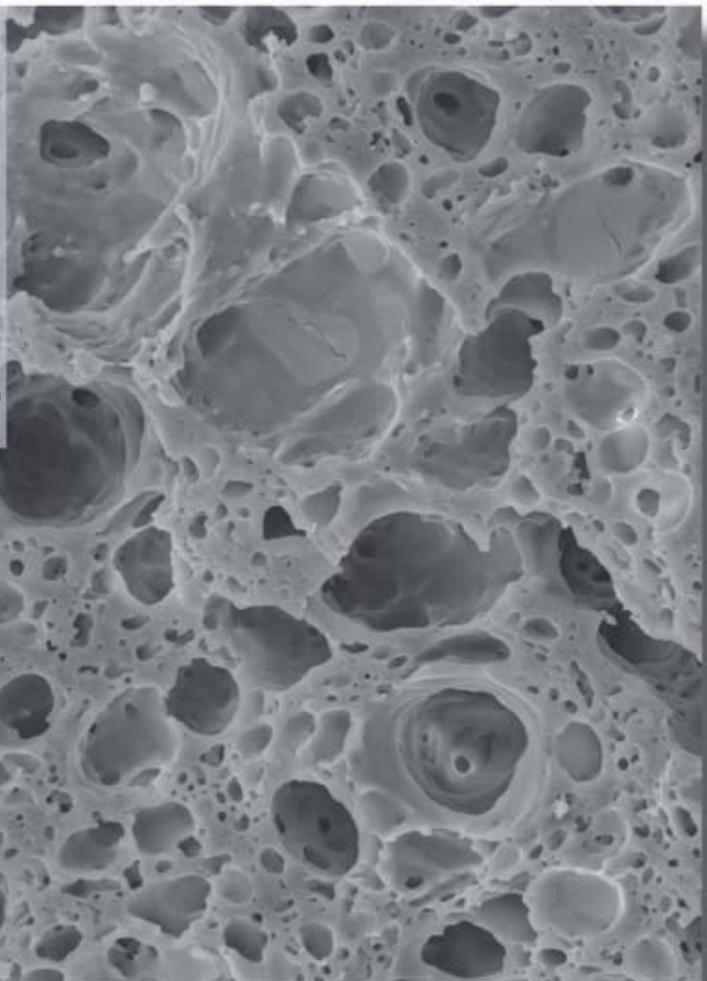
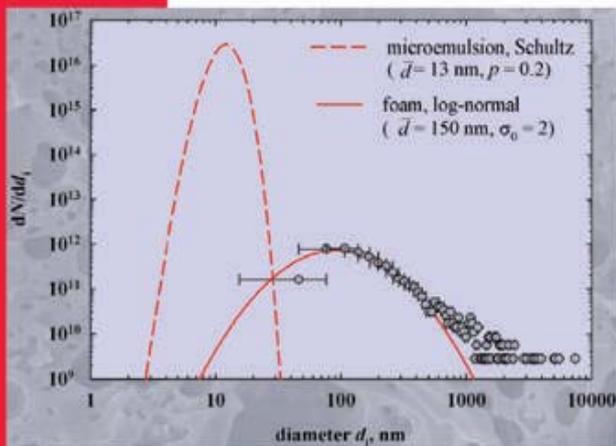


Elena Khazova

Polymer-Nanoschäume aus Mikroemulsionen



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Polymer-Nanoschäume aus Mikroemulsionen

Inaugural - Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Elena Khazova
aus Kazan (Russland)

Köln 2010

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, 2011

Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2010

978-3-86955-626-0

Berichterstatter: Prof. Dr. Reinhard Strey, Universität zu Köln

Prof. Dr. Klaus Meerholz, Universität zu Köln

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 02.02.2010

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2011

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, 2011

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-626-0

*“Phantasie ist wichtiger als Wissen – denn Wissen
ist begrenzt.”*

Albert Einstein

Abstract

Nanocellular materials can contribute to the efficient use of energy in different ways, e. g. as a perfect insulating material (nanof foam) or as a thin layer with low refractive index for more efficient light out-coupling from organic light-emitting diodes (OLEDs). Nanoscaled microemulsions represent the ideal starting point for the fabrication of closed-cell or open-cell nanof oams. According to the *Principle of Supercritical Microemulsion Expansion* (POSME) (DE 10260815B4) a microemulsion with a supercritical fluid is formulated. The nanometer-small microemulsion droplets are then transformed by reducing the pressure into still nanometer-small gas bubbles forming a foam which is fixed by polymerization. The fixation of the resulting nanof oam is complicated by coalescence and Ostwald ripening. In this work strategies have been developed to suppress these aging processes. Thus, a monodisperse foam as fine as possible should be achievable. Working on examples from different polymer classes such as melamine-formaldehyde resins, polyurethanes, electrically conducting polymers based on oxetane-functionalized triphenylamine dimers, and polymethacrylates first nanof oams were obtained and routes how to continue were delineated. Thus, the industrial production of nanof oams according to POSME has come in reach.

Kurzzusammenfassung

Nanozelluläre Materialien können in unterschiedlicher Weise zur Energieeffizienz beitragen, z. B. als perfekter Dämmstoff (Nanoschaum) oder als dünne Schicht mit niedrigem Brechungsindex für effizientere Lichtauskopplung aus Organischen Leuchtdioden (OLEDs). Nanoskalige Mikroemulsionen bieten den optimalen Ausgangspunkt für die Herstellung geschlossen- oder offenzelliger Nanoschäume. Nach Formulierung einer Mikroemulsion mit überkritischem Fluid werden bei Druckabsenkung aus den nanometerkleinen Mikroemulsionströpfchen nach dem *Principle of Supercritical Microemulsion Expansion* (POSME) (DE 10260815B4) immer noch nanometerkleine Gasbläschen gebildet. Der Schaum wird durch Polymerisation fixiert. Die Fixierung des resultierenden Nanoschaums wird durch Koaleszenz und Ostwald-Reifung erschwert. In dieser Arbeit wurden Strategien entwickelt, diese Alterungsprozesse zu unterbinden. So soll ein möglichst feiner, monodisperser Schaum erreicht werden. Anhand mehrerer Beispiele aus verschiedenen Polymerklassen, wie z.B. Melamin-Formaldehyd-Harze, Polyurethane, elektrisch leitende Polymere auf Basis Oxetan-funktionalisierter Triphenylamin-Dimere und Polymethacrylate, wurden erste Nanoschäume erhalten und weiterführende Wege aufgezeigt, womit die industrielle Produktion von Nanoschäumen nach POSME in greifbare Nähe rückt.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	V
1 Einleitung	9
1.1 Nanoschäume	9
1.2 Principle of Supercritical Microemulsion Expansion	15
1.3 „Anti-aging“-Programm	17
1.3.1 VIP – „ <i>Virgin Interface Polymerization</i> “	18
1.3.2 Schaumstabilisierung durch spinodale Entmischung	20
1.3.3 Nanoballon-Schaum	23
1.4 Zielsetzung	25
2 Grundlagen	29
2.1 Mikroemulsionen – die Basis für POSME	29
2.1.1 Definition der verwendeten Größen	30
2.1.2 Phasenverhalten nichtionischer Mikroemulsionen	32
2.1.3 Grenzflächenspannung	43
2.2 Alterungsphänomene	44
2.2.1 Koagulation und Koaleszenz	44
2.2.2 Ostwald-Reifung	45
2.3 Entmischungsphänomene	47
2.3.1 Fluid-Phasengleichgewichte	47
2.3.2 Thermodynamische Aspekte	49
2.3.3 Spinodale Entmischung	51
3 Phasenverhalten der Ausgangssysteme	55
3.1 Polyurethane	55
3.1.1 Technische Polyurethan-Herstellung	55
3.1.2 Von wässrigen zu wasserfreien Polyol-Mikroemulsionen	63
3.1.3 Polyol-Mikroemulsionen mit Propan	75
3.1.4 Polyol-Mikroemulsionen mit überkritischem CO ₂	83
3.1.5 Einfluss von Isocyanat auf Polyol-Mikroemulsionen	90
3.2 Gas-Mikroemulsionen mit Melamin-Formaldehyd	102
3.3 Aufschäumbare OTPD-Mikroemulsionen	105
4 POSME	112
4.1 Nanoschaumfilme	113
4.1.1 TEC – „ <i>Thin-film Expansion Cell</i> “	113
4.1.2 MF-Nanoschäume	114
4.1.3 OTPD-Nanostrukturen in OLEDs	119
4.2 Nanoschäume als Bulkmaterial	128
4.2.1 3DEC – „ <i>3D Expansion Cell</i> “	128
4.2.2 Polyurethan-Nanoschäume	130

5	“Anti-aging“-Programm	149
5.1	IPU – „ <i>Interfacial Polymerization Urethane</i> “	149
5.1.1	Verteilungskoeffizienten	150
5.1.2	DPM als Modellsystem für TDI	156
5.2	Physikalische Schaumstabilisierung	160
5.2.1	Überkritische binäre Mischungen mit CO ₂	161
5.2.2	Neuartige überkritische „Öl“/CO ₂ -Mikroemulsionen	170
5.2.3	Aufschäumexperimente	179
6	Diskussion und Schlussfolgerungen	185
6.1	Entwicklung eines Schaums aus Mikroemulsion	185
6.2	Alterung von Mikroemulsionen mit reaktionsfähigen Komponenten	190
6.3	Schaumstabilisierung durch spinodale Entmischung	196
7	Zusammenfassung	199
A	Anhang	205
A.1	Verwendete Substanzen	205
A.2	Messmethoden	208
A.3	Experimenteller Aufbau	211
A.4	Bestimmung des kritischen Punktes	216
A.5	Aufschäumexperimente mit Polyurethan	218
A.6	Für VIP geeignete Monomere	225
	Literatur	229
	Danksagung	245
	Erklärung (Statement)	247
	Curriculum Vitae	248

Abkürzungen und Symbole

1	einphasige Mikroemulsion
$\underline{2}$	„zwei unten“-Zustand: Öl in Wasser Mikroemulsion mit Öl-Exzessphase
$\overline{2}$	„zwei oben“-Zustand: Wasser in Öl Mikroemulsion mit Wasser-Exzessphase
3	dreiphasig: Mikroemulsionsmittelfase mit Öl- und Wasser-Exzessphase
3DEC	3D <i>Expansion Cell</i>
α	Massenverhältnis von Öl zu Wasser und Öl
Å	Angström, 1 Å entspricht $1 \cdot 10^{-10}$ m
a	polare Phase
A	Wässrige bzw. polare Komponente
AdCl	Adipinsäurechlorid
β_i	Massenanteil eines bestimmten unpolaren Stoffes in der Ölkomponente B
b	unpolare Phase
B	Ölkomponente
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
c	tensidreiche Mittelfase
C	Tensidkomponente, Amphiphil
cep_α	oberer kritischer Endpunkt der kritischen Linie cl_α
cep_β	unterer kritischer Endpunkt der kritischen Linie cl_β
C_iE_j	Alkylpolyglykoether; nichtionisches Tensid
cl_α	kritische Linie, die an cep_α endet
cl_β	kritische Linie, die an cep_β endet
cp_α	oberer kritischer Punkt des binären Systems B – C
cp_β	unterer kritischer Punkt des binären Systems A – C
δ	Massenbruch des Cotensids in der Tensidmischung
d	Durchmesser
D	zusätzliches Tensid
D	Diffusionskonstante
DMF	Dimethylformamid
DPM	Diphenylmethan

ε	Massenanteil von Salz in der wässrigen Komponente A
E6	Emuldac [®] AS-6; technisches nichtionisches Tensid
E11	Emuldac [®] AS-11; technisches nichtionisches Tensid
E25	Emuldac [®] AS-25; technisches nichtionisches Tensid
EMA	Ethylmethacrylat
ϕ	Volumenanteil von Öl zu Wasser und Öl
FWHH	<i>Full Width at Half Height</i>
γ	Massenverhältnis von Tensid zur gesamten Probe
$\tilde{\gamma}$	Massenbruch an Tensid am Fischschwanzpunkt
$\Delta \tilde{\gamma}$	Veränderung der Tensidmassenbrüche am Fischschwanzpunkt
γ_0	Tensidmassenbruch der monomeren Löslichkeit des Tensids
γ_a	Tensid-Massenanteil in der Wasser-Tensid-Mischung A – C
G	Freie Enthalpie (Gibbs-Energie)
η	Viskosität
HPLC	<i>High-Performance Liquid Chromatography</i>
i	C-Kettenlänge im nichtionischen Tensid C _i E _j
IPU	<i>Interfacial Polymerization Polyurethan</i>
ITO	Indium-Zinn-Oxid (transparentes Anodenmaterial für OLEDs)
j	Anzahl der Ethoxygruppen im nichtionischen Tensid C _i E _j
K	isotherme Kompressibilität
k	Boltzmann constant
Kat	Katalysator
λ	Wärmeleitfähigkeit
L _{α}	lamellare Phase
LED	Leuchtdiode
μ	chemical potential
m	Masse
M	Molmasse
M11	Marlipal [®] 1618/11; technisches nichtionisches Tensid
M25	Marlipal [®] 1618/25; technisches nichtionisches Tensid
MDI	Methyldiphenyldiisocyanat; Diisocyanat zur Polyurethan-Herstellung
MF	Melamin-Formaldehyd

MMA	Methylmethacrylat
n	Stoffmenge
N	Anzahldichte
N_0	Anzahldichte im Ausgangszustand
NFZ	NFZ 4184; „end-capped“-Polyol
o/w	Öl in Wasser
<i>oefb</i>	<i>oil emulsification failure boundary</i>
OHZ	OH-Zahl, Hydroxid-Zahl
OLED	Organische Leuchtdiode (<i>Organic Light Emitting Diode</i>)
OPPI	4-Octyloxydiphenyliodoniumhexafluoroantimonat (Photoinitiator)
OTPD	Oxetan-funktionalisiertes Triphenylamin-Dimer (Lochleiter für OLEDs)
Ψ	Massenbruch einer der polaren Komponenten in A
p	Druck
Δp	Druckänderung
p_c	kritischer Druck
P	Polyolmischung
PEDOT	Polyethylendioxythiophen (Lochinjektionsmaterial für OLEDs)
PMDI	polymers MDI; Polyisocyanat zur Polyurethan-Herstellung
POSME	<i>Principle Of Supercritical Microemulsion Expansion</i>
PUR	Polyurethan
ρ	Dichte
ρ_c	Dichte am kritischen Punkt
r	Radius
R	Gaskonstante
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
σ	Grenzflächenspannung
S	Stabilisator
SMO	Sorbitanmonooleat
τ	Zeitkonstante
t	Zeit
T	Temperatur
\tilde{T}	Temperatur des Fischschwanzpunktes
$\Delta\tilde{T}$	Temperaturdifferenz der Fischschwanzpunkte von zwei Systemen

T_l	untere kritische Temperatur des Dreiphasenkörpers
T_α	obere kritische Entmischungstemperatur im System B – C
T_β	untere kritische Entmischungstemperatur im System A – C
T_c	kritische Temperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_u	obere kritische Temperatur des Dreiphasenkörpers
T_{cp}	trikritischer Punkt
TB8421	Tegostab [®] B8444; Schaumstabilisator
TCPP	Levagard [®] PP, Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat
TDI	Toluol-2,4-diisocyanat
TEC	<i>Thin-Film Expansion Cell</i>
TMP	Trimethylolpropan
V	Volume
V_m	Molvolumen
VIP	<i>Virgin Interface Polymerization</i>
w_B	Massenbruch der Ölkomponente B in der Mikroemulsion
w/o	Wasser in Öl
ξ	Kohärenzlänge (auch: Strukturgröße oder Domänenlänge)
X	Massenbruch
\tilde{X}	Fischschwanzpunkt
x_c	kritischer Molenbruch

1 Einleitung

Schäume spielen in vielen Bereichen des täglichen Lebens eine wichtige Rolle, wie z. B. in Schlaf- und Polstermöbeln, im Badezimmer, als Verpackungs- und als Dämmmaterial. Schäume sind allgegenwärtig. Gleichzeitig sind diese „luftigen“ Materialien ein faszinierendes Forschungsobjekt, das sich über Physik, Chemie und die Materialwissenschaften erstreckt [1]. Schäume in fester Form sind das Ergebnis des „Einfrierens“ einer flüssigen Matrix. Die ursprüngliche „Weiche Materie“ ist besonders komplex aufgrund von verschiedenen Wechselwirkungen auf unterschiedlichen Längenskalen: die amphiphilen Eigenschaften der Moleküle, die Fluidynamik der Schaummatrix und Koaleszenz bzw. Ostwald-Reifung der Schaumblasen. Besonders im Bereich der nanoskaligen Porengröße gibt es noch viele ungeklärte Fragen, da bei kleiner werdender Porengröße die Eigenschaften zunehmend von Grenzflächeneffekten statt von den Bulkmaterialien bestimmt werden.

1.1 Nanoschäume

Es kommt sicher die Zeit, in der Nanoschäume aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken sein werden. Derartige Materialien können aufgrund ihrer deutlich geringeren Wärmeleitfähigkeit klassische Dämmstoffe ersetzen. Der Grund, weshalb die heute gängigen Schaumstoffe hinsichtlich der Wärmeisolation deutlich unter dem theoretisch erreichbaren Wert liegen, ist vor allem auf den erheblichen Beitrag der Gasleitung zurückzuführen (siehe Abb. 1-1). In einem Schaum mit kleiner werdendem Porendurchmesser bis hinunter in den Nanometerbereich, z. B. 10 nm, kann das eingeschlossene Gas wegen des Knudsen-Effektes (siehe Abb. 1-2) Wärme zunehmend schlechter übertragen, weil die Weglänge der Gasmoleküle größer ist als der Porendurchmesser [2,3]. Dadurch stößt ein Gasmolekül viel öfter an die Wand als mit anderen Gasmoleküle. Bei einer Temperatur von 25°C und Atmosphärendruck findet man beispielsweise für Luft eine mittlere freie Weglänge von 69 nm und für CO₂ oder N₂O Werte um 45 nm [4]. Durch die sich daraus ergebende sehr effektive Thermoisolation

bieten Nanoschäume als Dämmmaterialien der Zukunft die Möglichkeit mit geringeren Schichtdicken und daher mit weniger Material auszukommen.

