperse Kugeln mit diffuser Grenzfläche

Die durch Neutronenstreuexperimente gewonnenen Streukurven enthalten stets Strukturinformationen über intra- und interpartikuläre Wechselwirkungen zwischen den Neutronen und den Tröpfchen. Im Falle einer Tröpfchenstrukturierung der Mikroemulsion kann dieses Modell verwendet werden, um den Radius und die

Polydispersität zu bestimmen. Die Funktion $I(q)$ setzt sich zusammen aus einem Formfaktor $P(q)$ und einem Strukturfaktor $S(q)$, wobei der Strukturfaktor die interpartikulären Streubeiträge berücksichtigt [141, 142]:

$$I(q) = NP(q)S(q). \quad (2.23)$$

Der Faktor N beschreibt hierbei die Partikelanzahldichte. Im Falle einer idealen Verdünnung kann näherungsweise für den Strukturfaktor $S(q) = 1$ angenommen werden. Die Streuintensität $I(q)$ hängt für diesen Sonderfall lediglich vom Formfaktor $P(q)$ ab. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Streukurven der mizellar strukturierten Systeme hinlänglich mithilfe des Formfaktors $P(q)$ angepasst werden. Daher wird im Folgenden auf eine nähere Betrachtung des Strukturfaktors $S(q)$ verzichtet.

Grundsätzlich lässt sich die Form und Größe von Mizellen in Mikroemulsionen mithilfe des Formfaktors für polydisperse Mizellen im Bulkkontrast $P_{\text{Tröpfchen}}(q)$ beschreiben [25].

$$P_{\text{Tröpfchen}}(q) = V_{\text{Part}}^2 A(q)A(q)^* \quad (2.24)$$

Der Faktor V_{Part} beschreibt hierbei das Mizellvolumen und $A(q)$ die normierte Streuamplitude. Diese resultiert aus der FOURIER-Transformation der Streulängendichteverteilungsfunktion $\Delta\rho(\vec{r})$, die die Kugel im realen Raum beschreibt. Um die normierte Streuamplitude $A(q)$ zu erhalten, muss demnach das FOURIER-Integral von $\Delta\rho(\vec{r})$ über das gesamte Partikelvolumen V_{Part} gebildet werden. Der Radius des sphärischen Partikels wird hierbei mit \vec{r} bezeichnet:

$$A(q) = \int_{V_{\text{Part}}} d\vec{r} \Delta\rho(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{q}\vec{r}). \quad (2.25)$$

Unter Annahme einer kugelförmigen Symmetrie der streuenden Partikel, lässt sich die Gleichung (2.25) von einem sphärischen Koordinatensystem in eine eindimensionale Form bringen, da die Orientierung im Raum vernachlässigt werden kann [133].

Auf diese Weise wird eine reelle Form von $A(q)$ erhalten (Gleichung (2.26)), wodurch $A(q) = A(q)^*$ gilt.

$$A(q) = 4\pi \cdot \frac{\Delta\rho}{V_{\text{Part}}} \int_0^{\infty} dr f(r, R) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr}. \quad (2.26)$$

Die Funktion $f(r, R)$ ist eine Streulängendichteverteilungsfunktion und hat für sphärische Partikel mit diffuser Grenzfläche folgende Form:

$$f_{\text{Tröpfchen}}(r, R) = \frac{1}{\exp\left[\frac{r - R - d_T/2}{\chi}\right] + 1} - \frac{1 - \Delta\rho_{\text{Kern}}/\Delta\rho_{\text{Film}}}{\exp\left[\frac{r - R + d_T/2}{\chi}\right] + 1} \quad (2.27)$$

Der Radius R steht für den mittleren Radius der Partikel, χ beschreibt die Diffusität der Grenzfläche und d_T die Dicke des Tensidfilms. Die Parameter $\Delta\rho_{\text{Kern}}$ und $\Delta\rho_{\text{Film}}$ hingegen bezeichnen den Streulängendichteunterschied zwischen dem Inneren der Mizelle und der äußeren, kontinuierlichen Komponente ($\Delta\rho_{\text{Kern}}$) bzw. zwischen dem durch das Tensid ausgebildeten Grenzflächenfilm und der kontinuierlichen Komponente ($\Delta\rho_{\text{Film}}$). Diese Streulängendichteverteilungsfunktion ermöglicht die Beschreibung von Bulk- und Filmkontrasten, sowie eine Kombination aus beiden. Da der Grenzflächenfilm verantwortlich für die Strukturierung der Mikroemulsion ist, lässt sich anhand des Volumenbruchs des Tensides an der Grenzfläche $\Phi_{c,i}$ und dem Verhältnis zwischen Flächenbedarf des Tensidkopfes a_c zum Volumen des Tensidmoleküls v_c , unter Berücksichtigung des mittleren Mizellenradius R_0 , die Anzahldichte der streuenden Mizellen berechnen (Gleichung (2.28)).

$$N = \frac{\Phi_{c,i} a_c}{v_c 4\pi (R_0^2 + \sigma^2)} \quad (2.28)$$

Um die Polydispersität von dispergierten Mizellen einfließen zu lassen, wird im nächsten Schritt mit einer GAUß-Funktion (Gleichung (2.29))

$$W(R, R_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(R - R_0)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (2.29)$$

multipliziert und anschließend über alle Radien integriert [143, 144]:

$$\overline{P_{\text{Tröpfchen}}(q)} = \int_0^{\infty} dR P_{\text{Tröpfchen}}(q) W(R, R_0, \sigma) \quad (2.30)$$

Der auf diese Weise erhaltene Formfaktor wurde im Rahmen dieser Arbeit dazu verwendet, die Mikroemulsionen zu beschreiben, welche eine Tröpfchenstruktur aufweisen ($I(q) = N \overline{P_{\text{Tröpfchen}}(q)}$).

Bikontinuierliche Struktur

Im Falle von bikontinuierlich strukturierten Mikroemulsionen lassen sich die experimentellen Daten mithilfe der TEUBNER-STREY(TS)-Formel (Gleichung (2.31)) anpassen [145].

$$I(q) = \frac{8\pi c_2 \langle \eta^2 \rangle / \xi_{\text{TS}}}{a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4} \quad (2.31)$$

Der Parameter $\langle \eta^2 \rangle$ ist definiert als $\langle \eta^2 \rangle = \Phi_a \Phi_b (\Delta\rho)^2$, wobei Φ der Volumenbruch der jeweiligen Komponente in der Mikroemulsion und $\Delta\rho$ deren Streulängendichtedifferenz sind. Die Koeffizienten a_2 , c_1 und c_2 wurden hierbei aus einer Ordnungsparameterentwicklung erhalten. Die TS-Formel wird durch FOURIER-Transformation der einfachen räumlichen Korrelationsfunktion $\gamma(r)$ (Gleichung (2.32)) erhalten.

$$\gamma(r) = \frac{\sin(kr)}{kr} \cdot e^{-r/\xi_{\text{TS}}}, \quad (2.32)$$

wobei $k = 2\pi/d_{\text{TS}}$ ist. Durch Anpassung der mittels des TEUBNER-STREY-Modells kalkulierten Funktion $I(q)$ werden zwei wesentliche Größen erhalten: die Periodizität d_{TS} und die Korrelationslänge ξ_{TS} . Sie sind definiert als:

$$d_{\text{TS}} = 2\pi \left[\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{c_1}{4c_2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.33)$$

und

$$\xi_{\text{TS}} = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{c_1}{4c_2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.34)$$

Die Periodizität d_{TS} kann als quasiperiodischer Wiederholungsabstand der einzelnen, durch den Tensidfilm abgeschirmten Öl- bzw. Wasserdomänen in der isotropen, bikontinuierlich strukturierten Mikroemulsion angesehen werden. Die Korrelationslänge ξ_{TS} hingegen ist ein Maß für die mittlere Abweichung der Periodizität vom Mittelwert [86].

Ein Sonderfall der Gleichung (2.31) stellt die ORNSTEIN-ZERNIKE(OZ)-Formel für kritische Streuung dar (Gleichung (2.35)) [86, 146]. Wenn $c_1 > 0$, $c_2 = 0$ und somit $\xi_{\text{OZ}}^2 = c_1/a_2$ ist, dann gilt

$$I(q) = \frac{I_0}{1 + \xi_{\text{OZ}}^2 q^2}. \quad (2.35)$$

Der Parameter ξ_{OZ} bezeichnet hierbei die Korrelationslänge.

2.8 Charakterisierung und Strukturaufklärung von verschäumbaren Polyol-Mikroemulsionen

2.8.1 Charakterisierung des silikontensid-haltigen Ausgangssystems

Im Jahre 2005 wurde das „*nanoPUR*“-Projekt der Universität zu Köln in Kooperation mit der *Bayer MaterialScience AG* ins Leben gerufen, mit dem Ziel, über das POSME-Verfahren zu einem Polyurethan-Nanoschaum zu gelangen. Zu diesem Zweck wurden erste, technische Polyol-Mikroemulsionen entwickelt, die als Ölkomponente bzw. Treibmittel ein niedrigsiedendes Alkan enthielten. Nach der Umstellung auf überkritisches CO_2 dienten zunächst fluorierte Tenside zur Solubilisierung des überkritischen Fluids. Diese wurden im Laufe des Projekts gegen Silikontenside ausgetauscht, sodass im Jahre 2009 erste erfolgreiche Schäumversuche an einer Technikumsanlage auf dem Gelände der *BMS AG* in Leverkusen durchgeführt werden konnten [71, 104]. Amphiphile auf Silikon-Basis werden vielfach als Emulgatoren z.B. im Bereich Kosmetik, Beschichtungen, Farben etc. verwendet und unter anderem auch als Stabilisatoren für Polyurethan-Schäume eingesetzt [147]. Da Polysiloxanpolyether seit Jahren als Standardstabilisatoren in der PUR-Chemie Anwendung finden, wurden diese Emulgatoren ebenfalls für die Formulierung von Mikroemulsionen zur Herstellung von PUR-Nanoschäumen ausgewählt. Die Nanostruktur dieser Formulierungen ließ sich bislang jedoch aufgrund von Alterungsprozessen nicht vollständig auf einen Schaum übertragen. Eine mögliche Ursache könnte die schwache Strukturierung der Ausgangsmikroemulsion sein. Daher wurden Kleinwinkelneutronenstreuexperimente an einer Mikroemulsion des Typs Desmophen[®] VP.PU 1431/Glycerin - scCO_2 - Silwet[®] L-7608 ($\alpha = 0.25$, $\psi_{\text{Desmophen}^{\text{®}}} = 0.864$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$) durchgeführt. Das Phasenverhalten dieser Zusammensetzung bei einem Druck $p = 250$ bar ist in Abb. 2.34 dargestellt.

Der \tilde{X} -Punkt der in Abb. 2.34 dargestellten Mikroemulsion liegt bei einem Tensidmassenbruch $\gamma \approx 0.25$ und einer Temperatur $T \approx 25$ °C. Zusätzlich wurden die Phasenübergänge der gleichen Formulierung mit deuterierter hydrophiler Komponente untersucht (blau). Aufgrund unterschiedlicher Streulängendichten dient der Einsatz von deuterierten Komponenten der Steigerung des Kontrastes zwischen hydrophiler und hydrophober Domänen.

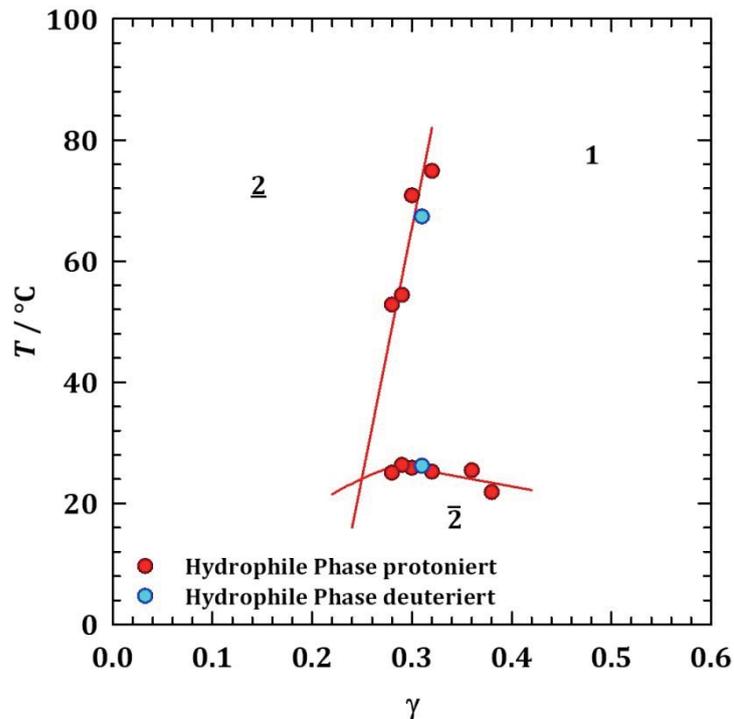


Abb. 2.34: Phasenübergänge des Systems Desmophen® VP.PU 1431/Glycerin - scCO₂ - Silwet® L-7608 ($\alpha = 0.25$, $\psi_{\text{Desmophen}} = 0.864$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$) bei einem Druck $p = 250$ bar. Der \bar{X} -Punkt liegt bei einem Tensidmassenbruch von $\gamma \approx 0.25$ und einer Temperatur $T \approx 25$ °C. Zusätzlich wurden zwei Phasenübergänge (blau) der gleichen Formulierung mit Polyol-dx (H-Atome der OH-Gruppen wurden gegen Deuterium ausgetauscht) und Glycerin-d8 aufgenommen. Die Deuterierung der hydrophilen Komponente nimmt keinen Einfluss auf das Phasenverhalten der Mikroemulsion.

Bedingt durch die hohen Kosten von Glycerin-d8 wurden zur Überprüfung dessen Einflusses auf das Phasenverhalten lediglich Phasenübergänge bei einem Tensidgehalt von $\gamma = 0.31$ gemessen. Der Einsatz der deuterierten Substanzen hat im Gegensatz zu wässrigen Mikroemulsionen jedoch keinen Einfluss auf das Phasenverhalten. Die als Funktion der Temperatur T beobachtete inverse Phasenabfolge von Polyol-CO₂-Mikroemulsionen konnte bis hierhin noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass sich in Anwesenheit von Polyol in dem binären System B - C (CO₂ - Tensid) eine obere Mischungslücke öffnet, analog zu ionischen Tensiden. Diese sorgt dafür, dass das Tensid bei hohen Temperaturen deutlich besser in der hydrophilen Komponente (Polyol etc.) gelöst ist. Ein weiterer Grund könnte sein, dass das CO₂ zu großen Teilen monomer im Polyol gelöst ist und nicht in Form geschwollener Mizellen. Da die monomere Löslichkeit mit steigender Temperatur sinkt, wäre dieses CO₂ ab einer gewissen Temperatur nicht mehr löslich und würde, im Falle einer nur schwach strukturierten Mikroemulsion, eine Exzessphase ausbilden. Diese gewinnt bei weiterer Temperaturerhöhung stetig an Volumen. In diesem Fall wäre der beobachtete Phasenübergang vom Einphasengebiet in den Zustand 2 kein „echter“ Phasenübergang, sondern die Folge der verminderten monomeren Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid.

Um Aufschluss über die Mikrostruktur der Zusammensetzung Desmophen® VP.PU 1431-dx/Glycerin-d8 - scCO₂ - Silwet® L-7608 ($\alpha = 0.25$, $\gamma = 0.31$, $\psi_{\text{Desmophen}^\circledast} = 0.864$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$) zu erhalten, wurden zunächst Kleinwinkelneutronenstreuexperimente an der Mischung aus hydrophiler Komponente und Tensid und anschließend an der vollständigen CO₂-haltigen Mikroemulsion durchgeführt. Auf diese Weise sollte die Änderung der Struktur nach Zugabe von überkritischem CO₂ ermittelt werden. Beide Experimente wurden bei einer Temperatur von $T_{\text{SANS}} = 30$ °C durchgeführt. Die absolut kalibrierten Streukurven der Mischung aus Desmophen® VP.PU 1431-dx/Glycerin-d8 und Silwet® L-7608 (links) unter Normaldruck und die der CO₂-haltigen Mikroemulsion (rechts) bei einem Druck $p = 250$ bar sind in Abb. 2.35 dargestellt. Zur besseren Übersicht ist zusätzlich der SANS-Messpunkt in den $T(\gamma)$ -Schnitt der Mikroemulsion eingetragen (rechte Abbildung, grüner Stern). Jegliche in dieser Arbeit gezeigten Streukurven enthalten aufgrund sehr geringer Streuintensitäten einen Beitrag inkohärenter Hintergrundstreuung. Dieser Streubeitrag wurde aus ästhetischen Gründen nicht abgezogen, sondern zu den Intensitätswerten der Anpassungsfunktionen addiert, welche aus den entsprechenden Modellen erhalten wurden.

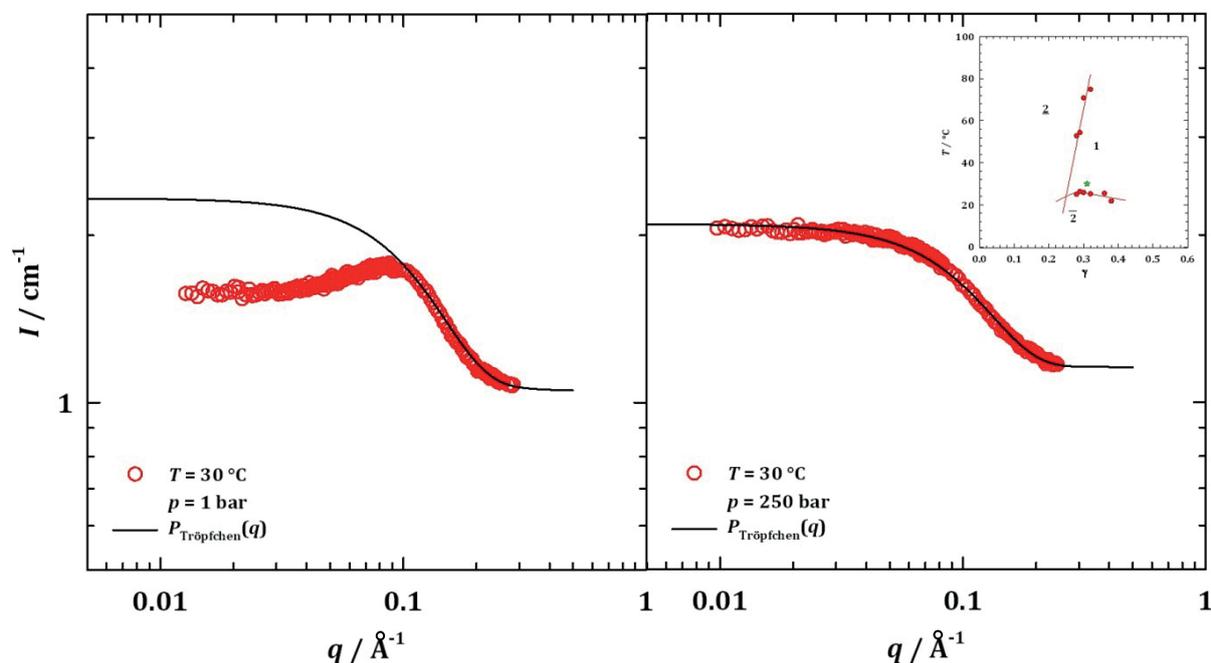


Abb. 2.35 Links: Absolut kalibrierte Streukurve der Zusammensetzung Desmophen® VP.PU 1431-dx/Glycerin-d8 – Silwet L-7608 ($\psi_{\text{Desmophen}^\circledast} = 0.864$; $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$) bei einem Druck von $p_{\text{SANS}} = 1$ bar und $T_{\text{SANS}} = 30$ °C. Die Ermittlung der Strukturparameter wurde mithilfe des Formfaktors für polydisperse Kugeln $P_{\text{Tröpfchen}}(q)$ vorgenommen. Die Abweichung des Faktors von den experimentellen Daten im Bereich kleiner q -Werte kann auf interpartikuläre Streubeiträge zurückgeführt werden. Rechts: Absolut kalibrierte Streukurve der Zusammensetzung Desmophen® VP.PU 1431-dx/Glycerin-d8 – scCO₂ - Silwet L-7608 ($\psi_{\text{Desmophen}^\circledast} = 0.864$; $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$; $\alpha = 0.25$; $\gamma_{\text{SANS}} = 0.31$) bei einem Druck von $p_{\text{SANS}} = 250$ bar und einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 30$ °C. Die Strukturparameter wurden mittels einer Anpassung des Formfaktors für polydisperse Kugeln $P_{\text{Tröpfchen}}(q)$ vorgenommen. Zur Übersicht ist der SANS-Messpunkt in den $T(\gamma)$ -Schnitt der Mikroemulsion eingezeichnet (oben rechts; grüner Stern).

Die in Abb. 2.35 gezeigten Streukurven zeigen eine deutliche Veränderung der Struktur des Systems nach der Zugabe von $scCO_2$. In beiden Fällen wurde die Ermittlung der Strukturparameter anhand des Formfaktors für polydisperse Kugeln $P_{\text{Tröpfchen}}(q)$ vorgenommen. Im Falle der Mischung aus hydrophiler Komponente und Tensid („Stammlösung“), deren Streukurve im linken Bild gezeigt ist, liegt der Formfaktor im Bereich kleiner q -Werte nicht auf den experimentell gefundenen Werten. Dies ist auf die Streubeiträge aus interpartikulären Wechselwirkungen zurückzuführen. Auf die Anpassung dieser Beiträge mit dem PERCUS-YEVICK-Strukturfaktor wurde verzichtet, da sich die in Polyol wechselwirkenden Mizellen nicht als harte Kugeln beschreiben lassen [148]. Aus der Anpassung mithilfe des Formfaktors $P_{\text{Tröpfchen}}(q)$ geht hervor, dass das Gemisch mizellar strukturiert vorliegt. Der Mizellradius konnte auf einen Wert von $R_0 = 1.1 \pm 0.1$ nm mit einer Polydispersität von $\sigma = 0.35R_0$ bestimmt werden. Wird nun nahekritisches CO_2 ($T = 30$ °C) hinzugegeben, verschwindet das Intensitätsmaximum bei $q \approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ und die Streukurve lässt sich vollständig durch den Formfaktor $P_{\text{Tröpfchen}}(q)$ beschreiben. Die Mizellen schwellen leicht auf $R_0 = 1.3 \pm 0.1$ nm an. Die Polydispersität beträgt $\sigma = 0.30R_0$. Die Änderung der erhaltenen Streukurve kann darauf zurückgeführt werden, dass das nahekritische CO_2 nahezu vollständig monomer im Polyol gelöst wird und nur zu einem sehr geringen Anteil in den Mizellen. Auf diese Weise kommt es zu einer Verdünnung des Systems und die übergeordnete Struktur lässt sich nicht mehr detektieren. Die erhaltenen Strukturparameter sind zum Vergleich in Tab. 2.3 dargestellt.

Tab. 2.3: Vergleich der mittels des Formfaktors $P_{\text{Tröpfchen}}(q)$ ermittelten Strukturparameter der Mikroemulsion Desmophen® VP.PU 1431/Glycerin - CO_2 - Silwet® L 7608 ($\alpha = 0.25$, $\psi_{\text{Desmophen}} = 0.864$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$; $\gamma_{\text{SANS}} = 0.31$) bei einem Druck von $p = 250$ bar und der Mischung aus hydrophiler Komponente und Tensid ($p = 1$ bar). Die Neutronenstreuexperimente wurden bei einer Temperatur $T = 30$ °C durchgeführt.

Probe	R_0 / nm	σ / R_0
1 bar	1.1 ± 0.1	0.35
250 bar	1.3 ± 0.1	0.30

Um während des POSME-Verfahrens eine unkontrollierte Blasenbildung des Treibmittels außerhalb der Tensid-Mizellen zu unterdrücken, ist es essenziell, dass sich das Treibmittel zu einem großen Teil innerhalb der Tensidaggregate ansammelt und nicht monomer im Polyol löst.

Da durch die Zugabe von nahekritischem CO₂ nur ein sehr geringes Anschwellen des Mizellradius ($\Delta R_0 = 0.2$ nm) erreicht werden konnte, wurde im Folgenden versucht eine stärker strukturierte Mikroemulsion zu formulieren und dies anhand von Neutronenstreuexperimenten nachzuweisen. Dazu wird zunächst ein Austausch des Amphiphils gegen ein kostengünstigeres und auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestelltes Kohlenwasserstoff(KW)-Tensid vorgenommen. Im Anschluss werden Mikroemulsionen formuliert, um die monomere Löslichkeit des nahe- bzw. überkritischen Fluides im Polyol abzusenken.

2.8.2 Kohlenwasserstoff-Tenside zur Formulierung von verschäumbaren Polyol-Mikroemulsionen

Zur Optimierung der Wechselwirkung zwischen Tensid und Treibmittel, bei gleichzeitiger Steigerung der Kosteneffizienz der Formulierungen, konnten anschließend Polyol-CO₂-Mikroemulsionen mithilfe eines Kohlenwasserstoff-Tensides formuliert werden.

Im Folgenden soll zunächst der Austausch von Silikontensiden gegen Kohlenwasserstoff-Tenside zur Formulierung von verschäumbaren Polyol-Mikroemulsionen beschrieben werden. Ausgehend von der Formulierung Desmophen[®] VP.PU 1431/Glycerin/DEG/TCPP – scCO₂/*n*-Dodecan – Silwet[®] L-7607 wurde das Silikontensid zunächst sukzessiv gegen das nichtionische Polysorbat Tween[®] 80 (s. Kap. 2.1.1) ausgetauscht. Die hydrophile Komponente setzt sich neben dem als hauptsächlich zur Polyurethan-Bildung eingesetzten Polyetherester-Polyol Desmophen[®] VP.PU 1431 auch aus den beiden Vernetzern Glycerin und Diethylenglycol (DEG), sowie dem Flammschutzmittel Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP) zusammen. Die Massenanteile wurden im Rahmen vorheriger Arbeiten optimiert und betragen $\psi_{\text{Desmophen}^{\text{®}}} = 0.728$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.113$, $\psi_{\text{DEG}} = 0.023$ und $\psi_{\text{TCPP}} = 0.136$ [71, 123]. Die Strukturformeln der als Additive eingesetzten Verbindungen sind in Abb. 2.36 dargestellt. Die Zugabe der beiden hochpolaren Vernetzer, insbesondere von Glycerin, besitzt den Vorteil, dass zum einen der Vernetzungsgrad des resultierenden Schaumes und damit dessen Festigkeit steigt und zum anderen die Mischungslücke im binären System A - B (Polyol - CO₂) vergrößert wird. Da die monomere Löslichkeit des überkritischen Fluides in der polyolreichen kontinuierlichen Komponente auf diese Weise abgesenkt wird, lassen sich auch Mikroemulsionen mit geringem CO₂-Gehalt

(kleiner α -Wert) realisieren. Dies ist von großer Bedeutung bei der Formulierung von verschäumbaren Mikroemulsionen, da ein zu hoher Treibmittelgehalt in der Mikroemulsion ein Zerreißen der Schaumstruktur während des Fixierungsschrittes nach sich zieht. Ein zu geringer Gehalt an überkritischem Treibmittel hingegen, würde eine zu hohe Dichte des fixierten Schaumes und somit ein Anstieg des Wärmeleitwertes des Materials zur Folge haben. Gleichzeitig würde die hohe Schaumdichte einen deutlichen Kostenanstieg bewirken. Der optimale Anteil an überkritischem CO_2 zur Verschäumung von Polyol-Mikroemulsionen beträgt $\alpha = 0.15$ [71]. Da bei derartig geringen Ölanteilen die Phasenübergänge mit bloßem Auge verhältnismäßig schwierig zu ermitteln sind, wurde in der folgenden Formulierung, die lediglich der Umstellung des Tensides dienen soll, das Verhältnis zwischen hydrophober und hydrophiler Komponente auf $\alpha = 0.30$ festgesetzt.

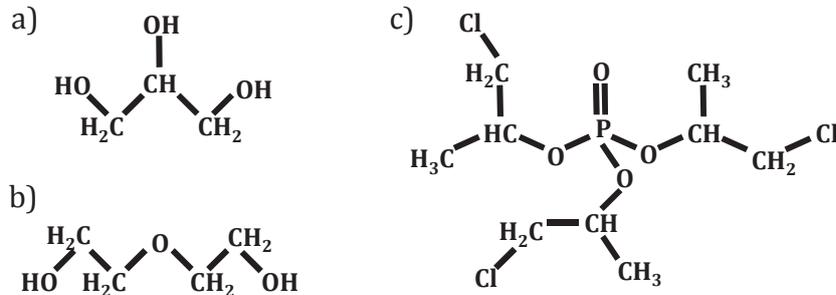


Abb. 2.36: Strukturformeln verschiedener hydrophiler Additive in der Mikroemulsion: a) Trifunktionaler Vernetzer Glycerin; b) Bifunktionaler Vernetzer Diethylenglycol (DEG) und c) Flammschutzmittel Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP).

Die hydrophobe Komponente setzt sich aus überkritischem CO_2 und dem Alkan *n*-Dodecan (Abb. 2.37) zusammen. Der Massenanteil des als Anti-Aging-Agent fungierenden Co-Öls beträgt hierbei $\beta_{n\text{-Dodecan}} = 0.05$. Dies entspricht nicht der kritischen Zusammensetzung des binären Systems $\text{scCO}_2 - n\text{-Dodecan}$ ($\beta_{\text{krit}}(n\text{-Dodecan}) = 0.28$), die für eine spinodale Entmischung erreicht werden muss. Diese Zusammensetzung konnte in der Ausgangsmikroemulsion nicht realisiert werden. Die zugrundeliegende, mangelhafte Wechselwirkung zwischen Silikontensid und Anti-Aging-Agent ist (neben der höheren Kosteneffizienz) ein weiterer Grund für die Umstellung auf eine Formulierung basierend auf einem KW-Tensid.

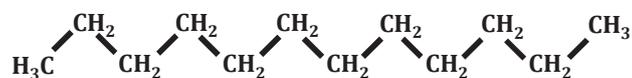


Abb. 2.37: Schematische Darstellung des als Anti-Aging-Agent eingesetzten linearen Alkans *n*-Dodecan.

Die bei einem Druck von $p = 220$ bar gemessenen Phasenübergänge der Formulierungen sind in Abb. 2.38 dargestellt. Der Anteil des Zucker-Tensides wird dabei stetig gesteigert ($\delta_{\text{Tween}^{\text{®}}80} = 0.10$ und 0.50 ; Abb. 2.38), bis die amphiphile Komponente ausschließlich aus Tween[®] 80 besteht ($\delta_{\text{Tween}^{\text{®}}80} = 1.00$; Abb. 2.39).

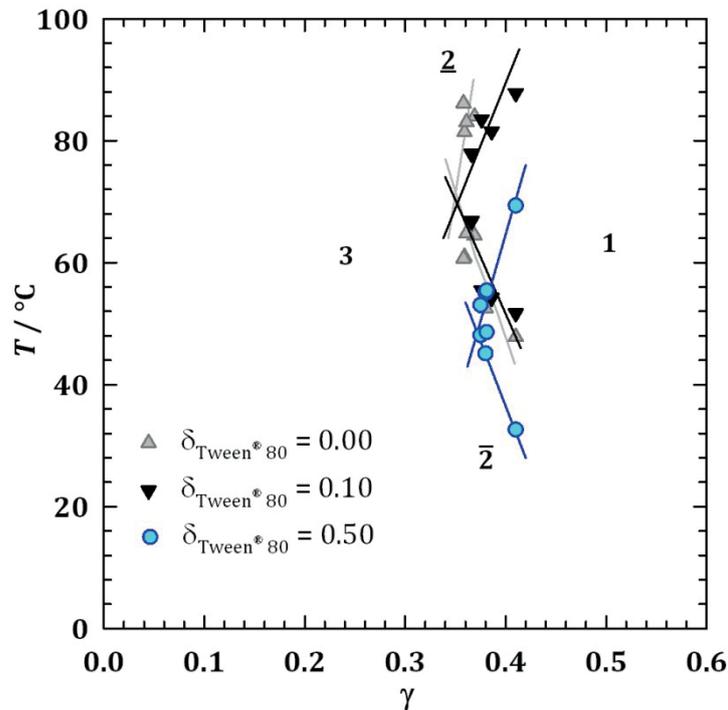


Abb. 2.38: $T(\gamma)$ -Schnitte des Mikroemulsionssystems Desmophen[®] VP.PU 1431/Glycerin/DEG/TCPP – scCO_2/n -Dodecan – Silwet[®] L-7607/Tween[®] 80. Die δ -Variation dient der Umstellung einer verschäumbaren Polyol-Mikroemulsion mit Silikontensid auf eine KW-Tensid-basierte Formulierung. Die hydrophile Komponente setzt sich anteilig aus $\psi_{\text{Desmophen}^{\text{®}}} = 0.728$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.113$, $\psi_{\text{DEG}} = 0.023$ und $\psi_{\text{TCPP}} = 0.136$ zusammen. Die hydrophobe Komponente besteht aus scCO_2 ($\beta_{\text{CO}_2} = 0.95$) und dem AAA n -Dodecan ($\beta_{n\text{-Dod}} = 0.05$). Das Massenverhältnis zwischen hydrophiler und hydrophober Komponente liegt bei $\alpha = 0.30$. Das Phasenverhalten wurde bei einem Druck von $p = 220$ bar gemessen. In Hellgrau ist das Ausgangssystem ohne Zucker-Tensid dargestellt. Die schwarzen und blauen Linien zeigen die Phasenübergänge der Formulierung mit einem Massenanteil an Tween[®] 80 von $\delta_{\text{Tween}^{\text{®}}80} = 0.10$ bzw. $\delta_{\text{Tween}^{\text{®}}80} = 0.50$.

Der schrittweise Austausch des Silikontensides gegen das Zucker-Tensid bewirkt eine Verschiebung der Phasengrenzen zu niedrigeren Temperaturen. Bei einem Massenanteil von 10 % an Tween[®] 80 in der amphiphilen Komponente ($\delta_{\text{Tween}^{\text{®}}80} = 0.10$; schwarze Linien) ist dieser Effekt noch gering. Die Phasengrenzen verlaufen etwas weniger steil als im Ausgangssystem (grau) und liegen bei gleichbleibender Effizienz um $\Delta T \approx 2$ $^{\circ}\text{C}$ tiefer. Besteht die amphiphile Komponente zu gleichen Teilen aus Zucker- und Silikontensid ($\delta_{\text{Tween}^{\text{®}}80} = 0.50$; blaue Linien) liegen die Phasenübergänge im Vergleich um $\Delta T \approx 20$ $^{\circ}\text{C}$ tiefer. Der \tilde{X} -Punkt verschiebt sich leicht zu höheren Tensidmassenbrüchen.

Die Verschiebung des Phasenverhaltens zu niedrigeren Temperaturen bei Erhöhung des Anteils an Tween® 80 ist auf eine gesteigerte Hydrophilie der gesamten amphiphilen Komponente zurückzuführen, verursacht durch die ausgeprägte hydrophile Kopfgruppe des Zucker-Tensids. Da im Falle von Polyol-Mikroemulsionen ein inverses Phasenverhalten vorliegt, werden die Phasengrenzen zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Zudem ist der hydrophobe Ölsäure-Rest des Zucker-Tensides deutlich kleiner als die verzweigte, sterisch anspruchsvolle Siloxan-Einheit des Silikontensides. Durch den sukzessiven Austausch der Tenside wird somit die Solubilisierung des als Co-Öl eingesetzten *n*-Dodecans aufgrund der Ausbildung von VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen begünstigt. Die Wechselwirkung der amphiphilen Komponente mit überkritischem CO₂ hingegen wird abgeschwächt, was in einem leichten Rückgang der Effizienz resultiert.

Im nächsten Schritt wurde das Silikontensid Silwet® L-7607 vollständig gegen Tween® 80 ersetzt. Es resultiert die Formulierung Desmophen® VP.PU 1431/Glycerin/DEG/TCPP – scCO₂/*n*-Dodecan – Tween® 80 in der die amphiphile Komponente lediglich aus Zucker-Tensid besteht. Die Massenverhältnisse wurden hierbei nicht verändert. Das temperaturabhängige Phasenverhalten bei einem Druck von $p = 220$ bar ist in Abb. 2.39 dargestellt.

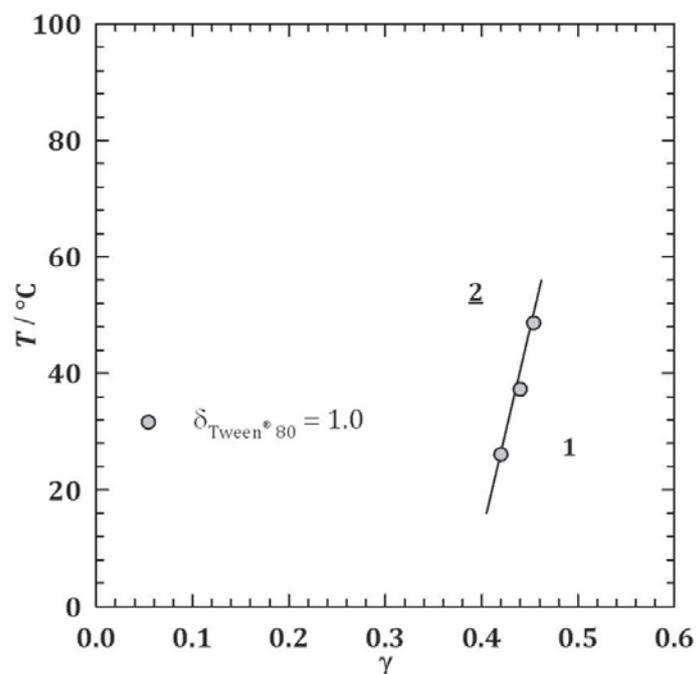


Abb. 2.39: Phasenübergang 1→2 des Systems Desmophen® VP.PU 1431/Glycerin/DEG/TCPP – scCO₂/*n*-Dodecan – Tween® 80 bei einem Druck von $p = 220$ bar und einem Verhältnis von hydrophober zu hydrophiler Komponente von $\alpha = 0.30$. Die Massenanteile in der hydrophilen Komponente liegen bei $\psi_{\text{Desmophen}^\circledR} = 0.728$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.113$, $\psi_{\text{DEG}} = 0.023$ und $\psi_{\text{TCPP}} = 0.136$. Die hydrophobe Komponente enthält einen Co-Öl-Gehalt von $\beta_{\text{n-Dod}} = 0.05$. Das Silikontensid Silwet® L-7607 wurde vollständig gegen das Zucker-Tensid Tween® 80 ausgetauscht.

Der bereits zuvor beobachtete Trend setzt sich bei Weiterführung der δ -Variation fort (Abb. 2.39). Wird bei geringem Anteil an Tween® 80 an der amphiphilen Komponente ($\delta_{\text{Tween}^{\circledR} 80} = 0.10$) das Phasenverhalten lediglich leicht verändert, so verschieben sich die Phasenübergänge im Falle der vollständigen Substitution des Silikontensides stark zu tieferen Temperaturen. Der \tilde{X} -Punkt liegt hierbei unterhalb von $T = 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und somit außerhalb des Messfensters. Es lässt sich demnach nur der Phasenübergang $1 \rightarrow 2$ bei der gewählten Zusammensetzung der Formulierung bestimmen. Diese Beobachtung lässt sich darauf zurückführen, dass die Wechselwirkung zwischen hydrophiler Komponente (Polyol) und dem polyolähnlichen Tensid (Tween® 80) in dem vorliegenden System stark ausgeprägt ist. Beide Komponenten sind gut miteinander mischbar, was im Falle der inversen Phasenabfolge der Mikroemulsion zu Phasenübergängen bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen führt. Durch die Variation verschiedener Parameter, wie beispielsweise Veränderung der Massenverhältnisse, Auswahl des Co-Öls oder Änderung des Drucks, lässt sich jedoch Einfluss auf die Lage der Phasengrenzen nehmen. Der \tilde{X} -Punkt könnte auf diese Weise wieder in einen messbaren Bereich verschoben werden. Zur weiteren Steigerung der Kosteneffizienz und im Rahmen der Weiterentwicklung des POSME-Verfahrens (POSME-CAPS; s. Kap. 2.2.1) wurden in der Folge einige technische, polyolartige Kohlenwasserstoff-Tenside selbst entwickelt und durch die *Bayer MaterialScience AG* hergestellt. Diese wurden im Anschluss dazu verwendet, verschäumbare Polyol-Mikroemulsionen zu formulieren.

2.8.3 Optimierung der Struktur von verschäumbaren Polyol-Mikroemulsionen durch Austausch des Tensides

Angeregt durch die polyolähnliche Struktur des Zucker-Tensides Tween® 80 wurde im Anschluss an die erfolgreiche Umstellung auf die Verwendung eines Kohlenwasserstoff-Tensides eine Reihe an eigenen Amphiphilen synthetisiert. Die Tenside der LIST-Serie wurden speziell für den Zweck entwickelt, eine Mikroemulsion über das POSME bzw. POSME-CAPS-Verfahren (s. Kap. 2.2) zu einem Polyurethan-Nanoschaum umzusetzen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass diese Tenside, auch als CO₂ akkomodierende Polyole bezeichnet, aufgrund ihres molekularen Aufbaus zu einem gewissen Anteil im Polyol strukturiert vorliegen. Im Idealfall lässt sich demnach die Tensid-Komponente bei Einsatz derartiger Substanzen im Zuge des POSME-CAPS-Verfahrens einsparen. Aufgrund der kostengünstigen Herstellung der CO₂ akkomodierenden Polyole tragen diese zu einer Steigerung der Kosteneffizienz der verschäumbaren Mikroemulsion und somit des resultierenden Polyurethans bei. Ein weiterer Vorteil der neuartigen Polyol-Tenside besteht darin, dass diese grenzflächenaktiven Substanzen zusätzlich an der Polymerisation teilnehmen können. Der hydrophile Tensidteil enthält mehrere freie Hydroxygruppen, welche in der Lage sind mit den Isocyanat-Funktionen des Polymerisationsmittels abzureagieren. Auf diese Weise wird eine zusätzliche Schaumstabilisierung bewirkt. Hinzu kommt, dass die Polyol-Tenside verschiedene Kohlenwasserstoffreste enthalten und daher eine gute Wechselwirkung mit den als AAA fungierenden Co-Ölen zeigen sollten. Da zu diesem Zweck zumeist Alkane oder andere Kohlenwasserstoffe verwendet werden, sollte es zu einer ausgeprägten Bildung von VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen Co-Öl und amphiphiler Komponente kommen, sodass die gewünschten Massenanteile an Co-Öl in der Mikroemulsion realisierbar werden.

Zur Synthese dieser technischen Amphiphile werden Dicarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, mit ein- oder mehrfachen Alkoholen (z.B. Diethylenglycol) umgesetzt. Ein Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten LIST-Tenside und deren Zusammensetzungen ist in Tab. 2.4 gegeben [104, 149].

Tab. 2.4: Überblick über die im Rahmen der Arbeit verwendeten LIST-Tenside, hergestellt von der Bayer MaterialScience AG. Die technischen Amphiphile auf Kohlenwasserstoff-Basis werden stets durch Veresterung von Gemischen aus Mono- und Dicarbonsäuren (z.B. Ölsäure) mit ein- oder mehrfachen Alkoholen (z.B. Diethylenglycol) synthetisiert. Alle Angaben sind in Gew. % angegeben. Entnommen aus [104, 149].

LIST-Tensid	Ölsäure	Adipinsäure	Diethylenglycol	Trimethylolpropan	Rizinsäure	Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	OH-Zahl	Funktionalität
1038	22.5	37.9	23.5	16.1	-	1094	128	2.5
1733	-	41.5	29.4	6.9	22.2	2000	84	3.0

Der Einfluss der LIST-Tenside auf das Phasenverhalten von Polyol-Mikroemulsionen wurde ausführlich von ENGELEN untersucht [104]. Als besonders geeignet zur Mikroemulsionsformulierung hat sich dabei LIST 1038 herausgestellt. Das Amphiphil ist zugänglich über eine Veresterung von Öl- und Adipinsäure mit Diethylenglycol und Trimethylolpropan (Abb. 2.40) und besitzt im Mittel ein Molekulargewicht von $M_k = 1094 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

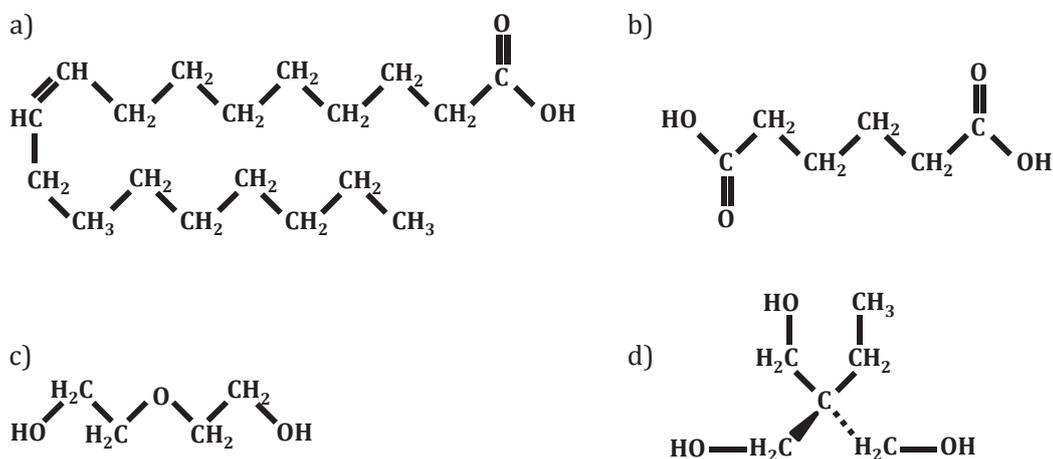


Abb. 2.40: „Bausteine“ des Polyol-Tensides LIST 1038: a) Ölsäure; b) Adipinsäure; c) Diethylenglycol; d) Trimethylolpropan. Nach der Reaktion der einzelnen Komponenten besitzt das Tensid im Mittel ein Molekulargewicht von $M_k = 1094 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, eine OH-Zahl von 128 und die Funktionalität 2.5.

ENGELEN konnte durch Einsatz von LIST 1038 die im Folgenden dargestellte scCO₂-Mikroemulsion formulieren (Abb. 2.42). Auf der Grundlage dieser Formulierung wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig Neutronenstreuexperimente an technischen Polyol-Mikroemulsionen durchgeführt. Das System setzt sich zusammen aus Desmophen® VP.PU 1431 – scCO₂/Methyldodecanoat – LIST 1038. Die molekulare Struktur des in

diesem Fall als AAA eingesetzten Methyl-dodecanoats (MDD) ist in Abb. 2.41 dargestellt. Der Anteil des Co-Öls an der hydrophoben Komponente beträgt $\beta_{\text{MDD}} = 0.25$, was in etwa der kritischen Zusammensetzung bei einer Temperatur von $T = 50\text{ °C}$ entspricht ($\beta_{\text{krit}}(\text{MDD}) = 0.253$).

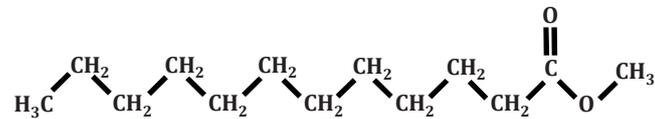


Abb. 2.41: Molekülstruktur von Methyl-dodecanoat. Der Laurinsäure-methylester kann als Anti-Aging-Agent in Polyol-Mikroemulsionen eingesetzt werden.

Als Verhältnis zwischen hydrophober und hydrophiler Komponente wurde ein Wert von $\alpha = 0.15$ gewählt. Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, ist dies der optimale Treibmittelgehalt zur Verschäumung von Polyol-Formulierungen mittels des POSME-Verfahrens. Das bei einem Druck von $p = 120\text{ bar}$ aufgenommene Phasendiagramm ist in Abb. 2.42 dargestellt [104].

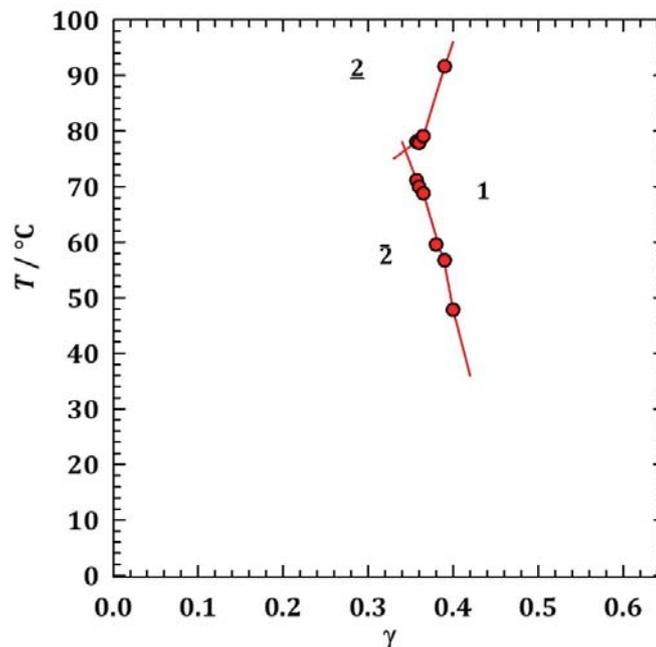


Abb. 2.42: $T(\gamma)$ -Schnitt des Systems Desmophen® VP.PU 1431 – scCO_2 / Methyl-dodecanoat – LIST 1038 bei einem Ölgehalt von $\alpha = 0.15$ und einem Druck $p = 120\text{ bar}$. Der Massenanteil an dem AAA Methyl-dodecanoat in der hydrophoben Komponente beträgt $\beta_{\text{MDD}} = 0.25$, was in etwa der kritischen Zusammensetzung ($\beta_{\text{krit}}(\text{MDD}) = 0.253$ bei $T = 50\text{ °C}$) des binären Systems CO_2 -MDD entspricht. Diese Formulierung wurde als Basis für die Strukturanalyse von Polyol-Mikroemulsionen verwendet. Nachgezeichnet aus [104].

Der \tilde{X} -Punkt der Formulierung liegt bei einer Temperatur von $\tilde{T} \approx 76\text{ °C}$ und einem Tensidmassenbruch $\gamma \approx 0.34$. Wie bereits bei den zuvor dargestellten Systemen liegt auch in diesem Fall eine inverse Phasenabfolge vor. Das Einphasengebiet erstreckt sich hierbei über einen großen Temperaturbereich und die Parameter (Druck und

Treibmittelgehalt) entsprechen ungefähr den Bedingungen der Testanlage der *Bayer MaterialScience AG*. Das System ist demnach gut für eine technische Umsetzung nach dem POSME-Verfahren geeignet. Zur Untersuchung der Struktur wurde die Mikroemulsion leicht verändert, um die Zusammensetzung so einfach wie möglich zu halten. Zu diesem Zweck wurde auf das Anti-Aging-Agent Methyl-dodecanoat verzichtet. Zusätzlich wurde ein geringer Anteil an dem als Vernetzer fungierenden, mehrwertigen Alkohol Glycerin in die hydrophile Komponente eingebracht. Auf diese Weise verschiebt sich zwar der Phasenübergang $1 \rightarrow \bar{2}$ aus dem Messbereich, die einphasige Mikroemulsion kann jedoch mittels Neutronenstreuung untersucht werden.

Die Formulierung setzt sich demnach zusammen aus Desmophen® VP.PU 1431/Glycerin – scCO₂ – LIST 1038 mit dem Massenverhältnis in der hydrophilen Komponente von $\psi_{\text{Desmophen}}^{\text{®}} = 0.864$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$ und einem Verhältnis zwischen hydrophober zu hydrophiler Komponente von $\alpha = 0.25$. Durch die Erhöhung des Gehaltes an CO₂ soll, aufgrund der hohen monomeren Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid im Polyol, sichergestellt werden, dass ausreichend CO₂ für das Anschwellen der Mizellen und damit für die Mikroemulsionsbildung zur Verfügung steht. Da sich bei geringeren Drücken kein Einphasengebiet finden ließ, wurde ein Druck $p = 250$ bar gewählt. Das Phasenverhalten der Mikroemulsion in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung ist in Abb. 2.43 dargestellt. Zum Vergleich ist ein Messpunkt (blau) mit deuteriertem Glycerin (Glycerin-d8) eingezeichnet.

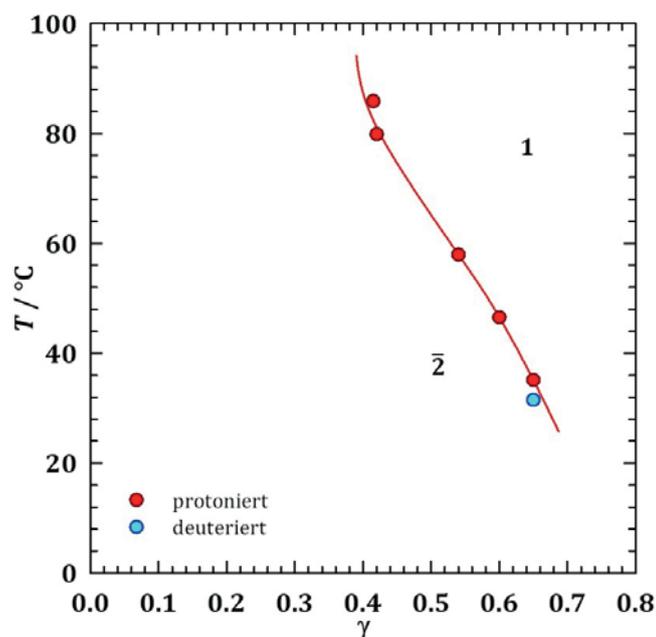


Abb. 2.43: Phasenübergang $\bar{2} \rightarrow 1$ des Systems Desmophen® VP.PU 1431/Glycerin – scCO₂ – LIST 1038 mit einem scCO₂-Anteil von $\alpha = 0.25$ bei einem Druck $p = 250$ bar (rot). Die hydrophile Komponente setzt sich aus Polyol und Glycerin ($\psi_{\text{Desmophen}}^{\text{®}} = 0.864$ und $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$) zusammen. In Blau ist der Phasenübergang der gleichen Formulierung mit deuteriertem Glycerin (Glycerin-d8) eingezeichnet.

Der \bar{X} -Punkt der Mikroemulsion liegt oberhalb des Messbereichs, sodass lediglich der Phasenübergang $\bar{2} \rightarrow 1$ bestimmt werden konnte. Für eine Strukturanalyse des einphasigen Bereiches ist dies jedoch ausreichend. Zudem wurde der Phasenübergang des gleichen Systems mit deuteriertem Glycerin bestimmt (blau). Aufgrund der hohen Kosten von Glycerin-d8 wurde lediglich ein Messpunkt aufgenommen. Das Phasenverhalten wird dabei um $\Delta T \approx 4 \text{ °C}$ zu tieferen Temperaturen verschoben und ändert sich somit nur geringfügig im Vergleich zum protonierten System.

Die vorliegende Struktur der Mikroemulsion Desmophen® VP.PU 1431/Glycerin-d8 – scCO₂ – LIST 1038 ($\psi_{\text{Desmophen}}^{\text{®}} = 0.864$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$; $\alpha = 0.25$) wurde im Anschluss bei einem Tensidmassenbruch von $\gamma_{\text{SANS}} = 0.65$ und einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 40 \text{ °C}$ mittels Kleinwinkelneutronenstreuung untersucht. Die aufgenommene Streukurve ist in Abb. 2.44 (links) durch eine Auftragung der absoluten Intensität I gegen den Streuvektor q dargestellt. Im rechten Bild ist der SANS-Messpunkt in den $T(\gamma)$ -Schnitt der Formulierung eingetragen (grüner Stern).

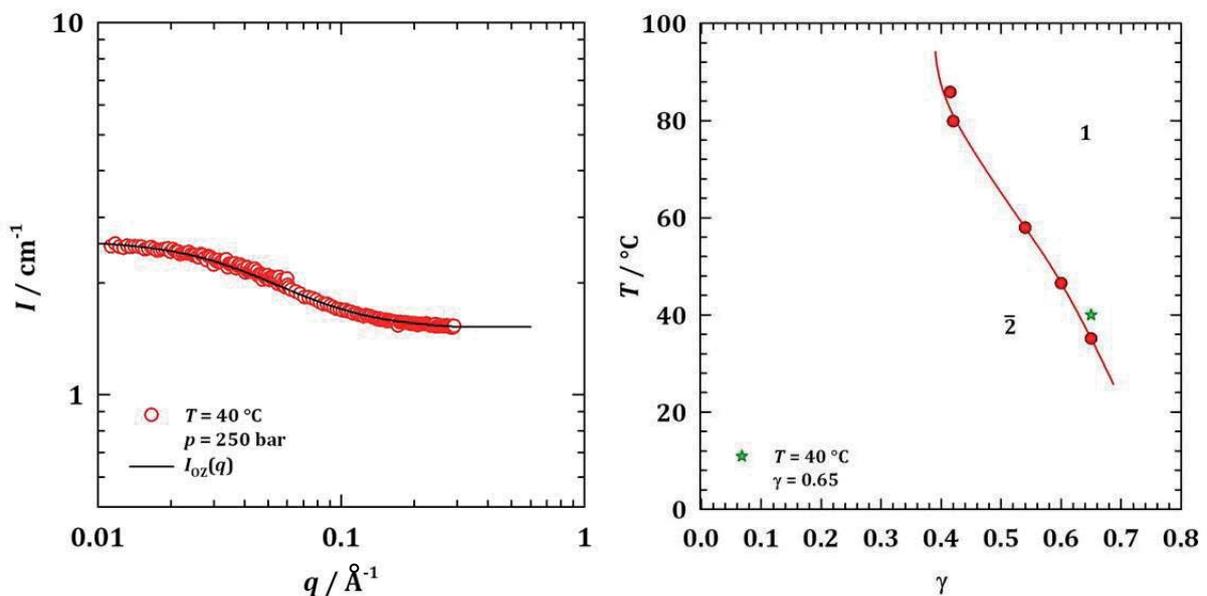


Abb. 2.44: Links: Absolut kalibrierte Streukurve der Formulierung Desmophen® VP.PU 1431/Glycerin-d8 – scCO₂ – LIST 1038 bei einem Treibmittel- und Tensidgehalt von $\alpha = 0.25$ bzw. $\gamma_{\text{SANS}} = 0.65$, einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 40 \text{ °C}$ und einem Druck $p_{\text{SANS}} = 250 \text{ bar}$. Aufgetragen ist die Intensität I gegen den Streuvektor q . Zur Ermittlung charakteristischer Strukturparameter wurden die experimentellen Daten nach dem ORNSTEIN-ZERNIKE-Modell angepasst (schwarze Kurve). Rechts: SANS-Messpunkt (grüner Stern), eingetragen in den $T(\gamma)$ -Schnitt der Mikroemulsion Desmophen® VP.PU 1431/Glycerin-d8 – scCO₂ – LIST 1038 ($\psi_{\text{Desmophen}}^{\text{®}} = 0.864$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$; $\alpha = 0.25$).

Die Ermittlung der Strukturparameter aus der aufgenommenen Streukurve (Abb. 2.44, links) wurde anhand einer Anpassung nach dem Modell von ORNSTEIN-ZERNIKE vorgenommen. Es konnte auf diese Weise eine Korrelationslänge für die Mikroemulsion von $\xi_{\text{OZ}} = 2.1 \pm 0.5 \text{ nm}$ ermittelt werden. Die ORNSTEIN-ZERNIKE-Formel beschreibt im

Allgemeinen die Streuung von Systemen nahe einem kritischen Punkt. Da die Strukturierung der Formulierung verhältnismäßig schwach ausgeprägt ist und eine hohe Fluktuation innerhalb der Mischung angenommen werden kann, könnte die Struktur dieser Polyol-Mikroemulsion der Struktur nahekritischer Systeme ähneln (\tilde{X} -Punkt) [150-152]. Es lässt sich vermuten, dass ein Großteil des überkritischen Kohlenstoffdioxids im Polyol bzw. in einem homogenen Gemisch aus Desmophen® VP.PU 1431 und LIST 1038 monomer gelöst ist und somit nicht in Form von geschwollenen Mizellen oder Domänen solubilisiert ist. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass zum einen die Selbstaggregation der Tensidmoleküle im Polyol und zum anderen die Wechselwirkung von LIST 1038 mit überkritischem CO₂ nur schwach ausgeprägt sind. Das Tensid LIST 1038 ist daher für eine Formulierung einer verschäumbaren Polyol-CO₂-Mikroemulsion, welche nach dem POSME-Verfahren zu einem nanoporösen Schaum umgesetzt werden soll, weniger gut geeignet. Aufgrund einer nur schwach ausgeprägten Strukturierung der Mikroemulsion und einem hohen Anteil an monomer gelöstem CO₂ lässt sich die Expansion des Gases während der Druckentlastung im Laufe des POSME-Verfahrens nur schwer kontrollieren. Es kommt somit zu einer unkontrollierten Blasenbildung des Treibmittels außerhalb der Tensid-Mizellen, was zu einer Vergrößerung der Schaumstruktur führt und die Übertragung der Nanostruktur der Mikroemulsion auf den Schaum unmöglich macht.

Um eine verbesserte Strukturierung einer nach dem POSME-Verfahren verschäumbaren Mikroemulsion zu erhalten, wurde im nächsten Schritt das Tensid LIST 1038 ausgetauscht. Aus Untersuchungen der *Bayer MaterialScience AG* zur monomeren Löslichkeit von CO₂ in polyolartigen Tensiden ist hervorgegangen, dass die Steigerung des Molgewichtes eine Minimierung der CO₂-Löslichkeit nach sich zieht [149]. Daher wurde das neu synthetisierte Tensid LIST 1733, welches eine molare Masse von $M_k \approx 2000$ g/mol aufweist, zur Mikroemulsionsformulierung eingesetzt. Das Molekulargewicht dieses Tensids ist somit in etwa doppelt so hoch, wie das des LIST 1038 ($M_k(\text{LIST 1038}) = 1094$ g/mol) [104].

Um ein Einphasengebiet formulieren zu können, wurde Glycerin aus der Zusammensetzung entfernt und das für die Verschäumung optimale Verhältnis von hydrophober zu hydrophiler Komponente von $\alpha = 0.15$ gewählt. Der Anteil an dem als Anti-Aging-Agent fungierenden Methyl-dodecanoat an der hydrophoben Komponente liegt bei $\beta_{\text{MDD}} = 0.25$, was in etwa der kritischen Zusammensetzung des binären Systems CO₂ – MDD entspricht. Das Phasenverhalten der Formulierung Desmophen® VP.PU

1431 – scCO₂/Methyldodecanoat – LIST 1733 ist in Abb. 2.45 bei zwei verschiedenen Drücken ($p = 120$ bar (rot) und $p = 220$ bar (blau)) dargestellt.

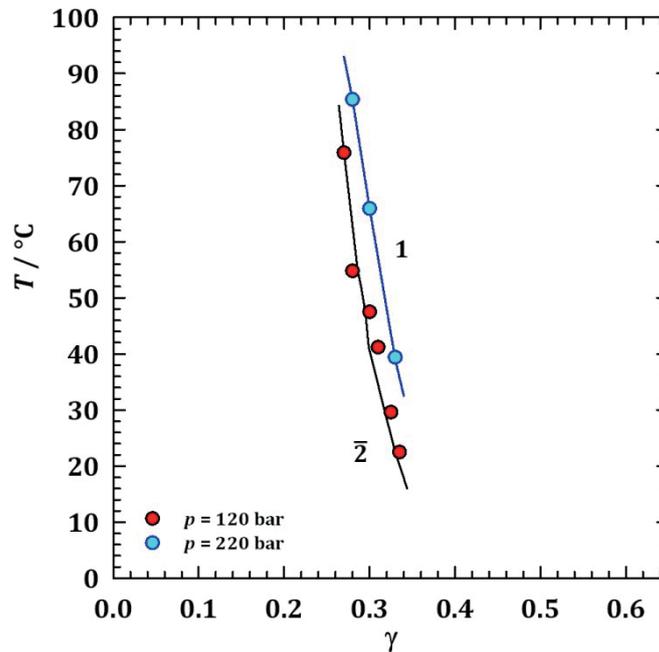


Abb. 2.45: Phasenübergänge der Mikroemulsion Desmophen® VP.PU 1431 – scCO₂/Methyldodecanoat – LIST 1733 ($\alpha = 0.15$; $\beta_{\text{MDD}} = 0.25$) bei den Drücken $p = 120$ bar (rot) und $p = 220$ bar (blau). In beiden Fällen ist lediglich der Phasenübergang $\bar{2} \rightarrow 1$ zu beobachten. Das Phasenverhalten wird durch eine Erhöhung des Druckes deutlich zu höheren Temperaturen verschoben.

Die in Abb. 2.45 dargestellten Phasenübergänge der Mikroemulsion verschieben sich bei einer Druckerhöhung deutlich zu höheren Temperaturen ($\Delta T \approx 20$ °C). In beiden Fällen lässt sich lediglich der Phasenübergang $\bar{2} \rightarrow 1$ beobachten. Eine Erklärung für die Verschiebung der Phasengrenzen könnte die Erhöhung der Dichte des Treibmittels, bedingt durch eine Drucksteigerung sein. Dies hat zur Folge, dass die Wechselwirkung zwischen Ölkomponente und Tensid verbessert wird und somit die Phasenübergänge zu höheren Temperaturen (im Falle einer inversen Phasenabfolge) verschoben werden.

Um Aufschluss über die Mikrostruktur zu erhalten, wurden im Folgenden Kleinwinkelneutronenstreuexperimente bei verschiedenen Drücken und Temperaturen an der Formulierung Desmophen® VP.PU 1431 – scCO₂/Methyldodecanoat – LIST 1733 ($\alpha = 0.15$; $\beta_{\text{MDD}} = 0.25$) durchgeführt. Für die Durchführung wurde ein Tensidmassenbruch $\gamma_{\text{SANS}} = 0.30$ gewählt. Die absolut kalibrierte Streukurve bei einem Druck von $p_{\text{SANS}} = 120$ bar und einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 65$ °C ist Abb. 2.46 (links) dargestellt. Zur besseren Übersicht ist der Messpunkt in den $T(\gamma)$ -Schnitt des Systems eingetragen (Abb. 2.46; rechts).

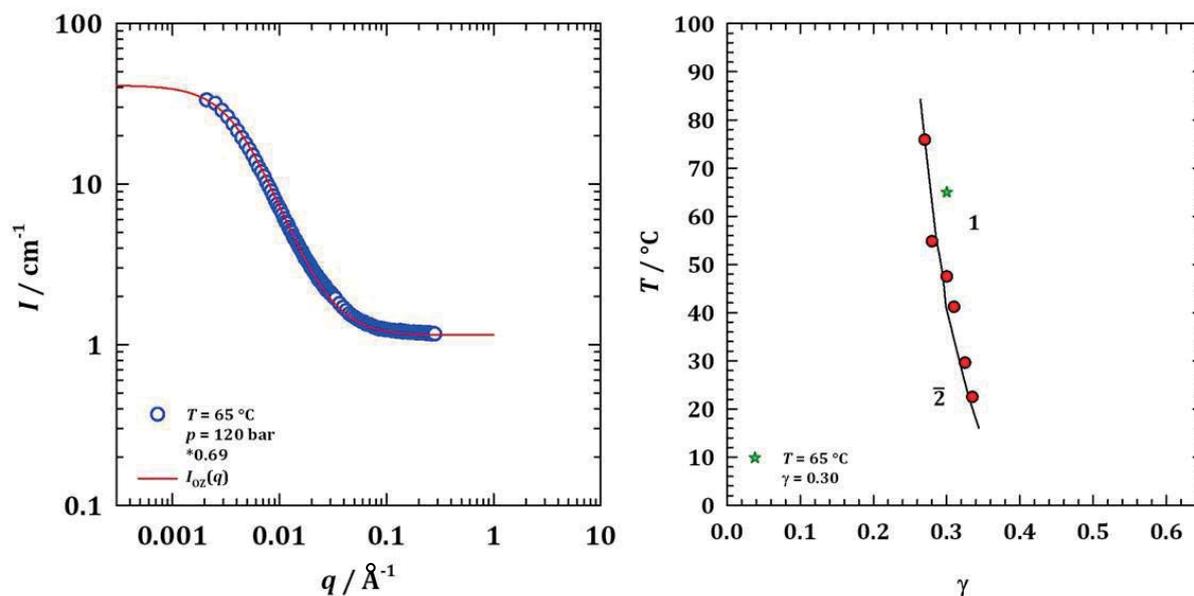


Abb. 2.46: Links: Absolut kalibrierte Streukurve der Zusammensetzung Desmophen® VP.PU 1431 – scCO_2 /Methyldodecanoat – LIST 1733 ($\alpha = 0.15$; $\beta_{\text{MDD}} = 0.25$, $\gamma_{\text{SANS}} = 0.30$) bei einem Druck von $p_{\text{SANS}} = 120 \text{ bar}$ und einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 65 \text{ °C}$. Aufgrund von Mehrfachstreuung wurde die absolute Intensität I im Bereich kleiner q -Werte mit dem Faktor 0.69 multipliziert. Durch eine Anpassung nach dem Modell von ORNSTEIN-ZERNIKE wurde im Anschluss die Korrelationslänge ξ_{OZ} ermittelt. Rechts: SANS-Messpunkt eingetragen in den $T(\gamma)$ -Schnitt der Mikroemulsion.

In der in Abb. 2.46 gezeigten Auftragung der absoluten Intensität I gegen den Streuvektor q (linke Abb.) wurde die Intensität I im Bereich kleiner q -Werte mit dem Faktor 0.69 multipliziert. Um auch größere Strukturen in der Größenordnung von bis zu hundert Nanometern detektieren zu können, wurden zusätzlich Streuexperimente bei einer Wellenlänge der Neutronen von $\lambda_{\text{w}} = 12 \text{ \AA}$ durchgeführt. Die große Wellenlänge der Neutronen in Kombination mit einer optischen Weglänge der Messküvette von $d_{\text{Probe}} = 2 \text{ mm}$ führten zu Mehrfachstreuung und somit zu einer deutlichen Reduzierung der Transmission. Um die bei den Wellenlängen $\lambda_{\text{w}} = 12 \text{ \AA}$ und $\lambda_{\text{w}} = 6 \text{ \AA}$ aufgenommenen Streudaten zur Überlappung zu bringen, wurde der empirisch ermittelte Faktor eingesetzt und somit die gezeigte Streukurve erhalten. In sämtlichen bei $\lambda_{\text{w}} = 12 \text{ \AA}$ aufgenommenen Streukurven von scCO_2 -LIST-1733-Mikroemulsionen musste ein derartiger Faktor verwendet werden. Der Faktor ist stets angegeben und nimmt in den meisten Fällen einen Wert von ≈ 0.7 an.

Zur Extraktion der Strukturparameter wurden die experimentellen Streudaten mithilfe des Modells nach ORNSTEIN-ZERNIKE (rote Kurve; linke Abb.) angepasst. Der q^2 -Abfall der Streukurve erstreckt sich im Vergleich zur Messung der LIST 1038- CO_2 -Mikroemulsion jedoch über einen deutlich größeren q -Bereich. Die ermittelte Korrelationslänge beläuft sich auf $\xi_{\text{OZ}} = 23.5 \pm 0.5 \text{ nm}$. Sie ist somit etwa zehnmal größer als im Falle der vorher gezeigten LIST 1038-haltigen Mikroemulsion

($\xi_{\text{Oz}}(\text{LIST 1038}) = 2.1 \pm 0.5 \text{ nm}$), was für eine wesentlich stärkere Ausprägung der Strukturierung spricht. In Abb. 2.47 sind beide Streukurven im Vergleich dargestellt. Die Abnahme der inkohärenten Streuintensität ist bedingt durch den deutlich geringeren Massenbruch an protoniertem Tensid.

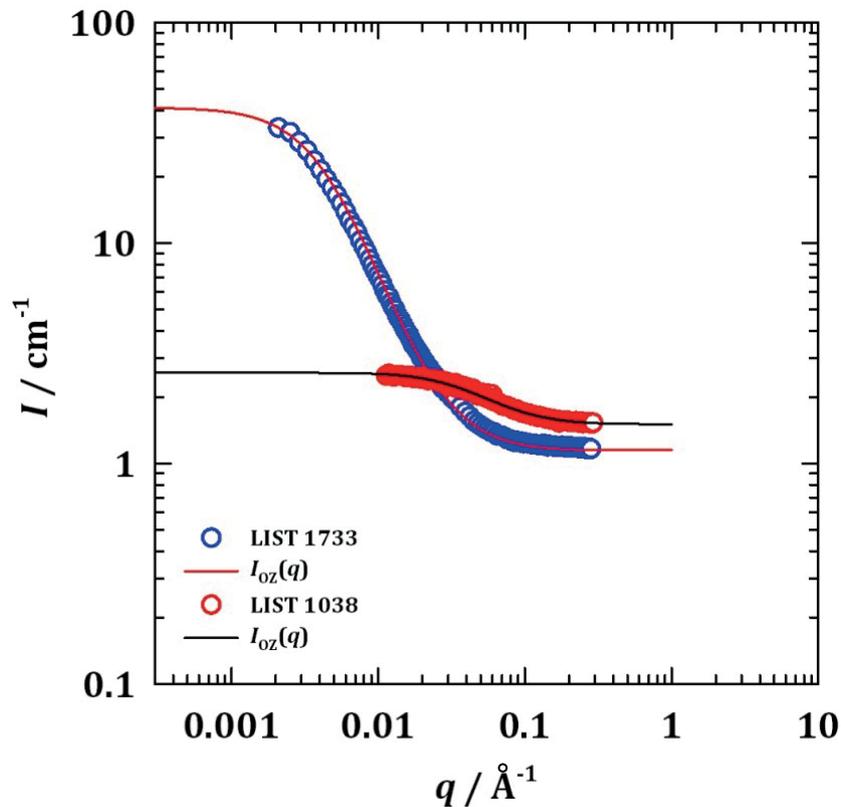


Abb. 2.47: Absolut kalibrierte Streukurven der Mikroemulsionen Desmophen® VP.PU 1431 – scCO_2 /Methyldodecanoat – LIST 1733 (blau) und Desmophen® VP.PU 1431/Glycerin- d_8 – scCO_2 – LIST 1038 (rot). Der q^{-2} -Abfall der LIST 1733-haltigen Formulierung erstreckt sich über einen deutlich größeren Intensitäts- und q -Bereich (man beachte die doppelt-logarithmische Auftragung) im Vergleich zum LIST 1038-System. Die durch die Anpassung nach dem ORNSTEIN-ZERNIKE-Modell erhaltene Korrelationslänge ξ_{Oz} ist im Falle der LIST 1733-Mikroemulsion etwa zehnmal größer.

Um zu untersuchen, ob die Zugabe von überkritischem CO_2 ein Anschwellen der Strukturen bewirkt, wurde im Anschluss das Gemisch Desmophen® VP.PU 1431 – Methyldodecanoat – LIST 1733 („Stammlösung“) untersucht, d. h. eine identische Zusammensetzung ohne scCO_2 . Das Ergebnis der Messung bei einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 65 \text{ °C}$ und bei einem Druck $p_{\text{SANS}} = 1 \text{ bar}$ ist in Abb. 2.48 (links) im Vergleich mit einer scCO_2 -haltigen Mikroemulsion (rechts) dargestellt.

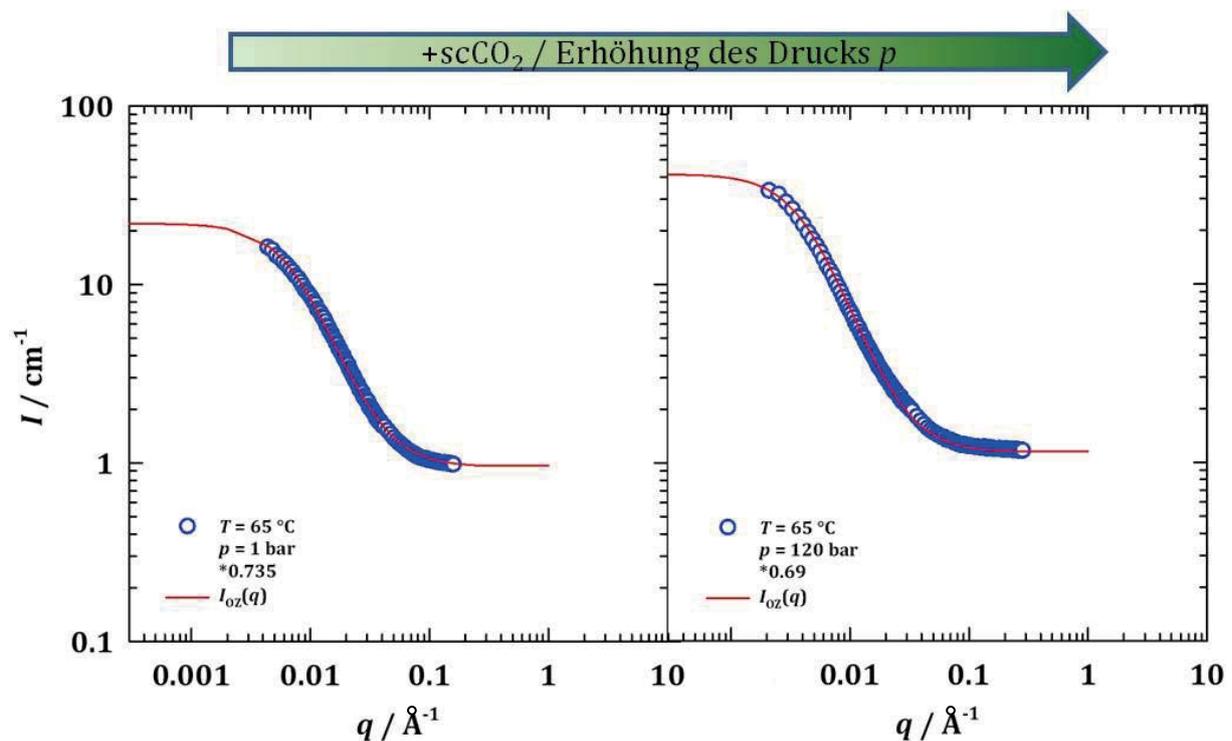


Abb. 2.48: Streukurven der Zusammensetzung Desmophen® VP.PU 1431 – Methyl-dodecanoat – LIST 1733 bei einem Druck von $p_{\text{SANS}} = 1$ bar und einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 65$ °C (links) und der gleichen Zusammensetzung mit überkritischem CO₂ (rechts) bei $p_{\text{SANS}} = 120$ bar ($\alpha = 0.15$; $\beta_{\text{MDD}} = 0.25$, $\gamma_{\text{SANS}} = 0.3$). Durch eine Anpassung nach dem Modell von ORNSTEIN-ZERNIKE (rote Kurven) wurde im Anschluss die Korrelationslänge ξ_{OZ} ermittelt.

Anhand der in Abb. 2.48 dargestellten Streukurve (links) konnte eine Korrelationslänge $\xi_{\text{OZ}} = 13.6 \pm 0.5$ nm für die Mischung Desmophen® VP.PU 1431 – Methyl-dodecanoat – LIST 1733 (Gemisch ohne scCO₂) ermittelt werden. Durch die Zugabe von überkritischem CO₂ wird eine Steigerung der Korrelationslänge auf $\xi_{\text{OZ}} = 23.5 \pm 0.5$ nm (Abb. 2.48, rechts) bewirkt. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass sich das überkritische Treibmittel in den unpolaren Domänen der Mischung ansammelt und auf diese Weise für ein Anschwellen der Strukturen sorgt. Das scCO₂ löst sich demnach lediglich zu einem geringen Anteil in der polaren Komponente, bzw. in der Mischung aus polarer und amphiphiler Komponente.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Temperatur T und des Drucks p auf die Strukturierung der Mikroemulsion untersucht. Zu diesem Zweck wurden SANS-Experimente bei $p_{\text{SANS}} = 220$ bar und $T_{\text{SANS}} = 70$ °C durchgeführt. Die Zusammensetzung der Mikroemulsion wurde nicht verändert. Die Streukurven des Systems Desmophen® VP.PU 1431 – scCO₂/Methyl-dodecanoat – LIST 1733 ($\alpha = 0.15$; $\beta_{\text{MDD}} = 0.25$; $\gamma_{\text{SANS}} = 0.3$) bei verschiedenen Temperaturen T und Drücken p sind in Abb. 2.49 dargestellt.

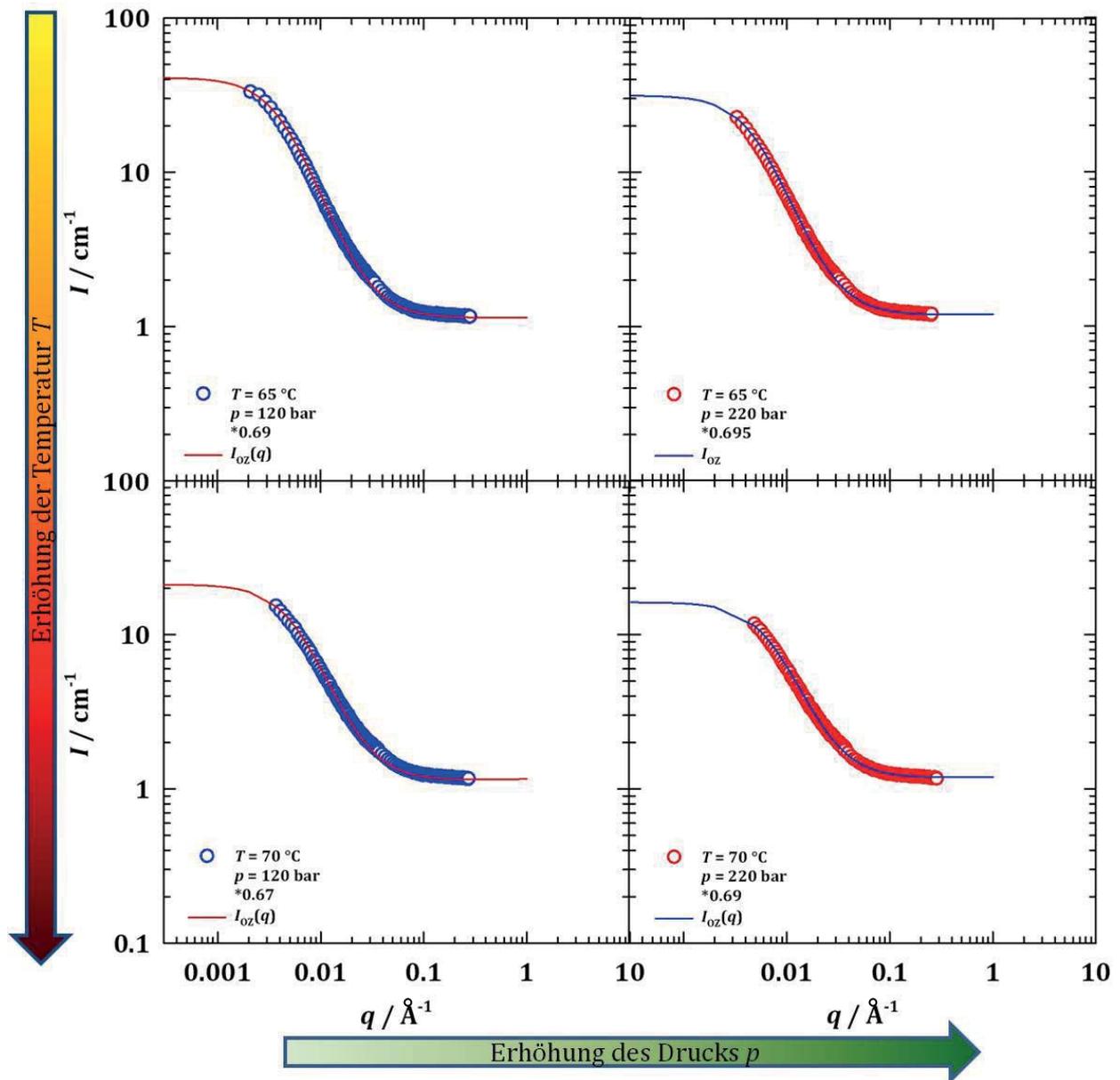


Abb. 2.49: Streukurven der Zusammensetzung Desmophen® VP.PU 1431 – scCO₂/Methyldodecanoat – LIST 1733 ($\alpha = 0.15$; $\beta_{\text{MDD}} = 0.25$, $\gamma_{\text{SANS}} = 0.30$). Ausgehend von der oben links aufgeführten Streukurve ($T_{\text{SANS}} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{\text{SANS}} = 120\text{ bar}$) wurden Streuexperimente bei einem Druck $p_{\text{SANS}} = 220\text{ bar}$ (rechte Seite) und einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (unten) durchgeführt. Auf diese Weise sollte der Einfluss von Druck und Temperatur auf die Strukturierung der Mikroemulsion untersucht werden. Durch eine Anpassung nach dem Modell von ORNSTEIN-ZERNIKE (rote Kurven) wurde im Anschluss die Korrelationslänge ξ_{OZ} ermittelt.