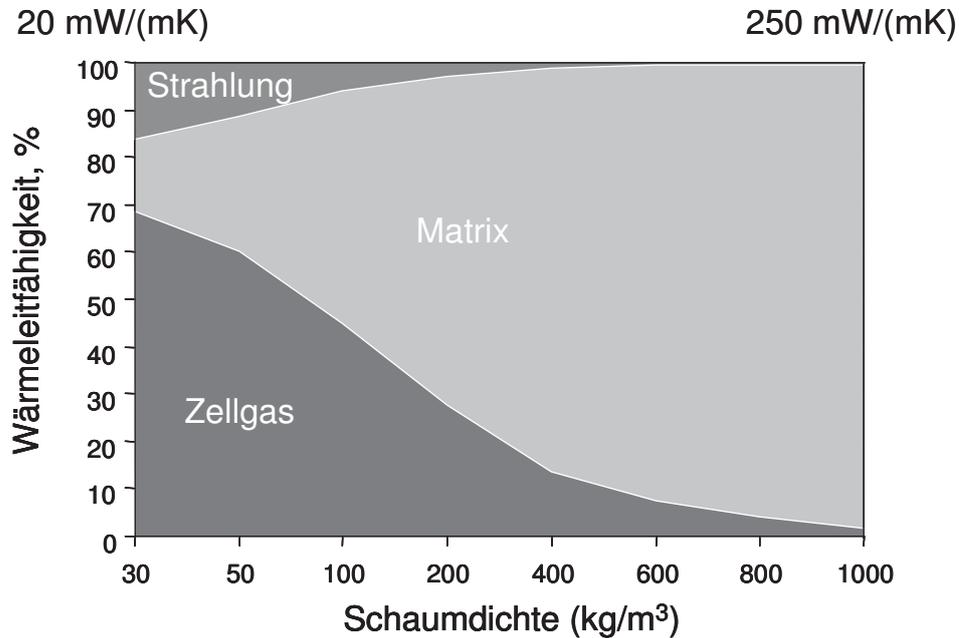


Abb. 1-1: Die Wärmeleitfähigkeit von konventionellen Dämmmaterialien mit Zelldurchmessern von 1 mm bis 1 μm wird von der Gasleitfähigkeit dominiert. Die effektive Gasleitfähigkeit λ_G hängt hauptsächlich von der Wärmeleitfähigkeit des Zellgases ab und ist bei Drücken um 1 bar unabhängig vom Gasdruck. Der Strahlungsterm ist umgekehrt proportional zum Zelldurchmesser. Konvektion findet im betrachteten Zellgrößenbereich nicht statt [5]. Abbildung wurde von Fa. Bayer MaterialScience zur Verfügung gestellt.

Vor dem Hintergrund der steigenden Energiekosten sind derartige Schaumstoffe für die Wärmedämmung von Kühlaggregaten und Gebäuden von großem Interesse [6,7]. Aufgrund ihrer Dimensionen, die im Bereich deutlich unterhalb der Wellenlänge sichtbaren Lichtes liegen, können Nanoschäume außerdem transparent sein [8]. Dadurch könnten sie sogar Fensterglas ersetzen. Der Energieeinsparung durch bessere Wärmeisolation kommt mindestens die gleiche Bedeutung zu wie z. B. der Energiegewinnung mit Solarzellen.

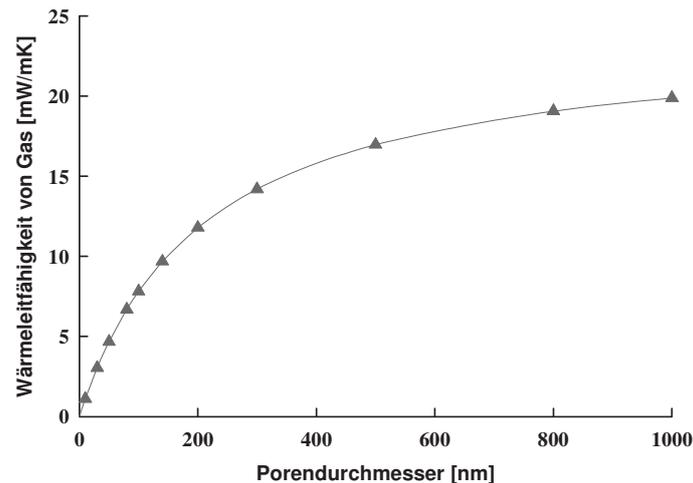


Abb. 1-2: Wärmeleitfähigkeit des eingeschlossenen Gases in Abhängigkeit von der Porengröße mit einem Durchmesser von 1 nm bis 1 μm . Berechnet für Luft nach der Knudsen-Gleichung [9].

Der hohe Gasanteil von geschäumten Materialien bewirkt außerdem einen niedrigen Brechungsindex. Daher könnten Nanoschäume für die Erhöhung der Lichtauskopplung aus organischen Leuchtdioden (OLED) und Laserdioden verwendet werden. Daher ist man hier und auch bei optischen Verstärker und Solarzellen an der Entwicklung von leitenden oder halbleitenden Schichten mit niedrigem Brechungsindex interessiert [10]. Nanoskalige Strukturen sind darüber hinaus nicht nur für sehr gut wärmeisolierende und attraktive optische Eigenschaften verantwortlich, sondern können auch besondere akustische und – trotz ihrer geringen Dichte – herausragende mechanische Eigenschaften bewirken [11,12].

Weltweit suchen Forschungsgruppen in Akademia und Industrie schon seit vielen Jahren nach einer großtechnisch anwendbaren Methode, um einen Nanoschaum herzustellen. Die heute gängigen polymeren Schäume, deren Porengröße 100 μm bis 1 mm bei einer Anzahldichte von 10^3 bis 10^6 Poren pro cm^3 beträgt, werden über einen Polymerisationsprozess hergestellt, der mit der Expansion eines Treibmittels gekoppelt ist. Dabei wird das System übersättigt bzw. unterkühlt und durch die Überwindung einer Energieschwelle bilden sich hinreichend große Gas-Keime. Kontrolle der Schaum-Morphologie im Submikron-Bereich für polymere Schäume, die nach konventionellen Schäumverfahren hergestellt werden, ist schwierig oder gar nicht möglich. Unabhängig davon, wie die Materialien aufgeschäumt wurden, sind die Poren wegen der Keimbildung und den Alterungsprozessen in der Regel nicht kleiner als ein Mikrometer.

Bei speziellen Verfahren wird z. B. eine CO_2 in Wasser-Emulsion mit hohem CO_2 -Anteil (“*high internal phase CO_2 -in-water emulsions*”, kurz C/W HIPes) formuliert und

die Struktur der kontinuierlichen Phase fixiert. Auf diese Weise wurden ein hochporöses Polyacrylamid und ein Polysaccharid Dextran niedriger Dichte mit einem mittleren Porendurchmesser von 5-10 μm erhalten [13,14].

In Form dünner Filme sind nanozelluläre Polymere schon bei verschiedenen Thermoplasten bekannt [15-18]. Sie werden durch die Sättigung von Polymerschmelzen mit einem überkritischen Gas bei Temperaturen in der Nähe der Glasübergangstemperatur T_g hergestellt. Das polymere Material kann mit duroplastischen Polymeren modifiziert werden, z. B. silikon-basierte Tetraethoxysilan-Polymere, die als Granulat dem Thermoplast zugegeben werden. Auch die Zugabe von Tensiden mit CO_2 -philen fluorierten und/oder Siloxangruppen enthaltenden Segmenten begünstigt die Löslichkeit des Gases im Polymer [16].

Besonders kleine nanozelluläre Strukturen mit Porendurchmesser von 15 bis 30 nm konnten mittels Bildung eines Templats aus CO_2 -philen fluorierten Copolymeren erzeugt werden, wenn beim Aufschäumen mit überkritischem CO_2 die Temperatur des Druckablassens T_d kleiner als T_g der Matrix gewählt wurde [18]. Im Jahr 2008 wurde auch über einen nichtkonventionellen Schäumprozess berichtet, bei dem das Treibmittel (CO_2 und Isobuten) durch thermische Behandlung der thermolabilen Boc(*tert*-Butyloxycarbonyl)-Gruppen in dem Thermoplasten *in situ* erzeugt wurde [19]. Allerdings waren mit Rücksicht auf Wärmeübertragung und Gasdiffusion auch mit diesem Verfahren nur Filme mit einer Schichtdicke von höchstens einem Millimeter zugänglich.

Einige Verfahren zur Herstellung von Thermoplasten mit nanozellulärer Morphologie als Bulkmaterial wurden vor kurzem zum Patent angemeldet [20,21]. Es geht um die Sättigung von Polymerschmelzen mit einem festen, flüssigen oder überkritischen Treibmittel im Verlaufe von mehreren Stunden unter hohem Druck während des Extrusionsprozesses. Damit die Sättigungskonzentration des Treibmittels, z.B. mehr als 10 Gew.% CO_2 erreicht wird, soll das Polymer CO_2 -phile Einheiten enthalten. In einem Beispiel [21] wurde Polycarbonat, das zu 40 Gew.% aus 2-hydroxyethyl-3,3-bis(hydroxyphenyl)phthalimidin besteht, bei 58 bar und 150°C über 168 Stunden mit CO_2 gesättigt, um eine Sättigungskonzentration von 18 Gew.% CO_2 zu erreichen. Solche Bedingungen sind unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht akzeptabel.

Eine andere Methode zur Erhöhung der CO_2 -Löslichkeit besteht in der Zugabe eines unterkühlten Gases z. B. bei $T = -100^\circ\text{C}$ zur Polymerschmelze [22]. Die durch die höhere Dichte von Flüssigkeit gegenüber Gas erhöhte Gas-Menge kann mechanisch unter einem

Druck von 1500 bar mit dem Polymer homogenisiert werden. In der Patentanmeldung wurden jedoch keine realisierten Beispiele beschrieben.

Aerogele

Ein wichtiger Ansatz, die Porosität der vernetzten Polymere im Nanometerbereich zu kontrollieren, ist die Verwendung von Kondensationsreaktionen mit Hilfe des sogenannten Sol-Gel-Prozesses [23,24]. Auf diesem Weg gelingt die Herstellung von nanoporösen Aerogelen. Die Darstellung von Nanoschäumen aus duroplastischen (unschmelzbaren) Polymeren wie Polyurethanen- oder Melamin-Formaldehyd(MF)-Harzen wäre von besonderer Bedeutung, da diese Duroplaste schon heutzutage als Dämmmaterialien der ersten Wahl gelten. Aerogele aus MF-Harz [25,26], Polyisocyanurate [27] und Polyurethane [28] oder ihre Umsetzung zu Kohlenstoff-Aerogelen [29] konnten mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses hergestellt werden, wobei anschließend das Lösungsmittel durch überkritische Trocknung ganz vorsichtig entfernt werden muss, damit das Netzwerk nicht durch Kapillarkräfte zerstört wird. Der prinzipielle Ablauf des Prozesses ist in den oberen drei Bildern von Abb. 1-3 dargestellt. Auf diese Weise können nur offenzellige Schäume hergestellt werden. Aerogele besitzen nur begrenzte mechanische Stabilität. Außerdem ist das Verfahren, insbesondere der Trocknungsprozess sehr aufwändig, energieintensiv und teuer und damit für eine großtechnische Herstellung nicht geeignet. Daher werden Verfahren gesucht, die frei von diesen Nachteilen sind.

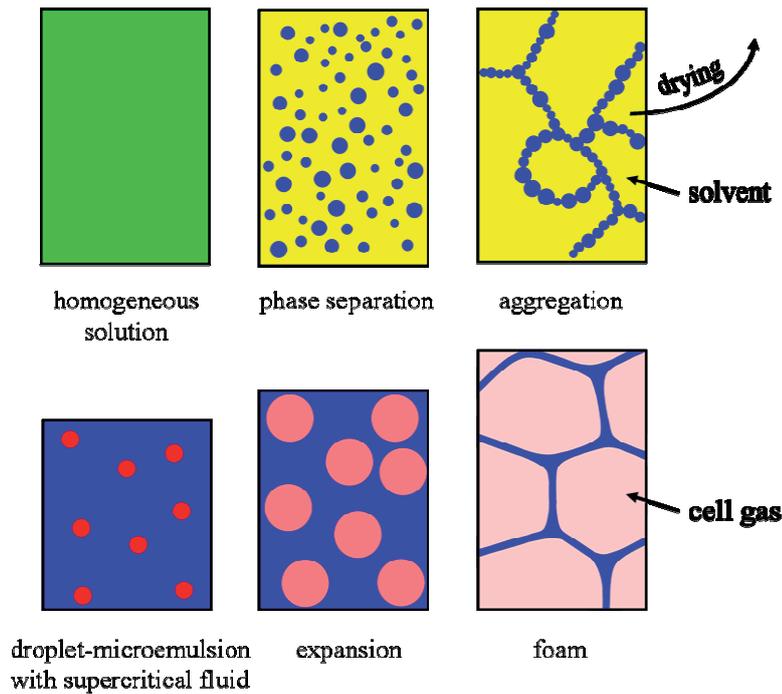


Abb. 1-3: Schematische Darstellung von nanoskaligen Aerogelen nach Sol-Gel-Prozess (obere drei Bilder) und nanoskaligen Schäumen aus Mikroemulsion nach POSME (untere drei Bilder) [30].

Mikroemulsionen

Eine optimale Möglichkeit, um hochstrukturierte geschlossenzellige Nanoschäume mit weniger Aufwand und damit wesentlich preiswerter herstellen zu können, bieten Mikroemulsionen. Bei Mikroemulsionen handelt es sich um thermodynamisch stabile, optisch transparente Gemische aus Wasser, Öl und Tensid [31-33]. Tenside sind amphiphile Moleküle, die zur Selbstorganisation neigen. Sie sorgen dafür, dass Wasser und Öl durch eine molekulare Grenzschicht, den Tensidfilm, mikroskopisch getrennt sind. Die Größe und Form dieser 5 bis 100 nm großen Domänen hängt entscheidend von der chemischen Natur der Komponenten, ihrer Zusammensetzung und der Temperatur des Systems ab.

Die Eigenschaften von Mikroemulsionen, wie die im Nanometerbereich kontrollierbare Größe und Form der Struktur, das ausgeprägte Lösungsvermögen für Reagenzien sowie die nahezu monodisperse Größenverteilung machen sie für eine Vielzahl von Anwendungen interessant. Fixiert man bikontinuierliche Mikroemulsionen mittels Polymerisation und entfernt anschließend die restlichen flüssigen Bestandteile durch Trocknen, so sollte es zur Bildung hochporöser, schwammartiger Materialien kommen [34,35]. Im Gegensatz zur konventionellen Aerogel-Chemie könnte mittels einer solchen Templatstrategie die Struktur und Porengrößenverteilung des Endprodukts maßgeschneidert werden.

Besonders attraktiv wäre es, mit dem konventionellen Schäumprozess, die Porengröße bis hinunter in den Nanometerbereich zu kontrollieren – im Bulk statt nur in dünnen Filmen, via Aufschäumen statt via Templatverfahren, anwendbar auf Thermoplasten genauso wie auf Duroplasten und ohne überkritisches Trocknen. Als Grundlage dafür haben STREY, SOTTMANN und SCHWAN ein Verfahren entwickelt (Abb. 1-3, untere drei Bilder), bei dem das Treibmittel als komprimiertes Gas in einer polymerisierbaren hydrophilen flüssigen Matrix in Form von monodispersen, nanometerkleinen Tröpfchen vorliegt. Es bildet sich unter Druck eine Gas-Mikroemulsion, die beim Expandieren aufschäumt. Das Gas soll in einem überkritischen Zustand sein, damit es beim Übergang von flüssig zu gasförmig keine für die Keimbildung typische Energie-Barriere überwinden muss. Dieses Verfahren, das die Herstellung eines Nanoschaums als Bulkmaterial ermöglicht, wurde das „*Principle Of Supercritical Microemulsion Expansion*“ (POSME) genannt [36]. Während es bei anderen Verfahren bereits ein Erfolg ist, die Löslichkeit von CO₂ z. B. in den Polyurethan-Komponenten auf 10 Gew.% zu erhöhen [37], kann man mit einer Mikroemulsion den Anteil an gelöstem CO₂ problemlos von 10 bis 90 Gew.% variieren. So eine Mikroemulsion kann große Mengen an Gas aufnehmen bzw. ausliefern. Dadurch, dass man von kleinsten Treibmittel-Tröpfchen ausgeht, kann man beim Aufschäumen die kleinstmöglichen Blasen erwarten.

1.2 Principle of Supercritical Microemulsion Expansion

Mit der Entwicklung des Verfahrens *Principle Of Supercritical Microemulsion Expansion* (POSME) wurden neue Wege zur Darstellung von nanozellulären Materialien eröffnet. Das Patent für das im Jahr 2002 von der Universität zu Köln angemeldete POSME-Verfahren wurde 2008 erteilt [36]. Anwendungen des POSME-Verfahrens für die Herstellung von Polyurethan-Nanoschäumen wurden in mehreren Erfindungsmeldungen [38-40] an das Rektorat der Universität zu Köln beschrieben, aus denen zwei von der Fa. Bayer MaterialScience AG vorgenommene Patentanmeldungen resultierten.