Die nach der Anpassung der Streukurven erhaltenen Korrelationslängen ξ_{OZ} sind zum Vergleich in Tab. 2.5 aufgeführt.

Tab. 2.5: Korrelationslängen ξ_{0Z} der Mikroemulsion Desmophen® VP.PU 1431 – scCO₂/Methyldodecanoat – LIST 1733 ($\alpha = 0.15$; $\beta_{MDD} = 0.25$, $\gamma_{SANS} = 0.30$) bei unterschiedlichen Temperaturen T und Drücken p . Die in Abb. 2.49 dargestellten Streukurven wurden nach dem Modell von ORNSTEIN-ZERNIKE angepasst.

Druck / bar	Temperatur / °C	Korrelationslänge ξ_{0Z} / nm
120	65	23.5 ± 0.5
120	70	17.6 ± 0.5
220	65	20 ± 0.5
220	70	14.1 ± 0.5

Sowohl eine Erhöhung des Drucks als auch eine Temperaturerhöhung führen zu einer geringen Reduzierung der Korrelationslänge ξ_{0Z} . Die Drucksteigerung bewirkt die Erhöhung der Dichte des überkritischen CO₂. Es kommt daher zu einer Verkleinerung des Volumens der CO₂-Domänen. Zusätzlich wird eine größere Menge an überkritischem Treibmittel im Polyol-Tensid-Gemisch monomer gelöst. Beides führt zu kleineren Strukturen und somit zu einer Verschiebung der Schulter der Streukurve zu etwas höheren q -Werten ($q \approx 0.003 \text{ \AA}^{-1}$ ($T_{SANS} = 65 \text{ °C}$) bzw. $q \approx 0.004 \text{ \AA}^{-1}$ ($T_{SANS} = 70 \text{ °C}$)) bei einer geringeren Streuintensität. Der q^2 -Abfall der Streukurven ist demnach weniger ausgeprägt.

Wird die Streukurve bei einer höheren Temperatur T_{SANS} aufgenommen, nimmt die Korrelationslänge in beiden Fällen um einen Wert von $\Delta\xi_{0Z} \approx 6 \text{ nm}$ ab. Dies ist auf stärkere thermische Fluktuationen innerhalb der Mikroemulsion zurückzuführen. Demzufolge steigt die Unordnung im System, was kleinere Strukturgrößen zur Folge hat. Im Vergleich der Streukurven lässt sich dies durch die Verschiebung der Schulter zu höheren q -Werten bei gleichzeitig abnehmender Intensität I (Abb. 2.49) erkennen.

Zur Übersicht sind die Korrelationslängen ξ_{0Z} der untersuchten Polyol-LIST-Systeme in Tab. 2.6 in Abhängigkeit der Temperatur T und des Druckes p zusammenfassend dargestellt.

Tab. 2.6: Übersicht über die Korrelationslängen ξ_{0z} aller mittels SANS-Experimenten untersuchten LIST-Systeme in Abhängigkeit vom Druck p und der Temperatur T . Die Korrelationslängen wurden mithilfe der ORNSTEIN-ZERNIKE-Formel ermittelt.

Probe	Druck / bar	Temperatur / °C	Korrelationslänge ξ_{0z} / nm
scCO ₂ - LIST1038	250	40	2.1 ± 0.5
„Stammlösung“ - LIST1733 (ohne scCO ₂)	1	65	13.6 ± 0.5
scCO ₂ - LIST1733	120	65	23.5 ± 0.5
scCO ₂ - LIST1733	120	70	17.6 ± 0.5
scCO ₂ - LIST1733	220	65	20 ± 0.5
scCO ₂ - LIST1733	220	70	14.1 ± 0.5

Anhand der Tab. 2.6 lässt sich erkennen, dass bei einem Druck $p_{\text{SANS}} = 120$ bar und einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 65$ °C der höchste Wert für die Korrelationslänge ξ_{0z} ($\xi_{0z} = 23.5 \pm 0.5$ nm) ermittelt werden konnte. Unter diesen Bedingungen besitzt die Formulierung im Vergleich die höchste Ordnung, da die thermischen Fluktuationen und die monomere Löslichkeit des überkritischen CO₂ im Polyol am geringsten sind. Allgemein lässt sich jedoch feststellen, dass die Korrelationslängen der gemessenen Systeme allesamt deutlich größer sind als im Falle der zuvor untersuchten Polyol-LIST1038-Mikroemulsion ($\xi_{0z} = 2.1 \pm 0.5$ nm). Im Fall des LIST1733-Systems bewirkt die Zugabe von überkritischem CO₂ eine deutliche Steigerung der Korrelationslänge. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass ein für das POSME-Verfahren essenzielles Anschwellen der Strukturen mit dem Treibmittel CO₂ stattfindet.

2.8.4 Optimierung der Struktur von verschäumbaren Polyol-Mikroemulsionen durch Austausch des Treibmittels

Grundsätzlich lässt sich die Strukturierung von Polyol-scFluid-Mikroemulsionen sowohl durch Verwendung eines geeigneten Tensides, als auch mittels Absenkung der monomeren Löslichkeit des überkritischen Treibmittels im restlichen Gemisch optimieren. Wird die monomere Löslichkeit gesenkt, steht mehr überkritisches Fluid für die Ausbildung einer Mikroemulsion zur Verfügung, sodass die Strukturen stärker anschwellen. Eine stärkere Unverträglichkeit von Polyol und Treibmittel, d. h. eine größere Mischungslücke, bewirkt weiterhin, dass die Strukturierung der Mikroemulsion stärker ausgeprägt ist. Zwar stellt CO₂ hierbei aus ökonomischer und ökologischer Sicht ein optimales Treibmittel dar, jedoch ist die monomere Löslichkeit in dem zur Formulierung von verschäumbaren Mikroemulsionen eingesetzten Polyol Desmophen® VP.PU 1431 sehr hoch. Um dem entgegenzuwirken wurden in den letzten Jahren im Rahmen des „nanoPUR“-Projektes bereits einige Ansätze untersucht. Die Ausweitung der Mischungslücke zwischen hydrophiler und hydrophober Komponente durch Austausch des Polyols gestaltet sich jedoch schwierig und ist bis heute nicht gelungen. Daher sollte in dieser Arbeit, neben der Variation des Tensids, ein Austausch des Treibmittels vorgenommen werden, um so die monomere Löslichkeit im Polyol abzusenken und die Strukturierung der Polyol-Mikroemulsionen zu verbessern. Auf diese Weise sollte eine Alternative zu verschäumbaren Polyol-CO₂-Mikroemulsionen geschaffen werden.

Dabei wurde die im vorherigen Kapitel beschriebene Mikroemulsion Desmophen® VP.PU 1431 – scCO₂/Methyldodecanoat – LIST 1733 ($\alpha = 0.15$; $\beta_{MDD} = 0.25$) als Ausgangssystem verwendet und das CO₂ in einem ersten Schritt gegen 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a) ausgetauscht. Dieser Fluorkohlenwasserstoff findet häufig Anwendung als Kältemittel in beispielsweise Kühlschränken oder Klimaanlage. Aufgrund seines hohen Treibhauspotenziales soll dieses Gas zwar nicht längerfristig als Treibmittel dienen, kann aber als Modell-System für andere Stoffe, wie z.B. Propan, problemlos angewendet werden. Es ist ungiftig, weist einen hohen Flammpunkt auf und die kritischen Parameter liegen bei $T_{krit} = 101.5\text{ °C}$ bzw. $p_{krit} = 41\text{ bar}$ [153]. Tetrafluorethan kann daher als nahekritisches Treibmittel zur Verschäumung von Polyol-Mikroemulsionen ohne langwierige Prozesse bezüglich einer Sicherheits-Prüfung (z.B. wegen des Flammpunktes) an der Testanlage der *Bayer MaterialScience AG* eingesetzt werden. Auf diese Weise lässt sich zeitnah der Einfluss des Treibmittels auf

die Schaumstruktur untersuchen. Die molekulare Struktur des Tetrafluorethans ist in Abb. 2.50 dargestellt.

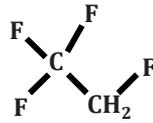


Abb. 2.50: Struktur von 1,1,1,2-Tetrafluorethan. Der Fluorkohlenwasserstoff findet häufig Anwendung als Treibgas oder Kältemittel. Die kritischen Parameter liegen bei $p_{\text{krit}} = 41$ bar und $T_{\text{krit}} = 101.5$ °C. Tetrafluorethan eignet sich daher als nahekritisches Treibmittel im Rahmen des POSME-Verfahrens. Zudem ist es ungiftig und besitzt einen hohen Flammpunkt.

Um das Einphasengebiet in den messbaren Bereich zu verschieben und so eine nach dem POSME-Verfahren verschäumbare Mikroemulsion zu erhalten, wurde im Folgenden das Anti-Aging-Agent Methyl-dodecanoat aus der Mischung entfernt. Das Phasenverhalten der Formulierung Desmophen® VP.PU 1431 – 1,1,1,2-Tetrafluorethan – LIST 1733 ($\alpha = 0.15$) bei einem Druck $p = 120$ bar ist in Abb. 2.51 dargestellt.

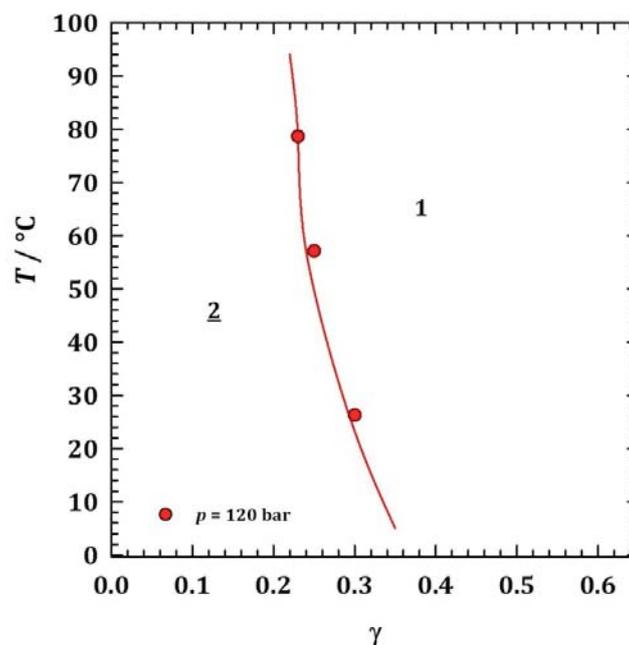


Abb. 2.51: $T(\gamma)$ -Schnitt der Mikroemulsion Desmophen® VP.PU 1431 – 1,1,1,2-Tetrafluorethan – LIST 1733 bei einem Druck von $p = 120$ bar und einem Verhältnis von hydrophober zu hydrophiler Komponente von $\alpha = 0.15$. Das System zeigt die für Systeme mit nichtionischen Tensiden normale Phasenabfolge.

Im Gegensatz zu den Polyol- CO_2 -Mikroemulsionen zeigt die TFE-Mikroemulsion als Funktion der Temperatur die für Systeme mit nichtionischen Tensiden typische Phasenabfolge, d. h. unterhalb des Einphasengebietes liegen TFE-in-Polyol-Mizellen in Koexistenz mit einer TFE-Exzessphase vor. In Abb. 2.51 lässt sich erkennen, dass der \tilde{X} -Punkt oberhalb von $T = 100$ °C und damit außerhalb des untersuchten Bereichs liegt.

Um Aufschluss über die Mikrostruktur zu erlangen, wurden im Anschluss Kleinwinkelneutronenstreuexperimente durchgeführt. Zunächst wurde hierbei erneut das Gemisch aus hydrophiler Komponente und Tensid untersucht um im Anschluss Aussagen über die Strukturänderung bei Zugabe des nahekritischen Treibmittels treffen zu können. Das Gemisch Desmophen® VP.PU 1431 – LIST 1733 wurde daher bei einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 56 \text{ °C}$ unter Normaldruck untersucht.

Die Werte für die Intensitäten I der Streukurven von TFE-LIST1733-Systemen wurden, wie bereits im vorherigen Kapitel erläutert, aufgrund von Mehrfachstreuung und einer daraus resultierenden Reduzierung der Transmission mit einem Faktor (dieser lag stets bei einem Wert von ≈ 0.7) korrigiert. Auf diese Weise wurden die bei einer Wellenlänge der Neutronen von $\lambda_w = 12 \text{ Å}$ und $\lambda_w = 6 \text{ Å}$ aufgenommenen Streudaten zur Überlappung gebracht. Die Auswertung der Strukturparameter wurde stets mittels des Modells von ORNSTEIN-ZERNIKE vorgenommen. Die Streukurve ist in Abb. 2.52 dargestellt.

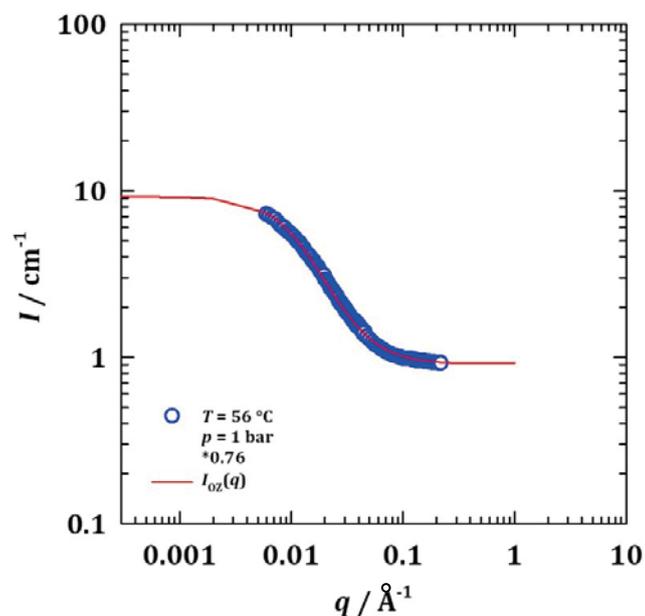


Abb. 2.52: Streukurve der Zusammensetzung Desmophen® VP.PU 1431 – LIST 1733 („Stammlösung“) bei einem Druck von $p_{\text{SANS}} = 1 \text{ bar}$ und einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 56 \text{ °C}$ (blau). Die Anpassungsfunktion nach ORNSTEIN-ZERNIKE ist in Rot dargestellt.

Die Schulter der in Abb. 2.52 dargestellten Streukurve liegt bei $q \approx 0.006 \text{ Å}^{-1}$ und die Korrelationslänge wurde mittels der Fitfunktion (aus dem Modell nach ORNSTEIN-ZERNIKE) auf $\xi_{\text{OZ}} = 9 \pm 0.5 \text{ nm}$ bestimmt. Diese ist etwas kleiner als im Falle der im vorherigen Kapitel beschriebenen Polyol-Tensid-Mischung des CO_2 -Systems ($\xi_{\text{OZ}} = 13.6 \pm 0.5 \text{ nm}$). Dort wurde jedoch ein Co-Öl (MDD) eingesetzt, was zu einem leichten Anschwellen der Struktur beitragen könnte. Dies würde die größere Korrelationslänge der CO_2 -LIST1733-„Stammlösung“ erklären.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Zugabe des nahekritischen Treibmittels auf die Strukturierung der Mikroemulsion untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Zusammensetzung Desmophen® VP.PU 1431 – 1,1,1,2-Tetrafluorethan – LIST 1733 ($\alpha = 0.15$) mithilfe von Neutronenstreuung bei einem Tensidmassenbruch $\gamma_{\text{SANS}} = 0.26$ und einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 56 \text{ °C}$ untersucht. Die Streukurve bei einem Druck $p_{\text{SANS}} = 120 \text{ bar}$ (rechts) ist im Vergleich zur Streukurve der Polyol-Tensid-Mischung (links) dargestellt.

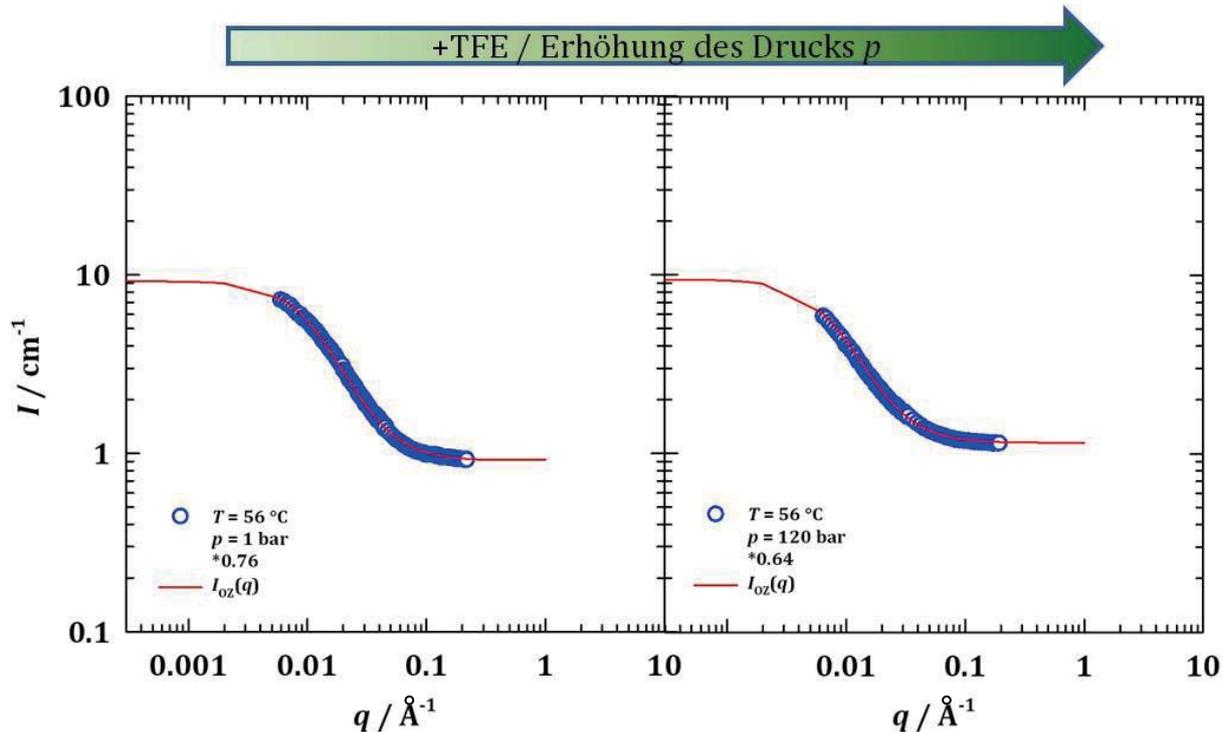


Abb. 2.53: Streukurven der Zusammensetzung Desmophen® VP.PU 1431 – 1,1,1,2-Tetrafluorethan – LIST 1733 ($\alpha = 0.15$; $\gamma_{\text{SANS}} = 0.26$) bei einem Druck von $p_{\text{SANS}} = 120 \text{ bar}$ und einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 56 \text{ °C}$ (rechts) und der entsprechenden Mischung („Stammlösung“) ohne TFE ($p_{\text{SANS}} = 1 \text{ bar}$, $T_{\text{SANS}} = 56 \text{ °C}$; links). Anhand des Modells von ORNSTEIN-ZERNIKE wurden die in Rot dargestellten Anpassungskurven erhalten.

Die Streukurven zeigen einen ähnlichen Verlauf, der q^{-2} -Abfall der Polyol-TFE-Mikroemulsion ist jedoch zu kleineren q -Werten verschoben. Dies deutet auf einen Anstieg der Strukturgröße bedingt durch die Zugabe des Treibmittels hin. Die Korrelationslänge ξ_{OZ} wurde mithilfe einer Anpassung nach dem ORNSTEIN-ZERNIKE-Modell auf einen Wert von $\xi_{\text{OZ}} = 12.8 \pm 0.5 \text{ nm}$ bestimmt. Die Mikroemulsionsstruktur ist somit stärker ausgeprägt, als bei dem Gemisch aus hydrophiler Komponente und Tensid, welches eine Korrelationslänge von $\xi_{\text{OZ}} = 9 \pm 0.5 \text{ nm}$ aufweist. Die Steigerung der Korrelationslänge lässt sich darauf zurückführen, dass das TFE nur wenig monomer im Polyol bzw. Polyol/Tensid-Gemisch gelöst wird und zu einem großen Teil ein Anschwellen der Strukturen bewirkt.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Temperatur T und des Drucks p auf die Strukturierung untersucht. Im Vergleich zu der in Abb. 2.53 dargestellten Streukurve wurden zu diesem Zweck SANS-Experimente bei $p_{\text{SANS}} = 220$ bar und $T_{\text{SANS}} = 47$ °C durchgeführt. Die Zusammensetzung wurde nicht verändert. Die aus Neutronenstreuexperimenten erhaltenen Streukurven der Formulierung Desmophen® VP.PU 1431 – 1,1,1,2-Tetrafluorethan – LIST 1733 ($\alpha = 0.15$) bei einem Tensidmassenbruch $\gamma_{\text{SANS}} = 0.26$ sind in Abb. 2.54 abgebildet.

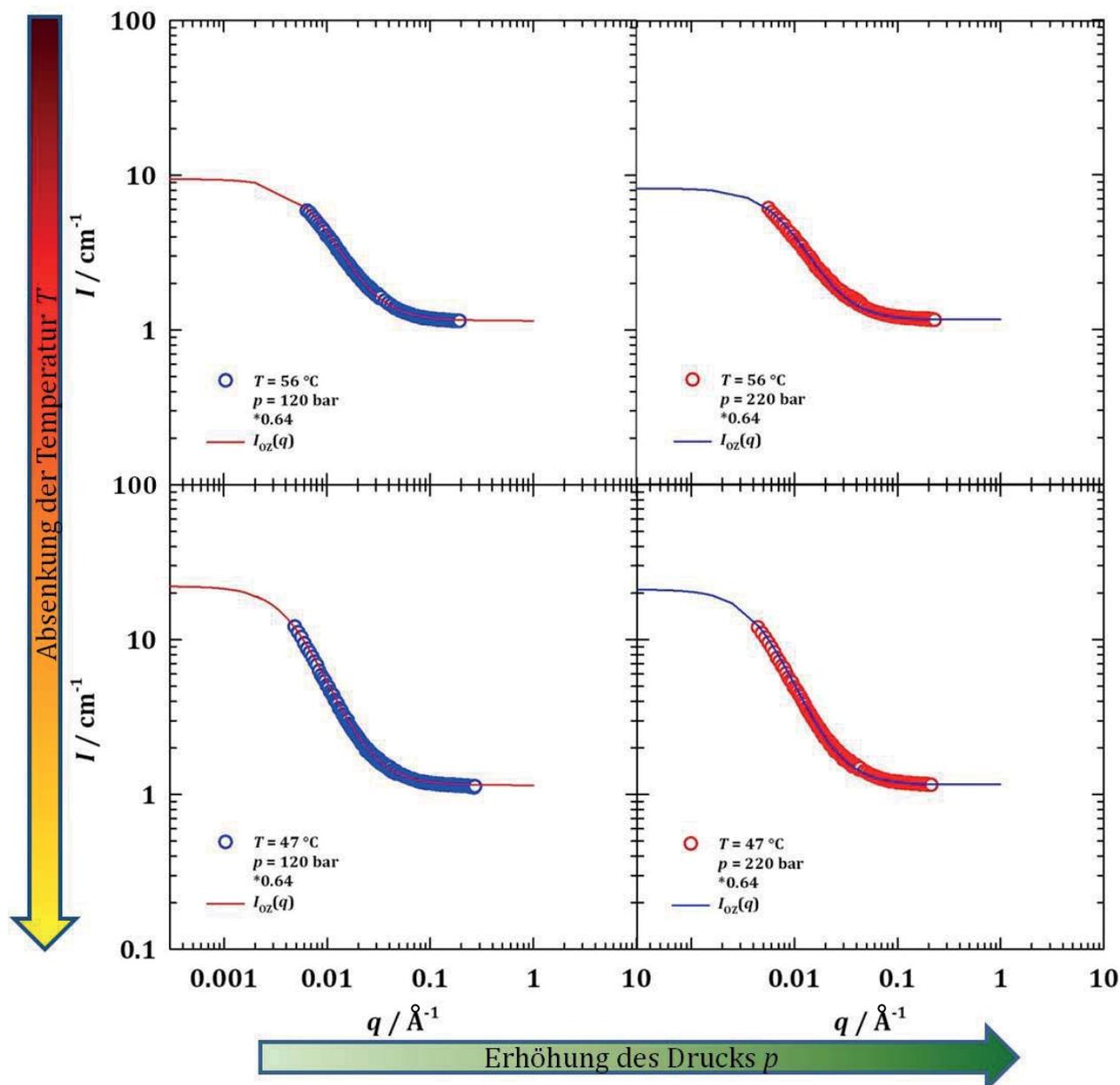


Abb. 2.54: Streukurven der Zusammensetzung Desmophen® VP.PU 1431 – 1,1,1,2-Tetrafluorethan – LIST 1733 ($\alpha = 0.15$; $\gamma_{\text{SANS}} = 0.26$). Ausgehend von der oben links aufgeführten Streukurve ($T_{\text{SANS}} = 56$ °C; $p_{\text{SANS}} = 120$ bar) wurden Streuexperimente bei einem Druck $p_{\text{SANS}} = 220$ bar (rechte Seite) und einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 47$ °C (unten) durchgeführt. Auf diese Weise sollte der Einfluss von Druck und Temperatur auf die Strukturierung der Mikroemulsion untersucht werden. Durch eine Anpassung nach dem Modell von ORNSTEIN-ZERNIKE (rote Kurven) wurden im Anschluss die Korrelationslängen ξ_{oz} ermittelt.

Anhand der in Abb. 2.54 dargestellten SANS-Messungen lässt sich erkennen, dass die Variation der Temperatur T (von oben nach unten) eine Änderung der Nanostruktur der Mikroemulsion bewirkt. Der q^{-2} -Abfall der Streukurven bei $T = 47\text{ °C}$ erstreckt sich über einen größeren q -Bereich im Vergleich zur höheren Temperatur. Bei einer Erhöhung des Druckes auf $p = 220\text{ bar}$ bleiben die Streukurven hingegen nahezu unverändert.

Die Korrelationslängen der Mikroemulsionen ξ_{0z} sind in Tab. 2.7 bei verschiedenen Drücken p und Temperaturen T zusammengefasst. Zum Vergleich ist die Mischung ohne TFE ebenfalls eingetragen.

Tab. 2.7: Korrelationslängen ξ_{0z} aller mittels SANS-Experimenten untersuchten TFE-LIST1733-Systeme in Abhängigkeit vom Druck p und der Temperatur T . Zum Vergleich ist die Mischung ohne TFE („Stammlösung“) aufgeführt. Die Korrelationslängen wurden mithilfe der ORNSTEIN-ZERNIKE-Formel ermittelt.

Probe	Druck / bar	Temperatur / °C	Korrelationslänge ξ_{0z} / nm
„Stammlösung“ - LIST1733 (ohne TFE)	1	56	9 ± 0.5
1 (oben links)	120	56	12.8 ± 0.5
2 (unten links)	120	47	20 ± 0.5
3 (oben rechts)	220	56	12.1 ± 0.5
4 (unten rechts)	220	47	20 ± 0.5

Wie in Tab. 2.7 zu erkennen ist, ändern sich die Korrelationslängen ξ_{0z} deutlich bei Variation der Temperatur T . Sowohl bei einem Druck von $p = 120\text{ bar}$ als auch bei $p = 220\text{ bar}$ führt eine Temperatursenkung um $\Delta T = 9\text{ °C}$ zu einer Steigerung der Korrelationslänge von $\Delta \xi_{0z} \approx 8\text{ nm}$. Die Strukturierung der Mikroemulsion ist demnach bei tieferen Temperaturen deutlich stärker ausgeprägt. Dies lässt sich auf geringere thermische Fluktuationen innerhalb der Zusammensetzung zurückführen.

Bei einer Erhöhung des Drucks lässt sich keine bzw. lediglich eine sehr geringe Änderung der Korrelationslänge ξ_{0z} feststellen. Die Druckvariation nimmt somit in einem Bereich zwischen $p = 120\text{ bar}$ und $p = 220\text{ bar}$ keinen Einfluss auf die Strukturierung der Mikroemulsion. Dies lässt sich zum einen darauf zurückführen, dass sich die Dichte des 1,1,1,2-Tetrafluorethans in dem gemessenen Temperatur- und Druckbereich nur sehr geringfügig ändert (Abb. 2.55).

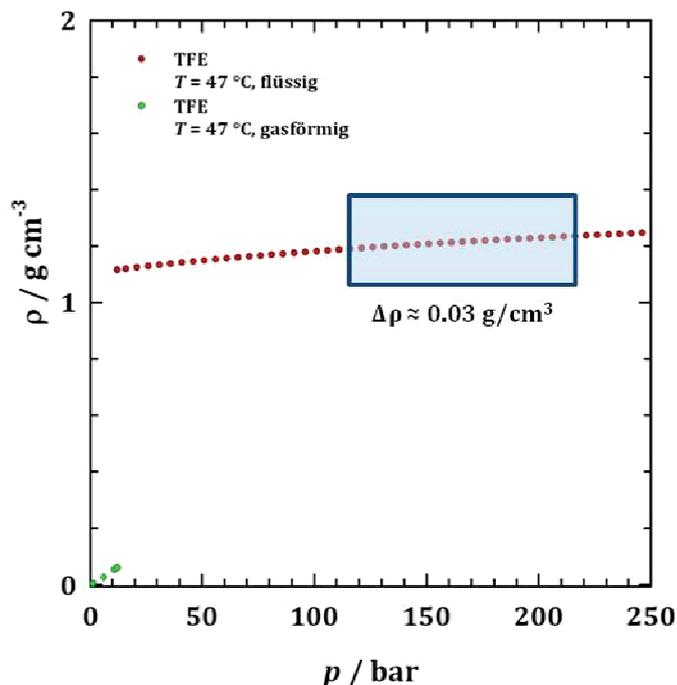


Abb. 2.55: Auftragung der Dichte ρ von 1,1,1,2-Tetrafluorethan in Abhängigkeit des Druckes p bei einer Temperatur $T = 47$ °C. Im Druckbereich zwischen $p = 120$ bar und $p = 220$ bar ändert sich die Dichte der Flüssigkeit nur sehr gering ($\Delta\rho \approx 0.03 \text{ g/cm}^3$). Daher hat die Erhöhung des Druckes nahezu keinen Einfluss auf die Strukturierung der Mikroemulsion. Daten erhalten aus [106].

Die Dichte von TFE innerhalb des gemessenen Druckbereiches (blauer Kasten; Abb. 2.55) ändert sich bei einer Temperatur $T = 47$ °C nur um $\Delta\rho \approx 0.03 \text{ g/cm}^3$. Der Einfluss einer Dichteänderung auf die Strukturierung kann somit vernachlässigt werden. Zum anderen zeigen die Ergebnisse, dass das Tetrafluorethan durch einen Druckanstieg von $p = 120$ bar auf $p = 220$ bar nicht verstärkt monomer im Polyol gelöst wird. Dies hätte kleinere Strukturen der Mikroemulsion zur Folge. 1,1,1,2-Tetrafluorethan ist daher aus physikalisch-chemischer Sicht gut geeignet als Treibgas für Polyol-Mikroemulsionen im Rahmen des POSME-Verfahrens. Wie bereits beschrieben, ist dieser Fluorkohlenwasserstoff aus ökologischer Sicht hingegen bedenklich und soll lediglich dazu dienen, zu untersuchen, wie sich eine verringerte monomere Löslichkeit des Treibmittels auf die Struktur des Schaumes auswirkt. Eine ökologisch unbedenklichere Alternative stellt Propan dar, da es ein niedrigeres Treibhauspotenzial und keine ozonschädigende Wirkung aufweist. Die kritischen Parameter dieses Alkans liegen bei $T_{\text{krit}} = 96.8$ °C bzw. $p_{\text{krit}} = 42.48$ bar (Abb. 2.56). Die monomere Löslichkeit des nahekritischen Propan in der hydrophilen Komponente sollte zudem äußerst gering sein [106, 154]. Propan lässt sich somit als nahekritisches Treibmittel im POSME-Verfahren einsetzen.

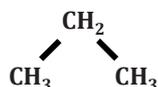


Abb. 2.56: Molekularer Aufbau von Propan.

Hinzu kommt, dass niedrigsiedende Alkane, wie z.B. Pentan oder Cyclopentan, häufig als Treibmittel für Polyurethan-Schaumstoffe in der industriellen Synthese verwendet werden und somit eine weit verbreitete Alternative zu HFKWs darstellen [19]. Sollte es nicht gelingen, durch Austausch verschiedener Komponenten (z.B. Polyol oder Tensid) die monomere Löslichkeit von CO₂ in der hydrophilen Komponente weiter abzusenken, könnte Propan alternativ als Treibmittel eingesetzt werden. Daher wurde in dieser Arbeit eine Polyol-Propan-Mikroemulsion formuliert und diese bezüglich ihrer Mikrostruktur mittels Kleinwinkelneutronenstreuung untersucht.

Als Tensid wurde erneut das bereits zuvor eingesetzte Silikontensid Silwet® L-7608 verwendet. Die hydrophile Komponente des Systems setzt sich zusammen aus dem Polyetherester-Polyol Desmophen® VP.PU 1431 und dem trifunktionellen Vernetzer Glycerin ($\psi_{\text{Desmophen}^\circledR} = 0.8$; $\psi_{\text{Gly}} = 0.2$). Als Verhältnis von hydrophober zu hydrophiler Komponente wurde ein Wert von $\alpha = 0.07$ gewählt. Jegliche Massenverhältnisse wurden so gewählt, dass ein einphasiges Gebiet innerhalb des mithilfe der Hochdruckzelle messbaren Bereichs liegt. Das Phasenverhalten der Mikroemulsion Desmophen® VP.PU 1431/Glycerin – Propan – Silwet® L-7608 bei einem Druck von $p = 250$ bar ist in Abb. 2.57 dargestellt.

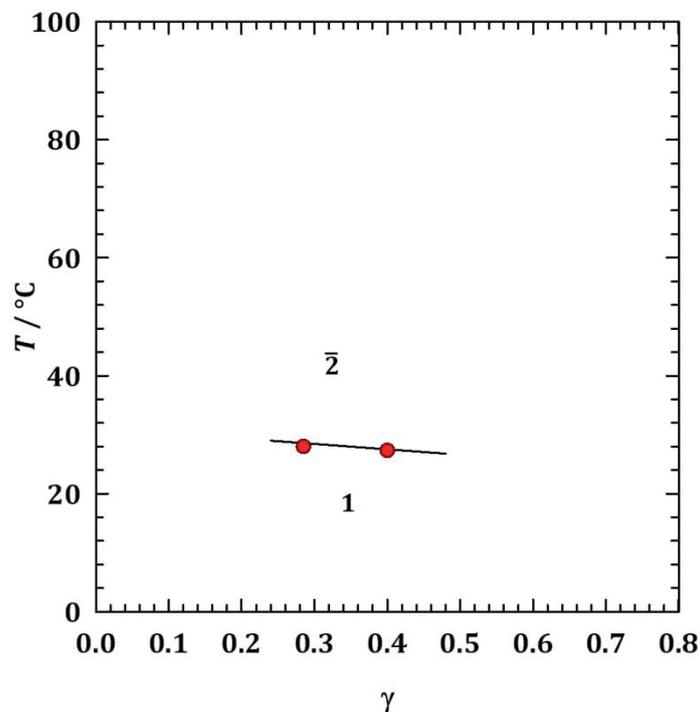


Abb. 2.57: $T(\gamma)$ -Schnitt der Mikroemulsion Desmophen® VP.PU 1431/Glycerin – Propan – Silwet® L-7608 ($\alpha = 0.07$; $\psi_{\text{Desmophen}^\circledR} = 0.8$; $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.2$) bei einem Druck $p = 250$ bar. Aufgrund der hohen Viskosität der Mischung wurden lediglich zwei Messpunkte aufgenommen und die Phasengrenze extrapoliert. Das System zeigt normales Phasenverhalten.

Der in Abb. 2.57 dargestellte Phasenübergang verläuft bei einer Temperatur $T \approx 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Aufgrund der hohen Viskosität der Mischung wurden lediglich zwei Messpunkte aufgenommen und die Phasengrenze extrapoliert. Das System zeigt eine für nichtionische Tenside charakteristische Phasenabfolge.

Um Aussagen über die Mikrostruktur treffen zu können, wurden im Anschluss Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen der Formulierung durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein Tensidmassenbruch von $\gamma_{\text{SANS}} = 0.285$ und eine Temperatur $T_{\text{SANS}} = 11 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt. Die absolut kalibrierte Streukurve ist in Abb. 2.58 (links) dargestellt. Im rechten Bild ist der SANS-Messpunkt in den $T(\gamma)$ -Schnitt der Mikroemulsion eingetragen.

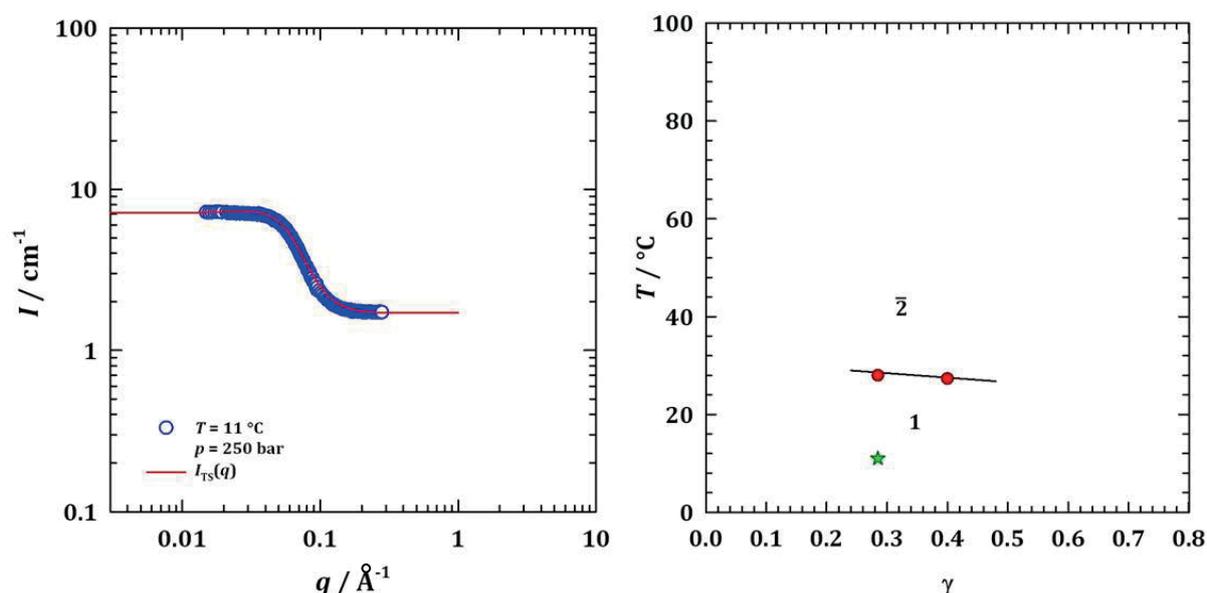


Abb. 2.58: Links: Absolut kalibrierte Streukurve der Zusammensetzung Desmophen® VP.PU 1431/Glycerin – Propan – Silwet® L-7608 ($\psi_{\text{Desmophen}^\circledR} = 0.8$; $\psi_{\text{Gly}} = 0.2$) bei einem Druck von $p_{\text{SANS}} = 250 \text{ bar}$ und einer Temperatur $T_{\text{SANS}} = 11 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Tensidmassenbruch beträgt $\gamma_{\text{SANS}} = 0.285$ und das Verhältnis von hydrophober zu hydrophiler Komponente ist $\alpha = 0.07$. Durch eine Anpassung nach dem Modell von TEUBNER und STREY wurde im Anschluss die Korrelationslänge ξ_{TS} und die Periodizität d_{TS} ermittelt. Rechts: SANS-Messpunkt (grüner Stern) eingetragen in den $T(\gamma)$ -Schnitt der Mikroemulsion.

Die in Abb. 2.58 dargestellte absolut kalibrierte Streukurve zeigt eine Schulter bei $q \approx 0.04 \text{ } \text{\AA}^{-1}$. Im Bereich höherer q -Werte lässt sich ein q^{-4} -Abfall beobachten, der bei $q \approx 0.16 \text{ } \text{\AA}^{-1}$ beginnt auf einen konstanten Wert hinauszulaufen. Durch eine Anpassung der Streukurve mittels der Fitfunktion nach TEUBNER und STREY wurde eine Korrelationslänge $\xi_{\text{TS}} = 2.5 \pm 0.5 \text{ nm}$ und eine Periodizität $d_{\text{TS}} = 13 \pm 0.5 \text{ nm}$ erhalten. Das Gemisch weist demnach einen Mikroemulsions-Charakter auf. Angesichts des geringen Öl-Gehaltes sind die Strukturen jedoch nicht besonders ausgeprägt. Ein höherer Propan-Gehalt konnte mithilfe des verwendeten Silikontensides allerdings nicht realisiert

werden. In Zukunft gilt es daher, eine Polyol-Propan-Mikroemulsion mit höherem Treibmittel-Gehalt unter Austausch der amphiphilen Komponente zu formulieren.