Bei dem Verfahren wird unter Druck eine monomerhaltige einphasige Mikroemulsion formuliert, deren interne Öl-Subphase aus einem überkritischen, komprimierten Gas besteht. Expandiert man eine solche Mikroemulsion bei der gleichzeitigen oder früher gestarteten Polymerisation der Monomere, fungiert die Ölkomponente als Treibgas für den entstehenden Schaum.

Nach POSME unterteilt sich der Ablauf eines Aufschäumexperimentes in drei Schritte (siehe Abb. 1-4): Ausgehend von einer Wasser/Monomer-Tensid-Mischung, die in einem druckfesten Gefäß eingeschlossen und mit Gas beschickt wird (das linke Bild), das sich bei einer Temperatur oberhalb seiner kritischen Temperatur befindet. Im zweiten Schritt wird das Treibgas soweit komprimiert, dass es eine flüssigkeitsähnliche Dichte annimmt, wobei die Unterscheidung zwischen Gas und Flüssigkeit nicht möglich ist und nur von einem überkritischen Fluid gesprochen wird. Bei entsprechend ausgesuchtem Tensid wechselwirkt das komprimierte Gas mit den Tensidmolekülen. Es bilden sich mit komprimiertem Gas geschwollene Mikroemulsionströpfchen. Um zu betonen, dass das überkritische Fluid in der Mikroemulsion durch das Komprimieren eines Gases über seinen kritischen Punkt entsteht und bei der Druckerniedrigung ohne Phasenübergang wieder als Gas in Form von Blasen vorliegt, werden solche Mikroemulsionen im Folgenden als Gas-Mikroemulsionen bezeichnet.

Dieser Ausgangsschritt des Aufschäumens hat mindestens zwei Vorteile. Erstens wird eine extrem hohe Anzahldichte an nanometerkleinen Gas-Pools in einer hydrophilen Matrix erzeugt. Die Werte $10^{16} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ sind typische Tröpfchenanzahldichten für Mikroemulsionen, aber mit anderen Schäumverfahren noch nicht erreichte Anzahldichten an Keimen für Treibgasblasen. Zweitens wird jedes Gaströpfchen durch Druckentlastung (das rechte Bild) dank einem überkritischen Zustand des Gases ohne Energiebarriere kontinuierlich und damit kontrolliert zu einer Gasblase wachsen (siehe das $p(V)$ -Phasendiagramm). So wird der Keimbildungsschritt umgangen. Es entsteht ein Nanoschaum.

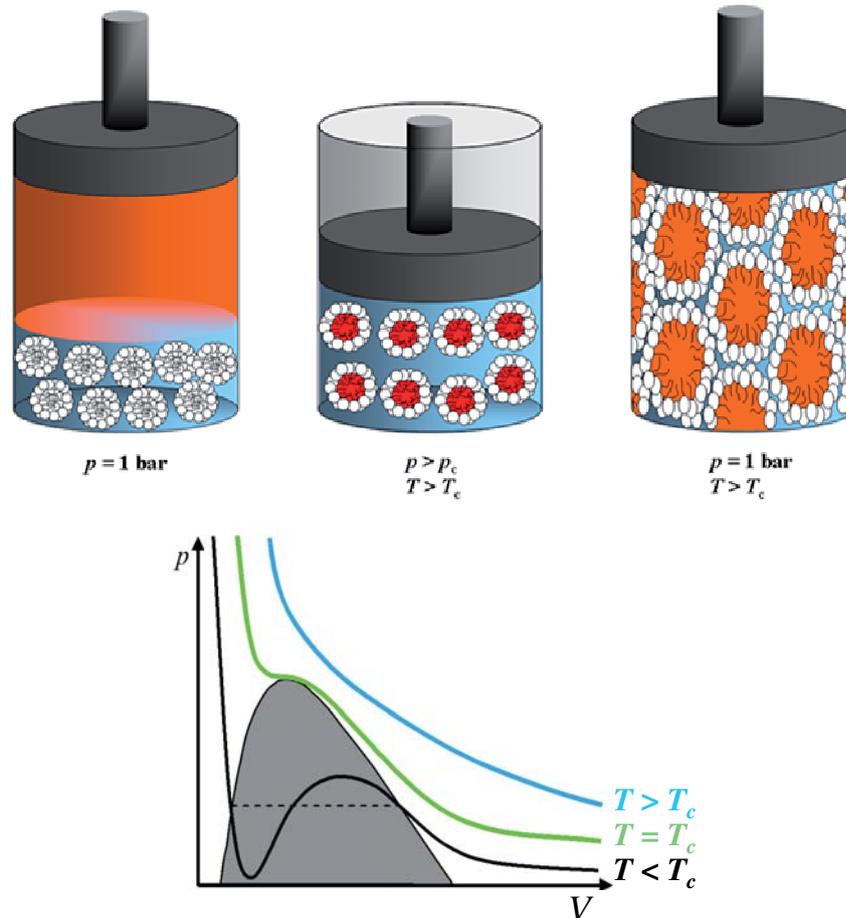


Abb. 1-4: Schematische Darstellung des *Principle of Supercritical Microemulsion Expansion* (entnommen aus [41], Abb. 1-2) und $p(V)$ -Phasendiagramm des Treibgases mit der überkritischen Isotherme, deren Verlauf das Gas in jeder Mizelle bei Druckerniedrigung folgt. Erläuterungen siehe Text.

1.3 „Anti-aging“-Programm

Nach dem POSME-Prinzip soll aus jedem Gas-Mikroemulsionströpfchen bei der Druck-Reduzierung eine Blase entstehen. Ideal wäre es, einen monodispersen Schaum zu erhalten, deren Blasen um den Faktor der Volumenexpansion des Gases größer als die Ausgangströpfchen sind. Die Porengrößeverteilung des resultierenden Schaums ist jedoch nicht nur verfahrensbedingt, sondern auch durch den Effekt der Ostwald-Reifung und der Koaleszenz einem Vergrößerungsprozess unterworfen. Dabei ist die größer werdende Grenzflächenenergie zwischen zwei sich entmischenden Domänen die treibende Kraft der Alterung. Schäume sind thermodynamisch gesehen metastabile Systeme, da das Gesamtsystem bestrebt sein wird, die sehr große Grenzfläche Wasser/Gas und damit die Grenzflächenenergie zu minimieren. Je größer die Grenzfläche, was mit hohen

Anzahldichte an Blasen erreicht wird, desto schneller altert der Schaum. Die Lebensdauer der Schäume ist unter anderem abhängig von der Viskosität der Flüssigkeit. Mit einer hochviskosen Zuckerlösung ist es schon gelungen nach dem POSME-Verfahren einen monodispersen Schaum mit mikrometerkleinen Blasen darzustellen [42]. Bei den polymerisierbaren Schäumen muss man neben der großen Grenzfläche mit einer dramatischen Vergrößerung der Grenzflächenspannung rechnen, wobei die Viskosität erst während der Polymerisation erhöht wird.* Um die Vergrößerung zu vermeiden, wäre es sinnvoll die Struktur rasch erstarren zu lassen. Die Kinetik der Polymerisationsreaktionen ist aber in der Regel wesentlich langsamer. Daher müssen die nicht vermeidbaren Alterungsprozesse des resultierenden Schaums als kinetische Parameter zur Kontrolle der Porenmorphologie sorgfältig betrachtet werden.

Im Folgenden geht es um mehrere Maßnahmen, die mit dem Ziel der Stabilisierung der Schaumstruktur durch Unterbindung der Alterung entwickelt wurden und deshalb als „*anti-aging*“-Programm bezeichnet werden. Obwohl diese Konzepte erst im Laufe dieser Dissertation erarbeitet wurden und damit einen wesentlichen Teil des erzeugten Fortschritts darstellen, werden sie aus didaktischen Gründen bereits hier im Einleitungskapitel beschrieben. Die zugehörigen theoretischen Grundlagen werden in Kapitel 2 gesondert behandelt.

1.3.1 VIP – „*Virgin Interface Polymerization*“

Beim POSME-Verfahren ist vorgesehen, dass alle Reaktionskomponenten, die zur Bildung eines Polymers gebraucht werden, in der externen, polaren Sub-Phase der Mikroemulsion vorliegen. Die neue, im Laufe dieser Arbeit entwickelte VIP-Idee kombiniert die bekannten Verfahren der Grenzflächenpolymerisation und der Schaumbildung (POSME). Kern der Idee ist, dass jede der beiden Sub-Phasen der Gas-Mikroemulsion je einen der beiden monomeren (oder oligomeren) Reaktionspartner enthalten und diese Reaktionspartner in *dem* Moment über die Grenzfläche zur Reaktion kommen, in dem die Druckexpansion nach POSME stattfindet. Gleichzeitig blähen sich die Tröpfchen auf, wobei sich eine neue, nicht mit Tensid belegte, „jungfräuliche“ Grenzfläche ausbildet; daher der Name „*Virgin Interface Polymerization*“, kurz VIP. Das neue Verfahren ermöglicht erstmals, einen polymeren Nanoschaum im Entstehen zu fixieren.

* Bei der Polyurethan-Reaktionen ist zum Beispiel eine Erhöhung der Viskosität von etwa 10 auf 10^4 Pa·s typisch [43]

Dadurch, dass die Grenzfläche der Blasen sofort fixiert wird, wird ihre Tendenz zu koaleszieren verringert oder unterdrückt. Das VIP-Verfahren wurde 2007 von uns dem Rektorat der Universität zu Köln als Erfindung gemeldet und wird zur Zeit zur Patentanmeldung vorbereitet [44]. Die analoge Variante, speziell für Polyurethane ausgelegt, wurde im Rahmen einer Kooperation mit Fa. Bayer MaterialScience AG entwickelt. Dieses Verfahren wird „*Interfacially Polymerized Urethanes*“, kurz IPU, genannt und ebenfalls zur Patentanmeldung vorbereitet [45].

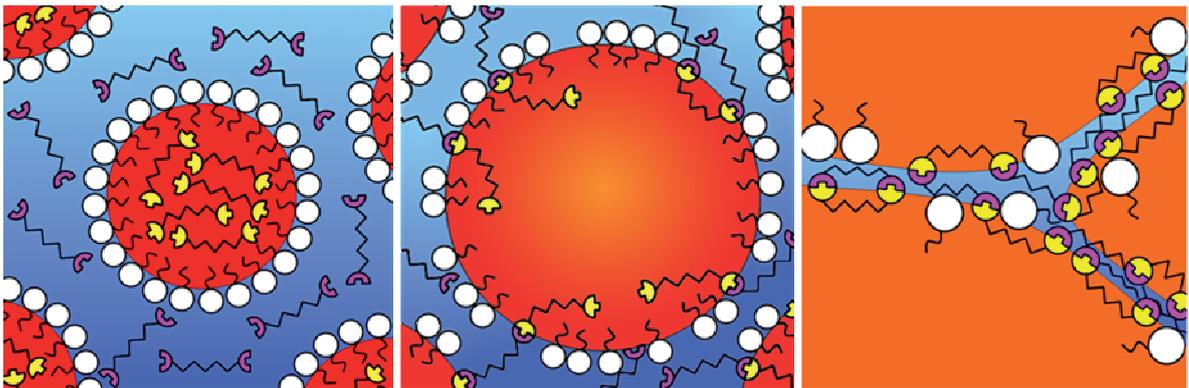


Abb. 1-5: Links: Gas-Mikroemulsionströpfchen unter Druck mit im Gas gelöstem Reaktionpartner R1. Reaktionspartner R2 ist in der polaren, kontinuierlichen Phase der Mikroemulsion gelöst. **Mitte:** Durch Druckabsenkung schwillt das Mikroemulsionströpfchen an und wird zu einem Bläschen mit einem noch recht hohen Innendruck. An der nun entstehenden neuen Grenzfläche können die Reaktionspartner R1 und R2 miteinander reagieren. **Rechts:** Vergrößerte Darstellung der Grenzfläche nach weiterer Expansion der Gasblase. Die neue Grenzfläche wird durch das entstehende Polymer $(R1-R2)_n$ ausgekleidet und stabilisiert.

Die Grenzflächenpolymerisation ist eine Stufenwachstumsreaktion, d.h. eine Polykondensation (bzw. Polyaddition im Falle von Polyurethanen), an der Grenzfläche zweier Phasen [46-48]. Die mindestens bifunktionellen Komponenten reagieren miteinander und bilden feste Polykondensate an der Grenzfläche der Flüssigkeiten. Solche Polykondensate wie z.B. Polyamide [49,50], Polyester [46], Polyurethane [51,52] oder Polyharnstoffe können aus Monomeren oder Präpolymeren [53] entstehen.

Die Grenzflächenpolymerisation ist eine in der Technologie bekannte Methode und wird z. B. für die Verkapselung eingesetzt. Einen Überblick über die Polymere, die aus hydrophilen und hydrophoben Reaktionspartnern hergestellt werden, und damit für die Grenzflächenpolymerisation im Rahmen von VIP geeignet wären, wird im Anhang A.6 gegeben.

Die Membrantechnologie ist eine weitere wichtige Anwendung der Grenzflächenpolymerisation [54,55]. Durch die Grenzflächenpolymerisation kann man poröse Membranen mit einer gut kontrollierten Morphologie herstellen [56]. Dafür wurde eine Öl in Wasser (o/w) oder Wasser in Öl (w/o) Emulsion hergestellt, wobei hier jede von beiden Subphasen einen makromonomeren Reaktionspartner enthielt. Die Mischung wurde als ein dünner Film aufgetragen und das Lösungsmittel verdampft. Es entstand ein homogenes Netzwerk mit einem Porendurchmesser von unterhalb 1 μm bis 10 μm .

Ein unterstützender Effekt zur Kontrolle der Reaktion, die nicht schneller ablaufen soll, als dass das Formulieren der Mikroemulsion an Zeit in Anspruch nimmt, ist in einem Patent beschrieben [57]. Dieses Patent betrifft ein Verfahren zur Hemmung von chemischen Reaktionen beim Mischen mit einem überkritischen oder nahkritischen Fluid, insbesondere überkritischem Kohlendioxid. Als Beispiele der Verlängerung des Verarbeitungsspielraums wurden besonders Polyurethan-Komponenten, Acrylate und Epoxidharze beim Mischen mit überkritischem CO_2 erwähnt. Erst nach Druckerniedrigung auf unterkritische Bedingungen setzte die Polyaddition ein, was anhand eines raschen Anstiegs der Viskosität der Mischung beobachtet wurde.

Die Tatsache, dass sich eine im Gas gelösten Substanz bei der Expansion auf der Grenzfläche abscheidet, wurde ebenfalls schon beschrieben [58]. Dort ging es um eine in CO_2 unlösliche flüssige Substanz in Form von Emulsionströpfchen, die mit einem CO_2 -löslichen Polymer verkapselt wurde. Bei der CO_2 -Expansion ist dieses lipophile Polymer nicht mehr in Gas löslich, wodurch die Affinität des Polymers zur Grenzfläche der Substanz-Tröpfchen steigt.

1.3.2 Schaumstabilisierung durch spinodale Entmischung

Das Phänomen der spinodalen Entmischung ist seit Langem bekannt und theoretisch beschrieben (siehe Kapitel 2.3). Spinodale Entmischung ist nicht nur für die bikontinuierliche Morphologie von Legierungen [59] und Polymermischungen [60,61] verantwortlich, sondern wurde auch für die Herstellung von porösen Materialien mit hoher Konnektivität, wie z. B. Membranen, genutzt [62-64]. In der Mischung Polymer/organisches Lösungsmittel wurde die flüssig-flüssig Phasentrennung durch die spinodale Entmischung thermisch induziert. Es entstand eine ineinander greifende Struktur mit einer polymerreichen und einer lösungsmittelreichen Phasen. Man kann auch einphasige Polymermischungen spinodal entmischen und dann einen von beiden Polymerpartnern mit einem organischen Lösungsmittel extrahieren.

Optimierte, lösungsmittelfreie Prozesse wurden in Versuchen von KRAUSE [15,17] und parallel von japanischen Wissenschaftlern HATANAKA und SAITO [65] anhand von Polymer/CO₂-Systemen entwickelt. Während bei der Keimbildung die sphärischen Domänen mit dem Radius r mit $r \propto t^{1/2}$ wachsen, hat das Wachstum bei der spinodalen Entmischung aufgrund der Amplitude von Konzentrationsfluktuationen einen exponentiellen Charakter. Die Struktur wurde durch spinodale Entmischung feiner als via Keimbildung, blieb jedoch im Mikrometer-Bereich.

Mit dieser Arbeit werden erste neuartige Gas-Mikroemulsionen vorgestellt. Diese Mikroemulsionen haben als unpolare Komponente ein „intelligentes“ System aus Gas und niedermolekularer Flüssigkeit („Öl“) (Abb 1.6) bei der sogenannten kritischen Zusammensetzung, d. h. dort, wo der Einphasenbereich direkt in den instabilen spinodalen Bereich übergeht, ohne den metastabilen Keimbildungsbereich zu durchschreiten.

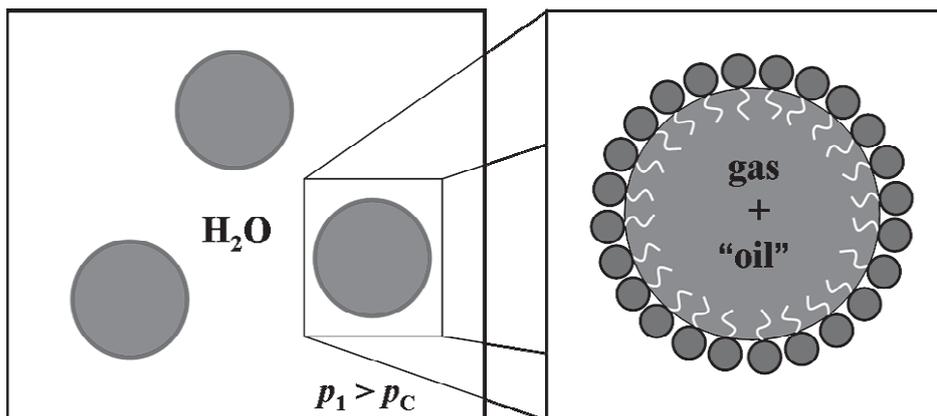


Abb. 1-6: Gas-Mikroemulsionströpfchen mit im Gas gelöster niedermolekularer Flüssigkeit „Öl“. Die Zusammensetzung der Gas-Subphase entspricht der kritischen Zusammensetzung. Die Gas-Mikroemulsion befindet sich im überkritischen Zustand bei $p_1 > p_c$.

Während des Entspannens einer solchen Mikroemulsion sollte die niedermolekulare Flüssigkeit eine Stabilisierungsfunktion im entstehenden Schaum erfüllen. Und zwar erwartet man, dass Folgendes passiert: Mit der Druckerniedrigung werden die Gas-Tröpfchen der Mikroemulsion größer. Die Tensid-Schicht reicht nicht mehr aus, um die Grenzfläche zu auszukleiden. In einer nicht stabilisierten Mikroemulsion entsteht eine neue freie Grenzfläche Gas-Flüssigkeit. Außerdem werden durch die sinkende Dichte des Gases seine Wechselwirkungen mit den Tensidschwänzen schwächer. Die Grenzflächenspannung nimmt zu. Die Mikroemulsion vergrößert sich. Löst man in der Gas-Subphase eine

niedermolekulare Flüssigkeit, schlägt sie sich bei der Expansion an der Grenzfläche nieder. Ihre Phasentrennung mit dem Gas in den Mikroemulsionströpfchen läuft dabei kontrolliert durch die spinodale Entmischung und ohne Energiebarriere ab (Abb. 1-7). Anstelle des Entstehens der energetisch ungünstigeren Grenzfläche Gas-Flüssigkeit bei weiterer Expansion liegt eine Grenzfläche Flüssigkeit-Flüssigkeit vor (Abb. 1-8). Die Grenzflächenspannung nimmt niedrigere Werte an. Außerdem wird die zusätzliche Menge der Flüssigkeit in den Poren durch ihren Dampfdruck dem Schaumschrumpfen entgegenwirken.

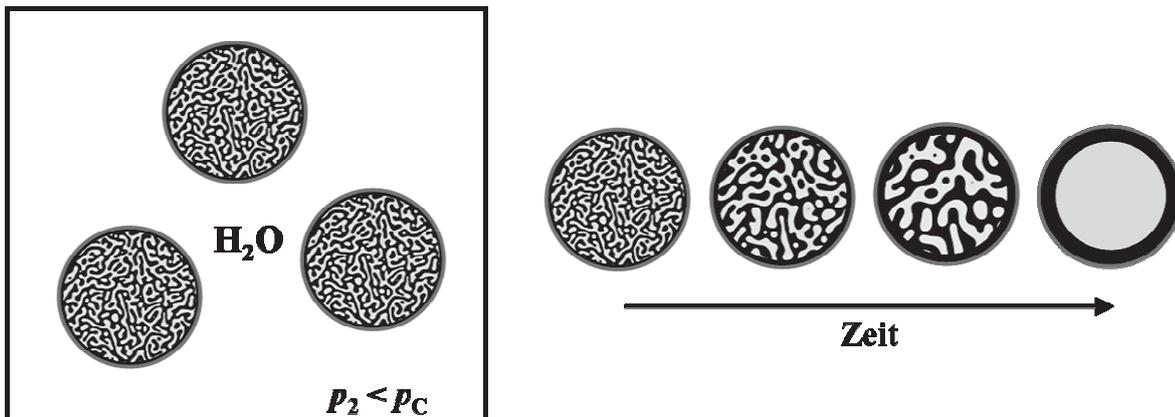


Abb. 1-7: Gas-Mikroemulsionströpfchen aus der Abb. 1-6 bei der Druckerniedrigung Δp mit $p_2 < p_c$. Die Gas/“Öl“-Mischung entmischt sich spinodal innerhalb der Tröpfchen. Die Grenzflächenspannung ist dabei minimal. Mit der Zeit werden die Phasendomänen der Gas/“Öl“-Mischung größer bis sie sich vollständig trennen.

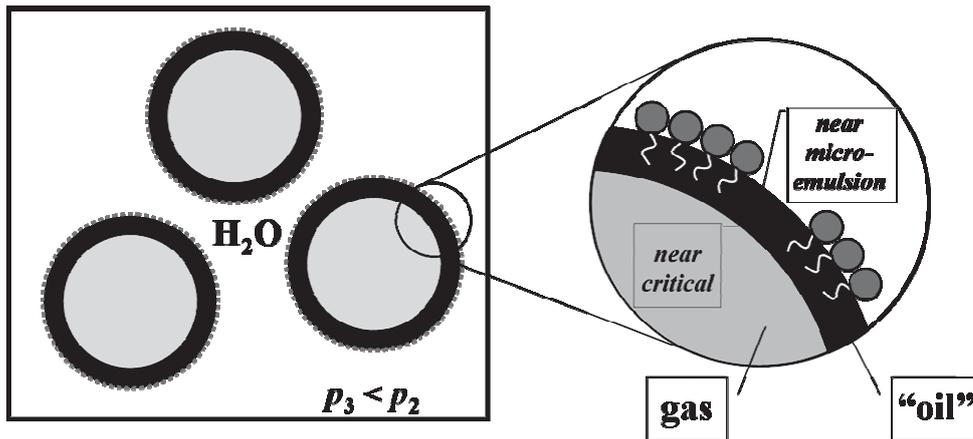


Abb. 1-8: Bei einer weiteren Reduzierung des Druckes (im Vergleich zur Abb. 1-7) trennen sich das Gas und die Flüssigkeit „Öl“ vollständig. Die Tensidschwänze können mit der Flüssigkeit besser wechselwirken als mit dem Gas, deren Dichte mit kleinerem Druck abnimmt. Sie sind damit stabilisiert. In diesem Zustand entspricht die Grenzflächenspannung Gas/„Öl“ der kleinen Grenzflächenspannung des nahe kritischen Systems und die Grenzflächenspannung „Öl“/H₂O nimmt durch die an der Grenzfläche vorliegenden Tensidmoleküle Werte an, die ähnlich niedrig wie in einer Mikroemulsion sind.

1.3.3 Nanoballon-Schaum

Eine Weiterentwicklung der Mikroemulsionen mit spinodal entmischbarer unpolare Komponente (Gas und Flüssigkeit) besteht in der Verwendung eines Monomers als Flüssigkeit. Um aus so einer Mikroemulsion mit POSME einen nanozellulären Schaum herzustellen, wird dann als polare Komponente z. B. nur Wasser (ohne weiteres Monomer) benötigt. Bei der Druckerniedrigung dehnt sich das Gas in den Mikroemulsionströpfchen aus und das unpolare Monomer, das bei höheren Drücken mit dem Gas kompatibel war, entmischt sich spinodal und geht an die Grenzfläche der aus den Tröpfchen entstehenden Blasen. So werden die Blasen von innen mit Monomer ausgekleidet und sehen wie nanoskalige Ballons aus (siehe Abb 1-9). Wird die Polymerisation rechtzeitig gestartet, können sie nicht mehr koaleszieren. Bei ihrer hohen Anzahldichte stoßen die Ballon-Blasen zusammen und werden durch die laufende Polymerisation zusammenwachsen. Wasser kann dabei herausgedrängt werden.

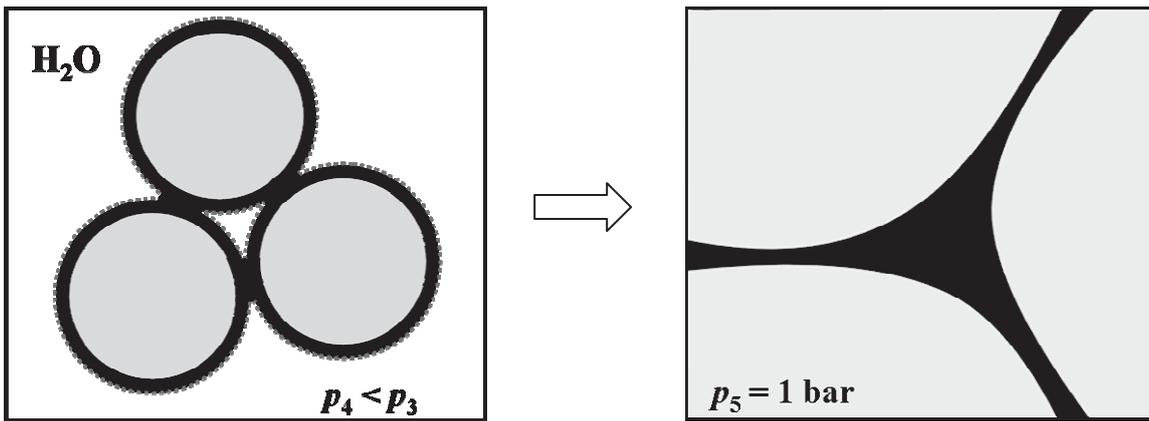


Abb. 1-9: Links: Aufblasene und durch die laufende Polymerisation der unpolaren Monomeren (schwarz) zusammengewachsene Ballon-Blasen bei dem Druck $p_4 < p_3$ im Vergleich zu Abb. 1-8. Die Wände der Blasen wurden durch das aus den Mikroemulsionströpfchen Gas/Monomer entmischten Monomer gebildet. **Rechts:** Die durch die Polymerisation des unpolaren Monomers entstandene Schaumstruktur mit der Plateau-Grenze beim weiteren Entspannen der Gas-Tröpfchen auf Atmosphärendruck $p_5 = 1 \text{ bar}$.

Als Monomere können hier CO_2 -lösliche di-/multifunktionelle Verbindungen [66] genutzt werden. Einige Beispiele dieser CO_2 -philen Monomeren sind Methacrylate (wie Trimethylolpropantrimethacrylat (TPM) oder Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA)), Acrylate, Divinylbenzol, Allylether, Epoxide, Oxetane oder Isocyanate.

HOLMES berichtete 2003 außerdem über die Polymerisation von TPM in einer Wasser in CO_2 Emulsion [66]. Dabei wurde ein poröses Polymermaterial mit mittlerem Porendurchmesser 25 nm jedoch mit breiter Größenverteilung hergestellt.

Das Besondere an dieser Modifizierung des POSME-Verfahrens ist die Möglichkeit einen nanoskaligen Schaum aus unpolaren Monomeren herzustellen. Das Nanoballon-Schaum-Prinzip könnte den Zugang auf den besonders großen Polystyrol-Dämmstoffmarkt eröffnen und kann sinnvoll für die Membrantechnologie und medizinische Anwendungen des Methylmethacrylats [67] sein.

1.4 Zielsetzung

Im Vorfeld dieser Arbeit haben STREY, SOTTMANN und SCHWAN ein Verfahren entwickelt, mit dem sich wässrige Mikroemulsionen expandieren lassen. Das Verfahren, genannt „*Principle Of Supercritical Microemulsion Expansion*“ (kurz POSME), ist ein erster Schritt zur Darstellung von Nanoschäumen. Bei POSME wurde die Fixierung des Schaums durch Polymerisation zwar vorgesehen, aber nicht weiter entwickelt. In der vorliegenden Arbeit sollte POSME auf polymerisierbare Systeme angewandt werden. Als Basis dafür sollten Gas-Mikroemulsionen aus technischen Komponenten unter Druck formuliert und aufgeschäumt werden. Für das Aufschäumen sollten geeignete Schäumapparaturen und die Probenpräparation entwickelt werden. Die Schaumstruktur sollte mit Hilfe von Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) untersucht werden. Auf Basis der während dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen sollte das POSME-Verfahren für die Darstellung möglichst feinzelliger Schaumstrukturen optimiert werden. Die Optimierung des Verfahrens beinhaltet unter anderem die Kontrolle und Abstimmung der Polymerisation und der Blasen-entwicklung. Insgesamt sollte ein umfassendes Konzept der kontrollierten polymeren Fixierung der nanozellulären Schaumstruktur entwickelt und überprüft werden.

Als Start-Variante für die Schaumstabilisierung sollte die externe Phase der Mikroemulsion durch die Polymerisation von polaren Monomeren fixiert werden (entsprechend dem POSME-Verfahren). Hierfür sollten Mikroemulsionssysteme mit polymerisierbaren polaren Komponenten anhand von drei wirtschaftlich besonders interessanten Beispielen, wie Melamin-Formaldehyd(MF)-Harz, Polyurethan und halbleitende Polymere auf Basis Oxetan-funktionalisierter Triphenylamin-Dimere (OTPD), untersucht werden. Mikroemulsionen aus einer wässrigen Lösung des Melamin-Formaldehyd-Präpolymers und *n*-Oktan unter Atmosphärendruck hatte ich schon 2005 im Rahmen meines Spezialpraktikums [68] formuliert. Nun sollten sie auf Mikroemulsionen mit einem überkritischen Gas als Öl-Komponente umgestellt werden.

Polyurethane sind prinzipiell wasserfreie Systeme. Daher sollte eine wässrige Mikroemulsion systematisch in eine nichtwässrige Mikroemulsion mit den Polyurethankomponenten Polyol und Isocyanat überführt werden. Außerdem sollte der Einfluss der unterschiedlichen Schaumadditive (Schaumstabilisator, Flammschutzmittel,

Katalysator) auf das Phasenverhalten der Polyol-Mikroemulsion untersucht werden. Da Polyol und Isocyanat miteinander reagieren, sollte einerseits der Einfluss der Polymerisation auf das Phasenverhalten abgeschätzt werden und andererseits der Einfluss des Isocyanates auf die Polyol-Mikroemulsion mit Hilfe eines Modellsystems untersucht werden. Als ein weiteres Beispiel eines nichtwässrigen Systems sollte eine OTPD-Mikroemulsion zunächst unter Normaldruck formuliert werden und anschließend auf eine Mikroemulsion unter Druck mit komprimiertem Gas als Öl-Komponente umgestellt werden. Im Laufe der ersten Aufschäumversuche wurde eine Vergröberung des Schaums beobachtet, deren Ursache in Alterungsprozessen wie Koaleszenz und Ostwald-Reifung zu suchen ist. Es mussten also weitere Strategien entwickelt werden, die diese Alterungseffekte umgehen oder ausschließen. Diese, obwohl erst im Laufe der Arbeit entwickelten, Strategien wurden zum besseren Verständnis bereits in Kapitel 1.3 eingeführt.

Die Idee, die Schaumblasen von innen mit Polymer auszukleiden, dadurch dass die interne Mikroemulsionsphase im Gas gelöste unpolare Monomere enthält (Nanoballon-Schaum-Prinzip, Kapitel 1.3.3), um bei rechtzeitig gestarteter Polymerisation die Koaleszenz zu umgehen, sollte anhand des gut untersuchten Methylmethacrylats (MMA) erforscht werden. Dazu sollte eine wässrige Mikroemulsion formuliert werden, die als unpolare Komponente eine überkritische MMA-Gas-Mischung enthält.

Ein anderer Weg die Alterung zu unterbinden ist die bereits in Kapitel 1.3.1 eingeführte „*Virgin Interface Polymerization*“ (VIP), wobei die Grenzfläche zwischen polaren und unpolaren Phasen der aufgeblasenen Mikroemulsion durch Grenzflächenpolymerisation fixiert wird. Für diese Variante sollten die passenden Systeme mit durch Grenzflächenpolymerisation polymerisierbaren, polaren und unpolaren Komponenten ausgesucht und Mikroemulsionen formuliert werden.

Der Schritt des Aufschäumens, in dem die aufgeblasene Mikroemulsionsstruktur durch die Polymerisation fixiert wird, sollte untersucht werden und die dabei ablaufenden Prozesse verstanden werden. Dabei sollten Polymere, die zu unterschiedlichen Polymerisationsklassen gehören, helfen, die Fixierung der Schaumstruktur vielseitig zu betrachten. Neben der polymeren Fixierung sollte die Hemmung der Schaumalterung mittels des neuen entwickelten Konzepts der physikalischen Schaumstabilisierung durch spinodale Entmischung (Kapitel 1.3.2) getestet werden. Dazu sollten geeignete Gas-Flüssigkeits-Systeme gefunden werden und ihr Einfluss auf das Phasenverhalten der Mikroemulsion untersucht werden.

Das Konzept dieser komplexen Aufgaben mit ineinander verschachtelten Fragestellungen ist schematisch in Abb. 1-10 dargestellt. Kapitel 2 gibt ausführliche Erläuterungen der Grundlagen zu den Themen Mikroemulsionen und der beim Aufschäumen auftretenden Phänomene Entmischung und Alterung. Die Ergebnisse sind in zwei Teile gegliedert. Zuerst werden die Untersuchungen des Phasenverhaltens der Mikroemulsionen beschrieben (Kapitel 3). Im zweiten Teil werden die Schäumexperimente, geordnet nach den entwickelten Ideen, dargestellt (Kapitel 4 und 5). Einzelne Ergebnisse werden parallel diskutiert und am Ende der Kapitel zusammengefasst. Die größeren Zusammenhänge werden geschlossen in Kapitel 6 diskutiert. Kapitel 7 enthält die Zusammenfassung der Arbeit. Die Messmethoden und der experimentelle Aufbau sowie weitere Messungen und Übersichten, die für zukünftige Arbeiten nützlich sein können, befinden sich in gesonderten Abschnitten im Anhang der Arbeit. Darüberhinaus bieten auch die „Tipps für Forscher“ in den Ergebniskapiteln wichtige Anhaltspunkte für Folgearbeiten.