Anhand von Neutronenstreuexperimenten konnte die Strukturierung von Mikroemulsionen sowohl mit Tetrafluorethan als auch mit Propan nachgewiesen werden. Sollte es in weiteren Untersuchungen nicht gelingen, durch die Variation des Tensides die Nanostruktur der Mikroemulsion auf den PUR-Schaum zu übertragen, so könnte der Austausch des Treibmittels einen alternativen Lösungsansatz darstellen.

3. Minimierung der Porengröße von Polyurethan-Schäumen mithilfe des NF-CID-Verfahrens

Zur Minimierung der im vorherigen Abschnitt dargestellten Alterungsphänomene, die im Rahmen des POSME-Verfahrens für eine Vergrößerung der Schaumstrukturen sorgen, wurde in dieser Arbeit zusätzlich ein alternativer Ansatz zur Darstellung von duroplastischen Polymer-Schäumen mit Porengrößen im Bereich von wenigen Mikrometern und darunter verfolgt. Als Grundlage diente hierbei das im Jahre 2011 von STREY und MÜLLER entwickelte *Nanofoams by Continuity Inversion of Dispersions* (NF-CID)-Verfahren, welches im Folgenden näher beschrieben wird [72]. Dieses Prinzip basiert auf der reversiblen Verformbarkeit von thermoplastischen Kunststoffen bei einer Temperatur oberhalb der Glasatemperatur T_g des Polymers. Da der Glaspunkt duroplastischer Materialien jedoch oberhalb deren Zersetzungstemperatur T_z liegt, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine modifizierte Version des Verfahrens entwickelt [22]. Dabei wurde dieses Konzept so verändert, dass zwei oder mehrere reaktive Ausgangskomponenten in Partikelform zu einem hochvernetzten, duroplastischen Schaum abreagieren können, bevor das eingeschlossene Treibmittel entspannt wurde. Der Fokus wurde hierbei auf die Entwicklung von Polyurethan-Schäumen gelegt. Um eine Verallgemeinerung der Vorgehensweise zu erreichen, wurde das entwickelte Verfahren zusätzlich zur Erzeugung von Polyepoxid-Schäumen genutzt.

Im folgenden Kapitel wird im Anschluss an die Darstellung des NF-CID-Verfahrens ein kurzer Überblick über die verschiedenen Arten von Polymeren gegeben. Es folgt die Entwicklung des REMIX- bzw. REMIX-N₂-Verfahrens und deren Anwendung auf Polyurethan- bzw. Polyepoxid-Kunststoffe.

Weiterhin wurden wässrige Polyurethan-Dispersionen und deren Gemische mit Polystyrol-Dispersionen mithilfe des NF-CID-Verfahrens umgesetzt und aufgeschäumt. Abschließend werden alle Ergebnisse dieser Aufschäumexperimente anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dargestellt und deren Porengrößen somit charakterisiert. Eine nähere Betrachtung des Rasterelektronenmikroskops und der Probenpräparation wird im Anhang geliefert (s. Kap. 5.1).

3.1 Nanofoams by Continuity Inversion of Dispersions (NF-CID)

Im Gegensatz zum POSME-Verfahren dienen im Rahmen des NF-CID-Verfahrens generell thermoplastische Polymerpartikel als Ausgangsmaterial zur Darstellung eines Nanoschaums. Vorangegangene Arbeiten konnten bereits zeigen, dass mithilfe dieses Prinzips verschiedene Polymere erfolgreich zu aufgeschäumten Materialien mit Porengrößen unterhalb von einem Mikrometer umgesetzt werden konnten. In Abb. 3.1 ist als Beispiel ein über das NF-CID-Verfahren zugänglicher PMMA-Nanoschaum abgebildet. Die Porengrößen liegen hier im Bereich von $d_{\text{Pore}} = 200 \text{ nm}$ [25].

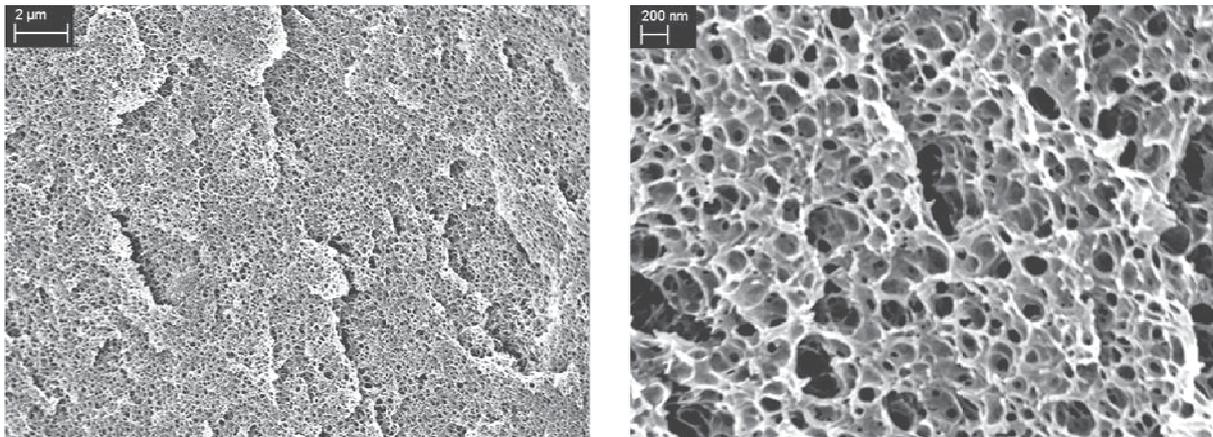


Abb. 3.1: REM-Aufnahmen eines PMMA-Nanoschaums. Das thermoplastische Polymer wurde mithilfe des NF-CID-Verfahrens aufgeschäumt. Die Porengröße liegt im Bereich von $d_{\text{Pore}} = 200 \text{ nm}$. Das rechte Bild stellt einen Ausschnitt der linken Aufnahme mit stärkerer Vergrößerung dar. Entnommen aus [25].

Grundsätzlich umfasst das ursprünglich entwickelte NF-CID-Verfahren fünf wesentliche Schritte zur Erzeugung eines Nanoschaums (Abb. 3.2). Ausgehend von dispergierten Partikeln, die z.B. aus einer Emulsionspolymerisation erhalten wurden, wird zunächst durch Trocknung ein kolloidaler Kristall erzeugt. Die thermoplastischen Polymerpartikel ordnen sich über weite Bereiche in einer dichtesten Kugelpackung an, sodass im Idealfall eine Packungsdichte von annähernd 74 % erreicht wird. Im Anschluss wird der Kristall mit einem Treibmittel kontaktiert, üblicherweise Kohlenstoffdioxid, welches unmittelbar in die Hohlräume der dichtesten Kugelpackung eindringt. Durch Druck- und Temperaturerhöhung ($p > p_{\text{krit}}$; $T > T_{\text{krit}}$) geht das Gas in einen überkritischen Zustand über. Bei der Verwendung von Nanopartikeln lässt sich davon ausgehen, dass diese innerhalb kürzester Zeit mit dem verwendeten Treibmittel gesättigt sind (s. Gleichung (2.15)). Dies kann dazu führen, dass die Glasübergangstemperatur T_g des Polymers deutlich herabgesetzt wird, was sich positiv auf den weiteren Verlauf des Verfahrens auswirkt. Im Anschluss wird die Temperatur

auf einen Wert oberhalb des Glaspunktes des Kunststoffes erhöht ($T > T_g$). Das Material wird auf diese Weise verformbar und es kommt zu einer Kontinuitätsinversion. Das Polymer bildet nun die kontinuierliche Phase innerhalb derer sich Einschlüsse des überkritischen Treibmittels befinden.

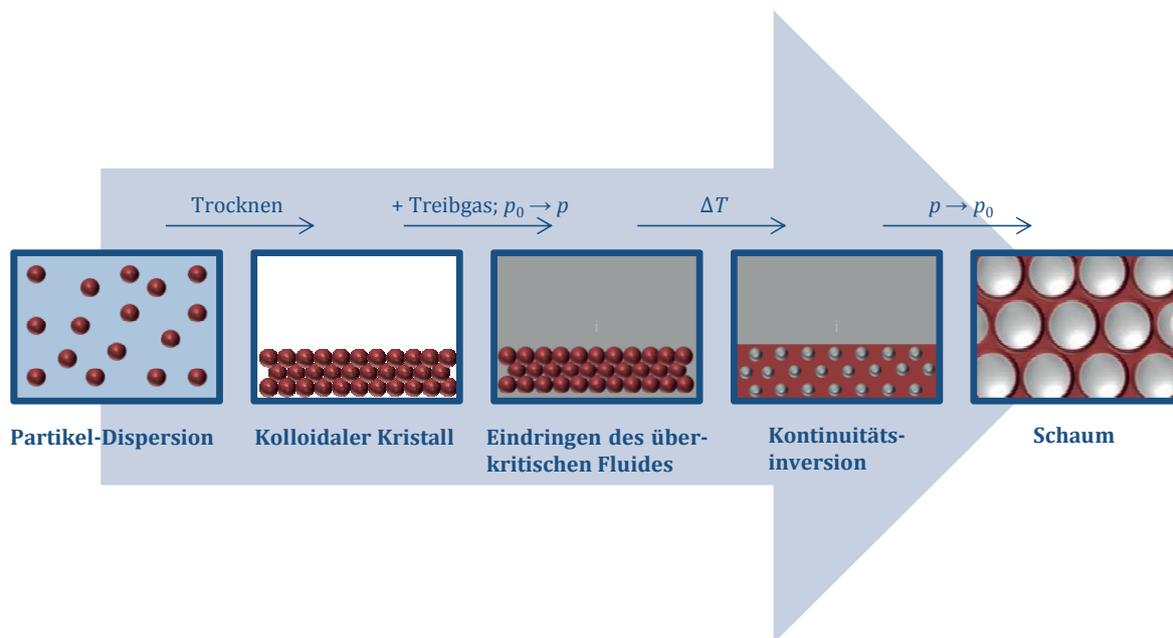


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des NF-CID-Verfahrens. Ausgehend von dispergierten Partikeln wird durch Trocknung zunächst ein kolloidaler Kristall erzeugt. Die Partikel ordnen sich idealerweise in einer dichtesten Kugelpackung an. Im Anschluss wird der Kristall mit einem Treibgas (üblicherweise CO_2) überschichtet, welches durch Druck- und Temperaturerhöhung in den überkritischen Zustand gebracht wird. Das überkritische Fluid dringt in die Zwischenräume der Kugelpackung ein. Durch Erwärmung auf eine Temperatur oberhalb des Glaspunktes der mit Treibmittel gesättigten Polymerpartikel ($T > T_g$) kommt es zu einer Kontinuitätsinversion. Es werden Treibmitteleinschlüsse innerhalb einer kontinuierlichen Polymermatrix gebildet. Durch Druckerniedrigung ($p \rightarrow p_0$) und die daraus resultierende Expansion sinkt die Temperatur unterhalb des Glaspunktes, sodass ein fixierter Schaum erhalten wird. Nachgezeichnet aus [25].

Die Größe dieser Treibmitteleinschlüsse korreliert direkt mit der Größe der eingesetzten Partikel nach der Beziehung [25]:

$$d_{\text{Incl}} = d_{\text{Part}} \sqrt[3]{\frac{N_{\text{Part}} \Phi_{\text{Fluid}}}{N_{\text{Incl}} (1 - \Phi_{\text{Fluid}})}} \quad (3.1)$$

N_{Part} bezeichnet hierbei die Anzahl der Partikel, N_{Incl} die Anzahl der Treibmitteleinschlüsse und Φ_{Fluid} den Volumenbruch des Treibmittels, bezogen auf das Gesamtvolumen. In einer idealen dichtesten Kugelpackung mit monodispersen sphärischen Partikeln entspricht die Anzahl der Partikel der Anzahl an Einschlüssen ($N_{\text{Part}} / N_{\text{Incl}}$). Der Volumenbruch des Treibmittels nimmt in diesem Fall einen Wert von $\Phi_{\text{Fluid}} \approx 0.26$ an. Die Triebkraft für die Kontinuitätsinversion beruht auf der Minimierung

der Grenzfläche scFluid – Polymer. Die Transformation hin zu sphärischen Einschlüssen des überkritischen Fluids in der Polymermatrix führt zu einer Minimierung der Kontaktfläche zwischen beiden Komponenten. Die Dauer dieses Vorganges ist materialspezifisch und kann empirisch ermittelt werden. Im Anschluss an die vollständige Inversion wird der Druck auf Atmosphärendruck erniedrigt. Dies führt zu einer Expansion des Treibmittels, was mit einer Absenkung der Temperatur einhergeht. Gleichzeitig steigt die Glasübergangstemperatur des Polymers T_g wieder, da das im Polymer gelöste Treibmittel entweicht. Auf diese Weise kann eine schlagartige Fixierung des Schaumes erfolgen ($T < T_g$). Die Porengröße kann nach Gleichung ((3.2) abgeschätzt werden [25].

$$d_{\text{Calc}} = d_{\text{part}} \sqrt[3]{\frac{\rho_{p=\text{high}} N_{\text{Part}} \Phi_{\text{Fluid}}}{\rho_{p=\text{low}} N_{\text{Incl}} (1 - \Phi_{\text{Fluid}})}} \quad (3.2)$$

Der Quotient $\rho_{p=\text{high}}/\rho_{p=\text{low}}$ beschreibt hierbei das Verhältnis der Dichten des Treibmittels vor ($\rho_{p=\text{high}}$) und nach ($\rho_{p=\text{low}}$) der Expansion.

3.2 Aufbau von Polymeren

Da im Verlauf der Arbeit verschiedene Arten von Polymer-Schäumen angefertigt wurden, soll in diesem Abschnitt ein kurzer Überblick über die unterschiedlichen Eigenschaften dieser Materialien gegeben werden. Grundsätzlich lässt sich der Charakter des zugrunde liegenden Kunststoffes auch auf den entsprechenden Schaumstoff übertragen. Daher werden im Folgenden zunächst allgemeine Eigenschaften von Polymeren beschrieben und ihre Klassifizierung vorgenommen.

3.2.1 Struktur

Aufgrund der hohen Vielfalt an Strukturen lässt sich nahezu jede gewünschte makroskopische Eigenschaft eines Kunststoffes einstellen. Der Aufbau der Polymere erfolgt z.B. über Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition von einzelnen bi- oder höherfunktionellen Bausteinen, den Monomeren. Es wird hierbei unterschieden zwischen Homopolymer (gleichartige Monomere) und Copolymer (verschiedenartige Monomere). Durch Variation von reaktionsbeeinflussenden Parametern, wie z.B.

Temperatur oder Druck, ergeben sich unterschiedlich aufgebaute Molekülstränge (Abb. 3.3). Auch die Art und Funktionalität der Monomere und die Zugabe von Additiven (Katalysatoren, Regler etc.) haben einen entscheidenden Einfluss auf die Strukturierung. Die Monomere innerhalb dieser Polymerketten sind vorwiegend kovalent gebunden [22].

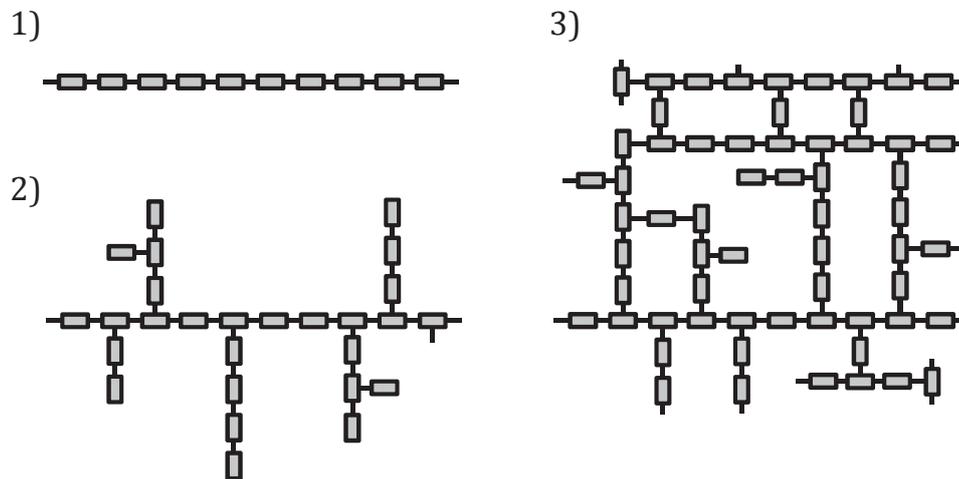


Abb. 3.3: Schematische Darstellung unterschiedlicher Grundstrukturen von Polymeren. Die blauen Kästchen stellen dabei kovalent gebundene bi- bzw. trifunktionelle Moleküle dar. Die Polymerstränge liegen je nach Reaktionsbedingungen und eingesetzten Monomeren entweder linear (1), verzweigt (2) oder vernetzt (3) vor. Die Struktur ist ausschlaggebend für die makroskopischen Eigenschaften des Kunststoffes. Nachgezeichnet aus [22].

Durch den Einsatz von bifunktionellen Monomeren werden dementsprechend lineare Molekülketten aufgebaut, wohingegen die Erhöhung des Anteiles an tri- oder höherfunktionellen Molekülen eine Steigerung des Vernetzungsgrades zur Folge hat. Auf diese Weise können die makroskopischen Eigenschaften des Kunststoffes, wie z.B. die Härte, variiert werden. Aufgrund des Herstellungsprozesses sind die Polymermoleküle in einem Kunststoff polydispers, d. h., die Kettenlänge der einzelnen Stränge variiert. Die Molmasse bezeichnet daher stets ein berechnetes, statistisches Gewichtsmittel. Der Wert liegt bei technisch genutzten Polymeren üblicherweise in einem Bereich von $M_k \approx 10^4$ - 10^7 g·mol⁻¹ [22].

3.2.2 Klassifizierung von Polymerwerkstoffen anhand ihrer Struktur

Eine sinnvolle Einteilung von Polymeren kann anhand ihres molekularen Aufbaus vorgenommen werden. Grundsätzlich wird unterschieden zwischen Duromeren (Duroplasten), Thermoplasten und Elastomeren.

Thermoplastische Kunststoffe sind amorph oder kristallin und können bei einer Erwärmung oberhalb ihrer Glasatemperatur ($T > T_g$) reversibel verformt werden [125]. Die einzelnen linearen oder verzweigten Molekülstränge sind überwiegend schwach vernetzt und ineinander „verknäult“. Das Polymer lässt sich demnach noch nach der abgeschlossenen Polymerisation verarbeiten und in Form bringen. Bekannte Beispiele für thermoplastische Kunststoffe sind Polystyrol (PS), Polyethylen (PE) oder Polymethylmethacrylat (PMMA). Der strukturelle Aufbau ist schematisch in Abb. 3.4 dargestellt.

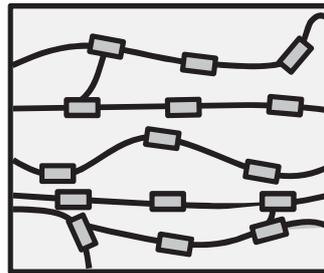


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Struktur eines thermoplastischen Polymers. Die linearen oder verzweigten Molekülketten sind nur schwach vernetzt und ineinander „verknäult“. Aus dieser spezifischen Struktur geht die reversible Verformbarkeit bei Erwärmung ($T > T_g$) hervor. Nachgezeichnet aus [155].

Duroplastische Kunststoffe sind amorphe Materialien und besitzen eine hohe Vernetzungsdichte [22]. Die Vernetzung ist irreversibel, was dazu führt, dass das Polymer nach der Bildung nicht mehr verformbar ist. Sie sind daher nicht schmelzbar. Die reaktiven Monomere werden vor oder während der Polymerisation in formgebende Elemente eingebracht, um so das gewünschte Kunststoffelement zu erhalten [125]. Typische duroplastische Kunststoffe sind Polyurethane (PUR), Polyepoxide oder Phenoplaste (PF-Harze). Die charakteristische engmaschige und verzweigte Struktur ist in Abb. 3.5 schematisch dargestellt.

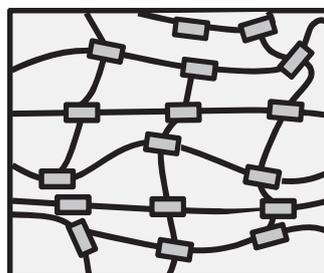


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Struktur eines duroplastischen Polymers. Die Molekülketten sind engmaschig verbunden und besitzen eine hohe Vernetzungsdichte. Die Verknüpfung ist irreversibel, sodass das Polymer nach der Aushärtung nicht mehr schmelz- oder verformbar ist. Nachgezeichnet aus [155].

Elastomere können entweder thermoplastisch, d. h. bei Erwärmung reversibel verformbar, oder hochvernetzt sein [22]. Hochvernetzte Elastomere ähneln den Duromeren, sind jedoch deutlich weitmaschiger verknüpft. Elastomere zeichnen sich durch ihre Dehnbarkeit aus, die einhergeht mit der Fähigkeit, nach der Belastung wieder in den Ausgangszustand zurückzukehren. Weit verbreitete, hochvernetzte Elastomere sind Natur- und Silikonkautschuk. Die Struktur ist schematisch in Abb. 3.6 dargestellt.

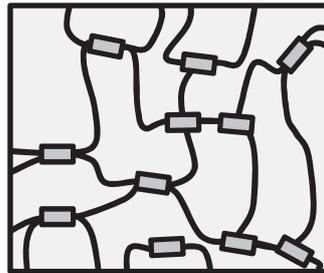


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der Struktur eines elastischen Kunststoffes (Elastomer). Die Polymerstränge sind weitmaschig vernetzt oder ineinander „verknäult“. Daraus resultiert eine Dehnbarkeit des Materials. Nach der Belastung fällt das Polymer wieder in seine ursprüngliche Form zurück. Nachgezeichnet aus [155].

Thermoplastische Elastomere sind im Gegensatz zu den „klassischen“ Elastomeren physikalisch reversibel vernetzt und lassen sich oberhalb einer charakteristischen Umwandlungstemperatur T_{uw} vergleichbar zu Thermoplasten bearbeiten. Diese Eigenschaft basiert darauf, dass innerhalb des Polymers harte (thermoplastische) neben flexiblen (elastischen) Domänen vorliegen [22]. Ein Beispiel für ein derartiges Material ist thermoplastisches Polyurethan, welches im späteren Verlauf zur Herstellung von flexiblen Nanoschäumen verwendet wurde.

3.3 Modifizierung des NF-CID-Verfahrens zur Anwendung auf Mehrkomponentensysteme

3.3.1 Reactive-Mixture-Verfahren (REMIX)

Wie bereits eingangs erwähnt, ist das NF-CID-Verfahren für thermoplastische Einkomponentensysteme geeignet. Zur Einleitung der Kontinuitätsinversion im Laufe des Prozesses ist die reversible Verformbarkeit des Polymers bei Erwärmung von großer Bedeutung. Da die Polymerisation bereits zu Beginn des Verfahrens abgeschlossen ist, muss lediglich die Temperatur und die Kontaktzeit des überkritischen Treibmittels mit dem Polymer unter hohem Druck abgestimmt werden. Wird von Mehrkomponentensystemen ausgegangen, d.h. von Polymeren, die aus unterschiedlichen Monomeren aufgebaut sind, besteht eine weitere Herausforderung darin, eine chemische Reaktion (z.B. eine Polyadditionsreaktion) in den Prozess zu integrieren. In diesem Fall müssen Kontinuitätsinversion und Expansion zusätzlich mit der Reaktion zeitlich abgestimmt werden, da das Material nach vollständig abgeschlossener Polymerisation nicht mehr verformbar ist. Hinzu kommt, dass polymerbildende Komponenten bei Raumtemperatur meist flüssig sind, was die Bildung der festen Ausgangspartikel erschwert. Da der Fokus in dieser Arbeit auf Polyurethan-Schaumstoffe gelegt werden soll, war es notwendig das NF-CID-Verfahren derart anzupassen, dass sich Polyol und Isocyanat, sowie ggf. Additive, mithilfe dieses Prinzips umsetzen lassen. Zu diesem Zweck wurde in einem ersten Schritt das sogenannte *Reactive-Mixture-Verfahren* (REMIX) entwickelt. Dieses Konzept umfasst die Bereitstellung eines homogenen, reaktiven Gemisches aus mehreren Komponenten in Form von dispergierten Partikeln bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes T_m der Mischung. Diese werden anschließend mithilfe eines überkritischen Treibmittels zu einem Schaum mit Porengrößen im Bereich von wenigen Mikrometern umgesetzt. Das REMIX-Verfahren ist schematisch in Abb. 3.7 dargestellt.

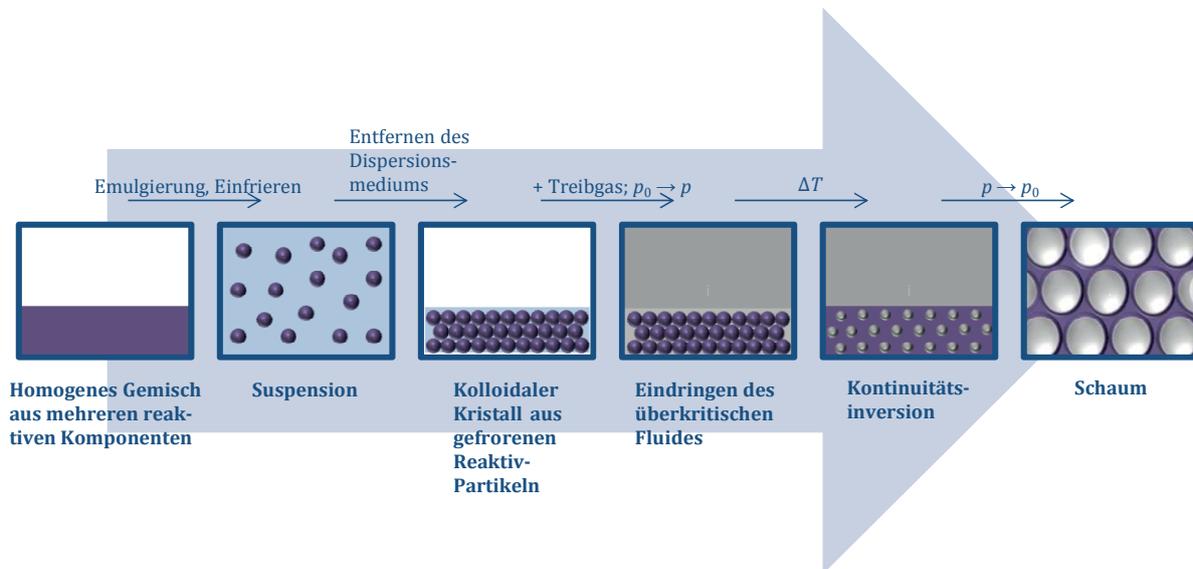


Abb. 3.7: Darstellung der einzelnen Schritte des *Reactive-Mixture-Verfahrens* (REMIX). Das Konzept wurde zur Anwendung für Polyaddukte aus dem NF-CID-Verfahren entwickelt. Zunächst wird ein homogenes, reaktives Gemisch in einem tensidhaltigen Dispersionsmedium zu dispergierten, gefrorenen Partikeln (z.B. Isocyanat-, Polyol- und Katalysatorpartikel) verarbeitet. Im Anschluss wird das Dispersionsmittel in der Kälte abdekantiert und ein kolloidaler Kristall erhalten, der weiterhin gekühlt wird. Analog zum NF-CID-Verfahren wird nach kurzer Zeit ein überkritisches Treibmittel eingeleitet, welches in die Hohlräume der Kugelpackung eindringt. Durch Temperaturerhöhung kommt es zu einem zum Schmelzen der Komponenten, sodass sphärische Treibmitteleinschlüsse innerhalb der Matrix gebildet werden. Zum anderen wird die Polymerisationsreaktion gestartet, da diese jetzt nicht mehr gehemmt ist. Anschließend wird der Druck abgesenkt, was zu einer Expansion des Treibmittels führt. Hierbei ist es wichtig, dass das Polymer zum Zeitpunkt der Expansion noch nicht vollständig ausgehärtet ist. Die Viskosität sollte jedoch durch die fortschreitende Polymerisation bereits so hoch sein, dass Alterungsprozesse verhindert werden. Auf diese Weise wird ein fester, nicht mehr verformbarer Schaum erhalten. Nachgezeichnet aus [25] (modifiziert).

Die Herstellung der gefrorenen reaktiven Partikel wird durch Emulgierung der homogenen Reaktivmasse (z.B. Polyol, Isocyanat und Katalysator) in einem geeigneten Dispersionsmittel (z.B. *n*-Decan) durchgeführt. Zur Stabilisierung der Partikel wird zuvor ein geeignetes Tensid in das Dispersionsmedium eingerührt. Durch anschließende Kühlung mit Eis wird die entstehende Emulsion aufgrund des Einfrierens der Partikel direkt im Anschluss in eine Suspension überführt. Wichtig bei der Wahl des Dispersionsmittels ist dessen Schmelzpunkt T_m . Dieser muss deutlich unterhalb der Schmelzpunkte der Komponenten liegen, um eine Verfestigung zu vermeiden. Für den weiteren Verlauf des Verfahrens ist es ebenfalls notwendig, dass das Dispersionsmedium mit dem als Treibmittel eingesetzten überkritischen Fluid mischbar ist. Nach der abgeschlossenen Suspensionsbildung wird das tensidhaltige Dispersionsmittel unter stetiger Kühlung weitestgehend abdekantiert. Dadurch, dass sich die polymerbildenden Komponenten in einem festen Zustand befinden, ist die Polymerisationsreaktion inhibiert, sodass sich beim Absetzen der sphärischen Partikel ein kolloidaler Kristall bilden kann. In dessen Hohlräumen befinden sich noch Reste des

Dispersionsmittels. Um diesen Zustand zu konservieren, wird der Kristall weiterhin bei einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperaturen der einzelnen Komponenten, aber oberhalb derer des Dispersionsmittels gelagert. Im Anschluss wird, analog zum NF-CID-Verfahren, zügig ein überkritisches Treibmittel unter hohem Druck mit dem gefrorenen Gemisch in Kontakt gebracht, welches sich mit den Dispersionsmittel-Resten mischt und somit in die Hohlräume des Kolloidal-Kristalles eindringt. Im nächsten Schritt wird die Temperatur auf einen Wert oberhalb des Schmelzpunktes der polymerbildenden Reaktionspartner gebracht, sodass die gefrorenen Partikel zu Schmelzen beginnen. Zum einen werden nun sphärische Treibmitteleinschlüsse innerhalb des flüssigen, reaktiven Gemisches gebildet. Die Triebkraft hierbei ist wiederum die Minimierung der Grenzfläche zwischen Polymer und Treibmittel. Zum anderen wird durch den Erwärmungsprozess die Polymerisationsreaktion in Gang gesetzt, da die Aktivierungsenergie bereitgestellt wird. Durch die Zugabe von reaktionsfördernden Substanzen (z.B. Katalysatoren) zu Beginn des Verfahrens kann zusätzlich Einfluss auf die Geschwindigkeit dieses Prozesses genommen werden. Im letzten Schritt wird der Druck auf Atmosphärendruck abgesenkt, sodass durch die daraus resultierende Expansion des Treibmittels und die fast abgeschlossene Polymerisation ein fixierter, nicht mehr verformbarer Schaum erhalten wird. Die genaue zeitliche Abstimmung zwischen Kontaktzeit des überkritischen Treibmittels, chemischer Reaktion der verschiedenen Reaktionspartner und Expansionszeitpunkt und -zeitraum sind in diesem Stadium des Prozesses essenziell. Der Expansionszeitpunkt muss hierbei so gewählt werden, dass das Polymer noch nicht vollständig ausgehärtet ist. Die durch die Polymerbildung zunehmende Viskosität muss jedoch bereits so hoch sein, dass Alterungsprozesse im Laufe der Expansion weitestgehend verhindert werden.

Ergebnisse der Aufschäumexperimente nach dem REMIX-Verfahren

Die Polyurethan-Schäume nach dem REMIX-Verfahren wurden auf der Grundlage des Polyetherester-Polyoles Desmophen® VP.PU 1431, sowie des bifunktionellen Isocyanates Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) erzeugt. Zur Stabilisierung wurde zunächst das Zucker-Tensid M-1695 in der Hitze ($T = 160\text{ °C}$) in das Dispersionsmittel eingerührt und das Gemisch zu vortemperiertem Polyol ($T = 55\text{ °C}$) gegeben. Als Dispersionsmittel wurde *n*-Decan gewählt, da Schmelz- und Siedetemperatur dieses linearen Alkans in einem geeigneten Bereich ($T_m(n\text{-Decan}) \approx -30\text{ °C}$ und

$T_b(n\text{-Decan}) \approx 175 \text{ }^\circ\text{C}$) liegen und sowohl das Polyol als auch das Isocyanat vollständig unlöslich in $n\text{-Decan}$ sind [156]. Anschließend wurde Isocyanat ($T_m = 40 \text{ }^\circ\text{C}$) hinzugefügt, geschmolzen und die reaktiven Komponenten unter ständigem Rühren homogenisiert. Im nächsten Schritt wurde das Isocyanat(IC)/Polyol-Gemisch für einen Zeitraum von $t \approx 60 \text{ s}$ bei Raumtemperatur mithilfe eines Ultra-Turrax-Emulgierstabes (Modell T 25d, Firma *IKA-Werke GmbH & Co. KG*) in $n\text{-Decan}$ emulgiert (24000 U/min) und dann sofort in eine Schüssel mit Eiswasser gestellt, wo es für $t \approx 120 \text{ s}$ abgekühlt wurde. Die Partikelgröße konnte aufgrund der Reaktivität nicht mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt werden. Laut Angaben des Herstellers wird hierbei jedoch eine Endfeinheit der Emulsion von $d_{\text{Tröpfchen}} = 1\text{-}5 \text{ }\mu\text{m}$ erreicht [157]. Das entstandene Gemisch wurde nun samt Dispersionsmedium zunächst in ein Aufschäumtöpfchen (Abb. 3.8, rechts) und dieses dann in eine Hochdruckzelle (s. Kap. 2.7) eingebracht.



Abb. 3.8: Im Rahmen der Experimente verwendetes Aufschäumtöpfchen (rechts), in welches das Ausgangsgemisch eingebracht wird. Durch die Halterung wird ein Verstopfen der Kapillaren der Hochdruckzelle vermieden und das Entnehmen der expandierten Probe erleichtert. Hergestellt von der hauseigenen, feinmechanischen Werkstatt. Zum Größen-Vergleich ist eine 1-cent-Münze (links) dargestellt.

Die Zelle wurde im Anschluss mit scCO_2 befüllt. Bei einem Druck von $p = 250 \text{ bar}$ wurde die Probe zur Penetration des kolloidalen Kristalles mit überkritischem Treibmittel dann bei einer entsprechenden Einwirkzeit und -temperatur im temperierten Wasserbecken (s. Kap. 2.7.1) stehen gelassen. Die Prozessbedingungen wurden stets so gewählt, dass im binären System $n\text{-Decan} - \text{CO}_2$ keine Mischungslücke vorherrscht (Abb. 3.9). Beide hydrophoben Komponenten sind bei einer Temperatur $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck $p > 102 \text{ bar}$ vollständig mischbar. Bei einem Druck $p = 250 \text{ bar}$ ist daher davon auszugehen, dass bei allen verwendeten Prozesstemperaturen ($T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und $75 \text{ }^\circ\text{C}$) das überkritische Treibmittel barrierefrei in die Hohlräume zwischen den Partikeln gelangen kann [104].

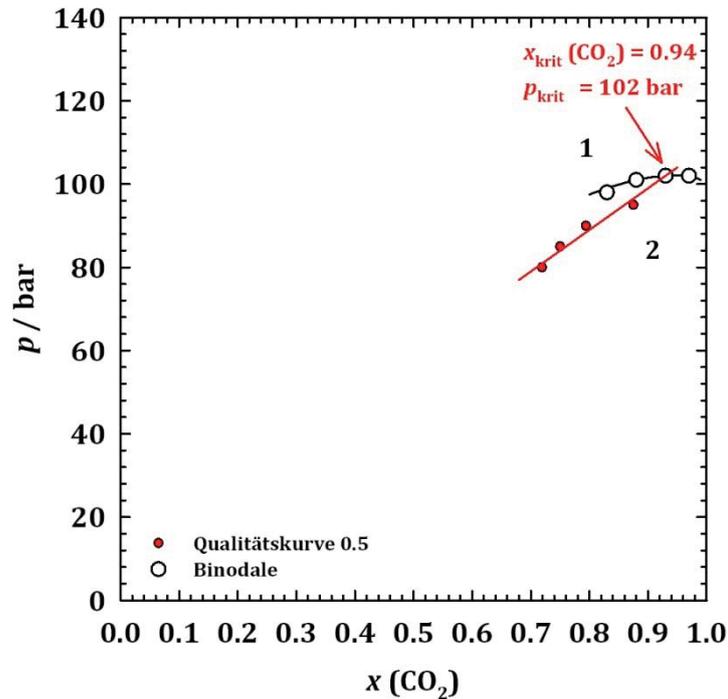


Abb. 3.9: Druckabhängiger Phasenverlauf des binären Systems CO₂ - n-Decan bei einer Temperatur $T = 50 \text{ °C}$. Die kritischen Parameter (p_{krit} und x_{krit}) werden mithilfe der Qualitätsskurve 0.5 (rot) bestimmt, welche die Binodale (schwarz) im kritischen Punkt schneidet. Der kritische Druck $p_{\text{krit}} = 102 \text{ bar}$ liegt deutlich unterhalb des Prozessdruckes $p = 250 \text{ bar}$. N-Decan sollte demnach bei den gegebenen Bedingungen vollständig mit Kohlenstoffdioxid mischbar und daher als Dispersionsmittel geeignet sein. Nachgezeichnet aus [104].

Die folgende Expansion wurde schlagartig auf Normaldruck ($t_{\text{Exp}} \approx 1 \text{ s}$) durchgeführt und das Polymer im Trockenschrank bei einer Temperatur von $T \approx 80 \text{ °C}$ ausgehärtet. Auf diese Weise wurde vermieden, dass eventuell unvollständig polymerisierte Edukte im fertigen Schaum vorhanden sind, ohne Einfluss auf die Struktur zu nehmen. Bei unterschiedlichen Kontaktzeiten des überkritischen Kohlenstoffdioxids wurden jeweils Temperaturvariationen durchgeführt, um sowohl den Einfluss der Zeit als auch der Temperatur während der Kontinuitätsinversion zu untersuchen. Die Ergebnisse sind im Folgenden anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dargestellt.

Bei einer Einwirkzeit des scCO₂ auf das reaktive IC/Polyol-Gemisch von $t = 10 \text{ min}$ wurde in einer ersten Versuchsreihe die Prozesstemperatur T variiert. Die Kontaktzeit wurde anhand von Polymerisationsvorversuchen mit den entsprechenden polymerbildenden Komponenten unter Normaldruck bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.10 dargestellt.