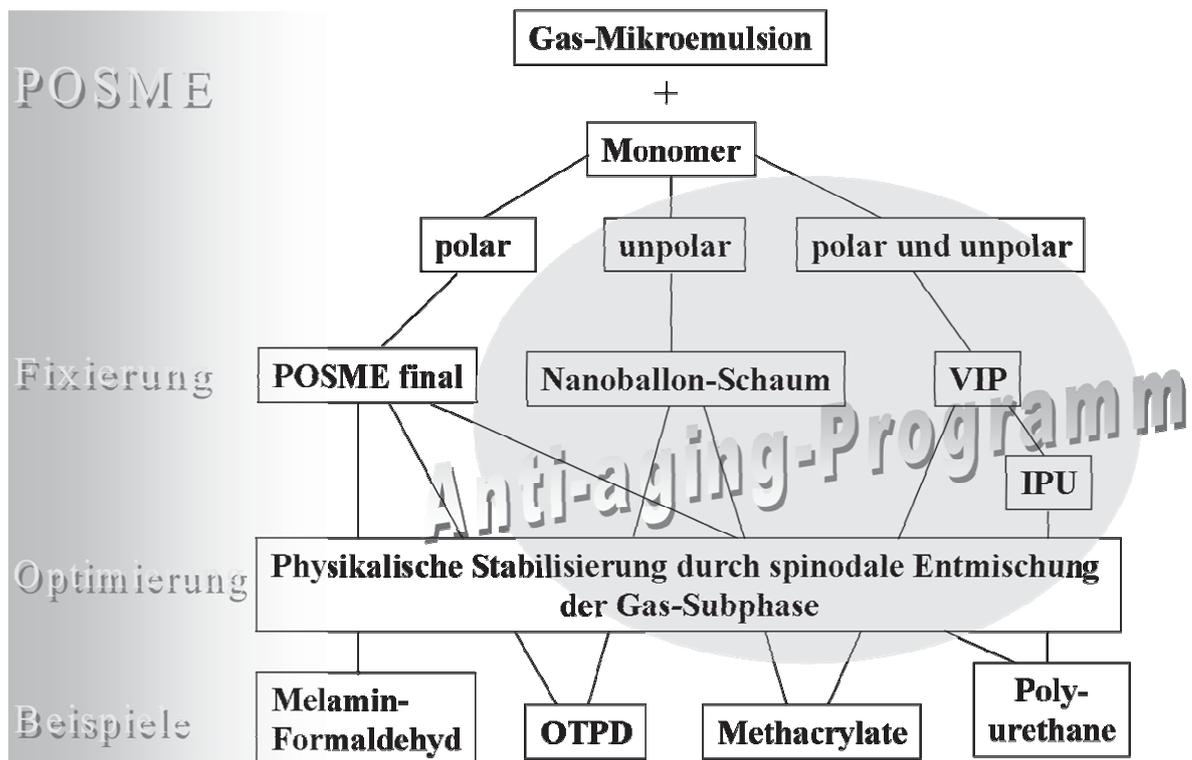


Abb. 1-10: Schematische Darstellung neuer Strategien und Struktur dieser Arbeit.

2 Grundlagen

Im diesem Kapitel werden die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen erläutert. Dazu werden zunächst wichtige Aspekte des Phasenverhaltens ternärer nichtionischer Mikroemulsionssysteme erklärt und verwendete Variablen definiert. Anschließend folgt eine kurze Einführung in die Theorie der für diese Arbeit relevanten Alterungs- und Entmischungsphänomene.

2.1 Mikroemulsionen – die Basis für POSME

Mikroemulsionen mit internen Pools aus überkritischem Fluid sind beim POSME-Verfahren der Ausgangspunkt für die Darstellung nanozellulärer Materialien (vgl. Kapitel 1.2, Abb. 1-4). Mikroemulsionen – ganz allgemein betrachtet – sind makroskopisch homogene Mischungen aus wenigstens drei Bestandteilen. Zwei dieser Bestandteile sind charakteristischerweise nicht oder nur begrenzt miteinander mischbar. Dabei handelt es sich in der Regel um eine sehr hydrophile Komponente (z. B. Wasser) und eine sehr hydrophobe Komponente, die meist als Öl bezeichnet wird. Die Mischbarkeit wird durch die Zugabe von Tensiden erreicht. Tenside sind amphiphile Moleküle, die aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil aufgebaut sind und sich an der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl anordnen. Mikroskopisch bildet sich ein ausgedehnter Tensidfilm, der wasser- und ölreiche Domänen voneinander trennt und damit zu verschiedenen Mikrostrukturen führt [69]. Die Größe der Mikrostrukturen liegt typischerweise im Bereich von 1 bis 100 nm.

Die Adsorption der Tensidmoleküle an der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl bewirkt eine starke Erniedrigung der Grenzflächenspannung. Dadurch sind Mikroemulsionen im Gegensatz zu Emulsionen thermodynamisch stabile Systeme. Sie bilden sich spontan, und es bedarf keines Energieaufwandes, wie es bei der Herstellung von konventionellen Emulsionen zur Zerteilung der inneren Phase notwendig ist.

Außerdem bleibt die Mikroemulsion auch bei längerer Lagerung stabil, während normale Emulsionen brechen.

2.1.1 Definition der verwendeten Größen

Die drei einzelnen Komponenten des Mikroemulsion-Systems werden zur Vereinfachung mit folgenden Buchstaben abgekürzt:

A	=	polare Komponente (z.B. Wasser)
B	=	unpolare Komponente (Öl)
C	=	Tensid

Zur Charakterisierung von Mikroemulsionen führt man folgende Variablen ein: Der Massenbruch (α) bzw. Volumenbruch (ϕ) des Öls bezogen auf die Mischung aus polarer Komponente und Öl ist gegeben durch

$$\alpha = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad (2-1)$$

bzw.

$$\phi = \frac{m_B / \rho_B}{m_A / \rho_A + m_B / \rho_B} . \quad (2-2)$$

Eine weitere wichtige Größe ist der Massenbruch γ des Tensids zur gesamten Mischung

$$\gamma = \frac{m_C}{m_A + m_B + m_C} . \quad (2-3)$$

Zur Vereinfachung von Systemen mit mehr als drei Komponenten wird jede weitere Komponente mit der Hauptkomponente, die ihr am ähnlichsten ist, zu einer Pseudokomponente zusammengefasst. In dieser Arbeit ist die polare Komponente in Abhängigkeit vom System unterschiedlich zusammengesetzt:

- für Melamin-Formaldehyd(MF)-Mikroemulsionen – aus H₂O , einer Puffer-Lösung H₂O / KH₂PO₄ / Na₂HPO₄·12 H₂O und MF-Präpolymer;
- für Polyol-Mikroemulsionen – aus H₂O oder Formamid, aus einem Polyol oder einer Polyolmischung, dem Brandschutzmittel Levagard[®]PP (TCPP) und ggf. dem

Katalysator Desmorapid[®]726b (Kat). Beim Einfluss von Diisocyanat auf das Phasenverhalten der Polyol-Mikroemulsion wurde auch polymeres MDI oder seine Modellverbindung Diphenylmethan (DPM) zur polaren Komponente gerechnet;

- für OTPD-Mikroemulsionen – aus Sulfolan, DMF und OTPD;
- für Methacrylat-Mikroemulsionen: aus H₂O.

Somit ergibt sich die Gesamtmasse an polarer Komponente m_A als Summe aller polaren Verbindungen. Für den Massenanteil der einzelnen Verbindungen im System an der Gesamtmasse der polaren Komponente gilt

$$\Psi_i = \frac{m_i}{m_A}. \quad (2-4)$$

Für den Anteil ε von Salz (z. B. NaCl oder Puffer KH₂PO₄ / Na₂HPO₄·12 H₂O) im Wasser gilt

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{Salz}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{Salz}}}. \quad (2-5)$$

Für die Verbindungen, die in der unpolaren Komponente gelöst sind, wird sein Massenanteil durch

$$\beta_i = \frac{m_i}{m_B}. \quad (2-6)$$

definiert.

Wird eine Mischung aus den Tensiden C, D und einem Stabilisator (S) verwendet, so ergibt sich die Masse an amphiphiler Komponente zu:

$$m'_C = m_C + m_D + m_S. \quad (2-7)$$

So gilt für eines der Tenside oder einen Stabilisator der Massenbruch

$$\delta_i = \frac{m_i}{m'_C}. \quad (2-8)$$

Zur Vorbereitung der Aufschäumversuche wurden sogenannte $T(w_B)$ -Schnitte oder Trichterschnitte durch das Phasenprisma durchgeführt. Dabei wurden die Temperatur und das Massenverhältnis des Öls zur gesamten Mischung

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B + m'_C} \quad (2-9)$$

variiert und der Massenanteil an Tensid in der Wasser-Tensid-Mischung

$$\gamma_a = \frac{m'_C}{m_A + m'_C} \quad (2-10)$$

konstant gehalten.

2.1.2 Phasenverhalten nichtionischer Mikroemulsionen

Die drei binären Randsysteme

Das Phasenverhalten eines ternären Systems lässt sich verstehen, wenn zunächst die Phasendiagramme der drei binären Systeme Wasser – Öl, Wasser – Tensid und Öl – Tensid in einem aufgefalteten Phasenprisma betrachtet werden (Abb. 2-1). Jedes dieser Systeme zeigt aus thermodynamischen Gründen eine untere Mischungslücke mit einem oberen kritischen Punkt.

Die niedrigste gegenseitige Löslichkeit hat das System Wasser – Öl. Der obere kritische Punkt seiner unteren Mischungslücke liegt weit über dem Siedepunkt der Mischung.

Der obere kritische Punkt des Systems Öl – Tensid befindet sich im Allgemeinen knapp oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung, mit einer kritischen Zusammensetzung auf der ölreichen Seite. Die Entmischungstemperatur T_α hängt sowohl von der Natur des Öls als auch von der des Tensids ab: Je weniger sich die beiden Stoffe „mögen“, je hydrophober also das Öl und je hydrophiler das Tensid ist, desto höher ist T_α [70].

Für das System Wasser – Tensid liegt die untere Mischungslücke in der Regel deutlich unter dem Schmelzpunkt der Mischung. Bei Raumtemperatur und oberhalb einer kritischen Konzentration bilden die amphiphilen Moleküle Assoziationskolloide (Mizellen). Bei noch höheren Konzentrationen können sich schließlich lyotrope Mesophasen („flüssige Kristalle“) bilden. Bei hohen Temperaturen zeigen die meisten Systeme wiederum aus thermodynamischen Gründen eine obere geschlossene Mischungslücke [71]. Diese Mischungslücke, insbesondere ihre untere Entmischungstemperatur T_β , spielt eine wichtige Rolle im Phasenverhalten des ternären Systems.

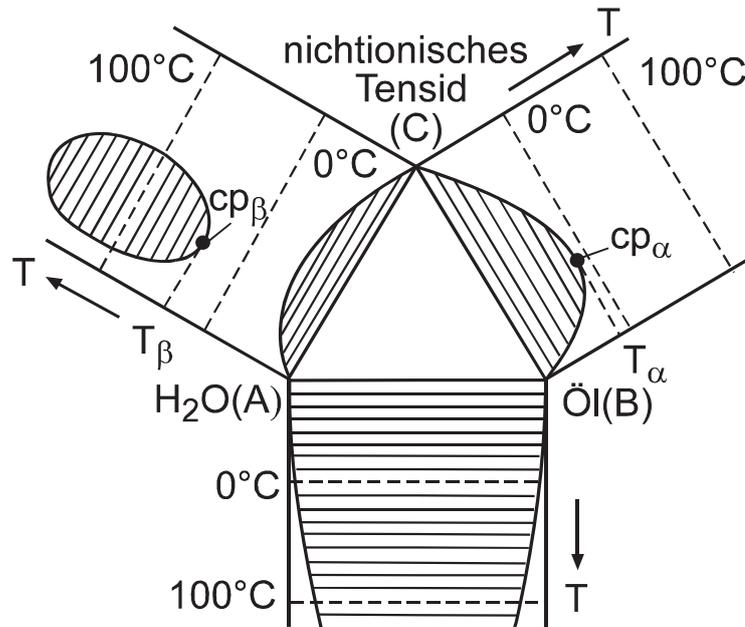


Abb. 2-1: Aufgeklapptes Phasenprisma des ternären Systems H_2O (A) – Öl (B) – nichtionisches Tensid (C) mit den Phasendiagrammen der drei binären Systeme A – B, B – C und A – C [72]. In den Mischungslücken sind sowohl die Konnoden (horizontale Linien) als auch die beiden wichtigsten kritischen Punkte cp_α und cp_β eingezeichnet.

Das Phasenprisma und die Variation des Ölgehaltes α

Klappt man die binären Phasendiagramme der einzelnen binären Systeme zusammen, so ergibt sich der Phasenraum zu einem Gibbs'schen Phasenprisma (Abb. 2-2). In ihm stellt die Temperatur die Ordinate und das Gibbs'sche Dreieck die Basis dar. Die kritischen Linien cl_β und cl_α zeigen den Temperaturverlauf der kritischen Punkte, in denen die beiden Gleichgewichtsphasen eine gleiche Zusammensetzung haben. Zwischen cep_β , dem unteren kritischen Endpunkt der kritischen Linie cl_β , und cep_α , dem oberen kritischen Endpunkt der kritischen Linie cl_α , erstreckt sich das Dreiphasengebiet. Das Dreiphasendreieck (in der Abb. 2-2 grau gekennzeichnet) entsteht als untere kritische Konnode bei der Temperatur T_l und verschwindet als obere kritische Konnode bei der Temperatur T_u . Die Spitze des Dreiphasendreiecks, die der Zusammensetzung der Mittelphase (c) entspricht, wandert im Uhrzeigersinn vom unteren kritischen Endpunkt cep_β zum oberen cep_α . So wird die Form des Dreiphasenkörpers im Wesentlichen durch den Verlauf dieser Trajektorie der Mittelphase bestimmt [70,73].

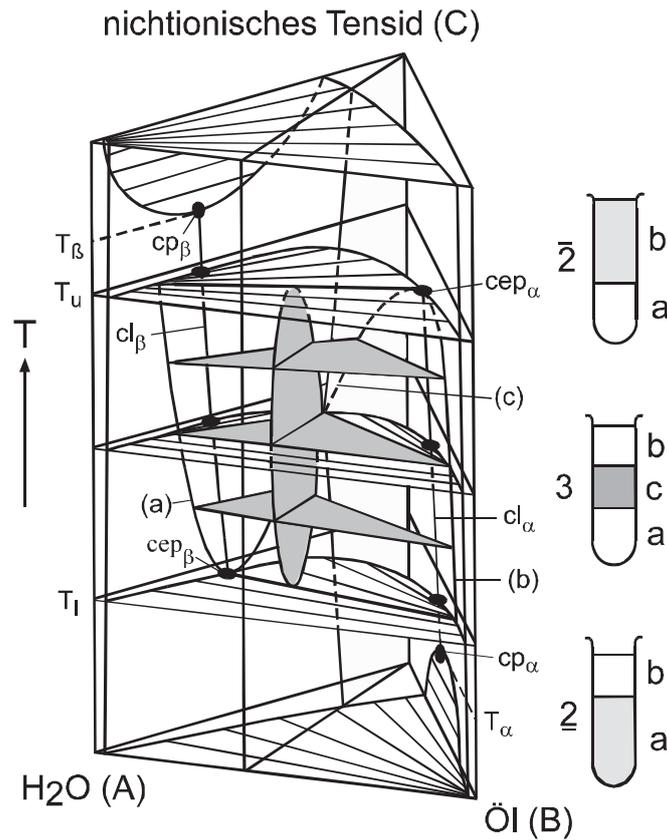


Abb. 2-2: Schematisches Phasenprisma eines ternären Systems H₂O (A) – Öl(B) – nichtionisches Tensid (C) mit der Temperatur als Ordinate [74,69]. Eingezeichnet ist auch der Schnitt bei konstantem α , bei dem ein Fischkörper zu erkennen ist. Die entsprechenden Phasenvolumina sind durch die schematischen Reagenzgläser dargestellt. Die grau dargestellte Phase ist jeweils die Mikroemulsion.

Die Projektion der Trajektorie der Mittelphase auf die $T(\gamma)$ -Ebene ist eine parabelförmige Kurve mit dem Maximum bei mittleren α -Werten [75]. Die dieser Kurve entsprechenden Tensidmassenbrüche γ geben die Menge an Tensid an, die zur Solubilisierung von Wasser und Öl notwendig ist. Verringert man den Anteil einer der beiden zu solubilisierenden Komponenten, verringert sich auch die zur Solubilisierung nötige Tensidmenge. Ein nichtionisches Tensid wird entlang der Trajektorie mit steigender Temperatur von der Wasser- zur Öl-Seite überführt.

Der trikritische Punkt

Ein trikritischer Punkt (tcp) wird erreicht, wenn die kritischen Endpunkte des Wasser-Tensid-Systems cep_{β} und des Öl-Tensid-Systems cep_{α} auf einen Punkt zusammenfallen und dementsprechend nur noch bei einer Temperatur und Zusammensetzung drei Phasen auftreten [70]. Das kann bei folgenden Bedingungen geschehen: entweder bei einem weniger hydrophoben Öl, bei einem weniger amphiphilen Tensid, bei Zugabe eines hydrotrophen Salzes oder bei Druckerhöhung [76,77]. Darüber hinaus entspricht das Phasenverhalten der Mikroemulsionssysteme mit sehr effizienten langkettigen Tensiden dem der nahetrikritischen Systeme [78].