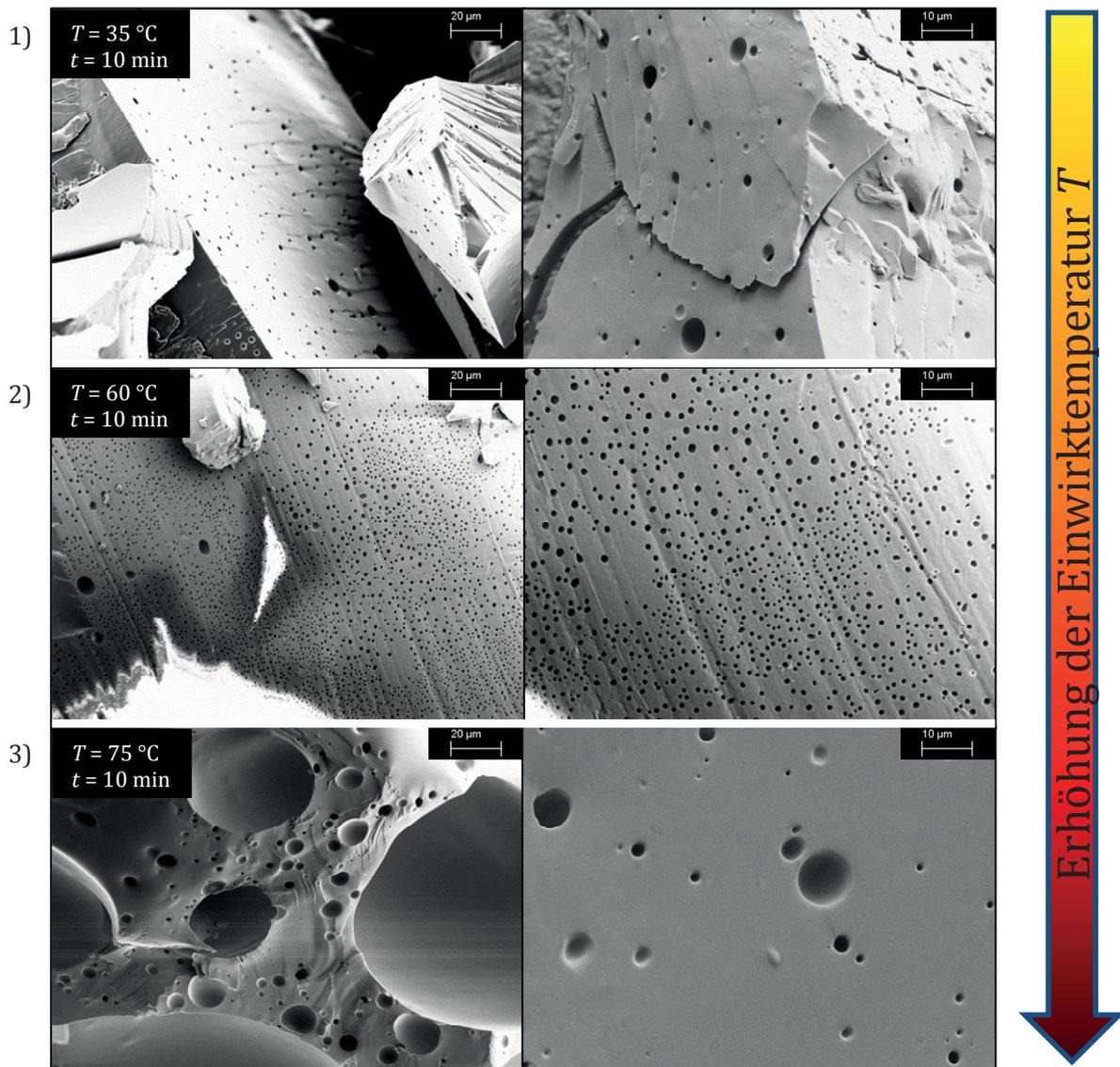


Abb. 3.10: REM-Aufnahmen einer Temperaturvariation im Rahmen des REMIX-Verfahrens bei einer scCO_2 /Polymer-Kontaktzeit von $t = 10$ min und einem Druck von $p = 250$ bar. Als Edukte wurden das Polyetherester-Polyol Desmophen® VP.PU 1431 und das Isocyanat Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) verwendet. Das homogene, reaktive Gemisch wurde zunächst in einer 2%igen Tensid (M-1695) / *n*-Decan-Mischung emulgiert und anschließend bei $T = 0$ °C eingefroren. Nach dem Entfernen des tensidhaltigen Dispersionsmittels wurden die gefrorenen Partikel mit CO_2 in einer Hochdruckzelle in Kontakt gebracht. Das Gemisch wurde daraufhin in einem Wasserbad auf unterschiedliche Temperaturen temperiert (1) $T = 35$ °C; 2) $T = 60$ °C; 3) $T = 75$ °C) und nach der Kontaktzeit expandiert. Die Treibmitteleinschlüsse in den erhaltenen porösen Materialien sind deutlich zu erkennen. Die nebeneinander aufgeführten Aufnahmen zeigen jeweils die gleiche Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die Schäumexperimente bei einer scCO_2 /Polymer-Kontaktzeit von $t = 10$ min wurden bei den Temperaturen $T_1 = 35$ °C, $T_2 = 60$ °C und $T_3 = 75$ °C (von oben nach unten; Abb. 3.10) durchgeführt. Die nebeneinander aufgeführten Aufnahmen stammen jeweils von der gleichen Probe und wurden bei unterschiedlichen Vergrößerungen angefertigt. Sämtliche Proben zeigen deutliche Poren im Bereich weniger Mikrometer oder sogar darunter. Eine Erhöhung der Temperatur ($T = 35$ °C \rightarrow $T = 60$ °C) führt hierbei zu einer Zunahme der Anzahldichte an Mikroporen. Wird die Einwirktemperatur weiter erhöht

($T = 75 \text{ °C}$), so bilden sich neben Poren im Mikrometerbereich zusätzlich größere Blasen mit einem Durchmesser von $d_{\text{Pore}} \approx 30 \text{ }\mu\text{m}$ und darüber. Die Dichte der erhaltenen porösen Materialien liegt allerdings auch in diesem Fall nahe an dem Wert des nicht-aufgeschäumten Materials ($\rho_{\text{PUR}}(25 \text{ °C}) \approx 1.1 \text{ g/cm}^3$) gleicher Zusammensetzung [158].

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Kontinuitätsinversion bereits abgeschlossen war und die einzelnen Komponenten schon vor der Expansion teilweise zu einem vernetzten Polymer abreagiert haben. Die vorzeitig abgeschlossene Polymerisation führt dazu, dass die wenigen Treibmittelpools bei Druckerniedrigung nicht vollständig expandieren können und somit ein nano-/bzw. mikroporöses Material mit hoher Dichte erhalten wird. Dieser Zustand ist deutlich bei den Proben 1) und 2) zu erkennen. Anhand der REM-Aufnahmen lässt sich somit annehmen, dass das überkritische Treibmittel vor der Kontinuitätsinversion nicht vollständig die Hohlräume des kolloidalen Kristalles besetzt hat, sondern hier wahrscheinlich eine treibmittelarme Mischung bestehend aus *n*-Decan und CO_2 vorlag. Wird davon ausgegangen, dass die dispergierten reaktiven Partikel zu Beginn des Verfahrens einen Durchmesser von $d_{\text{Partikel}} = 5 \text{ }\mu\text{m}$ aufweisen, so errechnet sich die Größe der durch eine Kontinuitätsinversion generierten Inklusionen des *n*-Decan/ scCO_2 -Gemischs vor der Expansion anhand von Gleichung (3.1 auf $d_{\text{Incl}} \approx 3.5 \text{ }\mu\text{m}$. In Anbetracht der hohen Polydispersität der durch Emulgierung hergestellten Partikel und möglicher Fehlstellen im kolloidalen Kristall stimmt dieser Wert mit den im Falle von Probe 1) und 2) beobachteten Poren überein. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass unter den hier eingestellten Prozessbedingungen nur sehr wenig Treibmittel in den kolloidalen Kristall gelangt ist und die Poren hauptsächlich durch eingeschlossenes Dispersionsmittel entstanden sind. Der Durchmesser der Poren, welche durch expandiertes Treibmittel entstehen, lässt sich anhand von Gleichung (3.2 vorhersagen. Als Verhältnis der Dichten ρ von scCO_2 bei den Drücken $p = 250 \text{ bar}$ und $p = 1 \text{ bar}$ wird der Wert $\rho_{p=\text{high}}/\rho_{p=\text{low}} \approx 500$ angenommen [106]. Auf diese Weise ergibt sich ein Porendurchmesser von $d_{\text{Pore}} \approx 30 \text{ }\mu\text{m}$. Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Probe 3) lässt sich erkennen, dass hier expandierte Poren entstanden sind, die in diesem Größenbereich liegen.

Weiterhin bewirken Alterungsprozesse eine Vergrößerung der Struktur, sodass ebenfalls Poren mit einem Durchmesser von $d_{\text{Pore}} \geq 100 \text{ }\mu\text{m}$ entstehen. Dies zeigt, dass bei einer Temperatur $T = 75 \text{ °C}$ und einer scCO_2 /Polymer-Kontaktzeit von $t = 10 \text{ min}$ eine deutlich größere Menge in das reaktive Ausgangsgemisch eindringen konnte. Anhand der in Abb. 3.10 dargestellten Temperaturvariation konnte somit gezeigt

werden, dass nach dem REMIX-Verfahren zum einen Inklusionen innerhalb einer polymerisierbaren Matrix durch eine Kontinuitätsinversion gebildet werden und zum anderen, dass eine Erhöhung der Prozess Temperatur auf $T = 75\text{ °C}$ zu expandierten Poren führt. Es kann davon ausgegangen werden, dass neben einer Besetzung der Hohlräume durch *n*-Decan und CO_2 zusätzlich Diffusionsprozesse des Treibmittels in das Polymer stattfinden. Dies lässt sich jedoch nur äußerst schwierig näher beschreiben, da diese Vorgänge stark viskositätsabhängig sind (Gleichung (2.18)) und sich die Viskosität während der Polyadditionsreaktion bei gleichzeitigem Auftauen des gefrorenen Gemisches ständig in nicht vorhersehbarer Weise ändert.

Da die Dichte des erhaltenen porösen Materials noch sehr hoch ist, wurde im nächsten Schritt die scCO_2 /Polymer-Kontaktzeit auf $t = 45\text{ min}$ erhöht. Bei dieser Prozesszeit wurde erneut eine Temperaturvariation durchgeführt. Auf diese Weise sollte überprüft werden, ob mehr scCO_2 in das Polyurethan eindringt und somit eine höhere Anzahldichte an expandierten Poren im Material erreicht wird. Die erhaltenen Proben wurden erneut mittels des Rasterelektronenmikroskops untersucht (Abb. 3.11).

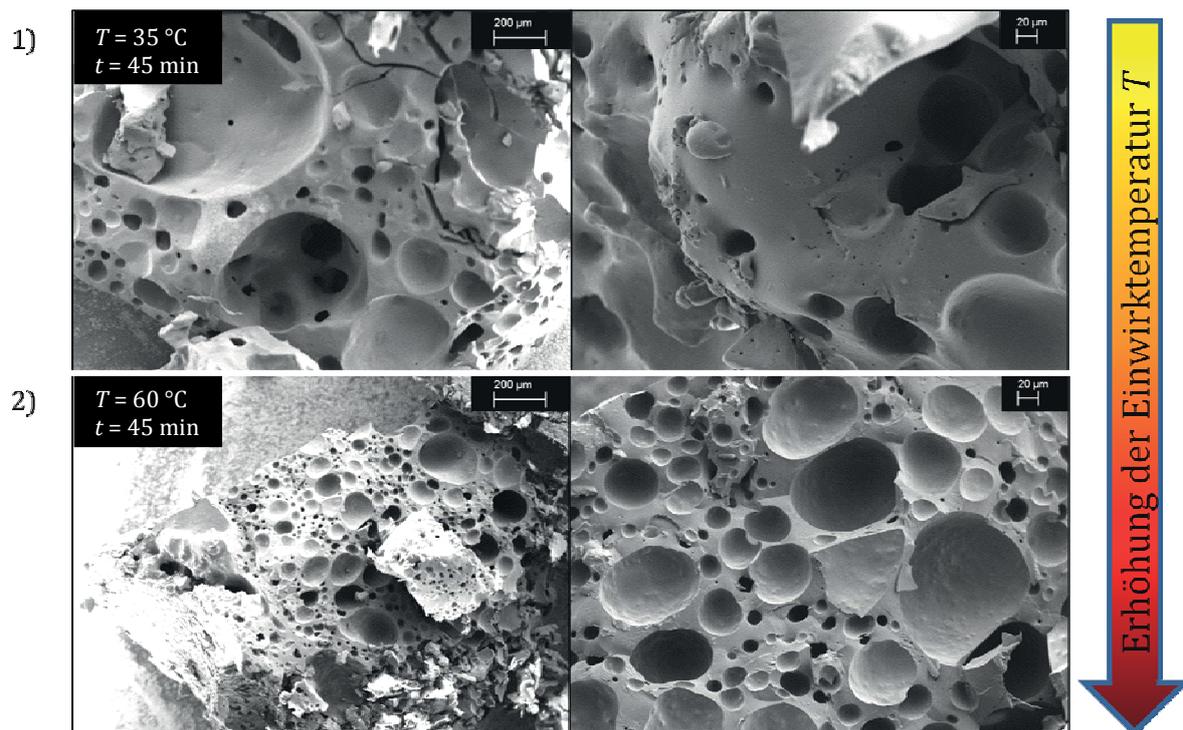


Abb. 3.11: Temperaturvariation im Rahmen des REMIX-Verfahrens bei einer scCO_2 -Polymer-Kontaktzeit von $t = 45\text{ min}$ und einem Druck von $p = 250\text{ bar}$. Als Edukte wurden das Polyetherester-Polyol Desmophen® VP.PU 1431 und das Isocyanat Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) verwendet. Das homogene, reaktive Gemisch wurde zunächst in einer 2 %igen Tensid (M-1695) / *n*-Decan-Mischung emulgiert und anschließend bei $T = 0\text{ °C}$ eingefroren. Nach dem Entfernen des tensidhaltigen Dispersionsmittels wurden die gefrorenen Partikel mit überkritischem CO_2 in einer Hochdruckzelle in Kontakt gebracht. Das Gemisch wurde daraufhin in einem Wasserbad auf unterschiedliche Temperaturen temperiert (1) $T = 35\text{ °C}$; 2) $T = 60\text{ °C}$) und nach der Kontaktzeit expandiert. Die Treibmitteleinschlüsse in den erhaltenen porösen Materialien sind deutlich zu erkennen. Die nebeneinander aufgeführten Aufnahmen zeigen jeweils die gleiche Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Im Falle der in Abb. 3.11 dargestellten REM-Aufnahmen der mittels REMIX-Verfahren erhaltenen Proben wurde das polymerisierende Gemisch jeweils bei den Temperaturen $T = 35^\circ\text{C}$ (1)) und $T = 60^\circ\text{C}$ (2)) für einen Zeitraum von $t = 45$ min mit scCO_2 kontaktiert. Die nebeneinander aufgeführten Bilder zeigen hierbei stets die gleiche Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Im Vergleich zu den gezeigten Schaumproben, die nach einer scCO_2 /Polymer-Kontaktzeit von $t = 10$ min expandiert wurden (Abb. 3.10), konnte durch die Verlängerung der Einwirkzeit des scCO_2 wesentlich mehr Treibmittel in das Polyurethan eindringen. Die Porengrößen der Proben erstrecken sich in beiden Fällen über einen Bereich von $d_{\text{Pore}} \approx 10\text{-}200\ \mu\text{m}$. Aufgrund der nach Gleichung ((3.2) vorhergesagten Porengröße ($d_{\text{Pore}} \approx 30\ \mu\text{m}$) bei einem Durchmesser der Ausgangspartikel von $d_{\text{Partikel}} = 5\ \mu\text{m}$ lässt sich erkennen, dass die Blasen durch expandiertes Treibmittel entstanden sind. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Vergrößerung der Struktur hierbei durch Alterungsprozesse hervorgerufen wurde.

Zum Vergleich sind in Abb. 3.12 die beiden Proben, die bei einer Prozesstemperatur von $T = 35^\circ\text{C}$ erzeugt wurden, dargestellt. Links befindet sich die REM-Aufnahme bei einer Treibgas/Polymer-Kontaktzeit von $t = 10$ min und rechts bei $t = 45$ min.

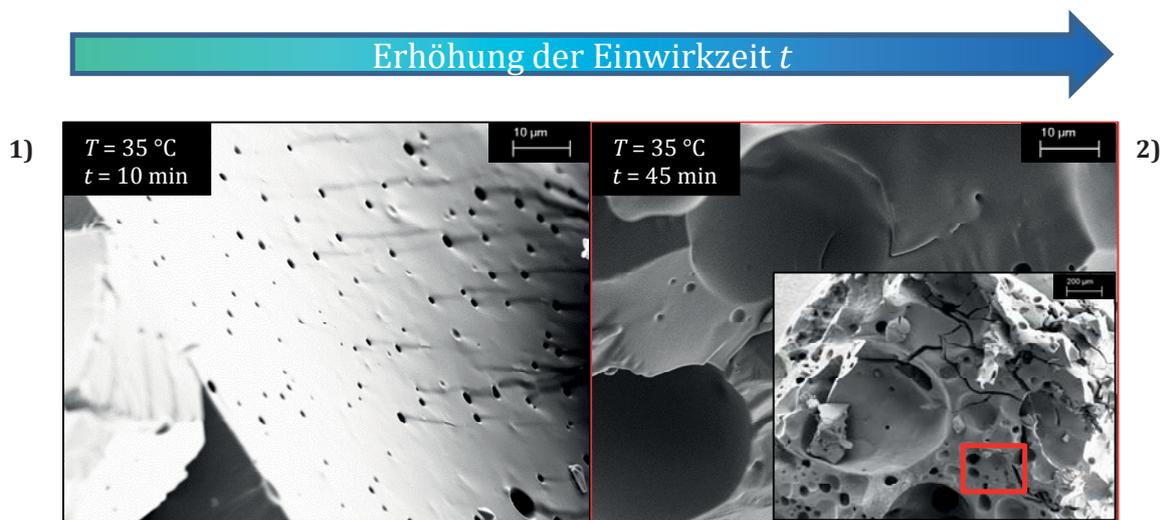


Abb. 3.12: Vergleich der Proben bei einer Prozesstemperatur von $T = 35^\circ\text{C}$ und einer scCO_2 /Polymer-Kontaktzeit von $t = 10$ min (links) bzw. $t = 45$ min (rechts) anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. Das auf der linken Seite abgebildete Material (Probe 1)) weist lediglich Treibmitteleinschlüsse im Bereich von wenigen Mikrometern und darunter auf. Wird die Einwirkzeit des überkritischen Treibmittels auf das Polymer erhöht, so entstehen zusätzlich große Schaumbblasen, deren Durchmesser sich über ein Spektrum von $d_{\text{Pore}} \approx 10\text{-}200\ \mu\text{m}$ erstrecken (Probe 2)). Die Dichte ρ wird auf diese Weise verringert, da mehr Treibmittel in das Material eindringen kann.

Anhand der REM-Aufnahmen lässt sich erkennen, dass sich mithilfe des REMIX-Verfahrens Inklusionen innerhalb einer PUR-Matrix erzeugen lassen. Unter den beschriebenen Prozessbedingungen wurden poröse Polymere hergestellt, die neben

Einschlüssen des Dispersionsmittels *n*-Decan auch expandierte Poren enthalten. Diese Blasen sind durch das Eindringen des Treibmittels in die Hohlräume der gepackten Ausgangspartikel und anschließender Expansion entstanden. Es ist allerdings zu beobachten, dass selbst bei langen Prozesszeiten und –temperaturen lediglich ein poröses Material mit verhältnismäßig hoher Dichte erhalten wird. Anhand der Ergebnisse lässt sich zwar vermuten, dass durch Verlängerung der Treibgas/Polymer-Kontaktzeit, bzw. durch Temperaturerhöhung eine weitere Dichtereduktion bewirkt werden kann, dies ist jedoch im Hinblick auf die Entwicklung eines industriell anwendbaren Verfahrens zur Herstellung von PUR-Nanoschäumen aufgrund hoher Energiekosten sehr unvorteilhaft. Daher wurde das REMIX-Verfahren im weiteren Verlauf der Arbeit weiterentwickelt. Hierzu wurde im nächsten Schritt auf die Verwendung eines Dispersionsmittels verzichtet. Auf diese Weise sollte das überkritische Treibmittel vollständig ungehindert die Hohlräume der gepackten Partikel ausfüllen können, sodass Schäume mit deutlich verringerter Dichte ρ erhalten werden.

3.3.2 Aus REMIX wird Reactive-Mixture-N₂ (REMIX-N₂)

Da mithilfe des REMIX-Verfahrens erfolgreich Einschlüsse und expandierte Poren in der Polymer-Matrix hergestellt werden konnten, wurde dieser Prozess als Grundlage für eine Weiterentwicklung verwendet. Ein Grund für die hohen Dichten der resultierenden Polymere besteht darin, dass sich zu Beginn des Prozesses ein zu hoher Dispersionsmittel-Gehalt in den Hohlräumen des kolloidalen Kristalles befindet. Da die Partikel zum einen durch das tensidhaltige Dispersionsmittel stabilisiert werden und zum anderen die Polymerisationsreaktion des reaktiven Gemisches beginnt, ist ein Entfernen des Dispersionsmittels lediglich durch zügiges Abdekantieren möglich, wobei die Zwischenräume aufgrund von hohen Kapillarkräften wahrscheinlich mit *n*-Decan gefüllt bleiben.

Um diesen Umstand zu umgehen, wurde das REMIX-Verfahren im nächsten Schritt derart verändert, dass die Herstellung der Reaktivpartikel nicht durch Emulgierung, sondern durch Mörsern des gefrorenen, reaktiven Gemisches erfolgt. Um ein schnelles Gefrieren der Reaktivmasse und damit die Hemmung der Polymerisationsreaktion zu garantieren, wird zur Kühlung flüssiger Stickstoff ($T \approx -200 \text{ °C}$) verwendet [159]. Die zerkleinerten, polydispersen Partikel werden anschließend, analog zum REMIX-Verfahren, in ein ebenfalls gekühltes Aufschäumtopfchen gegeben, dann in einer

druckbeständigen Zelle mit einem als Treibmittel fungierenden, überkritischen Fluid kontaktiert und im Anschluss für einen bestimmten Zeitraum temperiert. Abschließend wird der Druck schlagartig auf Normaldruck abgesenkt (Expansionszeit $t_{\text{exp}} \approx 1$ s) und durch die Expansion des Treibgases ein Schaum erhalten. Der Zeitpunkt des Expansionsschrittes muss hierbei exakt mit dem Fortschritt der Polymerisationsreaktion abgestimmt werden, da bei einer zu frühen Expansion die Kontinuitätsinversion noch nicht abgeschlossen ist bzw. bei zu später Druckentlastung die eingeschlossenen Treibmittelpools durch Alterungsprozesse zu sehr vergrößern, um einen feinporigen Schaum zu erhalten.

Darüber hinaus verfestigt sich das Polymer mit steigendem Polymerisationsgrad und verliert bei zu langem Warten die nötige Verformbarkeit für den Schäumprozess ($T_g > T_z$ für Duroplasten). Das aus dem REMIX-Verfahren hervorgegangene *Reactive-Mixture-N₂*-Verfahren ist in Abb. 3.13 schematisch dargestellt.

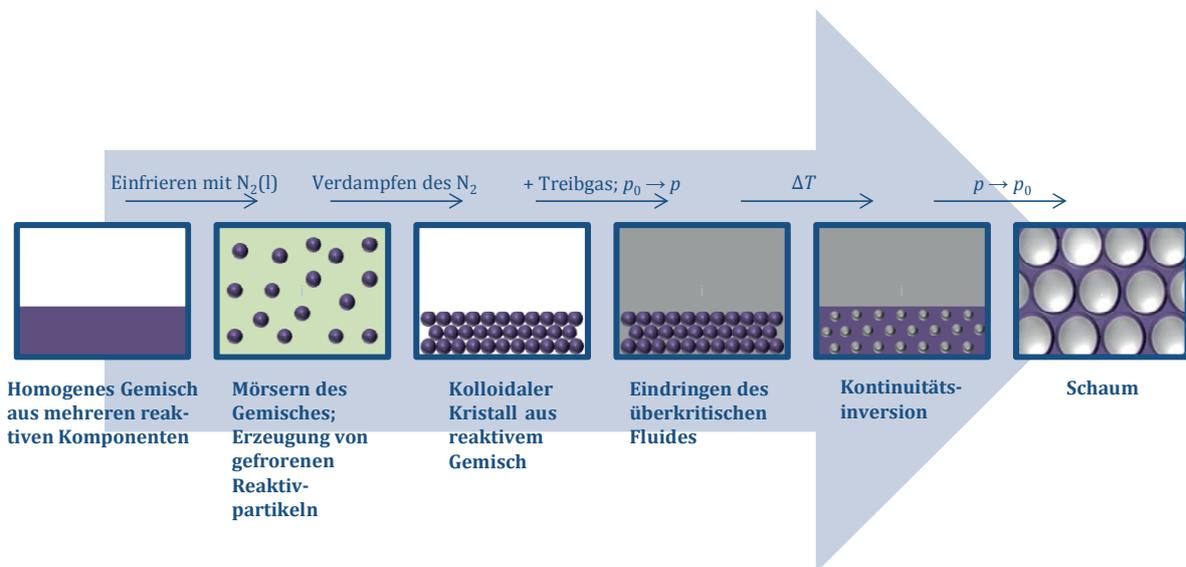


Abb. 3.13: Schematische Darstellung des REMIX-N₂-Verfahrens. Das Konzept wurde aus dem REMIX-Verfahren entwickelt und dient der Minimierung der Porengrößen von duroplastischen Polymerschäumen. Zunächst wird ein reaktives Gemisch homogenisiert (z.B. Isocyanat und Polyol). Im Anschluss wird dieses zügig mit flüssigem Stickstoff eingefroren und beispielsweise mit einem Mörser bei weiterer N₂-Zufuhr zerkleinert. Auf diese Weise wird ein kolloidaler Kristall aus gefrorenen, reaktiven Partikeln erhalten, der weiterhin gekühlt wird. Analog zum REMIX-Verfahren werden die Partikel rasch in ein druckfestes Gefäß eingebracht, jedoch kommt es hierbei zum Verdampfen des Stickstoffes. Im Anschluss wird ein überkritisches Treibmittel eingeleitet, welches in die Hohlräume zwischen den Partikeln eindringt. Durch Temperaturerhöhung wird zum einen das Schmelzen der Komponenten bewirkt, sodass sphärische Treibmitteleinschlüsse innerhalb einer kontinuierlichen Matrix gebildet werden. Zum anderen wird die Polymerisationsreaktion gestartet, da diese jetzt nicht mehr gehemmt ist. Anschließend wird der Druck abgesenkt, sodass nach der Expansion des Treibmittels und der fast abgeschlossenen Polymerisation ein stabiler Schaum erhalten wird. Im Anschluss wird der Schaum bei einer Temperatur $T = 60$ °C für eine Zeit $t = 120$ min vollständig ausgehärtet. Nachgezeichnet aus [25] (modifiziert).

Ergebnisse der Aufschäumexperimente nach dem REMIX-N₂-Verfahren

Zur Erzeugung eines aufgeschäumten Polyurethanes nach dem REMIX-N₂-Verfahren wurde erneut das Polyetherester-Polyol Desmophen[®] VP.PU 1431 der Firma *Bayer MaterialScience AG* eingesetzt, da sich dieses in vorangegangenen Experimenten als geeignet herausgestellt hat. Als Reaktionspartner wurde das bifunktionelle Isocyanat Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) gewählt. Aufgrund der Schmelztemperatur des Isocyanates von $T_m \approx 40\text{ °C}$ wurde zunächst etwas Polyol auf eine Temperatur von $T \approx 80\text{ °C}$ vortemperiert, anschließend eine äquivalente Masse an Isocyanat hinzugegeben und das Gemisch homogenisiert. Anschließend wurde die flüssige, reaktive Mischung rasch in einen handelsüblichen, kältestabilen Mörser gegeben und sofort mit flüssigem Stickstoff gekühlt. In Anlehnung an eine industrielle PUR-Herstellung wurden aus ökonomischen Gründen zwei Tropfen eines Amin-Katalysators (Jeffcat[®] TD-33A, Firma *Huntsman*) ebenfalls nach dem Einfrieren in den Mörser gegeben. Dieser gefriert augenblicklich und entfaltet daher erst nach dem Schmelzvorgang seine Wirkung. Im nächsten Schritt wurde der Feststoff gemörsert und währenddessen wiederholt mit flüssigem Stickstoff übergossen. Nach dem Einbringen der zerkleinerten Partikel ($d_{\text{Partikel}} \approx 5\text{ -}20\text{ }\mu\text{m}$) in ein ebenfalls mit Stickstoff gekühltes Aufschäumtöpfchen, wurde dieses in eine Hochdruck-Zelle (s. Abschnitt 2.7) gestellt und bei einem Druck von $p = 250\text{ bar}$ mit überkritischem CO₂ in Kontakt gebracht. Hierbei wurde die Probe bei unterschiedlichen Temperaturen T und scCO₂/Polymer-Kontaktzeiten t polymerisiert, bevor diese durch abschließende Drucksenkung geschäumt wurde. Nach dem Auftreiben des Polymers wurde ein fester, irreversibel vernetzter Schaum erhalten. Da nun erstmalig ein Katalysator zu der Reaktionsmischung hinzugegeben wurde, wurden zunächst einige Polymerisationsversuche mit den polymerbildenden Komponenten ohne Treibmittel durchgeführt, um auf diese Weise geeignete Prozessbedingungen zu bestimmen. Dabei hat sich zunächst eine Temperatur $T = 45\text{ °C}$ und eine Reaktionszeit von $t = 10\text{ min}$ als geeignet herausgestellt. Zunächst wurde zur Darstellung von Schäumen mithilfe des REMIX-N₂-Verfahrens eine Variation der scCO₂/Polymer-Kontaktzeit durchgeführt. Die gefrorene Probe wurde zu diesem Zweck bei einer Temperatur von $T = 45\text{ °C}$ über einen Zeitraum von $t = 10\text{ min}$ bzw. $t = 15\text{ min}$ temperiert. Das erhaltene Material wurde stets mittels des Rasterelektronenmikroskops untersucht. Die Ergebnisse der ersten Aufschäumexperimente sind in Abb. 3.14 dargestellt.

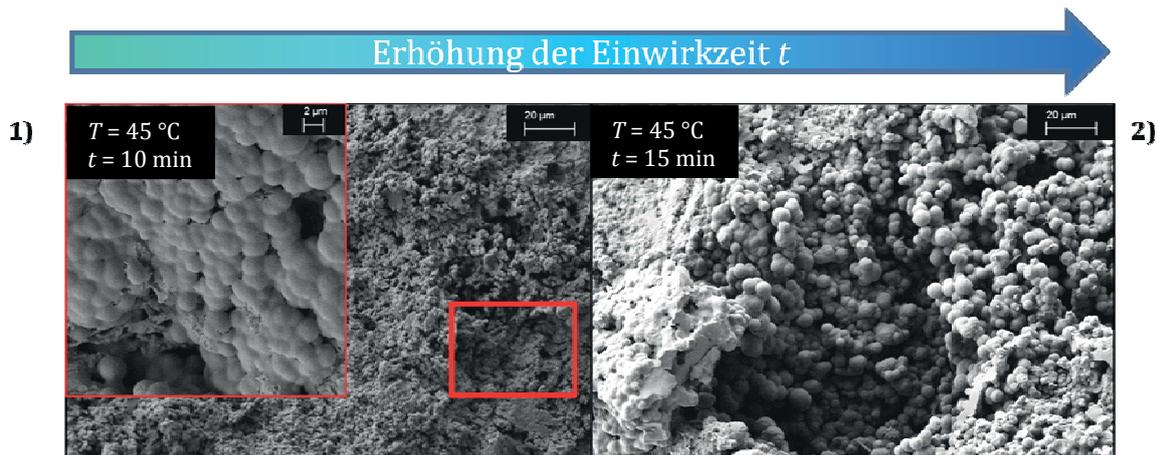


Abb. 3.14: Variation der Prozesszeiten im Rahmen des REMIX- N_2 -Verfahrens. Das gefrorene, zerkleinerte Material wurde bei einer Temperatur von $T = 45\text{ °C}$ für einen Zeitraum von $t = 10\text{ min}$ (links) und $t = 15\text{ min}$ (rechts) bei einem Druck von $p = 250\text{ bar}$ mit überkritischem Kohlendioxid kontaktiert. Deutlich zu erkennen sind monodisperse Polymerkugeln in einem Größenbereich von $d_{\text{part}} \approx 3\text{ }\mu\text{m}$. Die Probe wurde vor der Kontinuitätsinversion expandiert.

In beiden Aufnahmen in Abb. 3.14 sind monodisperse Polymerkugeln in einem Größenbereich von wenigen Mikrometern zu erkennen. Trotz einfacher Zerkleinerung mittels eines Mörsers haben sich nach Treibmittelzugabe und Temperierung auf $T = 45\text{ °C}$ sphärische Partikel ausgebildet. Aufgrund der zu niedrigen Temperatur wurde allerdings in beiden Fällen keine vollständige Kontinuitätsinversion vollzogen. Daher wurde die Prozesstemperatur um $\Delta T = 15\text{ °C}$ erhöht. Das reaktive Gemisch wurde demnach bei einer Temperatur von $T = 60\text{ °C}$ für einen Zeitraum von $t = 10\text{ min}$ bei einem Druck von $p = 250\text{ bar}$ mit scCO_2 kontaktiert. Die Zusammensetzung des reaktiven Gemisches und das Vorgehen bei der Herstellung der Reaktivpartikel wurden dabei nicht geändert. Die entstandenen REM-Aufnahmen sind in Abb. 3.15 dargestellt.

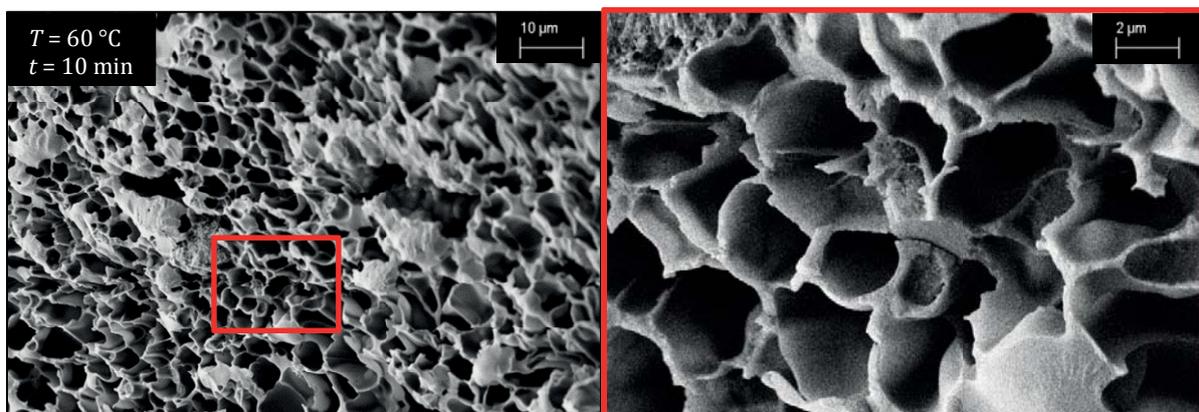


Abb. 3.15: REM-Aufnahmen eines mittels des REMIX- N_2 -Verfahrens erzeugten, geschlossenzelligen duroplastischen PUR-Schaumes. Die reaktiven Partikel wurden bei einer Temperatur von $T = 60\text{ °C}$ für einen Zeitraum von $t = 10\text{ min}$ in einer Hochdruckzelle ($p = 250\text{ bar}$) mit scCO_2 penetriert. Das rechte Bild ist eine Vergrößerung des in Rot markierten Bereiches der linken Aufnahme. Die Poren des Schaumes sind nahezu monodispers und liegen in einem Größenbereich unterhalb von $5\text{ }\mu\text{m}$. Deutlich zu erkennen sind die nanometerdünnen Stege zwischen den Poren. Die Dichte des Materials konnte im Vergleich zu den mittels REMIX-Verfahren erhaltenen Materialien deutlich reduziert werden.

Die in Abb. 3.15 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen einen mittels REMIX-N₂-Verfahren erhaltenen, geschlossenzelligen Polyurethanschaum. Die Porengröße ist nahezu monodispers und liegt in einem Bereich unterhalb von 5 µm. Das rechte Bild ist hierbei eine Vergrößerung des in Rot markierten Bereichs der linken Aufnahme und zeigt deutlich die nanometerdünnen Stege zwischen den einzelnen Poren. Im Gegensatz zu den vorher angefertigten Proben (Abb. 3.14) konnte bei den gegebenen Verfahrensbedingungen eine Kontinuitätsinversion stattfinden, sodass sich hier scCO₂-Einschlüsse innerhalb der Polyurethan-Matrix gebildet haben. Diese Treibmittelpools sind entscheidend für das durch Expansion herbeigeführte Auftreiben des Schaumes im letzten Schritt des Prozesses. Die Porendurchmesser liegen in dem zu erwartenden Bereich und somit konnte erstmals mithilfe des modifizierten NF-CID-Verfahrens ein duroplastischer PUR-Schaum hergestellt werden. Die Dichte ρ des erhaltenen Schaumes konnte mithilfe des REMIX-N₂-Verfahrens im Vergleich zum REMIX-Verfahren deutlich verringert werden. Ein exakter Wert für die Schaumdichte ließ sich nicht bestimmen, da die Volumina der erhaltenen Proben zu klein waren und aufgrund der unregelmäßigen Geometrie des Probenkörpers ein Ausmessen unmöglich war. Anhand der REM-Aufnahmen lässt sich jedoch ein Verhältnis von Poren zu Stegmaterial von ungefähr 4:1 abschätzen. Unter der Annahme eines Dichte-Wertes für nicht-aufgeschäumtes Polyurethan ($\rho_{\text{PUR}}(25\text{ °C}) = 1.1\text{ g/cm}^3$) ergibt sich eine Schaumdichte von $\rho \approx 0.30 \pm 0.05\text{ g/cm}^3$ [158].

Anhand der dargestellten REM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass durch die Erhöhung der Temperatur auf $T = 60\text{ °C}$ während der scCO₂/Polymer-Kontaktzeit das Einsetzen einer Kontinuitätsinversion herbeigeführt wird. Da auf diese Weise ein schnelleres Schmelzen der gefrorenen Reaktivpartikel erreicht wird, kommt es vor der abgeschlossenen Polymerisationsreaktion zur Ausbildung von Treibmittelpools innerhalb des flüssigen Gemisches aus Polyol und Isocyanat. Die zeitliche Abstimmung zwischen Expansionsprozess und Reaktionsfortlauf (Einwirkzeit $t = 10\text{ min}$ des scCO₂ auf das Polymer) scheint unter den gegebenen Verfahrensbedingungen optimal, sodass der in Abb. 3.15 dargestellte Schaum erhalten wurde.

Um das Konzept auszuweiten und um zu überprüfen, ob sich das REMIX-N₂-Verfahren allgemein auf polymerisierbare Mehrkomponenten-Systeme übertragen lässt, wurde im nächsten Schritt versucht, einen Schaum auf der Basis eines anderen Kunststoffes zu erzeugen. Zu diesem Zweck wurde handelsüblicher 2-Komponenten-Epoxidkleber (UHU® Plus Endfest 300), bestehend aus Epoxidharz und einem Amin, mit

scCO₂ zu einem aufgeschäumten Material umgesetzt. Der verwendete Klebstoff ist in Abb. 3.16 dargestellt.



2-Komponentenklevber

Aushärtendes Epoxidharz/Härter-Gemisch

Abb. 3.16 Links: Handelsüblicher 2-Komponenten-Epoxidkleber (UHU® Plus Endfest 300), bestehend aus Binder (Epoxidharz) und Härter (N,N-Dimethyl-Dipropylentriamin) [160]. Der Klebstoff wurde im Rahmen des REMIX-N₂-Verfahrens verwendet, um CO₂-getriebene Schäume herzustellen. Rechts: Aushärtendes Epoxidharz/Härter-Gemisch. Die beiden polymerbildenden Komponenten werden zusammengegeben und vermischt. Die Reaktivmasse lässt sich im Anschluss noch für einen Zeitraum von $t \approx 90$ min verarbeiten, bevor ein nicht mehr verformbares Polymer gebildet wird.

Wie im Falle von Polyurethanen werden Polyepoxide ebenfalls aus mindestens zwei Komponenten aufgebaut. Das Epoxidharz fungiert in diesem Fall als Binder, welcher mit dem als Härter eingesetzten Amin (N,N-Dimethyl-dipropylentriamin) polymerisiert wird [160]. Beide polymerbildenden Komponenten werden zusammengegeben und anschließend vermischt. Im Falle des verwendeten Produktes lässt sich die Reaktivmasse noch für einen Zeitraum von $t \approx 90$ min verarbeiten, bevor die Polymerisationsreaktion abgeschlossen ist und ein duroplastisches, nicht mehr verformbares Material erhalten wird. Die zugrunde liegende Polyadditionsreaktion ist schematisch in der folgenden Abbildung (Abb. 3.17) dargestellt.

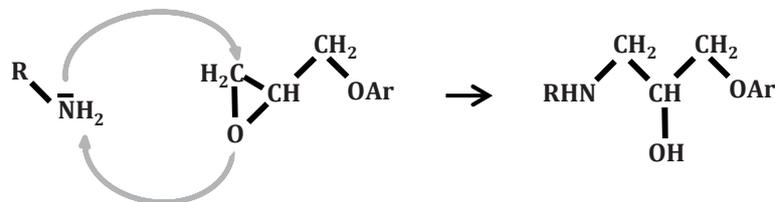


Abb. 3.17: Schematische Darstellung der Additionsreaktion eines Amins (Härter) mit einem Epoxid (Binder). Die Amingruppe reagiert mit der Ethylenoxideinheit des Epoxids, wobei es zur Ringöffnung kommt. Werden mindestens bifunktionelle Moleküle eingesetzt, so erfolgt eine Polyadditionsreaktion und somit die Synthese eines Polymers. Nachgezeichnet aus [99].

Analog zur Vorgehensweise bei der Verarbeitung des reaktiven PUR-Gemisches wurde der 2-Komponenten-Kleber in Form von Binder und Härter im ersten Schritt bei

Raumtemperatur zusammengegeben und gründlich gerührt. Zur Erzeugung fester Partikel wurde das reaktive Gemisch in einem Mörser mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mechanisch zerkleinert. Währenddessen wurde zur Gewährleistung einer konstanten Kühlung stets Stickstoff nachgegossen. Daraufhin wurden die gefrorenen Partikel in ein ebenfalls mit $N_2(l)$ gekühltes Aufschäumtopfchen gegeben und dieses in eine Hochdruckzelle eingebracht. Anschließend wurden die Polymerpartikel bei einem Druck von $p = 250$ bar in einem vortemperierten Wasserbecken bei verschiedenen Temperaturen T mit überkritischem CO_2 kontaktiert. Nach unterschiedlichen Zeiten t wurde durch Druckabsenkung auf Atmosphärendruck der Aufschäumprozess initiiert und auf diese Weise ein Polyepoxid-Schaum erhalten. Die Balance zwischen $scCO_2$ /Polymer-Kontaktzeit, Temperatur und chemischer Reaktion hat auch hierbei einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur des Schaumes.