Phasendiagramme

Man kann verschiedene Schnitte durch das Gibbs'sche Phasenprisma (vgl. Abb. 2-2) legen, um ein System zu charakterisieren. Für experimentelle Studien des Phasenverhaltens hat es sich als sinnvoll erwiesen, die auftretenden Phasen in senkrechten Schnitten durch das Phasenprisma als Funktion des Tensidmassenbruchs γ zu bestimmen. Wegen ihres charakteristischen Aussehens nennt man die so erhaltenen Phasendiagramme auch „Fischschnitte“. Ein anderer senkrechter Schnitt durch das Phasenprisma als Funktion des Ölmassenbruchs w_B erlaubt das Phasenverhalten des Systems bei einem konstanten Tensid zu Wasser plus Tensid Verhältnis γ_a mit einer maximalen Öl-Menge zu charakterisieren. Diese Phasendiagramme, die man auch als Trichterschnitt bezeichnet, sind besonders wichtig für das Einstellen der Mikroemulsion in einer dünnen Schicht oder für Tröpfchen-Mikroemulsionen mit einem kleinen Öl-Anteil.

$T(\gamma)$ -Schnitt oder Fischschnitt

In Abb. 2-3 ist ein solcher Schnitt bei $\phi = 0.5$ zusammen mit den sich typischerweise ergebenden Phasengrenzen schematisch dargestellt.

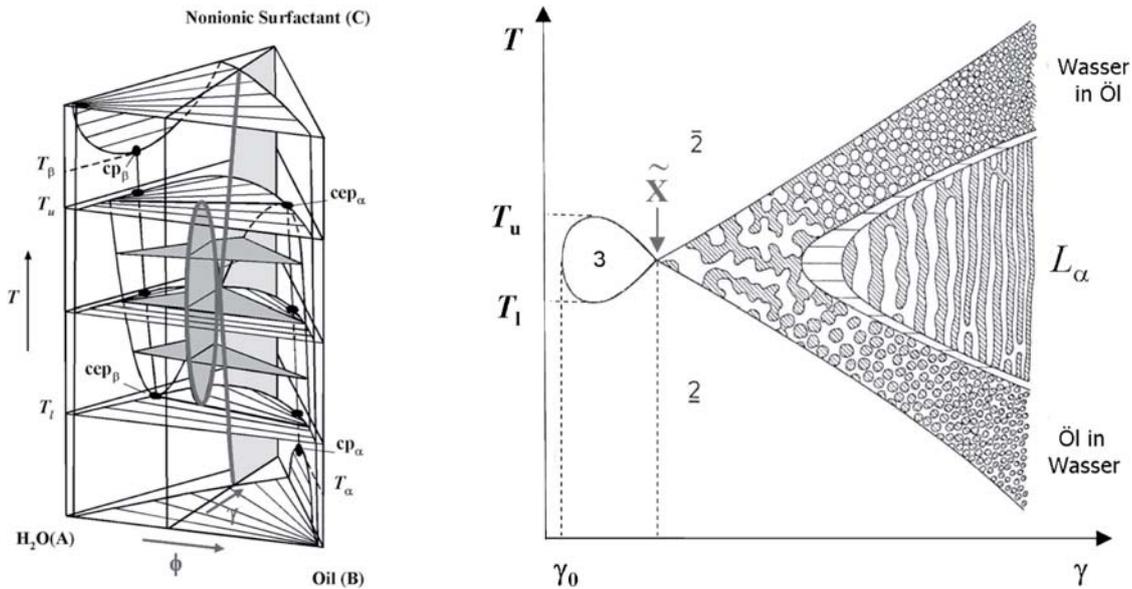


Abb. 2-3: Ein schematischer $T(\gamma)$ -Schnitt einer Mikroemulsion bei $\phi = 0.5$ mit verschiedenen Mikrostrukturen im einphasigen Zustand nach [69]. Der Punkt bei dem das Dreiphasengebiet in das Einphasengebiet übergeht wird Fischschwanzpunkt oder \tilde{X} -Punkt genannt. Bei tiefen Temperaturen liegen die gewünschten Treibmitteltröpfchen in einer sehr hohen Anzahldichte 10^{17} cm^{-3} vor [79].

Die Bildung von Mizellen aus Tensidmolekülen beginnt erst, wenn die Konzentration an Tensid die Monomerlöslichkeit übersteigt. Die dazu notwendige Konzentration wird als kritische Mizell-Konzentration (CMC) bezeichnet. In einem ternären System setzt sich die Monomerlöslichkeit γ_0 aus der Löslichkeit der Tensidmoleküle im Wasser und im Öl zusammen.

Bei niedrigen Temperaturen und Tensidmassenbrüchen $\gamma > \gamma_0$ stellt sich ein Zustand aus einer o/w-Mikroemulsionsphase und einer nahezu reinen Ölphase (Öl-Exzess-Phase) ein (vgl. Abb. 2-3). Dieser Zustand befindet sich im Zweiphasengebiet $\underline{2}$ (zwei unten, siehe unteres Reagenzglas in Abb. 2-2). Bei hohen Temperaturen gibt es ein weiteres Zweiphasengebiet, das als $\bar{2}$ (zwei oben) bezeichnet wird (oberes Reagenzglas in Abb. 2-2) und das aus einer w/o-Mikroemulsion und einer nahezu reinen Wasserphase besteht. Der Übergang von $\underline{2}$ nach $\bar{2}$ erfolgt nicht direkt, sondern unter Ausbildung eines Dreiphasengebietes. Im Phasendiagramm wird es mit 3 bezeichnet. Hier stehen eine Wasserphase (a), eine Ölphase (b) und die tensidreiche Mittelphase (c) im Gleichgewicht, wobei letztere eine bikontinuierliche Mikrostruktur aufweist. Bei höheren Tensidmassenbrüchen ($\gamma > \tilde{\gamma}$) bildet sich über weite Temperaturbereiche eine einphasige

Mikroemulsion, darunter und darüber wiederum der $\underline{2}$ - bzw. $\bar{2}$ - Zustand aus. Für langkettige Tenside können sich flüssigkristalline Phasen (z.B. die lamellare Phase L_α) im einphasigen Bereich ausbilden. Der Punkt, an dem das Dreiphasengebiet an das Einphasengebiet stößt, nennt man Fischschwanzpunkt (\tilde{X}) mit der dazu gehörenden Temperatur \tilde{T} und dem Tensidmassenbruch $\tilde{\gamma}$. Der \tilde{X} -Punkt stellt ein Maß für die Effizienz eines Tensids dar.

$T(w_B)$ -Schnitt oder Trichterschnitt

In dieser Arbeit wurde das Phasenverhalten von wasserreichen Mikroemulsionen (o/w) charakterisiert. Um das Phasenverhalten im Bereich von o/w-Strukturen (oder analog von w/o-Strukturen) zu charakterisieren, kann ein anderer Schnitt durch das Phasenprisma gelegt werden – der sogenannte Trichter-Schnitt. Für wasserreiche Mikroemulsionen wird dann das Tensid zu Wasser plus Tensid Verhältnis γ_a konstant gehalten und der Öl-Massenanteil w_B erhöht. Ein solcher Schnitt mit o/w-Mikrostrukturen ist schematisch in Abb. 2-4 dargestellt. Dabei wird die Temperatur gegen den variablen Öl-Massenbruch w_B aufgetragen. Der Trichterschnitt wird normalerweise bei kleinem Verhältnis $\gamma_a \ll \tilde{\gamma}$ gemessen.

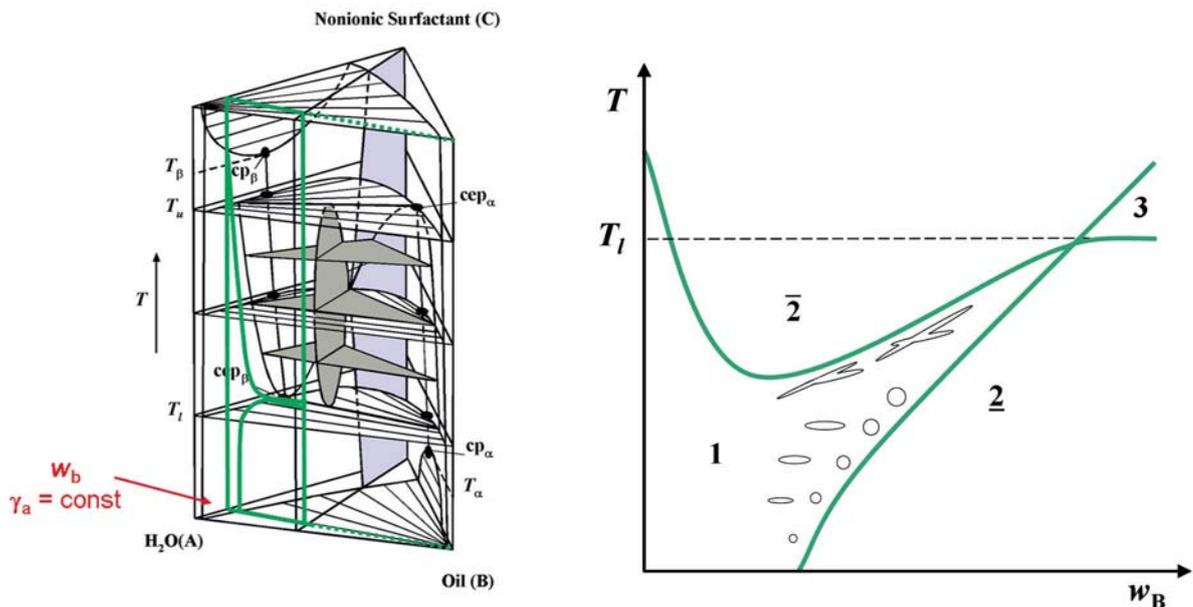


Abb. 2-4: Ein schematischer $T(w_B)$ -Schnitt einer Mikroemulsion bei $\gamma_a = \text{const}$ mit verschiedenen Mikrostrukturen im einphasigen Zustand. Die Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ ist die sogenannte *oil-emulsification failure boundary*, an der die Mikrostrukturen als Öl-geschwollene kugelförmige Mizellen vorliegen [80,81]. Mit steigender Öl-Menge w_B werden die Mizellen größer.

Die obere Phasengrenze $1 \rightarrow \bar{2}$ geht von der oberen Mischungslücke des binären Systems Wasser – Tensid aus und stellt bei Ölzugabe mit der unteren Phasengrenze einen schmalen einphasigen Kanal in Form eines Trichters dar, der schließlich in ein Dreiphasengebiet übergeht. Im Fall mitteleffizienter und effizienter Tenside verläuft die obere Phasengrenze durch ein Minimum und steigt weiter monoton bis zum Schnittpunkt an. Der Grund für dieses Minimum ist das Auftreten eines geschlossenen Entmischungsbereich (*closed loop*) bei $T < T_1$ [74].

Folgende Öl-in-Wasser-Mikrostrukturen liegen als Funktion der Temperatur vor [80,81]:

- kleine Tröpfchen (Mizellen) bei niedriger Temperatur;
- bei Erhöhung der Temperatur verändert sich die spontane Krümmung des amphiphilen Films und die Tröpfchen werden ellipsenförmig;
- bei Temperaturen nahe dem $\bar{2}$ Zustand bilden sich zylinderförmige Netzwerke.

Erhöht man den Öl-Massenbruch w_B werden die Öl-geschwollene Tröpfchen größer. Ihre Anzahl wird größer mit höheren γ_a .

Voraussetzung für POSME sind mit überkritischem Fluid geschwollene Mizellen, die in einer Wasser/Monomer-Matrix vorliegen (Abb. 1-4, Schritt 2). Diesen Zustand der Mikroemulsion mit nanometerkleinen Fluid-Tröpfchen kann man mit der Kenntnis der Lage der *oil-emulsification failure boundary* erreichen. Diese Art von Charakterisierung der Mikroemulsion ist für die Darstellung der dünnen nanozellulären Schichten besonders geeignet.

Druckabhängigkeit

Bisher wurde das Phasenverhalten von Mikroemulsionen bei Atmosphärendruck in Abhängigkeit der Temperatur erläutert. Bei POSME soll eine Mikroemulsion mit überkritischem Fluid als Öl-Komponente vorliegen. Die Bedingungen für solche Mikroemulsionen liegen dementsprechend oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Drucks der Öl-Komponente. Tabelle 2-1 zeigt die kritischen Parameter unterschiedlicher Fluide.

Tabelle 2-1: Kritische Parameter verschiedener Gase und Öle [82].

	$T_c / ^\circ\text{C}$	p_c / bar	$\rho_c / \text{g cm}^{-3}$
CO ₂	31.1	73.8	0.466
N ₂ O	36.4	72.5	0.453
Ethan	32.2	48.7	0.207
Propan	96.7	42.5	0.220
<i>n</i> -Pentan	196.6	33.7	0.232
<i>n</i> -Dekan [83]	330.4	21.3	-

Das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit langkettigen Alkanen weist eine relativ geringe Druckabhängigkeit auf. Am Beispiel des Systems H₂O – *n*-Dekan – C₄E₁ wurde in [84] gezeigt, dass eine Druckerhöhung von $\Delta p = 600$ bar nötig ist, um die Phasengrenzen um $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen zu verschieben. Dieser Effekt ist mit der Krümmung des amphiphilen Films zu erklären: Die Druckerhöhung führt zu einer stärkeren Hydratation der Kopfgruppen der Tensidmoleküle, wodurch deren Volumen zunimmt. Infolgedessen krümmt sich der amphiphile Film stärker um das Öl. Um diese durch den Druck hervorgerufene Krümmung zu kompensieren, muss die Temperatur erhöht werden, damit wieder die Ausgangskrümmung erreicht werden kann (Abb. 2-5).

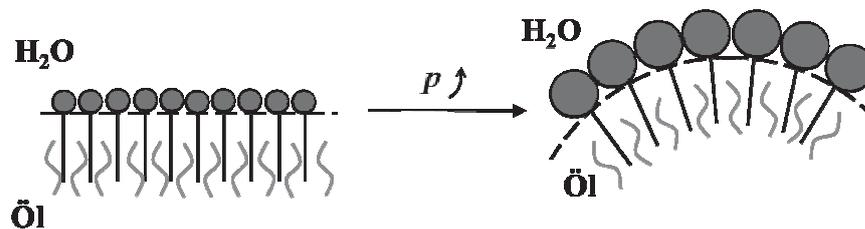


Abb. 2-5: Schematische Darstellung des Druckeinflusses auf die Krümmung des amphiphilen Filmes für Mikroemulsionen mit langkettigen Ölen (nach [85]). Der gesteigerte Platzbedarf der Tensidkopfgruppen bei der Druckerhöhung führt zu einer stärkeren Krümmung des amphiphilen Filmes um das Öl. Die Phasengrenzen verschieben sich infolgedessen zu höheren Temperaturen.

Bei der Betrachtung des binären Systems A – C führt die Druckerhöhung zu mehr Wasserstoffbrückenbindungen und als Konsequenz davon zur Schrumpfung der oberen Mischungslücke [70], die für die Temperaturlage der oberen Phasengrenze der Mikroemulsion verantwortlich ist.

Ein ganz anderes Phasenverhalten unter Druck wird hingegen beim Übergang zu den niedrigen Homologen der *n*-Alkanreihe beobachtet. So zeigt das System H₂O/NaCl-Propan-C₁₂E₆ bei $\phi = 0.5$ und $\varepsilon = 0.05$ eine deutlich ausgeprägtere Druckabhängigkeit

[86,85]. Schon durch den relativ kleinen Druckanstieg von $\Delta p = 40$ bar erhöht sich die Effizienz des Systems um 20%. Durch die Druckerhöhung steigt die Dichte des Öls, was zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen Öl und Tensid führt, und wegen des dadurch größeren Platzbedarfs der Tensidschwänze gerade den gegenteiligen Krümmungseffekt bewirkt (Abb. 2-6). Die Hydratationseffekte der Tensidkopfgruppen durch die Wassermoleküle spielen im Druckbereich von $\Delta p = 40$ bar eine eher untergeordnete Rolle, entsprechend der nahezu unveränderten Lage der unteren Phasengrenze.

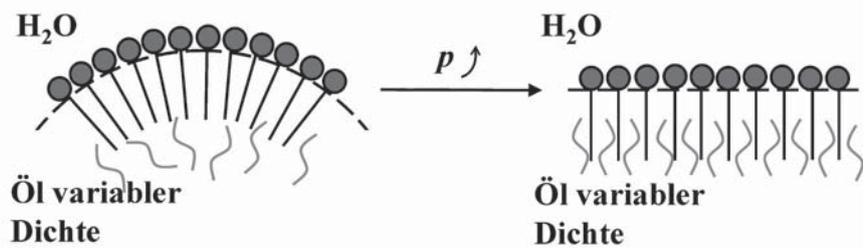


Abb. 2-6: Schematische Darstellung des Druckeinflusses auf die Krümmung des amphiphilen Filmes für Mikroemulsionen mit komprimierbarer Ölkomponente (nach [85]). Bei der Druckerhöhung werden die Wechselwirkungen der Tensidschwänze mit dem Öl stärker. Der gesteigerte Platzbedarf der Tensidschwänze bei der Druckerhöhung führt zu einer geringeren Krümmung des amphiphilen Filmes um das Öl. Die Phasengrenzen verschieben sich somit zu niedrigeren Temperaturen. Ein weiterer Effekt der stärkeren Wechselwirkungen des Öls mit dem Tensid ist die Erhöhung der Effizienz des Tensides.