Anhand von Polymerisationsversuchen ohne Treibmittel bei Normaldruck wurden zunächst Prozessbedingungen abgeschätzt und daraufhin bei einer Temperatur $T = 60^\circ C$ der Einfluss der $scCO_2$ /Polymer-Kontaktzeit auf die Schaumstruktur untersucht. In einer ersten Versuchsreihe wurde die Prozesszeit dementsprechend sukzessiv erhöht ($t = 60$ min, 90 min und 105 min). Die Ergebnisse sind in Abb. 3.18 anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dargestellt. Die nebeneinander aufgeführten Bilder charakterisieren jeweils die gleiche Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

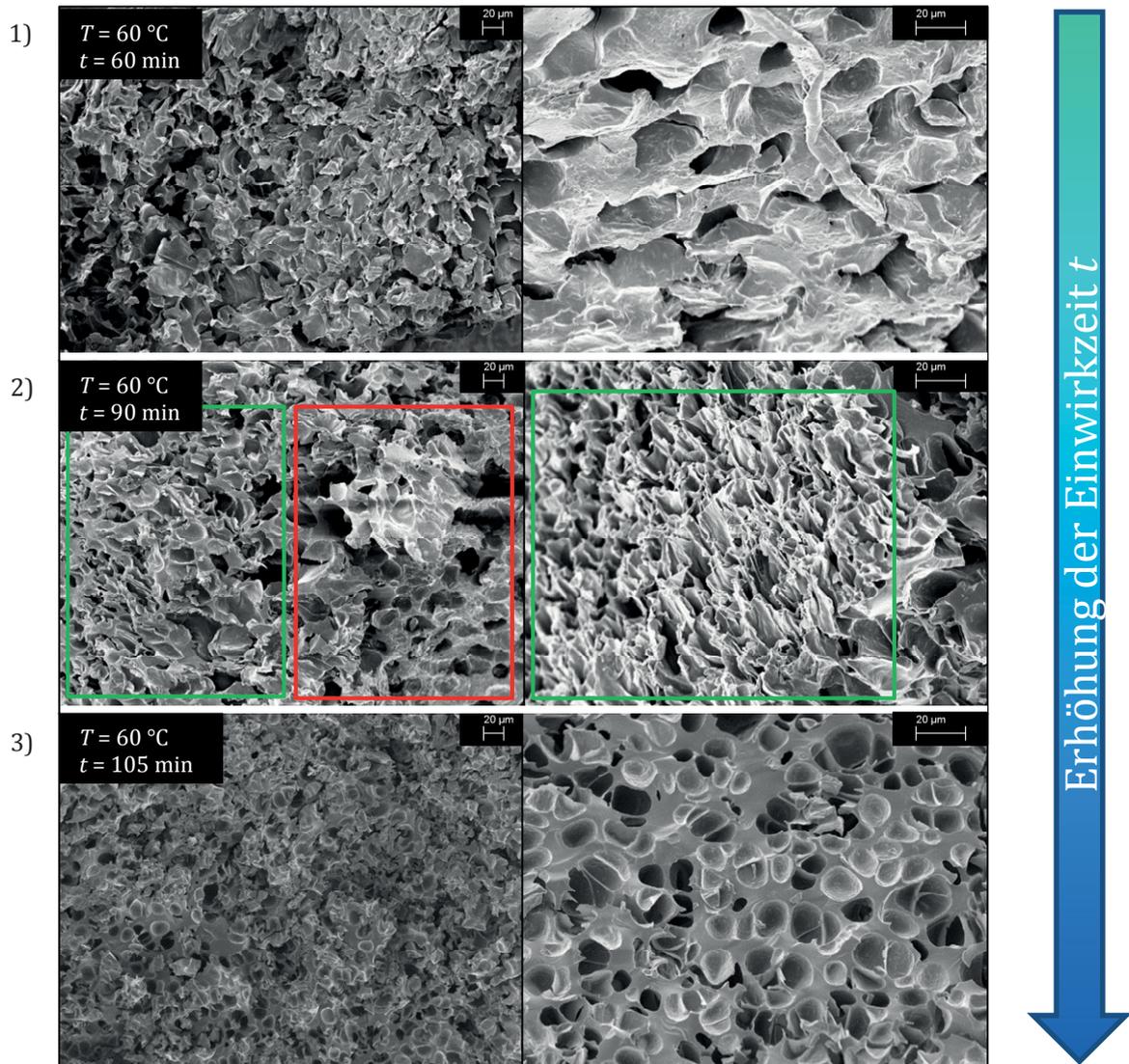


Abb. 3.18 REM-Aufnahmen einer Variation der scCO_2 -Einwirkzeit t im Rahmen des REMIX- N_2 -Verfahrens bei einer Temperatur von $T = 60\text{ °C}$ und einem Druck von $p = 250\text{ bar}$. Als Edukt wurde handelsüblicher 2-Komponenten-Epoxidkleber (UHU® Plus Endfest 300), bestehend aus Binder (Epoxidharz) und Härter (N,N-Dimethyl-Dipropylentriamin) verwendet. Nach dem Einfrieren des reaktiven Gemisches mit $\text{N}_2(\text{l})$ und anschließender mechanischer Zerkleinerung wurden die erhaltenen Partikel in einer Hochdruckzelle mit überkritischem CO_2 in Kontakt gebracht. Die Versuchsreihe stellt eine Variation der Kontaktzeit t dar (1) $t = 60\text{ min}$; 2) $t = 90\text{ min}$ und 3) $t = 105\text{ min}$). Die nebeneinander aufgeführten Aufnahmen zeigen jeweils die gleiche Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Im Falle der Probe 2) sollen der rote und grüne Kasten verdeutlichen, dass Bereiche mit hoher Dichte (rot) neben aufgeschäumten Bereichen (grün) vorliegen und die Schaumstruktur inhomogen ist. Genaue Dichten ließen sich aufgrund der geringen Probengrößen nicht bestimmen.

Die in Abb. 3.18 dargestellte Versuchsreihe stellt eine Variation der scCO_2 /Polymer-Kontaktzeit t bei einer Temperatur $T = 60\text{ °C}$ dar. Die Prozessparameter wurden anhand von Ergebnissen aus zuvor durchgeführten Polymerisationsexperimenten gewählt. Der 2-Komponentenkleber weist nach dem Mischen der Reaktivkomponenten eine Topfzeit (Verarbeitungsdauer der Reaktivmasse) von $t \approx 90\text{ min}$ auf. Es wird davon ausgegangen, dass sich diese durch eine Temperaturerhöhung verkürzt, da die Polymerisation schneller ablaufen sollte. Begonnen wurde mit einer Prozesszeit $t = 60\text{ min}$ (1)). Diese

wurde zunächst auf $t = 90$ min (2)) und anschließend auf $t = 105$ min (3)) erhöht. Genaue Dichten ließen sich aufgrund der geringen Probengrößen und der Inhomogenität der Polyepoxid-Schäume nicht verlässlich bestimmen. Anhand der REM-Aufnahmen in Abb. 3.18 lässt sich jedoch vermuten, dass die Dichten der Materialien nahe an dem Wert von nicht-aufgeschäumtem Epoxidharz ($\rho_{\text{EH}}(25\text{ °C}) \approx 1.15\text{ g/cm}^3$) liegt [161]. Es lässt sich erkennen, dass im Falle der niedrigeren beiden Prozesszeiten eine sehr ungeordnete Struktur des Materials vorliegt. Bei einer Prozesszeit von $t = 60$ min liegen überwiegend Bereiche sehr hoher Dichte vor. Eine Struktur sphärischer, monodisperser Poren lässt sich nicht erkennen. Die Anzahldichte der Treibmitteleinschlüsse bzw. der Poren nimmt bei einer Verlängerung der Kontaktzeit auf $t = 90$ °C zu. Teilweise lassen sich hier Poren erkennen, welche durch dünne Stege voneinander abgetrennt sind (rechtes Bild). Neben diesen aufgeschäumten Domänen (grüner Kasten, Abb. 3.18) liegen weite Bereiche hoher Dichte vor (roter Kasten). Die Struktur ist in dieser Probe äußerst inhomogen. Im Falle einer scCO_2 /Polymer-Kontaktzeit von $t = 105$ min lässt sich hingegen deutlich eine Mikroporenstruktur beobachten. Die Porengröße liegt zwischen $d_{\text{Pore}} \approx 5 - 25\ \mu\text{m}$. Die Dichte des erhaltenen Materials ist jedoch im Vergleich zu herkömmlichen Schäumen sehr hoch. Wie bereits zuvor beschrieben, ist es essenziell, dass das Polymer zum Zeitpunkt der Expansion noch nicht vollständig ausgehärtet ist, da es sonst nicht mehr verformbar ist ($T_g > T_z$). Zum anderen muss die Viskosität der Reaktivmasse jedoch hoch genug sein, damit sowohl eine Zerstörung der Schaum-Struktur durch expandierendes Treibmittel verhindert wird als auch Alterungsphänomene minimiert werden. Um Einfluss auf die Viskosität des Systems zu nehmen, wurde daher die Temperatur T im nächsten Schritt erhöht, unabhängig davon, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Polyadditionsreaktion ändert. Die Prozesszeit $t = 105$ min wurde aufgrund der in Abbildung Abb. 3.18 gezeigten Ergebnisse nicht verändert.

Das Aufschäumverfahren und die Zusammensetzung der Komponenten wurden nicht verändert. In Abb. 3.19 ist der erhaltene Polyepoxid-Schaum anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bei zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.

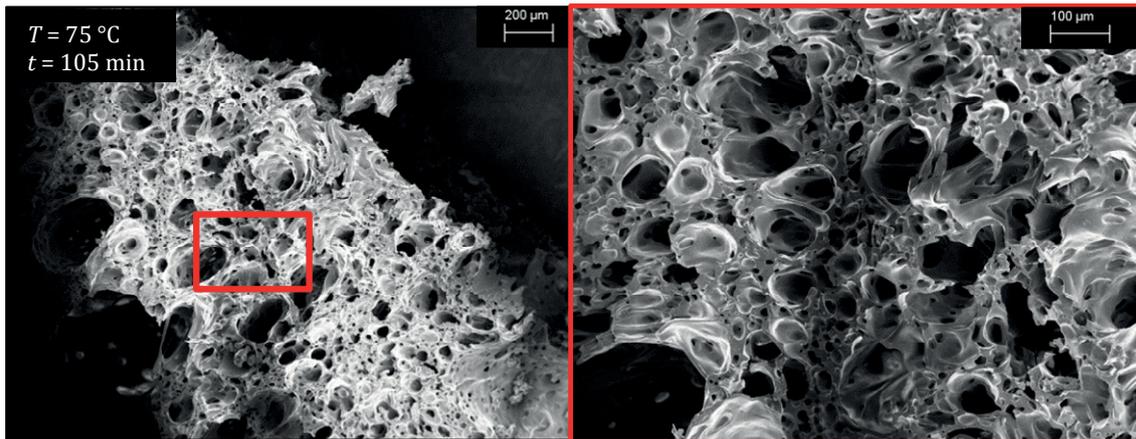


Abb. 3.19: REM-Aufnahmen eines mithilfe des REMIX-N₂-Verfahrens hergestellten Polyepoxid-Schaumes. Es wurde eine scCO₂/Polymer-Kontakttemperatur von $T = 75\text{ °C}$ und ein Druck von $p = 250\text{ bar}$ gewählt. Die Prozesszeit betrug $t = 105\text{ min}$. Als Edukt wurde handelsüblicher 2-Komponenten-Epoxidkleber (UHU® Plus Endfest 300), bestehend aus Binder (Epoxidharz) und Härter (N,N-Dimethyl-Dipropylentriamin) verwendet. Nach dem Einfrieren des reaktiven Gemisches mit N₂(l) und anschließender mechanischer Zerkleinerung wurden die erhaltenen Partikel in einer Hochdruckzelle mit überkritischem CO₂ in Kontakt gebracht und anschließend expandiert.

Der in Abb. 3.19 dargestellte Polyepoxid-Schaum ($T = 75\text{ °C}$, $t = 105\text{ min}$) zeigt deutlich eine ausgeprägte Schaumstruktur. Die Poren sind äußerst polydispers und erstrecken sich über einen Größenbereich von $d_{\text{pore}} \approx 10\text{ }\mu\text{m}$ bis hin zu $d_{\text{pore}} > 200\text{ }\mu\text{m}$. Im Vergleich zu den Proben, welche bei einer Temperatur $T = 60\text{ °C}$ geschäumt wurden, konnte die Dichte in hohem Maße verringert werden. Ein exakter Dichtewert konnte aufgrund des zu kleinen Probenvolumens nicht verlässlich bestimmt werden. Anhand der REM-Aufnahmen lässt sich jedoch das Verhältnis von Poren zu Stegmaterial in etwa auf 5:1 abschätzen. Wird eine Dichte des nicht-aufgeschäumten Polyepoxides von $\rho_{\text{EH}}(25\text{ °C}) \approx 1.15\text{ g/cm}^3$ angenommen, so ergibt sich eine Schaumdichte von $\rho \approx 0.25 \pm 0.05\text{ g/cm}^3$. Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen lassen sich jedoch ebenfalls Bruchstellen innerhalb der Polymermatrix erkennen. Im Falle einer Prozesstemperatur von $T = 75\text{ °C}$ konnte das Treibmittel in höherem Maße expandieren und einen Schaum bilden. Das Polymer ist unter diesen Bedingungen leichter verformbar, was zu verstärkten Alterungsprozessen und somit zu einem Anwachsen der Poren führt. Um dem entgegenzuwirken und eine verbesserte Abstimmung der Prozessparameter zu erreichen, wurde im nächsten Schritt die scCO₂-Kontaktzeit erneut auf $t = 60\text{ min}$ verkürzt. Auf diese Weise sollte bewirkt werden, dass vor der Expansion Treibmittelpools geringerer Größe entstehen und somit kleinere Poren im ausgehärteten Schaum erhalten werden. Die Dichte des Schaumes sollte jedoch in einem ähnlichen Bereich liegen. Die REM-Aufnahmen der erhaltenen Probe sind in Abb. 3.20 dargestellt.

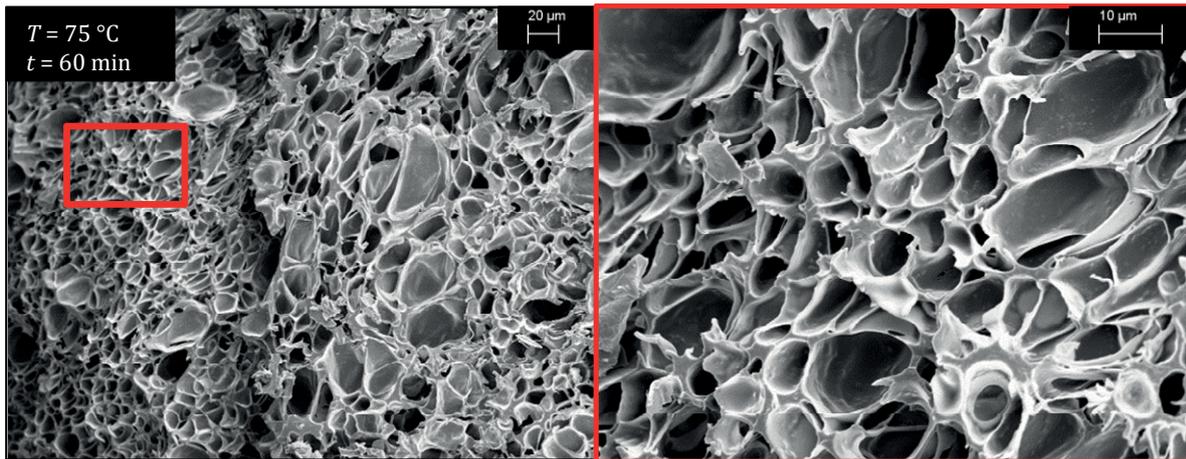


Abb. 3.20: REM-Aufnahmen eines mithilfe des REMIX-N₂-Verfahrens hergestellten Polyepoxid-Schaums. Es wurde eine scCO₂/Polymer-Kontakttemperatur von $T = 75\text{ °C}$ und ein Druck von $p = 250\text{ bar}$ gewählt. Die Prozesszeit betrug $t = 60\text{ min}$. Als Edukt wurde handelsüblicher 2-Komponenten-Epoxidkleber (UHU® Plus Endfest 300), bestehend aus Binder (Epoxidharz) und Härter (N,N-Dimethyl-Dipropylentriamin) verwendet. Nach dem Einfrieren des reaktiven Gemisches mit N₂(l) und anschließender mechanischer Zerkleinerung wurden die erhaltenen Partikel in einer Hochdruckzelle mit überkritischem CO₂ in Kontakt gebracht und anschließend expandiert.

Es lässt sich anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 3.20 erkennen, dass die Absenkung der Prozesszeit auf $t = 60\text{ min}$ zu einer Minimierung der Porengröße geführt hat. Die Polydispersität der Schaumstruktur konnte deutlich reduziert werden. Neben einigen größeren Poren ($d_{\text{Pore}} \approx 20\text{ }\mu\text{m}$), weist der Großteil der Zellen einen Durchmesser von $d_{\text{Pore}} \leq 10\text{ }\mu\text{m}$ auf. Die Dichte wurde mittels der REM-Bilder (anhand des Verhältnisses von Poren zu Matrix) auf einen Wert von $\rho \approx 0.30 \pm 0.05\text{ g/cm}^3$ abgeschätzt, da aufgrund des geringen Probenvolumens keine exakte Dichtebestimmung möglich war. Bei den Prozessbedingungen ($T = 75\text{ °C}$, $t = 60\text{ min}$, $p = 250\text{ bar}$) sind scCO₂/Polymer-Kontaktzeit, Polymerisationsreaktion und Expansionszeitpunkt im Falle des eingesetzten 2-Komponenten-Epoxidharzes demnach ideal aufeinander abgestimmt. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass sich das REMIX-N₂-Verfahren auch auf andere Mehrkomponenten-Systeme übertragen lässt und hochvernetzte Polymer-Schäume mit Porengrößen im unteren Mikrometerbereich erzeugt werden können. Die Porengröße korreliert hierbei direkt mit der Ausgangsgröße der erzeugten Polymerpartikel, wie bereits in der theoretischen Beschreibung des NF-CID-Verfahrens erläutert. Somit sollten duroplastische Polymer-Nanoschäume bei Verwendung von Nanopartikeln als Ausgangsmaterialien nach dem REMIX-N₂-Verfahren zugänglich sein.

3.4 Polyurethan-Schäume aus thermoplastischen Partikeln

Thermoplastische Polyurethane (TPU) sind thermoplastische Elastomere und wurden erstmals in den 1960er Jahren hergestellt. Sie finden seitdem beispielsweise Anwendung sowohl im Automobil- und Maschinenbau, als auch als Kabelummantelungen oder hochbelastbare Schläuche. Außerdem kommen TPU-Kunststoffe im Sport- und Freizeitbereich zum Einsatz, z.B. als Beschichtungen von Snowboards [162-164].

In den letzten Jahren wurde zudem der erste expandierte TPU-Schaum unter dem Namen Infinergy® von der *BASF AG* entwickelt [165]. Dieser zeichnet sich unter anderem durch eine hohe Elastizität, gutes Rückstellvermögen und eine hohe Belastbarkeit aus. Die in Abb. 3.21 dargestellten Infinergy®-Partikel weisen eine Größe von $d = 5 - 10$ mm auf und lassen sich beispielsweise durch Verkleben weiterverarbeiten. Die Dichte von Infinergy®-Schaumstoff liegt bei $\rho \approx 0.27$ g/cm³.



Abb. 3.21: Infinergy®-Partikel, hergestellt von der *BASF AG*, mit einer Größe von $d = 5 - 10$ mm. Die Partikel lassen sich beispielsweise durch Verkleben zum Endprodukt weiterverarbeiten. Abbildung entnommen aus [165].

TPU-Schäume finden aufgrund ihrer Elastizität und anderen charakteristischen Eigenschaften Anwendungen in Dämpfungssystemen, Bodenbelägen im Sport- und Freizeitsektor und als Schuhsohlen [165]. Diese neuartigen Schaumstoffe stellen somit ein äußerst interessantes Material mit einer hohen Anzahl an Anwendungsmöglichkeiten dar. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit könnte die Verwendung als Wärmeisolation sein. Im Gegensatz zu herkömmlichen, starren Wärmedämmplatten könnten Dämmschäume aus TPU aufgrund ihrer Flexibilität zur Dämmung von unebenen Oberflächen und formbedingt schwierig zu dämmenden Elementen, wie z.B. Heizungsrohre, dienen. Bei einer Herstellung von TPU-Schäumen mit einer Porengröße im Bereich der mittleren freien Weglänge des Zellgases bei

gleichzeitig geringer Materialdichte könnten thermoplastische Polyurethan-Schäume als elastische, hocheffiziente Dämmstoffe dienen. Um zu mikro- und nanozellularen TPU-Schäumen zu gelangen, wurden im Rahmen dieser Arbeit thermoplastische Polyurethan-Nanopartikel mithilfe des NF-CID-Verfahrens aufgeschäumt. Als Ausgangsmaterialien dienten hierbei wässrige Polyurethan-Dispersionen der Produktlinie Impranil®, hergestellt von der *Bayer MaterialScience AG*. Diese Polyester-TPU-Dispersionen werden üblicherweise zur Erzeugung von Beschichtungen im Textilbereich eingesetzt und bestehen aus polydispersen TPU-Partikeln mit einem gemittelten Durchmesser von einigen Hundert Nanometern [166]. Die verschiedenen Typen der Impranil®-Dispersionen weisen hierbei jeweils unterschiedliche Eigenschaften bezüglich Partikelgröße, Schmelztemperatur, Aufbau der Polymere etc. auf. Die Vorgehensweise bei der Schaumerzeugung aus der Impranil®-Dispersion nach dem NF-CID-Verfahren ist schematisch in Abb. 3.22 dargestellt.

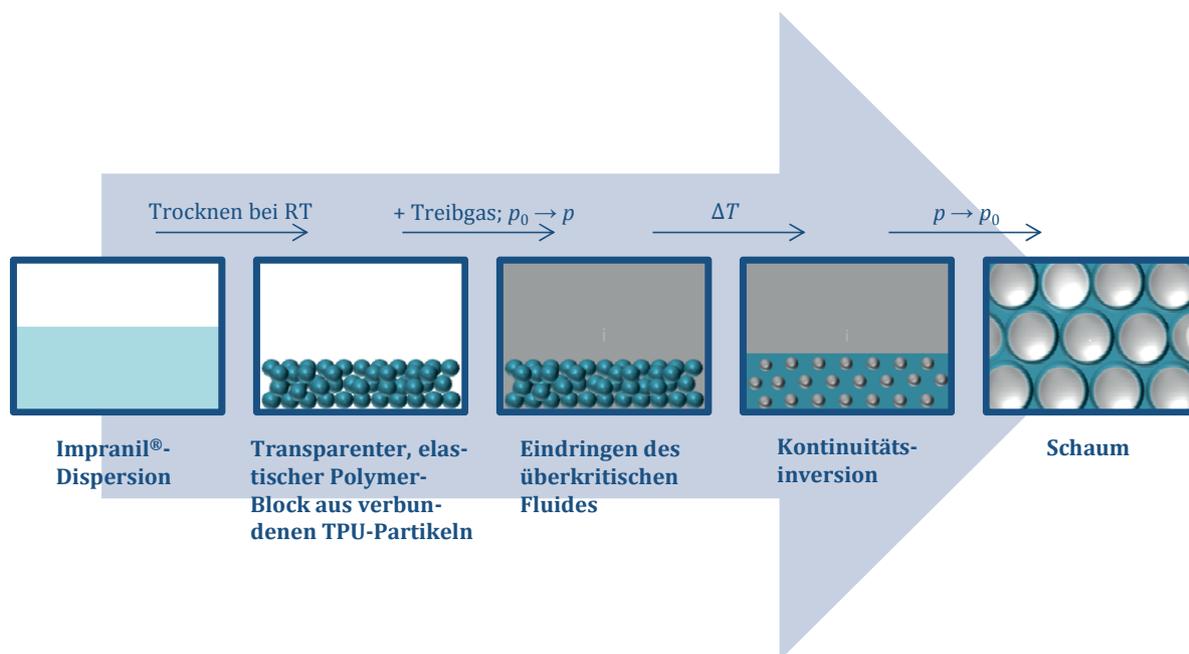


Abb. 3.22: Schematische Darstellung des NF-CID-Verfahrens für thermoplastische Polyurethan-Schäume. Zunächst werden in einem Dispersionsmedium dispergierte TPU-Partikel bei Raumtemperatur getrocknet. Auf diese Weise wird ein transparenter, elastischer Polymer-Block erhalten. Dieser wird in eine Hochdruckzelle eingebracht und im Anschluss ein überkritisches Treibmittel eingeleitet ($p_0 \rightarrow p$), welches in die Hohlräume zwischen den Partikeln eindringt und zusätzlich im Polymer gelöst wird. Durch Temperaturerhöhung ($T > T_{uw}$) wird das Polymer verformbar, sodass Treibmitteleinschlüsse innerhalb einer kontinuierlichen Matrix gebildet werden. Es kommt somit zu einer Kontinuitätsinversion. Anschließend wird der Druck p abgesenkt ($p \rightarrow p_0$), sodass nach der Expansion des Treibmittels und der abgeschlossenen Polymerisation ein elastischer, thermoplastischer Schaum erhalten wird ($T < T_{uw}$). Nachgezeichnet aus [25] (modifiziert).

Im ersten Schritt wird die Polyurethan-Dispersion bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von $t \approx 72$ h getrocknet. Auf diese Weise wird ein elastisches Material erhalten.

Anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen lässt sich erkennen, dass dieser aus verbrückten, sphärischen TPU-Partikeln besteht (Abb. 3.23).

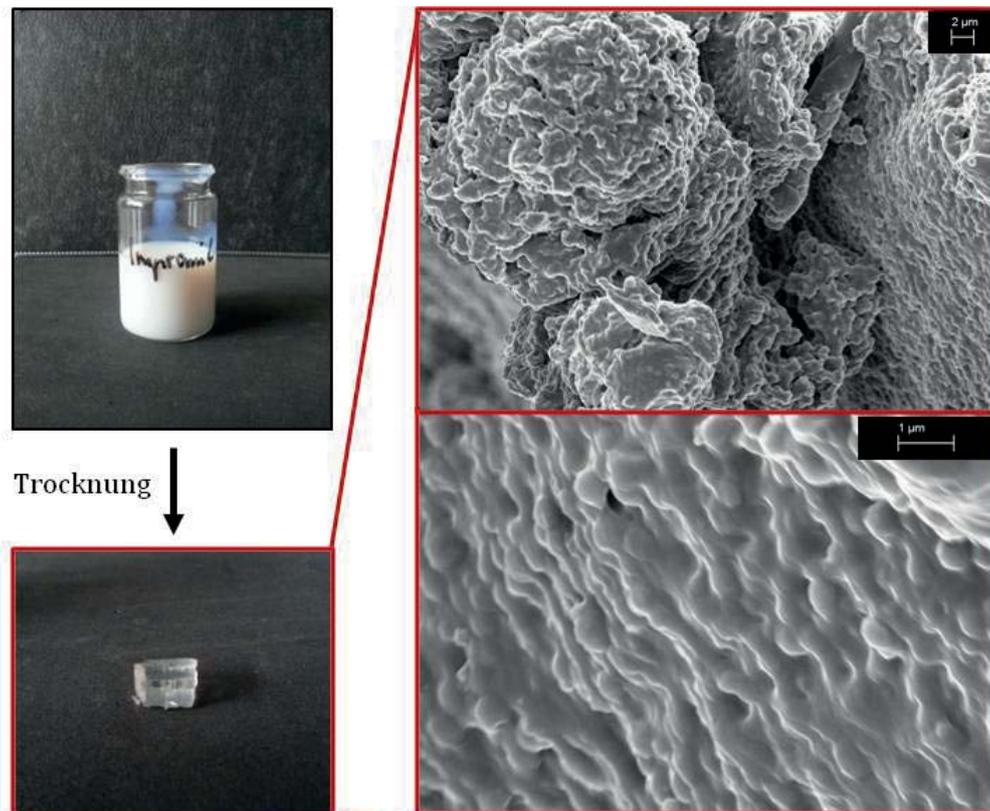


Abb. 3.23: Entstehung eines transparenten, elastischen Blocks aus verbrückten TPU-Partikeln aus der TPU-Dispersion Impranil® DLN. Im Ausgangsprodukt (oben links) liegen thermoplastische PU-Partikel in H₂O dispergiert vor. Der Durchmesser wurde anhand von DLS-Messungen bestimmt und beträgt im Mittel $d_{\text{Partikel}} \approx 230$ nm. Auf der rechten Seite sind REM-Aufnahmen des durch Trocknung erhaltenen Polymer-Blocks abgebildet. Deutlich zu erkennen sind verbundene TPU-Partikel, aber auch Hohlräume, in die das überkritische Treibmittel eindringen kann.

Im nächsten Schritt wird das Polymer unter hohem Druck mit einem überkritischen Fluid ($p > p_{\text{krit}}$), vorzugsweise scCO₂, in Kontakt gebracht. Dieses dringt zum einen in die Hohlräume zwischen den Partikeln ein und diffundiert zum anderen in das Polymer hinein. Im Anschluss wird das Gemisch bei einer Temperatur oberhalb der charakteristischen Umwandlungstemperatur $T > T_{\text{uw}}$ des thermoplastisch-elastischen Polyurethans (unter diesen Bedingungen lässt sich das Material wie ein „klassischer“ Thermoplast verarbeiten; s. Kap. 3.2.2) für eine bestimmte Prozesszeit t temperiert. Aufgrund der Verformbarkeit des thermoplastischen Materials werden sphärische Treibmitteleinschlüsse innerhalb einer TPU-Matrix gebildet. Die partielle Verbrückung der Partikel ist im Rahmen des NF-CID-Verfahrens von großem Vorteil, da die Kontinuitätsinversion teilweise schon erfolgt ist bzw. sehr schnell ablaufen sollte. Die Triebkraft ist hierbei die Verkleinerung der scFluid – Polymer – Grenzfläche. Im Anschluss wird der Druck auf Normaldruck abgesenkt, sodass das Polymer durch die

Expansion des Treibmittels aufgeschäumt wird. Durch die damit einhergehende Absenkung der Temperatur ($T < T_{uw}$) wird das thermoplastische Polyurethan geschäumt und ein flexibler Schaum erhalten, welcher ein hohes Rückstellvermögen aufweist (Abb. 3.24).



Abb. 3.24: Aufnahme eines flexiblen Schaums, erhalten aus der Umsetzung von thermoplastischen PU-Partikeln mithilfe des NF-CID-Verfahrens.

3.4.1 Polyurethan-Schäume aus Impranil®-Dispersionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Impranil®-Typ DLN mithilfe des NF-CID-Verfahrens umgesetzt. Der durchschnittliche Partikelradius der in H_2O dispergierten TPU-Partikel wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmt und beträgt $d_{\text{Impranil}^{\circledR} \text{ DLN}} \approx 230 \text{ nm}$. Unter der Annahme von sphärischen Partikeln in einer dichtesten Kugelpackung sollten somit nach Gleichung ((3.1) Inklusionen in einem Größenbereich von $d_{\text{Inkl}} \approx 160 \text{ nm}$ entstehen. Die resultierende Porengröße sollte demnach in etwa $d_{\text{Pore}} \approx 1.3 \mu\text{m}$ betragen (berechnet nach Gl. ((3.2)).

Zur Untersuchung des Einflusses der $scCO_2$ /Polymer-Kontaktzeit auf die Schaumstruktur wurde diese in einer ersten Versuchsreihe bei einer Prozesstemperatur $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von $p = 250 \text{ bar}$ variiert. Die Expansionszeit betrug $t_{\text{Exp}} \approx 30 \text{ s}$. Durch die im Vergleich zum vorherigen Abschnitt verlängerte Expansionszeit sollte ein vorsichtiges Entweichen des CO_2 realisiert werden. Auf diese Weise sollte einer Zerstörung der Schaumstruktur durch schlagartige Volumenzunahme des expandierenden Treibmittels entgegengewirkt werden. Die langsame Expansion führt jedoch zu einer inhomogenen Schaumstruktur. Als Beispiel ist in Abb. 3.25 eine REM-Aufnahme eines TPU-Schaumes aus Impranil DLN® dargestellt, der nach einer CO_2 -Einwirkzeit von $t = 10 \text{ min}$ expandiert wurde.

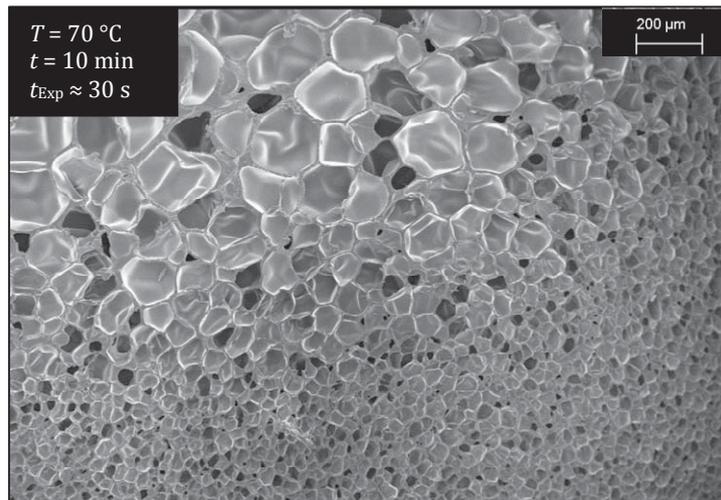


Abb. 3.25: REM-Aufnahme eines TPU-Schaumes aus Impranil® DLN, welcher nach dem NF-CID-Verfahren aufgeschäumt wurde. Das Polymer wurde bei einem Druck $p = 250\text{ bar}$ und einer Temperatur von $T = 70\text{ °C}$ für einen Zeitraum von $t = 10\text{ min}$ mit überkritischem CO_2 kontaktiert. Die Expansionszeit betrug $t_{\text{Exp}} \approx 30\text{ s}$. Aufgrund der langsamen Expansion wird eine inhomogene Schaumstruktur erhalten. Im Inneren des Materials haben sich Poren mit einem Durchmesser von $d_{\text{Pore}} \approx 200\text{ }\mu\text{m}$ gebildet (ober linker Bildrand). In den äußeren Bereichen der Probe (unterer rechter Bildrand) sind die Poren in etwa um den Faktor 10 kleiner. Die Dichte des Schaumes beträgt $\rho \approx 0.30 \pm 0.05\text{ g/cm}^3$.

Auf der in Abb. 3.25 dargestellten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme des erhaltenen TPU-Schaums lässt sich deutlich eine inhomogene Schaumstruktur erkennen. Im Inneren der Probe (oben links) sind Poren in einem Größenbereich von $d_{\text{Pore}} \approx 200\text{ }\mu\text{m}$ zu beobachten. Im Gegensatz dazu sind die Zellen im äußeren Bereich des Materials in etwa um das Zehnfache kleiner. Die Dichte des Schaumes ρ wurde durch Wiegen eines definierten Probenvolumens auf $\rho \approx 0.3 \pm 0.05\text{ g/cm}^3$ bestimmt. Das Anwachsen der Poren ist hierbei auf die langsame Expansion zurückzuführen. Die Fixierung des Polymer-Schaumes wird durch die Abkühlung bewirkt ($T < T_{\text{uw}}$), welche durch die Expansion des Gases hervorgerufen wird. Eine langsame Expansion führt demzufolge zu einer langsamen Schaum-Fixierung. Im Falle einer Expansionszeit $t = 30\text{ s}$ kommt es daher zur Alterung.

Um zu einer homogenen Schaumstruktur zu gelangen, wurden die durchgeführten Versuche im Anschluss mit einer Expansionszeit von $t_{\text{Exp}} \approx 1\text{ s}$ wiederholt. Als Ausgangsmaterial wurde erneut Impranil® DLN verwendet und nach der Trocknung bei einem Druck von $p = 250\text{ bar}$ und einer Temperatur von $T = 70\text{ °C}$ mit scCO_2 kontaktiert. Ausgehend von $t = 10\text{ min}$ wurde die scCO_2 /Polymer-Kontaktzeit sukzessiv erhöht. Die Ergebnisse sind anhand von REM-Aufnahmen in Abb. 3.26 dargestellt. Die nebeneinander aufgeführten Bilder zeigen jeweils die gleiche Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

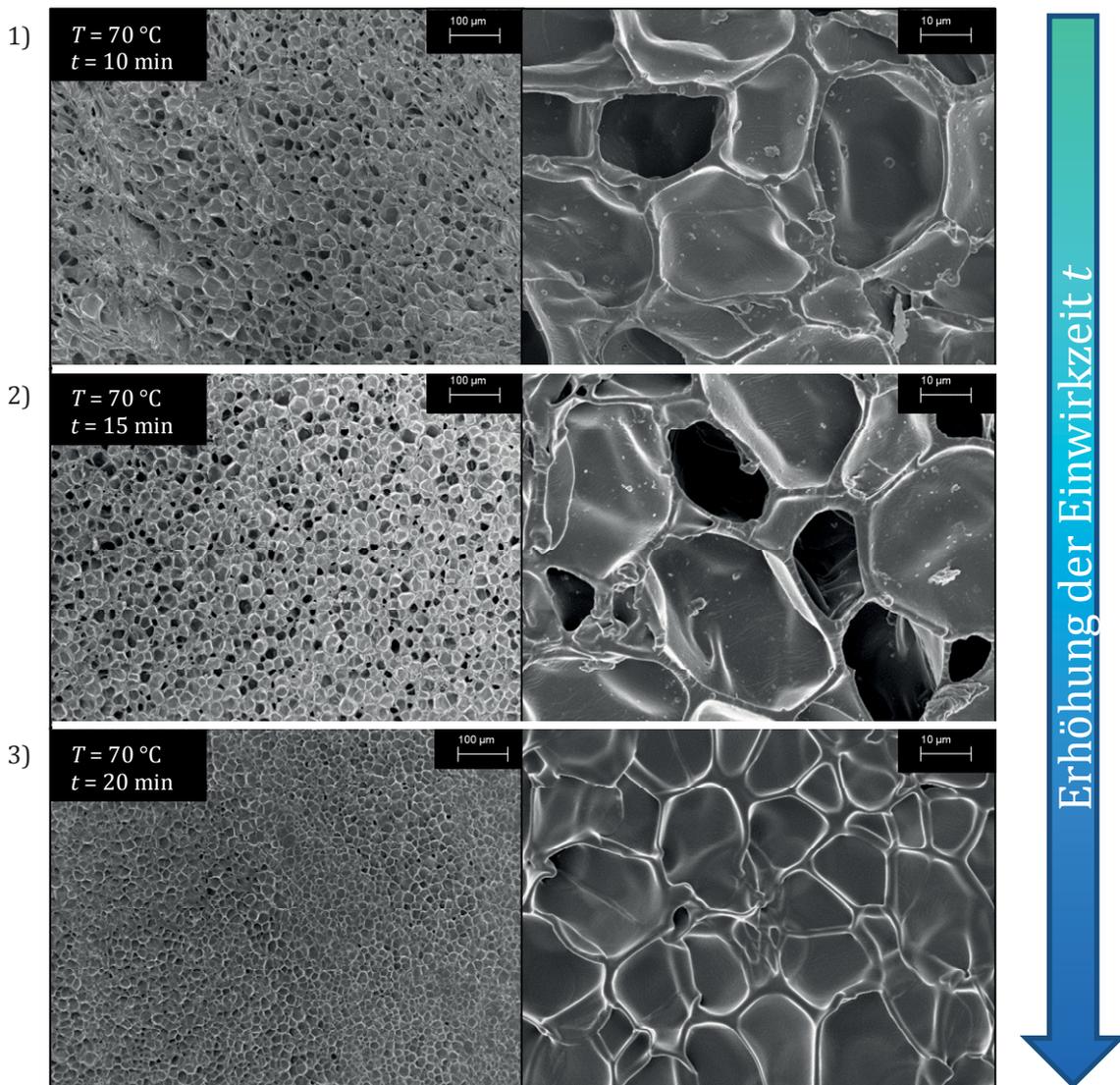


Abb. 3.26: REM-Aufnahmen von thermoplastischen PUR-Schäumen bei einer Variation der scCO_2 -Einwirkzeit t . Die Temperatur beträgt $T = 70\text{ °C}$ und der Druck $p = 250\text{ bar}$. Als Edukt wurde Impranil® DLN verwendet. Ausgehend von $t = 10\text{ min}$ (1)) wurde die Prozesszeit auf $t = 15\text{ min}$ (2)) und anschließend auf $t = 20\text{ min}$ (3)) gesteigert. Die Expansionszeit betrug stets $t_{\text{Exp}} \approx 1\text{ s}$. Die nebeneinander aufgeführten Aufnahmen zeigen jeweils die gleiche Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen. In allen Fällen wurde ein geschlossenzelliger, homogener Schaum mit einer Dichte von $\rho \approx 0.30 \pm 0.05\text{ g/cm}^3$ erhalten.

In Abb. 3.26 sind REM-Aufnahmen der aus Impranil® DLN bei einer Temperatur von $T = 70\text{ °C}$ nach dem NF-CID-Verfahren hergestellten, elastischen Polyurethan-Schäume abgebildet. Die Einwirkzeit des überkritischen Treibmittels ($p = 250\text{ bar}$) auf die getrockneten Partikel wurde ausgehend von $t = 10\text{ min}$ (Probe 1)) zunächst auf $t = 15\text{ min}$ (Probe 2)) und anschließend auf $t = 20\text{ min}$ (Probe 3)) erhöht. Die Expansion wurde schlagartig durchgeführt ($t_{\text{Exp}} \approx 1\text{ s}$). Durch die Verringerung der Expansionszeit t_{Exp} wurden in allen Fällen nahezu monodisperse, geschlossenzellige Schäume erhalten. Die Dichte wurde durch Wiegen eines zuvor bestimmten Probenvolumens auf einen Wert von $\rho \approx 0.30 \pm 0.05\text{ g/cm}^3$ bestimmt. Die Verlängerung der Kontaktzeit von

$t = 10$ min auf $t = 20$ min hat keinen Einfluss auf die Porengröße, welche stets bei $d_{\text{Pore}} \approx 5\text{-}25 \mu\text{m}$ liegt. Diese liegt deutlich oberhalb des Wertes der zuvor berechneten Porengröße ($d_{\text{Pore}} \approx 1.3 \mu\text{m}$). Wie bereits im Falle der langsameren Expansionszeit ($t_{\text{Exp}} \approx 30$ s) beobachtet, ist dies auf Alterungsprozesse während des Aufschäumprozesses zurückzuführen. Im Hinblick auf eine industrielle Anwendung des Verfahrens ist die geringe Prozesszeit von Vorteil, da auf diese Weise Energie und Kosten eingespart werden können.