Arten von Tensiden

Man unterscheidet zwischen ionischen Tensiden, zwitterionischen und nichtionischen Tensiden [87]. Alle Tenside haben einen hydrophoben Teil, meist eine lineare oder verzweigte Alkylkette und einen hydrophilen Teil.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nichtionische Tenside des Typs Alkylpolyethylenglykolether in Form technischer Komponenten eingesetzt. Die Alkylpolyethylenglykolether werden auch als C_iE_j -Tenside bezeichnet. Der Index i gibt die Länge der hydrophoben Alkylkette, der Index j die Anzahl der hydrophilen Ethylenoxideinheiten an (Abb. 2-7).

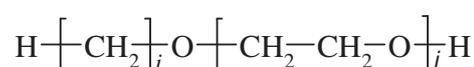


Abb. 2-7: Strukturformel eines Alkylpolyethylenglykolethers C_iE_j .

Für die Charakterisierung der überkritischen CO₂- oder N₂O-Mikroemulsionen wurden Fluortenside der Zonyl[®]-Reihe der Fa. DuPont eingesetzt. Diese Tenside haben eine perfluorierte Alkylkette.

Als ein sehr unpolares Tensid z. B. für OTPD-Mikroemulsionen mit Propan wurde Sorbitanmonooleat (SMO) verwendet (Abb. 2-8).

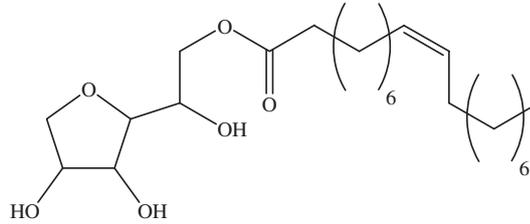


Abb. 2-8: Strukturformel von SMO.

Darüber hinaus wurden Silikontenside verwendet. Das reine Silikontensid M(D'E_{10.3})M (vgl. Abb. 2-9) besitzt einen hydrophoben Silikonblock, an den sich in der Mitte über einen sogenannten "spacer" (-CH₂-CH₂-) die Ethylenoxidentkette anschließt. Die Indizes der Ethylenoxideinheiten ergeben sich aus der gemittelten Verteilung der hydrophilen Kopfgruppe [88]. In der Nomenklatur nach NOLL und BAILEY werden endständige Silikongruppen mit M (=Monomer) bezeichnet, mittelständige mit D' (=Dimer).

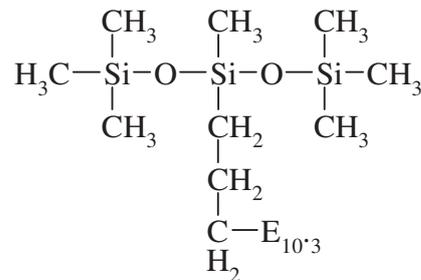


Abb. 2-9: Strukturformel des Silikontensids M(D'E_{10.3})M.

Die wesentlich preiswerteren technischen Tenside weisen im Gegensatz zu den monodispersen C_iE_j-Tensiden eine breite Verteilung des Ethoxylierungsgrades und einen Gehalt an nicht umgesetztem Restalkohol auf. Damit werden die Phasendiagrammen nicht mehr symmetrisch. Das Dreiphasengebiet krümmt bei niedrigen Tensidanteilen γ zu höheren Temperaturen [89].

δ -Variation

Wird die Alkylkettenlänge i oder die Anzahl der Ethoxygruppen j in einem nichtionischen Tensid C_iE_j geändert, verschiebt sich die Lage des Fischschwanzpunktes im ternären Mikroemulsionssystem. Abb. 2-10 zeigt eine Übersicht über die Fischschwanzpunkte der Systeme Wasser – n -Oktan – C_iE_j . Es fällt auf, dass die Effizienz mit zunehmender Länge der hydrophoben Alkylkette des Tensids steigt und gleichzeitig die Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen verschoben werden. Erhöht man die Anzahl an hydrophilen Ethoxygruppen des Tensids, verschiebt sich der Fischschwanzpunkt mit leicht abnehmender Effizienz zu höheren Temperaturen.

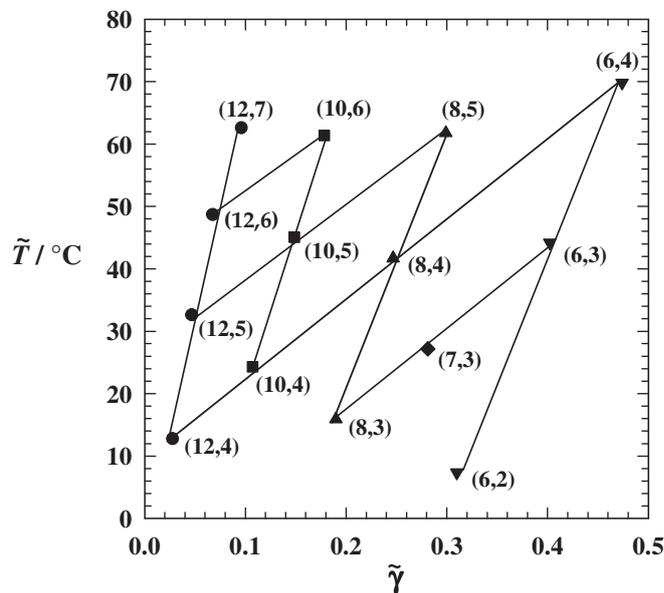


Abb. 2-10: \tilde{X} -Punkt-Gitter für das System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - C_iE_j$ bei $\phi = 0.5$ [73]. Die Werte (i, j) markieren die \tilde{X} -Punkte des jeweiligen Systems, wo i eine Alkylkettenlänge und j eine Anzahl an Ethoxygruppen im Tensid ist. Die Linien verbinden Fischschwanzpunkte mit gleichen i - oder j -Werten.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen musste oft die Temperaturlage des Fischschwanzpunktes in das Messfenster verschoben werden. Dies geschah auf Grundlage der soeben beschriebenen Änderung des Phasenverhaltens einer Mikroemulsion in Abhängigkeit der Tensidstruktur. Es wurden Tensidmischungen von Tensiden gleicher Alkylkettenlänge aber verschiedenen Anzahlen an Ethoxygruppen verwendet, wobei das Tensidverhältnis durch einen δ -Wert (vgl. Formel 2-8) angegeben wird.

2.1.3 Grenzflächenspannung

Für die meisten Systeme Weicher Materie gibt es eine delikate Balance zwischen Entropie und Grenzflächenenergie, die Anordnung und Mischbarkeit kontrolliert. Die Abnahme der Entropie infolge der Anordnung der amphiphiler Moleküle an der Grenzfläche wird durch einen Gewinn an Enthalpie kompensiert. Mikroemulsionen mit der Domänengröße ξ sind stabil [71], wenn nach VOLMER [90,91]

$$\xi^2 \sigma_{ab} \approx kT. \quad (2-11)$$

Hier ist σ_{ab} die Grenzflächenspannung zwischen wasser- und ölrreichen Domänen in Mikroemulsion. Sie ist sehr niedrig. Im Bereich der Phaseninversion, d.h. in der Mitte des Dreiphasengebiets sinkt die Grenzflächenspannung bis auf extrem niedrige Werte von $\sigma_{ab} = 10^{-4} \text{ mNm}^{-1}$ [92]. Abb. 2-11 (links) erläutert die Ursache des Minimums von σ_{ab} , dabei gilt die Stabilitätsbedingung $0 < \sigma_{ab} < \sigma_{ac} + \sigma_{bc}$. Abb. 2-11 (rechts) zeigt anhand mehrerer Beispiele die Änderung der Grenzflächenspannung σ_{ab} in Abhängigkeit von der Variation der Alkylkettenlänge und der Ethoxygruppenanzahl des Tensides.

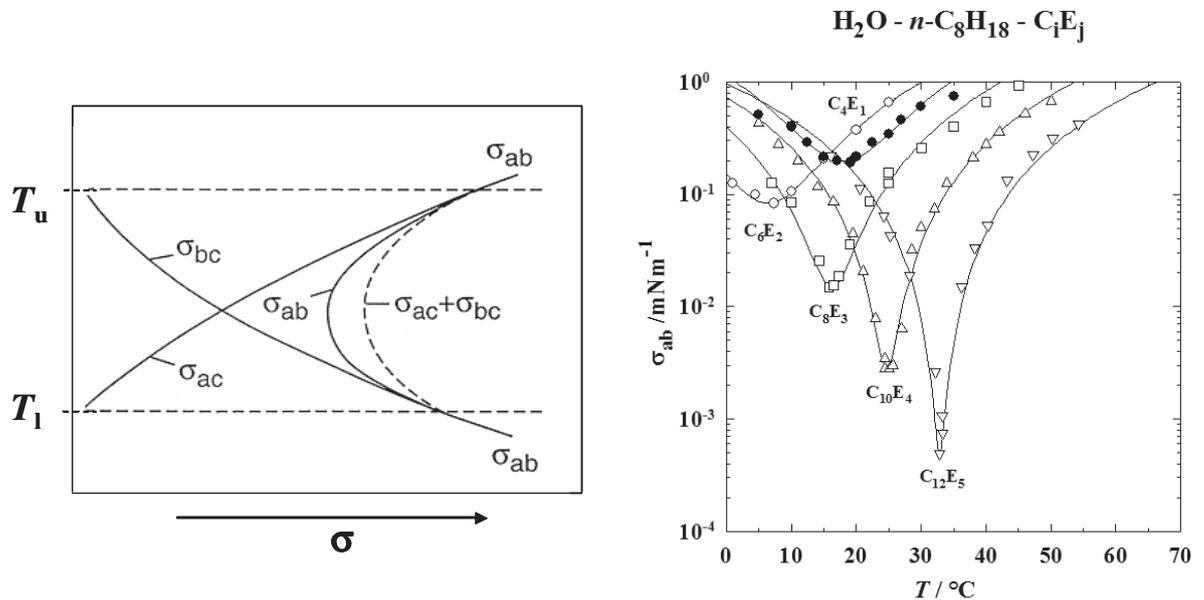


Abb. 2-11, Links: Der Verlauf der Grenzflächenspannungen σ_{ac} , σ_{bc} und σ_{ab} im Dreiphasengebiet. σ_{ab} zeigt wegen der entgegengesetzten Temperaturabhängigkeit von σ_{ac} und σ_{bc} ein Minimum [70]. **Rechts:** Die Grenzflächenspannung σ_{ab} für Mikroemulsionen $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_i\text{E}_j$ [92]. Mit steigender Tensidgröße wird das Minimum der Grenzflächenspannung tiefer und verschiebt sich zu höheren Temperaturen.

2.2 Alterungsphänomene

In mehrphasigen thermodynamisch instabilen Systemen laufen Prozesse ab, die zu einer Phasenseparation führen, z. B. die Vergrößerung der dispergierten Phase in Emulsionen, das Blasenwachstum in Flüssigkeit-Gas-Mischungen oder das Kristallwachstum in Flüssigkeit-Feststoff-Gemischen. Die Kinetik all dieser Alterungsphänomene gehorcht ähnlichen Zeitgesetzen. Im Detail unterscheiden sie sich in den Parametern, mit denen das betrachtete Medium beschrieben werden kann. Im Folgenden werden die für die vorliegende Arbeit relevanten Alterungsphänomene theoretisch beschrieben.

2.2.1 Koagulation und Koaleszenz

Koaleszenz ist das Zusammenfließen bzw. Verschmelzen der Tröpfchen einer Emulsion zu einer kompakten Flüssigkeitsphase. Bevor die Tröpfchen koaleszieren, müssen sie zusammenstoßen. Diesen vor der Koaleszenz ablaufenden Prozess nennt man Koagulation. Koagulation ist die Zusammenlagerung kolloidaler Partikel zu Aggregaten oder, anders gesagt, zu Agglomeraten. (Koagulation wird vielfach auch als Agglomeration bezeichnet.) Die Ursache dafür sind die zwischen den Partikeln auftretenden Kohäsionskräfte.

Das Verständnis der Kinetik der Koagulation von monodispersen Systemen wird mit einer von SMOLUCHOWSKI entwickelten Theorie beschrieben [93]. SMOLUCHOWSKI hat für die Verminderung der Teilchenzahl durch Aggregation zusammenstoßender Teilchen bei der so genannten raschen Koagulation folgendes Zeitgesetz erhalten:

$$\frac{N}{N_0} = \left(1 + \frac{t}{\tau'}\right)^{-1} . \quad (2-12)$$

Dabei ist N die Gesamtanzahldichte, N_0 – die Anzahldichte von monodispersen Teilchen vor dem Beginn des Koagulationsprozesses, und für die Zeitkonstante τ' gilt:

$$\tau' = \frac{3 \eta}{4 kT N_0} , \quad (2-13)$$

die von der Viskosität der Matrix η und der Temperatur abhängt.

Für Koagulation oder Koaleszenz von polydispersen o/w Emulsionssystemen haben SWIFT und FRIEDLANDER [94] gezeigt, dass die Änderung der Anzahldichte der Tröpfchen mit der Zeit dN/dt die Eigenschaft der Selbsterhaltung („*self-preservation*“) aufweist. Die Verteilungsform der Population von Tröpfchen zu jeder beliebigen Zeit ist identisch zu der zum Zeitpunkt $t = 0$.

2.2.2 Ostwald-Reifung

Feste oder flüssige polydisperse Teilchen in einer Matrix vergrößern sich durch einen Stofftransport von der Oberfläche kleiner Teilchen zu der Oberfläche großer Teilchen (Abb. 2-12), d.h. große Teilchen wachsen auf Kosten kleinerer und verringern damit die in den Grenzflächen gespeicherte Energie. Dieser Prozess wird Umlösen oder Ostwald-Reifung genannt.

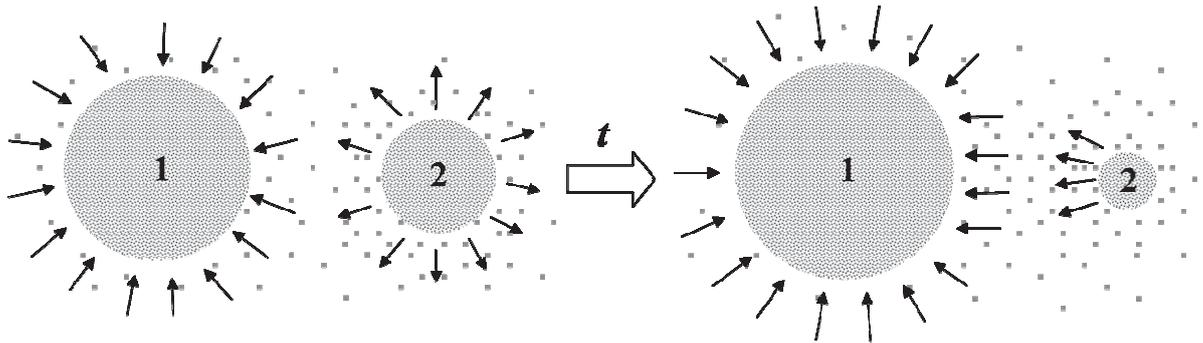


Abb. 2-12: Umlösung von zwei Teilchen mit der Sättigungskonzentration $c_S(r_1) < c_S(r_2)$.

Alterung nach einer Umlösungstheorie kann bei der Phasenseparation metallischer Systeme besonders leicht verfolgt werden [95]. Analoge Vorgänge findet man auch in polydispersen Emulsionen [96].

Der Grund für die Umlösung ist nach der GIBBS-THOMSON-Gleichung ein höherer Dampfdruck bzw. eine höhere Löslichkeit der kleineren Teilchen in einer Matrix:

$$p_r = p_\infty \exp\left(\frac{2 \sigma V_m}{v r R T}\right) \quad (2-14)$$

oder

$$c_r = c_\infty \exp\left(\frac{2 \sigma V_m}{v r R T}\right) \quad (2-15)$$

worin p_r der Dampfdruck und c_r die Sättigungskonzentration eines kugelförmigen Teilchens mit dem Radius r ist, p_∞ der Dampfdruck und c_∞ die Sättigungskonzentration für den Grenzfall einer ebenen Flüssigkeitsfläche ($r = \infty$)*, σ die Grenzflächenspannung, V_m das Molvolumen der kondensierten Phase, v ein stöchiometrischer Faktor für dissoziierende Stoffe wie z.B. Salze (für undissoziierte Stoffe $v = 1$), R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

* Man bezeichnet die Sättigungskonzentration meistens als $c_s(r)$ oder für $r = \infty$ als $c_s(r = \infty)$. In dieser Arbeit für Übersichtlichkeit wird sie als c_r oder für $r = \infty$ als c_∞ bezeichnet.

Offensichtlich wachsen die Blasen (oder Ausscheidungen) mit Radien größer dem mittleren Radius ($r > \bar{r}$), die anderen mit $r < \bar{r}$ schrumpfen. Im Mittel über alle Ausscheidungen muss der mittlere Radius \bar{r} also zunehmen. Für die zeitliche Entwicklung des mittleren Radius fanden unabhängig voneinander LIFSHITZ, SLYOZOV [97,98] und WAGNER [96] das „kubische Vergrößerungsgesetz“ oder auch Gesetz von Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW):

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{t}{\tau}, \quad \text{wobei} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{8 \cdot \sigma \cdot D \cdot c_\infty \cdot V_m^2}{9 \cdot \nu \cdot R \cdot T}. \quad (2-16)$$

Dabei ist r_0 der Anfangsradius, σ die Grenzflächenspannung, D der Diffusionskoeffizient der diffundierenden Spezies und c_∞ deren monomere Löslichkeit in der Matrix im thermodynamischen Gleichgewicht oder, anders gesagt, die Sättigungskonzentration für den Grenzfall unendlich großer Teilchen (in mol/m³). V_m ist das Molvolumen der ausgeschiedenen Phase, ν der stöchiometrische Faktor bei Dissoziation (für CO₂ bei den vorliegenden Bedingungen ist $\nu = 1$). R ist die Gaskonstante. τ hat die Dimension s/m³.