Im Anschluss wurde der Einfluss der Prozesstemperatur T auf die Struktur des Schaumes untersucht. Anhand der REM-Aufnahmen in Abb. 3.26 lässt sich erkennen, dass das beste Ergebnis bei $t = 20$ min erzielt wurde. Davon ausgehend wurde im Rahmen der im Folgenden dargestellten Temperaturvariation eine scCO_2 /Polymer-Kontaktzeit von $t = 20$ min gewählt. Die Zusammensetzung und andere Bedingungen wurden nicht geändert. Die REM-Aufnahmen der erhaltenen Schäume sind in Abb. 3.27 dargestellt. Die nebeneinander gezeigten Aufnahmen zeigen jeweils die gleiche Probe bei unterschiedlichen Auflösungen.

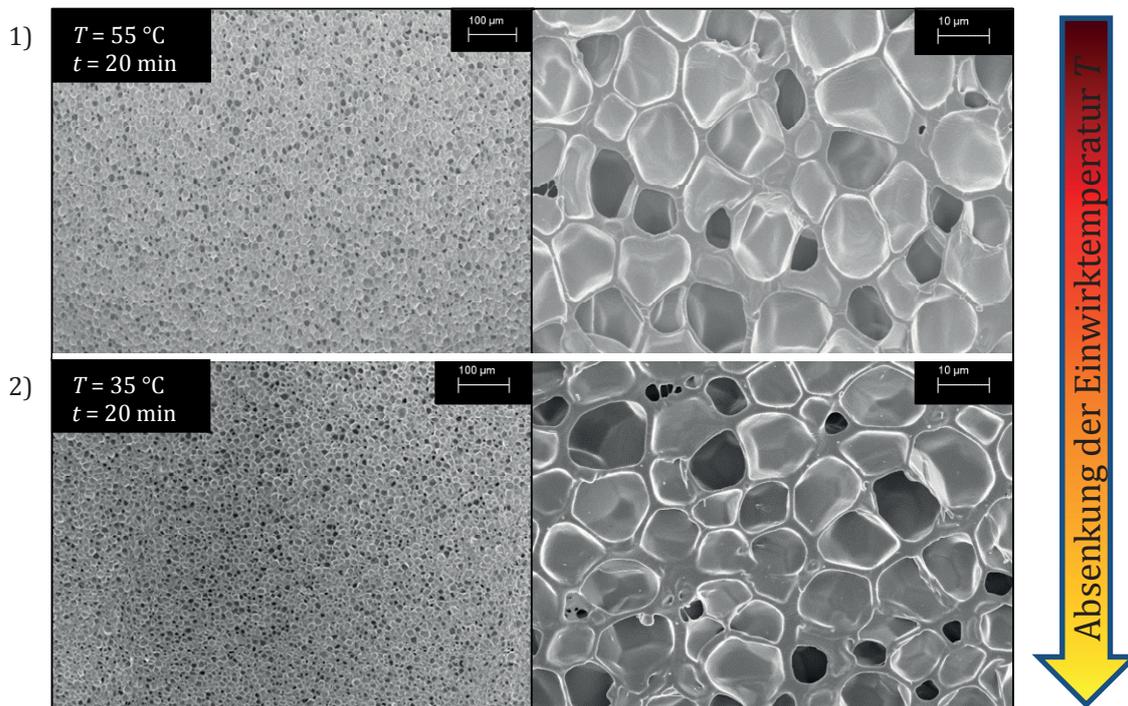


Abb. 3.27: REM-Aufnahmen von thermoplastischen PUR-Schäumen bei einer Variation der scCO_2 -Einwirktemperatur T . Die Kontaktzeit beträgt $t = 20$ min und der Druck $p = 250$ bar. Als Edukt wurde Impranil® DLN verwendet. Ausgehend von $T = 55$ °C (1)) wurde die Temperatur auf $T = 35$ °C (2)) abgesenkt. Die Expansionszeit betrug stets $t_{\text{Exp}} \approx 1$ s. Die nebeneinander aufgeführten Aufnahmen zeigen jeweils die gleiche Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen. In beiden Fällen wurde ein geschlossenzelliger, homogener Schaum mit einer Dichte von $\rho \approx 0.35 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ erhalten.

Die in Abb. 3.27 dargestellten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen TPU-Schäume, die bei einem Druck von $p = 250$ bar und einer scCO_2 /Polymer-

Kontaktzeit von $t = 20$ min mithilfe des NF-CID-Verfahrens hergestellt wurden. Die Temperatur wurde hierbei von $T = 55$ °C (Probe 1)) auf $T = 35$ °C (Probe 2)) abgesenkt und die Expansionszeit betrug stets $t_{\text{Exp}} \approx 1$ s. Anhand der Massenbestimmung eines zuvor bestimmten Probenvolumens wurde eine Dichte von $\rho \approx 0.35 \pm 0.05$ g/cm³ ermittelt. Die Änderung der Prozesstemperatur T bewirkt eine leichte Dichtezunahme von $\Delta\rho \approx 0.05$ g/cm³ ($T = 55$ °C \rightarrow $T = 35$ °C). Die homogene, geschlossenzellige Schaumstruktur ist in beiden Proben deutlich zu erkennen. Die Porengröße liegt in beiden Fällen bei $d_{\text{Pore}} = 5$ -15 μm . Im Vergleich zu den Proben bei einer Temperatur von $T = 70$ °C wurde die Porengröße somit minimiert ($d_{\text{Pore}}(T = 70$ °C) \approx 5-25 μm). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Abkühlung auf einen Wert unterhalb der charakteristischen Umwandlungstemperatur T_{uw} des Polymers und somit die Fixierung des Schaumes bei einer niedrigeren Prozesstemperatur T schneller stattfindet. Auf diese Weise wird den Alterungsprozessen entgegengewirkt und ein Schaum mit feineren Poren erhalten. Daher wurde die getrocknete Impranil®-Dispersion im nächsten Schritt bei Raumtemperatur für einen Zeitraum von $t = 10$ min mit CO₂ kontaktiert und anschließend aufgeschäumt. Die Schaumstruktur ist anhand von REM-Aufnahmen in Abb. 3.28 dargestellt. Die gezeigten Aufnahmen zeigen die identische Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

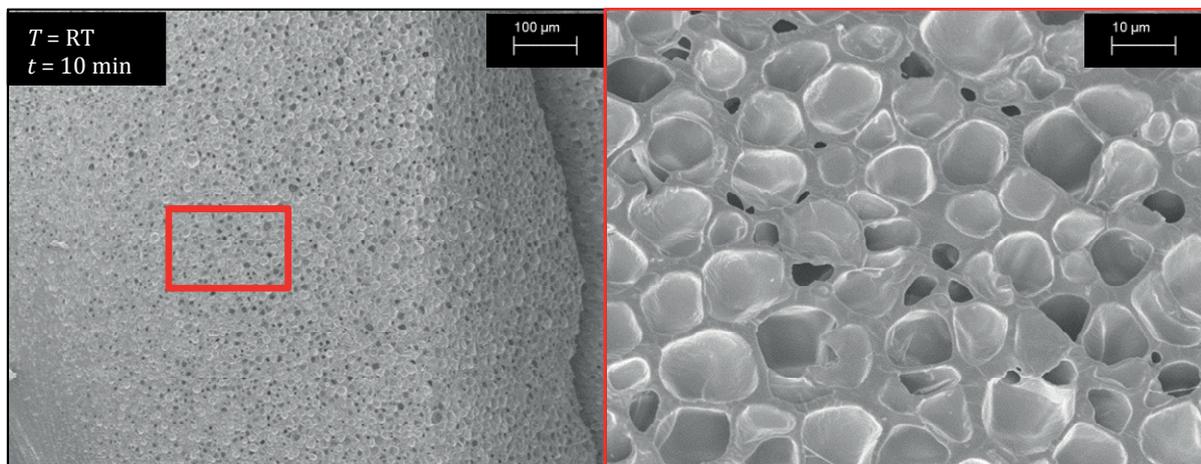


Abb. 3.28: REM-Aufnahmen eines thermoplastischen PUR-Schaumes bei einer CO₂/Polymer-Kontaktzeit von $t = 10$ min und einem Druck $p = 250$ bar. Die Schaumherstellung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Edukt wurde Impranil® DLN verwendet und die Expansionszeit betrug $t_{\text{Exp}} \approx 1$ s. Die nebeneinander aufgeführten Aufnahmen zeigen die gleiche Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Es wurde ein geschlossenzelliger, homogener Schaum mit einer Dichte von $\rho \approx 0.55 \pm 0.05$ g/cm³ erhalten.

Die in Abb. 3.28 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen einen homogenen, geschlossenzelligen TPU-Schaum mit einer Dichte von $\rho \approx 0.55 \pm 0.05$ g/cm³. Die Dichte wurde durch das Wiegen eines zuvor bestimmten Probenvolumens ermittelt. Die

Porengröße liegt in einem Bereich von $d_{\text{Pore}} \approx 2\text{-}10 \mu\text{m}$ und liegt somit unterhalb der Werte der vorangegangenen Experimente. Durch das Aufschäumen der TPU-Dispersion Impranil® DLN bei Raumtemperatur und einer kurzen CO_2 /Polymer-Kontaktzeit ($t = 10 \text{ min}$) wurde ein geschlossenzelliger, homogen strukturierter und flexibler Schaum mit Porengrößen unterhalb von $d_{\text{Pore}} = 10 \mu\text{m}$ erhalten. Somit konnte gezeigt werden, dass sich das NF-CID-Verfahren zur energie- und kosteneffizienten Erzeugung von mikrozellularen TPU-Schäumen anwenden lässt.

3.5 Polyurethan/Polystyrol-Schäume

Im Anschluss an die Aufschäumung von reinen TPU-Systemen wurden Mischungen aus thermoplastischen Polyurethan- und Polystyrolpartikeln mithilfe des NF-CID-Verfahrens zu Schäumen umgesetzt. Die Zugabe von Polystyrol-Nanopartikeln bringt zwei wesentliche Vorteile mit sich: Einerseits sollte die Partikelgröße ($d_{\text{PS-Partikel}} \approx 50 \text{ nm}$; bestimmt mittels DLS) zu einer Minimierung der Porengröße des Schaumes führen (s. Gleichung ((3.2)) und andererseits eine stärkere Druckfestigkeit des Materials erreicht werden. Je nach Anwendungsgebiet ist dies von erheblicher Relevanz. Polystyrol-Nanopartikel lassen sich auf einfache Weise mittels Emulsionspolymerisation aus Styrol erzeugen und konnten bereits zu nanoporösen Materialien umgesetzt werden [25]. Die Glasübergangstemperatur von handelsüblichem Polystyrol liegt in etwa bei $T_g = 100 \text{ °C}$ [125]. Aufgrund der zusätzlichen Absenkung der Glasübergangstemperatur T_g durch monomer gelöstes CO_2 ist Polystyrol aus physikalisch-chemischer Sicht gut geeignet für das NF-CID-Verfahren. Grundsätzlich wird Polystyrol durch radikalische Polymerisation der Styrol-Monomere aufgebaut. Die Molekül-Struktur ist in Abb. 3.29 dargestellt.

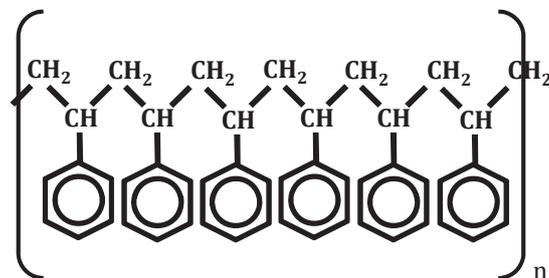


Abb. 3.29: Strukturformel von Polystyrol. Das Polymer wird über radikalische Polymerisation des Monomers Styrol aufgebaut.

In den folgenden Experimenten wurde, wie bereits zuvor, Impranil® DLN als Polyurethan-Komponente gewählt und dieses mit einer PS-Dispersion gemischt. Anhand

von Vorversuchen wurde ein optimales Massenverhältnis von $\omega(\text{TPU}) = 0.55$ ermittelt. Ein zu geringer Anteil an Polystyrol hat hierbei zur Folge, dass keine Minimierung des Porendurchmessers erfolgt, wohingegen sich ein zu hoher PS-Anteil negativ auf die Flexibilität des Schaumes auswirkt. Die gemischten, in H_2O dispergierten Partikel wurden anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Auf diese Weise wurde ein milchiger, bläulich-schimmernder Polymer-Block erhalten (Abb. 3.30). Dieser wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht, weist jedoch keinen Unterschied im Vergleich zu der in Abb. 3.23 dargestellten Struktur der „reinen“, getrockneten Impranil®-Dispersion auf. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass sich die PS-Partikel aufgrund ihrer Größe nicht mithilfe des verwendeten Rasterelektronenmikroskops aufnehmen ließen.

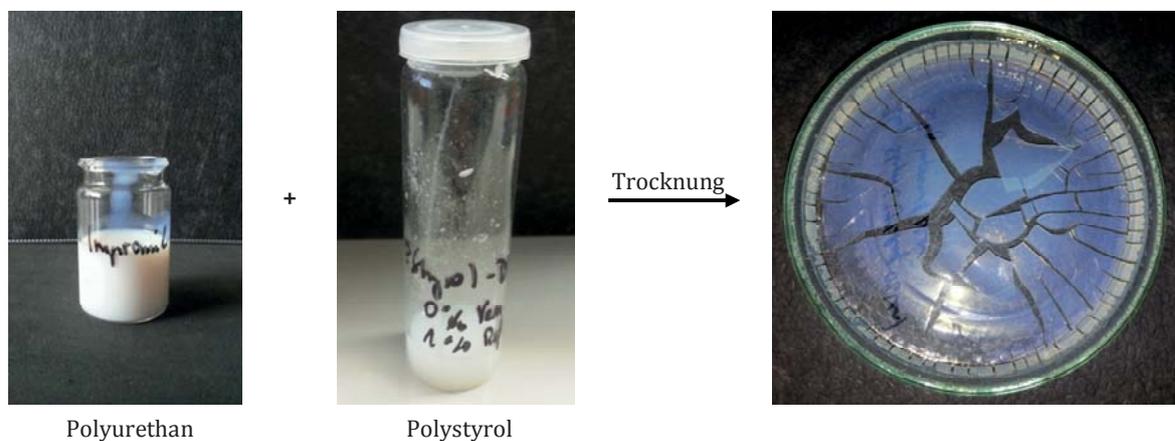


Abb. 3.30: Durch die Mischung einer TPU-Dispersion ($d_{\text{TPU}} \approx 230 \text{ nm}$) mit einer PS-Dispersion ($d_{\text{PS}} \approx 50 \text{ nm}$) und anschließender Trocknung bei Raumtemperatur entsteht ein milchiges, bläulich-schimmerndes Polymer. Dieses wurde mithilfe des NF-CID-Verfahrens aufgeschäumt.

Nach vollständiger Entfernung des Dispersionsmittels (Trocknungszeit $t \approx 72 \text{ h}$) wurde das Polymer-Gemisch in einer Hochdruckzelle mit überkritischem Kohlenstoffdioxid bei einer Temperatur T oberhalb der Umwandlungstemperatur T_{uw} des Polymers bei einem Druck $p = 250 \text{ bar}$ kontaktiert. Nach einer variierenden Prozesszeit t wurde durch schlagartige Druckentlastung der Aufschäumprozess initiiert. Die Expansion des Treibmittels bewirkt hierbei eine Abkühlung ($T < T_{\text{uw}}$) und auf diese Weise eine Fixierung des Schaumes.

In einer ersten Versuchsreihe wurde eine Variation der scCO_2 -Einwirktemperatur T auf das Polymer bei einer Prozesszeit von $t = 45 \text{ min}$ und einem Druck $p = 250 \text{ bar}$ vorgenommen. Die Strukturen der beiden TPU/PS-Schäume bei $T = 90 \text{ °C}$ (Probe 1)) und $T = 70 \text{ °C}$ (Probe 2)) sind anhand von REM-Aufnahmen in Abb. 3.31 dargestellt. Die

nebeneinander aufgeführten Darstellungen zeigen jeweils die identische Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

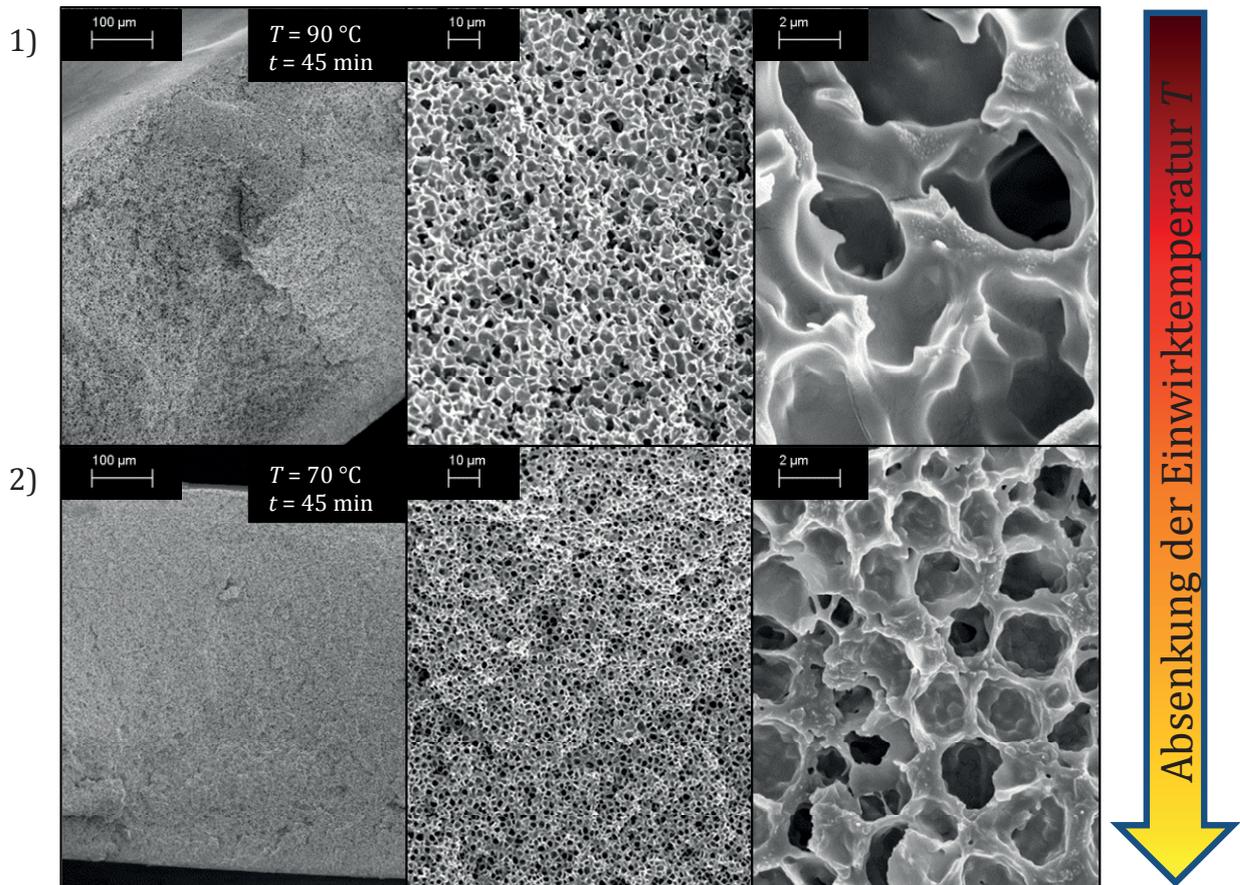


Abb. 3.31: REM-Aufnahmen von thermoplastischen TPU/PS-Schäumen ($\omega(\text{TPU}) = 0.55$), welche bei einer scCO_2 /Polymer-Kontaktzeit von $t = 45\text{ min}$ und einem Druck $p = 250\text{ bar}$ mithilfe des NF-CID-Verfahrens hergestellt wurden. Ausgehend von $T = 90\text{ °C}$ (1)) wurde die Temperatur auf $T = 70\text{ °C}$ abgesenkt (2)). Als Edukt wurde Impranil® DLN verwendet und die Expansionszeit betrug $t_{\text{Exp}} \approx 1\text{ s}$. Es wurden geschlossenzellige, flexible Schäume mit einer Dichte von $\rho \approx 0.50 \pm 0.05\text{ g/cm}^3$ erhalten. Die nebeneinander dargestellten Aufnahmen zeigen jeweils die gleiche Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die in Abb. 3.31 dargestellten TPU/PS-Schäume zeigen eine nahezu monodisperse, geschlossenzellige Schaumstruktur. Die durchschnittliche Porengröße von Probe 1) ($T = 90\text{ °C}$) liegt im Bereich von $d_{\text{Pore}} \approx 3\text{ }\mu\text{m}$. Wird die Prozesstemperatur auf $T = 70\text{ °C}$ abgesenkt (Probe 2)), so resultiert dies in einer Minimierung der Porengröße. Wie sich auf der unteren rechten REM-Aufnahme erkennen lässt, liegen hier Poren mit einem Durchmesser von $d_{\text{Pore}} \approx 1.5\text{ }\mu\text{m}$ und darunter vor. Die Porengröße wurde demnach bei einer Absenkung der Prozesstemperatur um $\Delta T = 20\text{ °C}$ in etwa halbiert. Die Dichte beider Schäume wurde durch Wiegen der vorher bestimmten Volumina auf $\rho \approx 0.50 \pm 0.05\text{ g/cm}^3$ bestimmt. Um eine weitere Minimierung der Zellgröße zu erreichen, wurde die Verfahrenstemperatur im nächsten Schritt weiter auf $T = 55\text{ °C}$ abgesenkt, wobei die Prozessparameter (Druck $p = 250\text{ bar}$ und scCO_2 /Polymer-

Kontaktzeit $t = 45$ min) beibehalten wurden. Der Massenanteil an Polyurethan wurde ebenfalls nicht verändert und betrug $\omega(\text{TPU}) = 0.55$. In Abb. 3.32 ist die erhaltene Schaumstruktur anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dargestellt. Die nebeneinander aufgeführten REM-Aufnahmen zeigen die gleiche Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

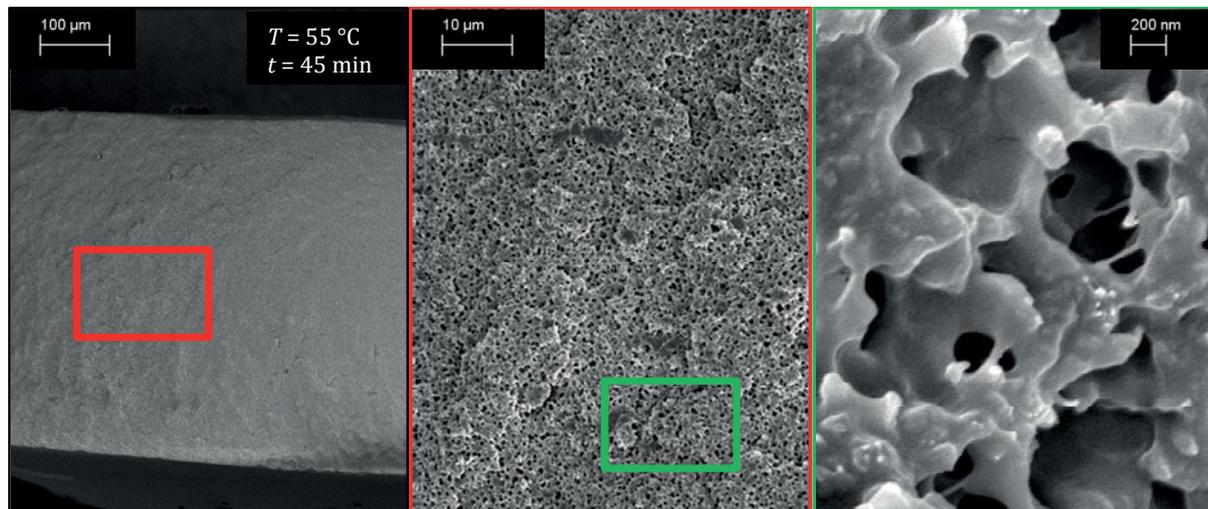


Abb. 3.32: REM-Aufnahmen eines thermoplastischen TPU/PS-Schaumes ($\omega(\text{TPU}) = 0.55$), welcher bei einer scCO_2 /Polymer-Kontaktzeit von $t = 45$ min und einem Druck $p = 250$ bar mithilfe des NF-CID-Verfahrens hergestellt wurde. Der Prozess wurde bei einer Temperatur $T = 55$ °C durchgeführt. Als Edukt wurde ein getrocknetes Gemisch aus Impranil® DLN und einer Polystyrol-Dispersion verwendet. Die Expansionszeit betrug $t_{\text{Exp}} \approx 1$ s. Die Zellgröße liegt in einem Bereich von $d_{\text{Pore}} \approx 500$ nm und darunter. Das Material weist eine Dichte von $\rho \approx 0.55 \pm 0.05$ g/cm³ auf. Die nebeneinander dargestellten Aufnahmen zeigen jeweils die gleich Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Der anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 3.32 dargestellte TPU/PS-Schaum weist eine homogene Struktur mit einer Porengröße von $d_{\text{Pore}} \approx 500$ nm und darunter auf. Die Dichte des Materials wurde durch Wiegen eines definierten Probenvolumens bestimmt und beträgt $\rho \approx 0.55 \pm 0.05$ g/cm³. Durch die Absenkung der Temperatur auf $T = 55$ °C und der damit einhergehenden, früheren Fixierung der Schaumstruktur wird Alterungsprozessen entgegengewirkt, sodass die Porengrößen kleiner werden. Bei den beschriebenen Prozessbedingungen konnte demnach ein flexibler Polyurethan/Polystyrol-Nanoschaum nach dem NF-CID-Verfahren hergestellt werden. Dieses Material könnte nach weiteren Optimierungsschritten, wie z.B. Dichtereduktion, als hocheffizienter, belastbarer Dämmstoff fungieren. Aufgrund der Elastizität sowohl der „reinen“ TPU-Schäume als auch der Polyurethan/Polystyrol-Schäume sind allerdings auch andere Anwendungen denkbar. In Zukunft sollten daher Untersuchungen z.B. bezüglich der Dämpfungseigenschaften durchgeführt werden. Auf diese Weise könnte überprüft werden, ob die Minimierung der Porengröße zu einer Steigerung derartiger Eigenschaften des Materials führt.

4. Zusammenfassung

Im Hinblick auf den Klimawandel und die begrenzten Vorkommen von fossilen Brennstoffen ist es wichtig, dass in der heutigen Gesellschaft ein Bewusstsein für Nachhaltigkeit geschaffen wird und ökologisch wertvolle Entwicklungen vorangetrieben werden. Diese Erkenntnis ist der Motor hinter der in dieser Arbeit betriebenen Entwicklung hocheffizienter Dämmstoffe, die zur Einsparung von Energie beitragen und somit sowohl die Schonung von Ressourcen als auch eine Kostensenkung für den Verbraucher bewirken würden. Die seit langem in industriellem Maßstab produzierten Polyurethan-Schäume liefern hierbei das optimale Ausgangsmaterial, da sie vielfältig einsetzbar und kostengünstig sind. Würde die Porengröße dieser Dämmstoffe so minimiert, dass sie im Bereich der mittleren freien Weglänge des Zellgases läge, könnte durch Ausnutzung des KNUDSEN-Effektes die Wärmeleitfähigkeit dieser Schäume bei gleichbleibender Dichte deutlich abgesenkt werden.

Um zu solch nanoporösen Materialien zu gelangen, ist es notwendig, vor dem Aufschäumprozess eine genügend hohe Anzahl an Treibmittelpools in einer polymerbildenden Matrix vorzulegen. Verfahren, die eine sehr hohe Anzahl dieser Pools liefern, sind das vor etwa zehn Jahren entwickelte *Principle of Supercritical Microemulsion Expansion* (POSME-Verfahren) und das kürzlich vorgeschlagene NF-CID-Verfahren (*Nanofoams by Continuity Inversion of Dispersions*) [57, 72]. Beide in dieser Arbeit eingesetzten Verfahren beruhen auf der Verwendung von über- oder nahekritischen Fluiden als Treibmittel. Im Rahmen der Kooperation „*nanoPUR*“ der Universität zu Köln mit der *Bayer MaterialScience AG* werden seit dem Jahr 2005 Mikroemulsionen aus PUR-Rohstoffen mit überkritischem CO₂ als Treibmittel entwickelt und mithilfe des POSME-Verfahrens aufgeschäumt. Aufgrund von Alterungsphänomenen und Emulsionsbildung während des Aufschäumprozesses ließ sich die Nanostruktur bisher nicht vollständig auf den Schaum übertragen. Dabei könnte eine schwach ausgeprägte Strukturierung der zugrunde liegenden Mikroemulsion eine Ursache für die Schaumvergrößerung sein.

Um die Struktur der formulierten schäumbaren Mikroemulsionen aufzuklären, wurden in dieser Arbeit Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen durchgeführt. Aus vorwiegend ökonomischen Gründen wurden zunächst die zuvor zur Formulierung der Mikroemulsionen verwendeten Silikontenside durch eigens für das Projekt „*nanoPUR*“ von der *Bayer MaterialScience AG* synthetisierte Kohlenwasserstoff-Tenside (LIST-Serie)

ersetzt. Diese polyolartigen Tenside nehmen zudem aufgrund von freien OH-Funktionen an der Polymerisation mit Isocyanat teil und tragen somit als Teil der kontinuierlichen Matrix zur Stabilisierung des Schaumes bei (POSME-CAPS) [108]. Die Struktur einer solchen Formulierung aus Desmophen[®] VP.PU 1431/Glycerin – scCO₂ – LIST 1038 ($\psi_{\text{Desmophen}^{\text{®}}} = 0.864$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$; $\alpha = 0.25$) wurde bei einem Tensidgehalt von $\gamma = 0.65$ mittels SANS untersucht. Die erhaltene Streukurve zeigt eine nur schwach ausgeprägte Strukturierung der Mischung. Durch die Verwendung des auf Adipin- und Rizinolsäure basierenden Tensids LIST 1733, welches ein deutlich höheres Molekulargewicht aufweist ($M_k(\text{LIST 1733}) \approx 2000 \text{ g/mol}$), konnte der zur Solubilisierung von scCO₂ nötige Tensidmassenbruch deutlich auf $\gamma = 0.30$ abgesenkt werden. Die bei verschiedenen Drücken und Temperaturen durchgeführten Neutronenstreuuntersuchungen der Formulierung Desmophen[®] VP.PU 1431 – scCO₂/Methyldodecanoat – LIST 1733 ($\beta_{\text{MDD}} = 0.25$; $\alpha = 0.25$) belegen eine im Vergleich zu der LIST 1038-haltigen Mikroemulsion wesentlich stärker ausgeprägte Nanostrukturierung. Die aus der Anpassung der Streudaten mithilfe des Modells nach ORNSTEIN-ZERNIKE erhaltenen Korrelationslängen ξ_{OZ} , welche ein Maß für die Strukturierung sind, liegen im Bereich von $\xi_{\text{OZ}} \approx 14 \text{ nm} - 23.5 \text{ nm}$. Die Auswertung der Streukurve des gleichen Systems ohne scCO₂ (Desmophen[®] VP.PU 1431 – Methyldodecanoat – LIST 1733) bei Normaldruck und einer Temperatur von $T = 65 \text{ °C}$ liefert eine Korrelationslänge von $\xi_{\text{OZ}} = 13.6 \text{ nm}$. Die durch Zugabe des überkritischen CO₂ verursachte Zunahme der Korrelationslänge auf $\xi_{\text{OZ}} = 23.5 \text{ nm}$ belegt somit das für das POSME-Verfahren notwendige Schwellen der Domänen.

Um die Ausprägung der Mikroemulsionsstruktur weiter zu optimieren, sollte die Löslichkeit des Treibmittels im Polyol durch den Austausch des überkritischen Fluids abgesenkt werden. Zu diesem Zweck wurde zunächst das überkritische Kohlenstoffdioxid gegen den nahekritischen Fluorkohlenwasserstoff 1,1,1,2-Tetrafluorethan ausgetauscht. Im Hinblick auf eine Verwendung von Propan als Treibmittel könnte 1,1,1,2-Tetrafluorethan aufgrund seines vergleichsweise hohen Flammpunktes als Modellschubstanz an der POSME-Technikums-Anlage eingesetzt werden. SANS-Experimente am System Desmophen[®] VP.PU 1431 – 1,1,1,2-Tetrafluorethan – LIST 1733 ($\alpha = 0.15$, $\gamma = 0.26$) ergaben eine Korrelationslänge von $\xi_{\text{OZ}} = 20 \text{ nm}$. Die Anpassung der Streukurve der gleichen Formulierung ohne 1,1,1,2-Tetrafluorethan liefert $\xi_{\text{OZ}} = 9 \text{ nm}$. Somit konnte auch hier das Anschwellen der Struktur durch Zugabe des nahekritischen Treibmittels nachgewiesen werden.

Aus ökologischen Gründen wurde im nächsten Schritt 1,1,1,2-Tetrafluorethan gegen Propan ($\alpha = 0.07$) ausgetauscht und eine Mikroemulsion mithilfe des Silikontensides Silwet® L-7608 ($\gamma = 0.285$) formuliert. Zur Untersuchung der Struktur wurden anschließend Neutronenstreuungsmessungen an dem System Desmophen® VP.PU 1431/Glycerin – Propan – Silwet® L-7608 ($\psi_{\text{Desmophen}^\circledast} = 0.864$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$) durchgeführt. Anhand einer Anpassung der experimentell erhaltenen Daten mithilfe der TEUBNER-STREY-Formel wurde eine Periodizität $d_{\text{TS}} = 13$ nm und eine Korrelationslänge $\xi_{\text{TS}} = 2.5$ nm ermittelt. Die durchgeführten SANS-Experimente zeigen somit klar, dass sowohl durch den Austausch des Tensids als auch des Treibmittels im Vergleich zu der LIST 1038-haltigen Mikroemulsion eine stärkere Ausprägung der Struktur bei gleichzeitiger Absenkung des Tensidmassenbruchs γ erreicht werden kann.

Alternativ zum POSME-Verfahren wurde in dieser Arbeit versucht, hohe Anzahldichten an Treibmittelpools innerhalb einer PUR-bildenden Matrix auf der Grundlage des Konzeptes *Nanofoams by Continuity Inversion of Dispersions* (NF-CID-Verfahren) bereit zu stellen. Die Modifizierung dieses Prozesses zur Anwendung auf mehrere Komponenten konnte durch die Entwicklung des *Reactive Mixture*-Verfahrens (REMIX) verwirklicht werden. Ausgangsmaterial waren hierbei gefrorene, in *n*-Decan dispergierte Partikel eines reaktiven Gemisches aus Desmophen® VP.PU 1431 und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI). Diese wurden anschließend in einer Hochdruckzelle mit überkritischem CO₂ in Kontakt gebracht, temperiert und nach abgeschlossener Kontinuitätsinversion durch Expansion aufgeschäumt. Das Einfrieren der Partikel bewirkt dabei die Inhibierung der Polyadditionsreaktion und verhindert eine verfrühte Vernetzung des Polymers. Auf diese Weise konnten in Abhängigkeit von Temperatur und scCO₂/Polymer-Kontaktzeit poröse Materialien mit unterschiedlich großen Treibmittel-Einschlüssen erhalten werden. Sowohl die Steigerung der Temperatur als auch der scCO₂/Polymer-Kontaktzeit führte hierbei zu einer höheren Anzahldichte an Poren und größeren Schaumblasen.

Aufgrund der verfahrensbedingten hohen Dichten der erhaltenen porösen Materialien wurde das REMIX-Verfahren in einem nächsten Schritt optimiert. Diese Weiterentwicklung, das *Reactive Mixture-N₂*-Verfahren (REMIX-N₂-Verfahren), sieht die Erzeugung gefrorener Reaktivpartikel mithilfe von flüssigem Stickstoff vor. Zu diesem Zweck wurden flüssige Gemische aus Desmophen® VP.PU 1431 und MDI direkt nach der Homogenisierung mit N₂(l) eingefroren und auf diese Weise die Polyadditionsreaktion gestoppt. Nach der mechanischen Zerkleinerung des Feststoffes in einem Mörser bei

gleichzeitigem Verdampfen des Stickstoffs wurden die Partikel analog zum REMIX-Verfahren behandelt. Bei einer Temperatur von $T = 60 \text{ °C}$ und einer scCO_2 /Polymer-Kontaktzeit von $t = 10 \text{ min}$ konnte ein PUR-Schaum mit Porengrößen unterhalb von $d_{\text{Pore}} = 5 \text{ }\mu\text{m}$ und Stegdicken von wenigen Nanometern erhalten werden. Die Anwendung des REMIX- N_2 -Verfahrens auf PUR-Schäume geht eigentlich auf Vorversuche zurück, die mit Polyepoxid-Harz (UHU® Plus Endfest 300; 2-Komponenten-Epoxidkleber) ebenfalls mikroporöse, CO_2 -getriebene Schäume erzeugt hatten. Auf diese Weise konnte der „proof of principle“ erbracht und das Verfahren auf ein anderes duroplastisches Polymer, wie Polyurethan, ausgeweitet werden.

Eine weitere Strategie, das NF-CID-Verfahren zur Herstellung mikro- und nanoporöser Polyurethan-Schäume einzusetzen, konnte durch den Einsatz thermoplastischer Polyurethan(TPU)-Partikel entwickelt werden. Zu diesem Zweck wurde eine wässrige Polyurethan-Dispersion des Typs Impranil® getrocknet und mithilfe des NF-CID-Verfahrens zu mikrozellularen Schäumen mit Dichten zwischen $\rho = 0.30 - 0.85 \text{ g/cm}^3$ umgesetzt. Sowohl bei hohen Temperaturen ($T = 55 \text{ °C}$ bzw. 70 °C) als auch bei Raumtemperatur wurden bei unterschiedlichen CO_2 /Polymer-Kontaktzeiten nahezu monodisperse, flexible Schäume mit einer durchgehend geschlossenzelligen Struktur und einem Porendurchmesser im Bereich von $d_{\text{Pore}} \approx 10 \text{ }\mu\text{m}$ und darunter erhalten.

Um den Porendurchmesser weiter zu reduzieren, wurden der Polyurethan-Dispersion ebenfalls in H_2O dispergierte Polystyrol-Nanopartikel hinzugegeben. Zu diesem Zweck wurden die getrockneten Partikel bei einem Druck von $p = 250 \text{ bar}$ und einer Temperatur $T = 70 \text{ °C}$ für einen Zeitraum von $t = 45 \text{ min}$ mit überkritischem CO_2 kontaktiert und anschließend durch Expansion des Treibmittels aufgeschäumt. Bei einem Massenanteil an TPU von ca. 55 % ist es so gelungen, die Poren auf eine Größe von $d_{\text{Pore}} = 1\text{-}3 \text{ }\mu\text{m}$ zu reduzieren. Durch eine Absenkung der Prozesstemperatur auf $T = 55 \text{ °C}$ konnten schließlich TPU/PS-Schäume mit Porendurchmessern unterhalb von $d_{\text{Pore}} = 500 \text{ nm}$ produziert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit konnte somit gezeigt werden, dass auf der Basis des NF-CID-Verfahrens mikro- und nanozelluläre Polyurethan- bzw. TPU/PS- Schäume hergestellt werden können. Für Duroplasten, welche aus unterschiedlichen Edukten aufgebaut sind, konnte mit dem REMIX- N_2 -Verfahren ein Prozess entwickelt werden, mithilfe dessen es möglich ist, Polymerisation und Aufschäumprozess aufeinander abzustimmen. Auf diese Weise konnten hochvernetzte Schäume mit Porengrößen im

Bereich weniger Mikrometer erhalten werden. Zudem wurden durch den Einsatz von TPU- und TPU/PS-Dispersionen flexible mikro- und sogar nanozellulare Schäume synthetisiert, die eine nahezu monodisperse und geschlossenzellige Struktur aufweisen. Diese neuartigen, hochporösen Schäume dürften ein großes Potenzial aufweisen im Hinblick auf eine Anwendung als hocheffiziente Dämmstoffe oder aufgrund der elastischen Eigenschaften auch als Dämpfungen in verschiedenen alltäglichen Bereichen wie z.B. im Bauwesen, Haushalt oder Sport.

5. Anhang

5.1 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Grundsätzlich ist die Rasterelektronenmikroskopie eine bildgebende Analytikmethode. Zur Charakterisierung der Struktur von Polymer-Schäumen ist dies die Methode der Wahl. Mithilfe eines Elektronenstrahls wird hierbei ein Material abgetastet (gerastert) und dessen Oberfläche sichtbar gemacht. Es lassen sich auf diese Weise bis zu mehr als 10^5 fache Vergrößerungen erreichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde stets ein Gerät der Firma *CARL ZEISS Jena* (Modell Supra 40P) verwendet.

Um das Innere von Polymer-Schäumen mithilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) abbilden zu können, bedarf es einer speziellen Präparation. Durch Zerteilen des Materials (idealerweise nach vorherigem Einfrieren mit $N_2(l)$) wird zunächst eine Bruchkante erzeugt. Die Oberfläche wird anschließend mit einem dünnen Metallfilm (z.B. aus Gold) besputtert. Zu diesem Zweck wurde das Gerät K 950 X Turbo Evaporator mit angeschlossenem K 350 Attachment der Firma *Emitech* verwendet. Auf diese Weise wird die Probe leitend gemacht und verhindert, dass sich diese während der Untersuchung auflädt. Das darauffolgende Abtasten des Materials durch den Elektronenstrahl findet im Hochvakuum statt. Die Probe muss daher vollkommen wasserfrei sein. Wenn nicht explizit ein anderes Verfahren erwähnt wird, wurde im Falle der in den folgenden Kapiteln gezeigten rasterelektronischen Aufnahmen stets nach der beschriebenen Weise vorgegangen [167, 168].

5.2 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

\varnothing	Durchmesser
$\bar{2}$	Zweiphasengebiet (Wasser-in-Öl-Mikroemulsionsphase und Wasser-Exzessphase)
$\tilde{\gamma}$	Tensidmassenbruch am Effizienz- / „Fischschwanz“-Punkt
ρ_K^0	Makroskopische Dichte
\tilde{T}	Temperatur am Effizienz- / „Fischschwanz“-Punkt
\tilde{X} -Punkt	Effizienz- / „Fischschwanz“-Punkt
1	Einphasengebiet
$\underline{2}$	Zweiphasengebiet (Öl-in-Wasser-Mikroemulsionsphase und Öl-Exzessphase)
2	Zweiphasengebiet
3	Dreiphasengebiet
a	Öl-in-Wasser-Mikroemulsion
A	Hydrophile Komponente
$A(q)$	Streuamplitude
$A^*(q)$	Komplex konjugierte Streuamplitude
AAA	Anti-Aging-Agent
Abb.	Abbildung
a_c	Flächenbedarf eines Tensidmoleküls
A_{DET}	Fläche des Detektors
A_G	Grenzfläche
AG	Aktiengesellschaft
A_{Pixel}	Fläche eines Pixels
b	Wasser-in-Öl-Mikroemulsion
B	Hydrophobe Komponente

b_i	Streulänge der Atomsorte i
c	Mikroemulsionsphase
C	Amphiphile Komponente
c_0	Spontane Krümmung
c_1	Hauptkrümmung 1
c_2	Hauptkrümmung 2
CANDI	<i>CO₂ Adaptierende Nanoaggregierende Diisocyanate</i>
CAPS	<i>CO₂ Akkomodierende Polyolstruktur</i>
cep	Kritischer Endpunkt
C_iE_j	<i>N-Alkylpolyglycoether</i>
cmc	Kritische Mizellkonzentration
cp	Kritischer Punkt
d_{DET}	Detektorabstand
DEG	Diethylenglycol
D_k	Diffusionskoeffizient
DLS	Dynamische Lichtstreuung
d_{Pore}	Porengröße
d_s	Schichtdicke
$d_{Struktur}$	Strukturgröße
d_{TS}	Periodizität aus einer Anpassung nach der TEUBNER-STREY-Formel
E	Kinetische Energie
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EH	Epoxidharz
EPBD	Energy Performance of Buildings Directive
et al.	Und andere
F	Freie Energie

FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
FFEM	Freeze fracture electron microscopy
FKW	Fluorkohlenwasserstoff
H	Mittlere Krümmung
h	Plancksches Wirkungsquantum ($\approx 6.63 \cdot 10^{-34}$ Js)
HDI	Hexan-1,6-diisocyanat
HFKW	Teilweise fluorierte Kohlenwasserstoffe
HLB	Hydrophile Lipophile Balance
HP	High Pressure
i	Anzahl der Kohlenstoffatome in einem nichtionischen C_iE_j -Tensid
$I(q)$	Streuintensität in Abhängigkeit des Streuvektors q
$I(\theta)$	Streuintensität in Abhängigkeit des Winkels θ
I_0	Intensität
I_{BG}	Intensität der Hintergrundstreuung
IC	Isocyanat
I_{EC}	Intensität des Streubeitrages der leeren Messzelle
IPDI	Isophorondiisocyanat
j	Anzahl der Ethoxy-Einheiten in einem nichtionischen C_iE_j -Tensid
J_0	Neutronenfluss
K	GAUß-Krümmung
Kap.	Kapitel
k_B	Boltzmann-Konstante ($\approx 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K)
\vec{k}_f	Vektor der gestreuten Welle
\vec{k}_i	Vektor der einfallenden Welle
KW	Kohlenwasserstoff
m	Masse

m_A	Masse der hydrophilen Komponente
m_B	Masse der hydrophoben Komponente
m_C	Masse der amphiphilen Komponente
MDD	Methyldodecanoat
MDI	Diphenylmethan-diisocyanat
M_k	Molare Masse
MMA	Methylmethacrylat
N	Anzahl der streuenden Teilchen
N_A	Avogadro-Konstante ($\approx 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
<i>nanoPUR</i>	Polyurethan-Nanoschaum
NCO	Isocyanat-Funktion
NDI	Naphtylen-1,5-diisocyanat
NF-CID	<i>Nanofoams by Continuity Inversion of Dispersions</i>
n_i	Stoffmenge der Komponente i
NIM	Nanozellulärer Dämmstoff
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
o/w	Öl-in-Wasser-Mikroemulsion
OH	Hydroxyl-Funktion
OZ	ORNSTEIN-ZERNIKE
p	Druck
$P(q)$	Formfaktor
$p_{\text{außen}}$	Druck außerhalb einer Blase
PE	Polyethylen
p_{innen}	Druck in einer Blase
PIT	Phaseninversionstemperatur
p_{krit}	Kritischer Druck

PMMA	Polymethylmethacrylat
POSME	<i>Principle of Supercritical Microemulsion Expansion</i>
PS	Polystyrol
p_{SANS}	Druck während der SANS-Messung
$P_{\text{Tröpfchen}}(q)$	Formfaktor polydisperser Mizellen
PUR	Polyurethan
q	Streuvektor
R	Radius
R_{H}	Hydrodynamischer Radius
R_0	Mittlerer Mizellenradius
R_1	Hauptkrümmungsradius 1
R_2	Hauptkrümmungsradius 2
REM	Rasterelektronenmikroskop
REMIX	<i>Reactive-Mixture-Verfahren</i>
REMIX-N ₂	<i>Reactive-Mixture-Verfahren mit flüssigem Stickstoff (N₂(l))</i>
RT	Raumtemperatur
$S(q)$	Strukturfaktor in Abhängigkeit des Streuvektors
SANS	Small Angle Neutron Scattering / Kleinwinkelneutronenstreuung
sc	Supercritical / überkritisch
T	Temperatur
t	Zeit
T_0	Transmission der Probe
Tab.	Tabelle
T_{b}	Siedetemperatur
TCP	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat
TDI	Toluylen-diisocyanat

t_{Exp}	Expansionszeit
TFE	1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a)
T_g	Glasübergangstemperatur eines Polymers
T_{krit}	Kritische Temperatur
T_l	Untere kritische Temperatur des Dreiphasengebietes
T_m	Schmelztemperatur
TPU	Thermoplastisches Polyurethan
T_{SANS}	Temperatur zum Zeitpunkt der SANS-Messung
T_u	Obere kritische Temperatur des Dreiphasengebietes
T_{uw}	Charakteristische Umwandlungstemperatur von thermoplastischen Elastomeren
T_z	Zersetzungstemperatur
T_α	Obere kritische Entmischungstemperatur in einem binären System
T_β	Untere kritische Entmischungstemperatur in einem binären System
V_A	Volumen der hydrophilen Komponente
V_B	Volumen der hydrophoben Komponente
V_M	Molares Volumen
V_{Part}	Volumen einer Mizelle
V_{Str}	Streuvolumen
w/o	Wasser-in-Öl-Mikroemulsion
x	Weg
x_{krit}	Molenbruch bei der kritischen Zusammensetzung
α	Massenbruch der unpolaren Komponente in Bezug auf die Summe der Massen von polarer und unpolarer Komponente
β	Massenbruch einer hydrophoben Substanz in Bezug auf die Masse der gesamten hydrophoben Komponente
β_{krit}	Massenbruch einer hydrophoben Substanz in Bezug auf die Masse der

gesamten hydrophoben Komponente bei der kritischen Zusammensetzung

γ	Tensidmassenbruch
γ_0	Tensidmassenbruch am „Fischkopf-Punkt“
γ_{SANS}	Tensidmassenbruch zum Zeitpunkt der SANS-Messung
δ	Massenbruch einer amphiphilen Komponente in Bezug auf die Masse der gesamten gemischten amphiphilen Komponente
Δp	Druckdifferenz
Δp_{LP}	LAPLACE-Druck
ΔT	Temperaturdifferenz
$\Delta \rho$	Dichtedifferenz
$\Delta \rho(\vec{r})$	Streulängendichteverteilungsfunktion
$\Delta \rho_{\text{Film}}$	Streulängendichtedifferenz zwischen Grenzflächenfilm und kontinuierlicher Komponente
$\Delta \rho_{\text{Kern}}$	Streulängendichtedifferenz zwischen Mizelle und kontinuierlicher Komponente
$\Delta \Omega$	Fester Winkel
ε	Massenbruch eines ionischen Additives in der hydrophilen Komponente
ε_{Det}	Detektoreffizienz
η	Viskosität
θ	Streuwinkel
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ_w	Wellenlänge
ξ_{OZ}	Korrelationslänge aus einer Anpassung nach der ORNSTEIN-ZERNIKE-Formel
ξ_{TS}	Korrelationslänge aus einer Anpassung nach der TEUBNER-STREY-Formel
π	Zahl Pi – mathematische Konstante (≈ 3.142)
ρ	Dichte
ρ_x	Streulängendichte einer Substanz

ρ_{krit}	Kritische Dichte
ρ_K	Streulängendichte einer Komponente
σ	Polydispersität
σ/R_0	Polydispersität einer Mizelle mit dem Radius R_0
σ_G	Grenzflächenspannung
v_c	Volumenbedarf eines Tensidmoleküles
Φ	Volumenbruch der unpolaren Komponente in Bezug auf die Summe der Volumina von polarer und unpolarer Komponente
$\Phi_{c,i}$	Volumenbruch des Tensides an der Grenzfläche
Φ_x	Volumenbruch einer Substanz in einer Komponente
χ	Diffusität der Grenzfläche
ψ	Massenbruch einer hydrophilen Substanz in Bezug auf die Masse der gesamten hydrophilen Komponente
ω	Massenverhältnis

5.3 Chemikalienverzeichnis

Substanz	Chemische Formel	Firma	Molare Masse [g/mol]	Reinheit [%]
1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a)	$C_2H_2F_4$	<i>Tega</i>	102.04	> 99.5
2-Komponentenkleber UHU® Plus Endfest 300	-	UHU	-	technisch
Desmophen VP.PU 1431-dx	-	<i>Bayer Material Science AG</i>	-	technisch
Desmophen® VP.PU 1431	-	<i>Bayer Material Science AG</i>	-	technisch
Diethylenglycol	$C_4H_{10}O_3$	<i>Sigma-Aldrich</i>	106.10	keine Angabe
Glycerin	$C_3H_8O_3$	<i>Sigma-Aldrich</i>	92.10	keine Angabe
Glycerin-d8	$C_3D_8O_3$	<i>Sigma-Aldrich</i>	100.14	> 98
Impranil® DLN	-	<i>Bayer Material Science AG</i>	-	-

Jeffcat® TD-33A (DABCO)	C ₆ H ₁₂ N ₂	Huntsman	112.17	technisch
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	Linde	44.01	> 99.5
LIST-1038	-	Bayer Material Science AG	~1094	technisch
LIST-1733	-	Bayer Material Science AG	~2000	technisch
M-1695	-	Mitsubishi Kagaku	-	technisch
Methyldodecanoat	C ₁₃ H ₂₅ O ₂	Fluka	214.34	> 99
n-Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	Merck Millipore	170.34	> 99
Propan 2.5	C ₃ H ₈	Linde	44.10	> 99.5
Silwet® L-7607	-	Momentive Performance AG	-	technisch
Silwet® L-7608	-	Momentive Performance AG	-	technisch
Stickstoff (N ₂ (l) 5.0)	N ₂	Linde	28	> 99.99
Styrol	C ₈ H ₈	Sigma-Aldrich	104.15	> 99
Tris-2(chlorisopropyl)-phosphat	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P	Bayer Material Science AG	327.55	keine Angabe
Tween® 80	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	Sigma-Aldrich	1309.68	technisch

6. Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. *Kyoto-Protokoll*. 2013; www.bmub.bund.de.
- [2] United Nations. *Kyoto Protocol*. 2014; <https://unfccc.int>.
- [3] Die Welt (online-Ausgabe), Axel Springer SE. *Hochwasser – eine Folge des Klimawandels?* 2014; <http://www.welt.de>.
- [4] SpiegelONLINE, SPIEGELnet GmbH. *Swiss-Re-Studie: Schäden durch Naturkatastrophen geringer als 2012*. 2013; <http://www.spiegel.de/>.
- [5] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. *Eckpunkte des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) beschlossen*. 2014; <http://www.bmwi.de>.
- [6] *Erfahrungsbericht 2011 zum Erneuerbare-Energien-Gesetz für den deutschen Bundestag (Pdf-Datei)*. 2011: Bundesregierung.
- [7] co2online. *Wärmedämmung: Einführung & Übersicht*. 2014; <http://www.co2online.de>.
- [8] T. Ryssel, J. Schulz, and R. Worm, *Energie Effizient Nutzen - Tipps zum Klimaschützen und Geldsparen*. 2009: Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- [9] C.D. 93/76/EEC, *To limit carbon dioxide emissions by improving energy efficiency (SAVE)*. 1993: Official Journal of the European Communities.
- [10] *Energieeffiziente Gebäude* 2013; <http://www.energie.ch/gebaeude>.
- [11] *On energy performance of buildings*. Directive 2002/91/EC of the European Parliament and of the Council. 2002: Official Journal of the European Communities.
- [12] *On the energy performance of buildings (recast)*. Directive 2010/31/EU of the European Parliament and of the Council. 2010: Official Journal of the European Union.
- [13] *On energy efficiency, amending Directives 2009/125/EC and 2010/30/EU and repealing Directives 2004/8/EC and 2006/32/EC*. Directive 2012/27/EU of the European Parliament and of the Council. 2012: Official Journal of the European Union.
- [14] *Amtsblatt der Europäischen Union C 123 E*. 2010: Amt für Veröffentlichungen der Europäischen Union.
- [15] L. Nierobis, *www.wärmedämmstoffe.com*. 2003.

- [16] ARCHmatic-Alfons Oebbecke. *Dämmstoff Magazin: Wärmeleitzahlen / λ -Werte*. 2013; <http://www.baulinks.de>.
- [17] R. Baetens, B.P. Jelle, and A. Gustavsen, *Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review*. *Energy and Buildings*. **43**(4): p. 761-769.
- [18] *Polyurethan als Dämmstoff - PURe Fakten*: Bayer MaterialScience AG.
- [19] K. Uhlig, *Polyurethan Taschenbuch*. 2001: Carl Hanser Verlag.
- [20] B.P. Jelle, A. Gustavsen, and R. Baetens, *The path to the high performance thermal building insulation materials and solutions of tomorrow*. *Journal of Building Physics*, 2010. **34**(2): p. 99-123.
- [21] V. Schädler and C. du Fresne von Hohenesche, *Isolierende Nanoschäume*. *Chemie in unserer Zeit*, 2005. **39**(1): p. 63-65.
- [22] H. Saechtling, *Kunststoff-Taschenbuch*. 1995: Carl Hanser Verlag.
- [23] E. Richter, H.-M. Fischer, R. Jenisch, H. Freymuth, M. Stohrer, and P. Häupl, *Lehrbuch der Bauphysik*. 2008, Wiesbaden: Vieweg und Teubner Verlag.
- [24] W.M. Willems, *Wärmeübertragung*. Skript zu Bauphysik I.
- [25] A. Müller, *Preparation of Polymer Nano-Foams: Templates, Challenges and Kinetics*. Dissertation, Universität zu Köln. 2013: Cuvillier Verlag.
- [26] E.Kessenich, *"Smart Energy Home"*. 2007, Ludwigshafen: BASF Future Business GmbH.
- [27] J. Fricke, *FCKW - freie Wärmedämmungen*. *Physik in unserer Zeit*, 1989. **20**(6): p. 189-191.
- [28] K. Raed and U. Gross, *Modeling of Influence of Gas Atmosphere and Pore-Size Distribution on the Effective Thermal Conductivity of Knudsen and Non-Knudsen Porous Materials*. *International Journal of Thermophysics*, 2009. **30**(4): p. 1343-1356.
- [29] M. Knudsen, *Eine Revision der Gleichgewichtsbedingung der Gase - Thermische Molekularströmung*. *Annalen der Physik*, 1909. **336**(1): p. 205-229.
- [30] J.H. Seinfeld and S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*. 1998, New York: Wiley-Interscience.
- [31] S. Polarz and B. Smarsly, *Nanoporous Materials*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2002. **2**(6): p. 581-612.
- [32] M. Steinhart, et al., *Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates*. *Science*, 2002. **296**(5575): p. 1997.
- [33] E. Donath, G.B. Sukhorukov, F. Caruso, S.A. Davis, and H. Möhwald, *Neuartige Polymerhohlkörper durch Selbstorganisation von Polyelektrolyten auf kolloidalen Templaten*. *Angewandte Chemie*, 1998. **110**(16): p. 2323-2327.

- [34] P.T. Hammond and G.M. Whitesides, *Formation of Polymer Microstructures by Selective Deposition of Polyion Multilayers Using Patterned Self-Assembled Monolayers as a Template*. *Macromolecules*, 1995. **28**(22): p. 7569-7571.
- [35] S.S. Kistler, *Coherent Expanded Aerogels and Jellies*. *Nature*, 1931. **127**: p. 741.
- [36] S.S. Kistler, *Coherent Expanded Aerogels*. *Journal of Physical Chemistry*, 1932. **36**(1): p. 52-64.
- [37] N. Hüsing and U. Schubert, *Aerogels airy materials: Chemistry, structure, and properties*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 1998. **37**(1-2): p. 23-45.
- [38] N. Hüsing and U. Schubert, *Aerogele - luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften*. *Angewandte Chemie*, 1998. **110**: p. 22-47.
- [39] J. Fricke, *Aerogele*. *Physik in unserer Zeit*, 1986. **17**(4): p. 101-106.
- [40] *Aerogels Handbook*, M.A. Aegerter, N. Leventis, and M.M. Koebel, Editors. 2011, Springer Science+Business Media.
- [41] S. Dai, Y.H. Ju, H.J. Gao, J.S. Lin, S.J. Pennycook, and C.E. Barnes, *Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents*. *Chemical Communications*, 2000(3): p. 243-244.
- [42] T.Y. Wei, T.F. Chang, S.Y. Lu, and Y.C. Chang, *Preparation of monolithic silica aerogel of low thermal conductivity by ambient pressure drying*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**(7): p. 2003-2007.
- [43] J.S. Colton and N.P. Suh, *Nucleation of Microcellular Foam - Theory and Practice*. *Polymer Engineering and Science*, 1987. **27**(7): p. 500-503.
- [44] J.S. Colton and N.P. Suh, *The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives .2. Experimental Results and Discussion*. *Polymer Engineering and Science*, 1987. **27**(7): p. 493-499.
- [45] J.S. Colton and N.P. Suh, *The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives .1. Theoretical Considerations*. *Polymer Engineering and Science*, 1987. **27**(7): p. 485-492.
- [46] B. Krause, K. Diekmann, N.F.A. van der Vegt, and M. Wessling, *Open nanoporous morphologies from polymeric blends by carbon dioxide foaming*. *Macromolecules*, 2002. **35**(5): p. 1738-1745.
- [47] B. Krause, R. Mettinkhof, N.F.A. van der Vegt, and M. Wessling, *Microcellular foaming of amorphous high-T-g polymers using carbon dioxide*. *Macromolecules*, 2001. **34**(4): p. 874-884.
- [48] B. Krause, H.J.P. Sijbesma, P. Munuklu, N.F.A. van der Vegt, and M. Wessling, *Bicontinuous nanoporous polymers by carbon dioxide foaming*. *Macromolecules*, 2001. **34**(25): p. 8792-8801.

- [49] B. Krause, N.F.A. van der Vegt, and M. Wessling, *New way to produce porous polymeric membranes by carbon dioxide foaming*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2001. **222**: p. U326-U326.
- [50] B. Krause, *Polymer Nanofoams*. 2001, Enschede: PrintPartners Ipskamp B.V.
- [51] S.p. Costeux, S.P. Bunker, and H.K. Jeon, *Homogeneous nanocellular foams from styrenic-acrylic polymer blends*, Cambridge Journals Online. p. 2351-2365.
- [52] T. Otsuka, K. Taki, and M. Ohshima, *Nanocellular Foams of PS/PMMA Polymer Blends*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008. **293**(1): p. 78-82.
- [53] B.H. Jones and T.P. Lodge, *Nanocasting nanoporous inorganic and organic materials from polymeric bicontinuous microemulsion templates*. *Polym J.* **44**(2): p. 131-146.
- [54] B.H. Jones and T.P. Lodge, *Hierarchically Structured Materials from Block Polymer Confinement within Bicontinuous Microemulsion-Derived Nanoporous Polyethylene*. *ACS Nano.* **5**(11): p. 8914-8927.
- [55] G.R. Rossmly, H.J. Kollmeier, W. Lidy, H. Schator, and M. Wiemann, *Cell-Opening in One-Shot Flexible Polyether Based Polyurethane Foams. The Role of Silicone Surfactant and its Foundation in the Chemistry of Foam Formation*. *Journal of Cellular Plastics*, 1977. **13**(1): p. 26-35.
- [56] *Material safety sata sheet; Carbon dioxide*. 2012: Air Liquide.
- [57] R. Strey, T. Sottmann, and M. Schwan, *Aufgeschäumtes Material und Herstellungsverfahren für das aufgeschäumte Material, DE10260815B4*, in *German Patent application*. 2008.
- [58] M. Schwan, L.G.A. Kramer, T. Sottmann, and R. Strey, *Phase behaviour of propane- and scCO₂-microemulsions and their prominent role for the recently proposed foaming procedure POSME (Principle of Supercritical Microemulsion Expansion)*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010. **12**(23): p. 6247-6252.
- [59] R. Strey, *Microemulsion Microstructure and Interfacial Curvature*. *Colloid and Polymer Science*, 1994. **272**(8): p. 1005-1019.
- [60] N. Zhou, F.S. Bates, and T.P. Lodge, *Mesoporous membrane templated by a polymeric bicontinuous microemulsion*. *Nano Letters*, 2006. **6**(10): p. 2354-2357.
- [61] J.O. Stoffer and T. Bone, *Polymerization in Water in Oil Micro-Emulsion Systems Containing Methyl-Methacrylate*. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1980. **1**(1): p. 37-54.
- [62] J.O. Stoffer and T. Bone, *Polymerization in Water-in-Oil Micro-Emulsion Systems .1*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 1980. **18**(8): p. 2641-2648.
- [63] J.O. Stoffer and T. Bone, *Pmma Microemulsion Polymerization*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1987. **194**: p. 12-Macr.

- [64] R. Schwering, *Polymerisierung von hochviskosen Mikroemulsionen - Untersuchung von Tröpfchen und bikontinuierlichen Strukturen*. PhD-Thesis, University of Cologne. 2008.
- [65] O. Lade, K. Beizai, T. Sottmann, and R. Strey, *Polymerizable nonionic microemulsions: Phase behavior of H₂O-n-alkyl methacrylate-n-alkyl poly(ethylene glycol) ether (CiEj)*. *Langmuir*, 2000. **16**(9): p. 4122-4130.
- [66] O. Lade, C.C. Co, P. Cotts, R. Strey, and E.W. Kaler, *Microemulsion polymerization: phase behavior driven mechanistic changes*. *Colloid and Polymer Science*, 2005. **283**(8): p. 905-916.
- [67] J.H. Burban, M.T. He, and E.L. Cussler, *Organic Microporous Materials Made by Bicontinuous Microemulsion Polymerization*. *Aiche Journal*, 1995. **41**(4): p. 907-914.
- [68] J.H. Burban, M.T. He, and E.L. Cussler, *Silica-Gels Made by Bicontinuous Microemulsion Polymerization*. *Aiche Journal*, 1995. **41**(1): p. 159-165.
- [69] O. Klems, *Polymerisierbare Mikroemulsionen: Ein Weg zu neuartigen Nanomaterialien*. PhD-Thesis, University of Cologne. 2011.
- [70] R. Rommerskirchen, *Photochemisch relevante Mikroemulsionen und ihre Polymerisation*. PhD-Thesis, University of Cologne. 2012: Dr. Hut Verlag.
- [71] E. Khazova, *Polymer-Nanoschäume aus Mikroemulsionen*. Dissertation, Universität zu Köln. 2009: Cuvillier Verlag.
- [72] R. Strey and A. Müller, *Erzeugung nanodisperser Einschlüsse in einer hochviskosen Matrix*, in *German Patent application DE102010053064A1*. 2011.
- [73] S.A.E. Boyer and J.P.E. Grolier, *Modification of the glass transitions of polymers by high-pressure gas solubility*. *Pure and Applied Chemistry*, 2005. **77**(3): p. 593-603.
- [74] M. Kahlweit and R. Strey, *Phase-Behavior of Ternary-Systems of the Type H₂O-Oil-Nonionic Amphiphile (Microemulsions)*. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1985. **24**(8): p. 654-668.
- [75] L.M. Prince, *Microemulsions: Theory and Practice*. 1977: Academic Press.
- [76] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science (5th Edition)*. 2005: Elsevier Academic Press.
- [77] S. Burauer, L. Belkoura, C. Stubenrauch, and R. Strey, *Bicontinuous microemulsions revisited: a new approach to freeze fracture electron microscopy (FFEM)*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003. **228**(1-3): p. 159-170.
- [78] L. Belkoura, C. Stubenrauch, and R. Strey, *Freeze fracture direct imaging: A new freeze fracture method for specimen preparation in cryo-transmission electron microscopy*. *Langmuir*, 2004. **20**(11): p. 4391-4399.

- [79] J.F. Bodet, J.R. Bellare, H.T. Davis, L.E. Scriven, and W.G. Miller, *Fluid Microstructure Transition from Globular to Bicontinuous in Midrange Microemulsion*. Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(7): p. 1898-1902.
- [80] U. Olsson, U. Wurz, and R. Strey, *Cylinders and Bilayers in a Ternary Nonionic Surfactant System*. Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(17): p. 4535-4539.
- [81] M.S. Leaver, U. Olsson, H. Wennerstrom, R. Strey, and U. Wurz, *Phase behaviour and structure in a nonionic surfactant-oil-water mixture*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1995. **91**(23): p. 4269-4274.
- [82] U. Olsson and P. Schurtenberger, *Structure, Interactions, and Diffusion in a Ternary Nonionic Microemulsion near Emulsification Failure*. Langmuir, 1993. **9**(12): p. 3389-3394.
- [83] W. Jahn and R. Strey, *Microstructure of microemulsions by freeze fracture electron microscopy*. The Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(8): p. 2294-2301.
- [84] J.H. Schulman and T.P. Hoar, *Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle*. Nature, 1943. **152**(3847): p. 102-103.
- [85] J.H. Schulman, W. Stoeckenius, and L.M. Prince, *Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy*. Journal of Physical Chemistry, 1959. **63**(10): p. 1677-1680.
- [86] R. Strey, *Zur Mikrostruktur von Mikroemulsionen*. 1992, Georg-August-Universität zu Göttingen: Habilitationsschrift.
- [87] P.A. Winsor, *Solvent properties of amphiphilic compounds*. Butterworths Scientific Publications, 1954.
- [88] H. Kunieda and S.E. Friberg, *Critical Phenomena in a Surfactant-Water-Oil System - Basic Study on the Correlation between Solubilization, Micro-Emulsion, and Ultralow Interfacial-Tensions*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1981. **54**(4): p. 1010-1014.
- [89] H. Kunieda and K. Shinoda, *Phase-Behavior in Systems of Non-Ionic Surfactant - Water Oil around the Hydrophile-Lipophile-Balance-Temperature (Hlb-Temperature)*. Journal of Dispersion Science and Technology, 1982. **3**(3): p. 233-244.
- [90] M. Kahlweit, R. Strey, and G. Busse, *Microemulsions - a Qualitative Thermodynamic Approach*. Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(10): p. 3881-3894.
- [91] M. Kahlweit, R. Strey, R. Schomacker, and D. Haase, *General Patterns of the Phase-Behavior of Mixtures of H₂O, Nonpolar-Solvents, Amphiphiles, and Electrolytes .2*. Langmuir, 1989. **5**(2): p. 305-315.
- [92] O. Glatter, R. Strey, K.V. Schubert, and E.W. Kaler, *Small angle scattering applied to microemulsions*. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, 1996. **100**(3): p. 323-335.

- [93] M. Kahlweit, et al., *How to Study Microemulsions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1987. **118**(2): p. 436-453.
- [94] S. Burauer, T. Sachert, T. Sottmann, and R. Strey, *On microemulsion phase behavior and the monomeric solubility of surfactant*. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999. **1**(18): p. 4299-4306.
- [95] T. Sottmann, *Mikroemulsionen: Eigenschaften von internen Grenzflächen*. 1997, Georg-August-Universität zu Göttingen: Dissertation.
- [96] BASF SE. *Aufbau und Einteilung der Tenside*. 2014; basf.com.
- [97] B. Jakobs, T. Sottmann, and R. Strey, *Efficiency boosting with amphiphilic block copolymers - a new approach to microemulsion formulation*. Tenside Surfactants Detergents, 2000. **37**(6): p. 357-364.
- [98] R. Von Hagen. Institut für Physikalische Chemie. 2009, Universität zu Köln: Diplomarbeit.
- [99] Clayden, Greeves, and Warren, *Organic Chemistry*. 2012: Oxford University Press.
- [100] I.W. Hamley, *Nanotechnologie mit weichen Materialien*. Angewandte Chemie, 2003. **115**(15): p. 1730-1752.
- [101] D.F. Evans and H. Wennerstrom, *The colloid Domain: Where Physics, Chemistry and Technology meet (2nd Edition)*. 1999: John Wiley & Son.
- [102] M. Schwan, *Überkritische Mikroemulsionen zur Herstellung nanozellulärer Schäume - Principle of Supercritical Microemulsion Expansion*. PhD-Thesis, University of Cologne. 2005: Cuvillier.
- [103] L.G.A. Kramer, *Überkritische CO₂-Mikroemulsionen als Vorstufen für Nanoschäume - Darstellung, Charakterisierung und Nanostruktur*. Dissertation, Universität zu Köln. 2008.
- [104] D. Engelen, *Selbststrukturierte Systeme zur Bildung von Polyurethan-Nanoschäumen*. Dissertation, Universität zu Köln. 2014.
- [105] E.W. Lemmon, M.O. McLinden, and D.G. Friend, "*Thermophysical Properties of Fluid Systems*", in *NIST Chemistry WebBook*
P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Editors. (abgerufen am 17. April, 2013), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg <http://webbook.nist.gov>
- [106] NIST, Standard Reference Data, 2011;
<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [107] *Methan, Produktinformation*: Messer Schweiz AG.
- [108] R. Strey, N. Becker, D. Engelen, A. Chalbi, W. Friederichs, S. Lindner, and T. Sottmann, *Polyurethanschaum und Verfahren zu seiner Herstellung DE102011050013A1*. 2011.

- [109] R. Strey, N. Becker, D. Engelen, T. Sottmann, W. Friederichs, and S. Lindner, *CO₂-Adaptierende Nanoaggregierende Diisocyanate (CANDI), Erfindungsmeldung an das Rektorat der Universität zu Köln*. 2011.
- [110] E.S.J. Rudolph, M.J. Bovendeert, T.W. de Loos, and J. de Swaan Arons, *Influence of Methane on the Phase Behavior of Oil + Water + Nonionic Surfactant Systems*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(1): p. 200-205.
- [111] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*. 2 ed. 1996, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- [112] K.S. Birdi, *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, 3 ed. 2008: CRC Press.
- [113] A. Georgiadis, G. Maitland, J.P.M. Trusler, and A. Bismarck, *Interfacial Tension Measurements of the (H₂O + CO₂) System at Elevated Pressures and Temperatures*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010. **55**: p. p. 4168-4175.
- [114] J. Stauff, *Kolloidchemie*. 1960, Berlin: Springer-Verlag OHG.
- [115] P. Meakin, *Steady state droplet coalescence*. Physica A-Statistical Mechanics and Its Applications, 1991. **171**(1): p. 1-18.
- [116] W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*. 1896: Leipzig, Germany.
- [117] W. Ostwald, *Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper*. Z. Phys. Chem, 1897. **22**: p. 289.
- [118] M. Kahlweit, *Ageing of precipitates by Ostwald ripening*. Angewandte Chemie-International Edition, 1965. **4**(5): p. 444.
- [119] M. Kahlweit, *Further considerations on the Theory of Aging (Ostwald ripening)*. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, 1974. **78**(10): p. 997-1001.
- [120] S. Egelhaaf, U. Olsson, P. Schurtenberger, J. Morris, and H. Wennerstrom, *Quantitative measurements of Ostwald ripening using time-resolved small-angle neutron scattering*. Physical Review E, 1999. **60**(5): p. 5681-5684.
- [121] R. Strey, T. Sottmann, W. Friederichs, S. Lindner, A. Chalbi, D. Engelen, and E. Khazova, *Verfahren zur Herstellung eines geschäumten Materials, hierbei eingesetzte emulsionsförmige Zusammensetzung und hieraus erhältliches geschäumtes Material DE102010060386A1*. 2012.
- [122] J.W. Cahn, *Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems*. The Journal of Chemical Physics, 1965. **42**(1): p. 93-99.
- [123] D. Engelen, *Diplomarbeit*. 2010, Köln: unveröffentlicht.
- [124] J. Zhu, L.-Q. Chen, J. Shen, and V. Tikare, *Coarsening kinetics from a variable-mobility Cahn-Hilliard equation: Application of a semi-implicit Fourier spectral method*. Physical Review E, 1999. **60**(4): p. 3564.
- [125] W. Keim, *Kunststoffe*. 1 ed. 2006: Wiley VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.

- [126] G. Menges and F. Knipschild, *Estimation of mechanical properties for rigid polyurethane foams*. Polymer Engineering & Science, 1975. **15**(8): p. 623-627.
- [127] A. Demharter, *Polyurethane rigid foam, a proven thermal insulating material for applications between +130°C and -196°C*. Cryogenics, 1998. **38**(1): p. 113-117.
- [128] S.-T. Lee, C.B. Park, and N.S. Ramesh, *Polymeric Foams*. 2007: Taylor & Francis Group.
- [129] N. Adam, et al., *Polyurethanes*, in *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*. 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.
- [130] M. Thirumal, D. Khastgir, N.K. Singha, B.S. Manjunath, and Y.P. Naik, *Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **108**(3): p. 1810-1817.
- [131] L. Kramer, *Überkritische CO₂-Mikroemulsionen als Vorstufen für Nanoschäume - Darstellung, Charakterisierung und Nanostruktur* Dissertation. 2008, Universität zu Köln: Cuvillier Verlag.
- [132] *Neutron Scattering*. Schlüsseltechnologien / Key Technologies, ed. T. Brückel, et al. 2012: Forschungszentrum Jülich.
- [133] M. Klostermann, *Quantitative Characterization of Supercritical Microemulsions and their Use for Preparing highly Porous Sugar Foams*. PhD-Thesis, University of Cologne. 2011: Dr. Hut Verlag.
- [134] P.J. Mohr, B.N. Taylor, and D.B. Newell, *CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants:2010*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 2012.
- [135] R. Oberhoffer. PhD-Thesis, University of Cologne. 2013: unpublished.
- [136] F. Kubli, *Louis de Broglie und die Entdeckung der Materiewellen*. Archive for History of Exact Sciences, 1970. **7**(1): p. 26-68.
- [137] W.H. Bragg and W.L. Bragg, *Die Reflexion von Röntgen-Strahlen durch Kristalle*. Zeitschrift für anorganische Chemie, 1914. **90**(1): p. 169-181.
- [138] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2. Interferenz, Beugung und Streuung*. 2013: Springer-Verlag.
- [139] Institut Laue Langevin. *Large dynamic range small-angle diffractometer D22*. 2012; <http://www.ill.eu>.
- [140] C. Dewhurst, Institut Laue Langevin. *GRASP*. 2008; www.ill.eu.
- [141] M. Kotlarchyk and S.H. Chen, *Analysis of Small-Angle Neutron-Scattering Spectra from Polydisperse Interacting Colloids*. Journal of Chemical Physics, 1983. **79**(5): p. 2461-2469.

- [142] S.H. Chen, *Small-Angle Neutron-Scattering Studies of the Structure and Interaction in Micellar and Microemulsion Systems*. Annual Review of Physical Chemistry, 1986. **37**: p. 351-399.
- [143] M. Klostermann, T. Foster, R. Schweins, P. Lindner, O. Glatter, R. Strey, and T. Sottmann, *Microstructure of supercritical CO₂-in-water microemulsions: a systematic contrast variation study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(45): p. 2289-2301.
- [144] T. Foster, T. Sottmann, R. Schweins, and R. Strey, *Small-angle neutron scattering from giant water-in-oil microemulsion droplets. I. Ternary system*. Journal of Chemical Physics, 2008. **128**(5).
- [145] M. Teubner and R. Strey, *Origin of the Scattering Peak in Microemulsions*. Journal of Chemical Physics, 1987. **87**(5): p. 3195-3200.
- [146] L.S. Ornstein and F. Zernike, *Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance*. Proc. Acad. Sci., 1914. **17**(17): p. 793-806.
- [147] A. O'Lenick, Jr., *Silicone emulsions and surfactants*. Journal of Surfactants and Detergents, 2000. **3**(3): p. 387-393.
- [148] J.K. Percus and G.J. Yevick, *Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates*. Physical Review, 1958. **110**(1): p. 1-13.
- [149] S. Lindner, *Persönliche Mitteilung*, Bayer MaterialScience.
- [150] R. Strey, *On the Stability Range of Microemulsions - from the Tricritical Point to the Lamellar Phase in Water/Formamide - Octane - C_iE_j-Systems*. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, 1993. **97**(5): p. 742.
- [151] M. Kahlweit, R. Strey, and G. Busse, *Weakly to Strongly Structured Mixtures*. Phys. Rev. E, 1993. **47**(6): p. 4197.
- [152] M. Kahlweit, R. Strey, G. Busse, and K.V. Schubert, *Microemulsions with Formamide as Polar-Solvent*. J. Phys. Chem., 1993. **97**(1): p. 248.
- [153] Air Liquide. *1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R134A)* Gas Encyclopedia 2013;
- [154] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. *Propan*. GESTIS-Stoffdatenbank; www.dguv.de.
- [155] Technikatlas Niedersachsen. *Was ist Kunststoff?* 2014; www.technikatlas.de.
- [156] Merck, *MSDS n-Decan*. 2014.
- [157] *Dispergierer (Broschüre)*, IKA Werke GmbH & Co. KG.
- [158] P. Eyerer, T. Hirth, and P. Elsner, *Polymer Engineering - Technologien und Praxis*. 2008: Springer-Verlag.
- [159] AirLiquide, *MSDS Aligal 1 (N₂ (l))*. 2013.

- [160] *Verpackung UHU Plus Endfest 300*: UHU GmbH & Co. KG.
- [161] R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH. *Epoxyharz L 1100, Pdf-Datei*. 2006; <http://www.swiss-composite.ch>.
- [162] J. Hättig and W. Drube, *Thermoplastisches Polyurethan im Aufwind*. 2003: Carl Hanser Verlag, entnommen aus www.kunststoffe.de.
- [163] *Elastollan Thermoplastische Polyurethan - Elastomere (TPU); Broschüre*. 2013: BASF Polyurethanes GmbH.
- [164] *Am besten aus Elastollan: Kabelummantellungen, Stecker, Tüllen; Broschüre*. 2010: BASF Polyurethanes GmbH.
- [165] *Infinergy The first expanded TPU - As elastic as rubber but lighter; Broschüre*. 2013: BASF SE.
- [166] *Impranil DLN, Produktinformation*. 2007: Bayer MaterialScience.
- [167] E. Macherauch and H.-W. Zoch, *Rasterelektronenmikroskopie*, in *Praktikum in Werkstoffkunde*, Vieweg+Teubner. p. 289-296.
- [168] Universität des Saarlandes, Fachrichtung Physik. *Das Rasterelektronenmikroskop (REM), Pdf-Datei*. <http://www.uni-saarland.de>.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. R. Strey betreut worden.

Köln, den 5. Mai 2014

Teilpublikationen

- [1] R. Strey, N. Becker, A. Chalbi, D. Engelen, W. Friederichs, S. Lindner, T. Sottmann, *Polyurethanschaum und Verfahren zu seiner Herstellung*, DE102011050013A1, 2011.
- [2] R. Strey, N. Becker, D. Engelen, T. Sottmann, S. Lindner, W. Friederichs, *CO₂-Adaptierende Nanoaggregierende Diisocyanate (CANDI)*, Erfindungsmeldung an das Rektorat der Universität zu Köln, 2011.
- [3] D. Engelen, A. Chalbi, N. Becker, T. Sottmann, R. Strey, W. Friederichs, S. Lindner, *Synthesis of nanoporous polyurethane beyond supercritical drying of aerogels*, Bunsentagung 2011, Berlin.
- [4] N. Becker, R. Strey, *New foaming procedure for thermoset polymer nanofoams*, 46th Biennial Meeting of the German Colloid Society 2013, Paderborn.
- [5] A. Müller, R. Oberhoffer, N. Becker, T. Sottmann, R. Strey, A. Wiedenmann, *Kinetics of pressure induced structural changes in super- or near-critical CO₂-microemulsions*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014. **16**: p. 18082-18097.

Lebenslauf

Name: Nils Becker
Adresse: Nikolausstr. 125, 50937 Köln
Geboren: 28.08.1983, Cuxhaven
Familienstand: ledig
Nationalität: deutsch
Email: nils.becker@uni-koeln.de

Schulausbildung

1990 – 1994 Heinrich-Eschenburg-Grundschule, Holm, Deutschland
1994 – 2003 Johann-Rist-Gymnasium, Wedel, Deutschland
06/2003 Erlangung der allgemeinen Hochschulreife

Zivildienst

09/2003 – 06/2004 Zivildienst im Lebenshilfe e.V. Kindergarten, Wedel, Deutschland

Hochschulausbildung

2006 – 2011 Studiengang Chemie (Diplom) an der Universität zu Köln, Deutschland
06/2008 Vordiplom im Fach Chemie (Note: „Sehr gut“), Universität zu Köln, Deutschland
08/2010 – 02/2011 Diplomarbeit mit dem Titel „Anti-Aging-Maßnahmen für Polyurethan-Nanoschäume“ am Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Strey
02/2011 Diplom im Fach Chemie (Note: „Sehr gut“), Universität zu Köln, Deutschland
03/2011-07/2014 Promotion im Fach Chemie am Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Strey

Berufspraxis

10/2009 - 08/2010 Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Strey
Seit 03/2011 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Strey

Auslandsaufenthalt

01/2005 – 07/2005 Work and Travel-Aufenthalt in Australien