Die Größenverteilungsfunktion und ihre zeitliche diffusionsbestimmte Änderung in einem polydispersen System kann als Produkt einer reinen Zeitfunktion $h(t)$ und einer Funktion des Radienverhältnisses $g(\hat{r})$, mit $\hat{r} = \frac{r(t)}{\bar{r}(t)}$, dargestellt werden [98]. (genaue Beschreibung siehe Anhang A.5.). Diese Verteilung wird ‚quasistationär‘ genannt, da sie bereits für $t = 0$ vorhanden war. Falls jedoch die Verteilungsfunktion für $t = 0$ durch eine andere Funktion (z.B. eine mäßig breite Gauß-Kurve) gegeben ist, so geht die Anfangsverteilung innerhalb weniger Zeitintervalle $t = (4/9)\tau$ in die für längere Versuchszeiten vorliegende quasistationäre Verteilung über. Die Verteilung f bzw. in f als Funktion von $\frac{r}{\bar{r}}$ weist ein Maximum bei $\frac{r}{\bar{r}} = 1,135$ auf [96]. Die Funktion $f(r)$ steigt bei kleinen r proportional r^2 an und fällt bei größeren r proportional e^{-r} ab (siehe Abb. 2-13, links). In Abb. 2-13, rechts, sieht man, wie sich die Verteilung mit der Zeit in einer doppeltlogarithmischen Auftragung ändert. Die Form der Verteilung bleibt konstant, der mittlere Radius \bar{r} wächst nach dem LSW-Gesetz (vgl. Gleichung 2-16).

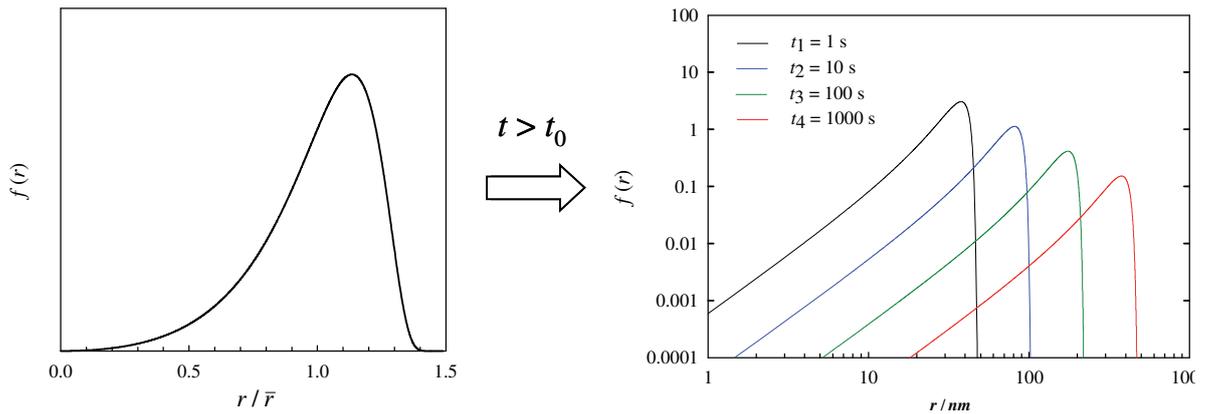


Abb. 2-13. Links: Quasistationäre Verteilungskurve bei diffusionsbestimmtem Stoffübergang. **Rechts:** Zeitliche Entwicklung in doppelt-logarithmischer Auftragung, berechnet für CO_2 in H_2O bei $T = 298$ K (angenommen $D = 1.95 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $V_m = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$, $\sigma = 50 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ und $c_\infty = 0.1$).

2.3 Entmischungsphänomene

Beim POSME-Verfahren wurde zur Kontrolle der Porengröße die Eigenschaft von überkritischen Fluiden ausgenutzt, bei der Druckerniedrigung ohne Phasenübergang von flüssigähnlicher zu gasähnlicher Dichte überzugehen. Um beim Aufschäumen den Alterungsprozessen entgegenzuwirken, wurde eine Methode zur Schaumstabilisierung durch spinodale Entmischung der Gas-Komponente der Mikroemulsion entwickelt, die bereits in der Einleitung (Kapitel 1.3.2) beschrieben ist. Dabei sollte statt eines überkritischen Fluides eine überkritische Fluidmischung verwendet werden. In diesem Kapitel wird auf die Besonderheiten des Phasenverhaltens einer reinen Substanz und einer Mischung von zwei Substanzen eingegangen und die Entmischungsphänomene beschrieben.

2.3.1 Fluid-Phasengleichgewichte

Der Siedepunkt einer reinen Substanz ist druckabhängig; der Zusammenhang zwischen Siedetemperatur und Druck wird im Phasendiagramm durch die Dampfdruckkurve wiedergegeben. Das Phasendiagramm einer reinen Substanz enthält genau eine Dampfdruckkurve, die in einem Tripelpunkt beginnt und – wenn nicht Zersetzungsreaktionen den Temperaturbereich einengen – im kritischen Punkt endet. Es gibt nur diesen einen kritischen Punkt (T_c, p_c), und es gibt nur eine einzige Art von Fluid-Phasengleichgewicht, nämlich das Siedegleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf der reinen Substanz (Abb. 2-14).

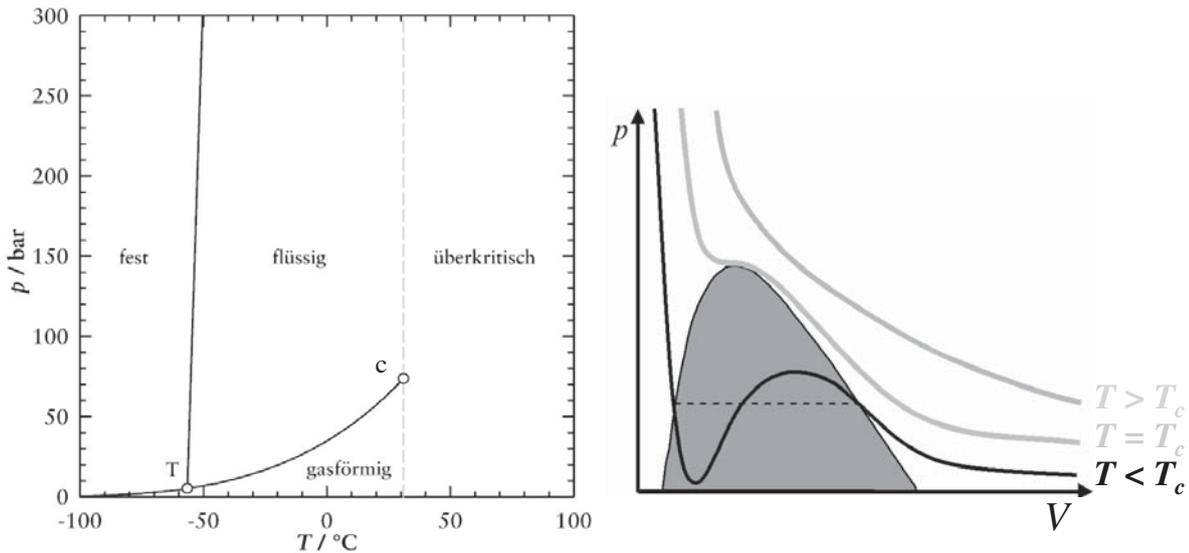


Abb. 2-14: $p(T)$ - und $p(V)$ -Diagramme von CO_2 [41]. T ist der Tripelpunkt, c der kritische Punkt dieses Einkomponentensystems. Oberhalb der kritischen Temperatur ist CO_2 überkritisch, bei niedrigen Drücken mit gasähnlicher und bei hohen Drücken mit flüssigkeitsähnlicher Dichte.

Bei gegebener Temperatur erfolgen die Phasenübergänge durch Änderung des Druckes. Zwei verschiedene Phasen koexistieren nur unterhalb der kritischen Temperatur T_c . Koexistenz zweier Phasen erfordert außerdem, dass der Druck gleich dem zur jeweiligen Temperatur gehörigen Sättigungsdruck ist. Dabei ändert sich für $T < T_c$ die Dichte ρ bzw. das Volumen sprunghaft, während oberhalb T_c bei Druckänderung keinerlei Unstetigkeiten auftreten. Man spricht für $T < T_c$ von einem diskontinuierlichen Phasenübergang oder Phasenübergang erster Ordnung [99]. Auf der kritischen Isotherme $T = T_c$ selbst ändert sich zwar ρ stetig; die isotherme Kompressibilität κ divergiert aber bei Annäherung an den kritischen Punkt. Man spricht hier für $T = T_c$ von einem kontinuierlichen Phasenübergang oder Phasenübergang höherer Ordnung. Wegen der Divergenz von κ werden in der Nähe von T_c starke thermische Dichtefluktuationen beobachtet, die zu einer besonders intensiven Lichtstreuung führen können, die auch als „kritische Opaleszenz“ bezeichnet wird.

Bei einer Mischung von zwei Substanzen hat zunächst einmal jede Substanz ihre eigene Dampfdruckkurve, und das Siedeverhalten der Mischung wird von der Lage der Dampfdruckkurven relativ zueinander beeinflusst. Da nach der Gibbs'schen Phasenregel eine binäre Mischung einen Freiheitsgrad mehr besitzt als ein Reinstoff, hat man jetzt anstelle eines kritischen Punktes mit der kritischen Kurve zu tun. Oder anders ausgedrückt: Jede Zusammensetzung der Mischung hat einen eigenen kritischen Punkt. Der Grad der

gegenseitigen Mischbarkeit hängt dabei von den äußeren Parametern Druck und Temperatur ab. Abb. 2-15 stellt die Phasendiagramme des Systems CO_2 / n -Dekan dar, das in dieser Arbeit als Modellsystem benutzt wurde. Die Asymmetrie des Entmischungsbereiches, die mit thermodynamischen Eigenschaften verbunden ist, ist eine charakteristische Besonderheit von realen Fluiden [100].

Phasendiagramme von einigen Mischungen können auch viel komplizierter aussehen, z. B. die bei Fluid-Phasengleichgewichten der Flüssig-flüssig-Entmischung. Dabei kann es zu komplizierten Überlagerungen von Siedegleichgewicht- und Flüssig-flüssig-Entmischung kommen. Zu diesen Entmischungen gehören ebenfalls kritische Kurven, so dass man in einem Phasendiagramm einer binären Mischung durchaus zwei oder drei kritische Kurven finden kann [101]. Nach der von VAN KONYNENBURG und SCOTT eingeführten Klassifikation der Topologie von Phasendiagrammen werden Systeme nach verschiedenen Typen bezeichnet [102].

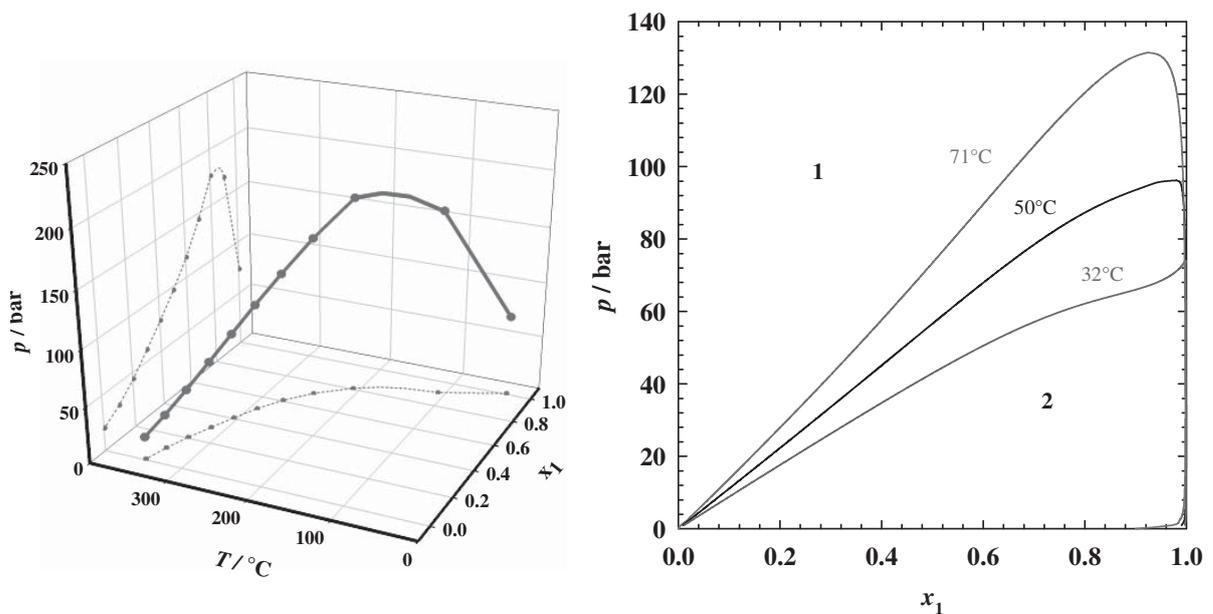


Abb. 2-15: Phasendiagrammen von System CO_2 / n -Dekan. **Links:** Kritische Linie mit ihre Projektionen auf die $p(x_1)$ und $T(x_1)$ -Ebene (nach Literaturdaten [103]). **Rechts:** Isotherme Phasendiagramme bei drei verschiedenen Temperaturen. Die Mischungslücken wurden unter Verwendung des Programmpaketes *ThermoC* [104] mit der Deiters-Zustandsgleichung [105,106] berechnet.

2.3.2 Thermodynamische Aspekte

Die thermodynamische Situation bei einer Entmischung ist in Abb. 2-16 dargestellt. In seiner klassischen Theorie des heterogenen Gleichgewichtes leitete GIBBS [107,108] die Bedingung ab, die für die Stabilität bzw. die Metastabilität einer Fluidphase erforderlich

ist. Und zwar erhöht sich das chemische Potenzial einer Komponente, wenn die Dichte dieser Komponente steigt. Für ein System mit zwei Komponenten gilt $(\partial^2 G / \partial x_1^2)_{T,p} > 0$. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, wird die Mischung instabil. Die thermodynamische Stabilitätsgrenze, bei der $(\partial^2 G / \partial x_1^2)_{T,p} = 0$ ist, nennt man Spinodale. Das Profil der Freien Energie innerhalb des Entmischungsbereiches wurde von CAHN und HILLIARD 1958 [109] beschrieben. Die Gleichgewichtskurve, ab der ein Phasenübergang erfolgen kann und thermodynamisch begünstigt ist, bezeichnet man als Binodale. Sie stellt damit genau die Linie der Koexistenz beider Phasen dar. Die Binodale umschließt die Spinodale. Zwischen der Binodalen und der Spinodalen erstreckt sich der metastabile Bereich. In diesem Bereich tritt Phasenseparation nur infolge von Keimbildung auf, während sich unterhalb der Spinodale die Phasen spontan entmischen.

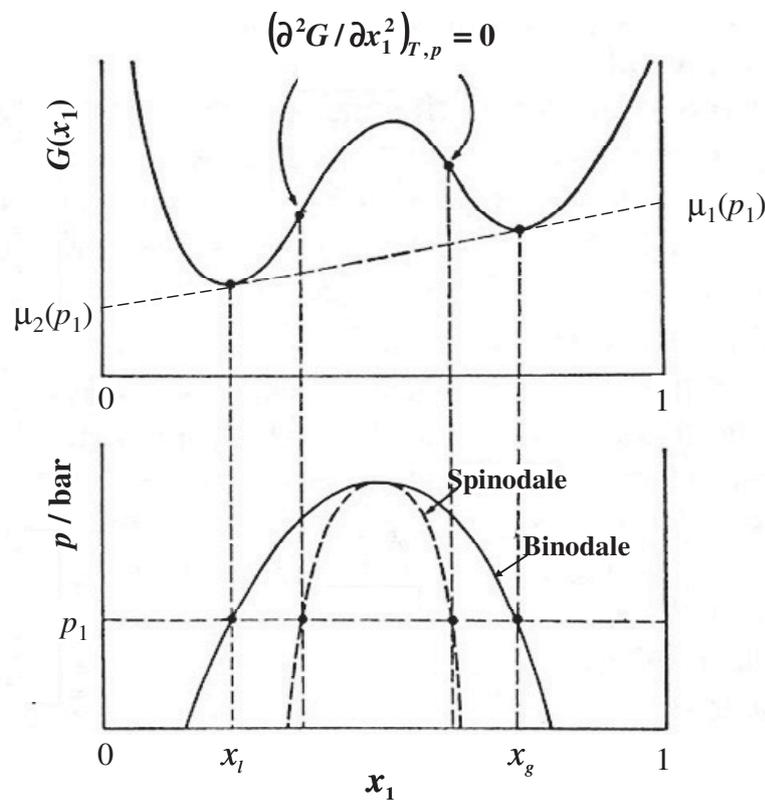


Abb. 2-16: Schematischer Verlauf der Freien Enthalpie des entmischten Zustandes bei einem konstanten Druck p_1 versus der Zusammensetzung für ein binäres System Gas – Flüssigkeit¹. Zusätzlich sind die Binodale und die Spinodale eingezeichnet. Die dabei entstehende Phasentrennung in zwei koexistierende Phasen mit der Zusammensetzung x_l und x_g ist mit gestrichelten Linien markiert.

¹ Das gleiche Phasendiagramm kann man für Systeme Flüssigkeit – Flüssigkeit oder auch für ein Einkomponenten-System eines Gases darstellen, wenn man auf der Abszisse statt x_1 die Dichte angibt.

2.3.3 Spinodale Entmischung

Seit der ersten Publikation von CAHN und HILLIARD [109] wurde die spinodale Entmischung eines Fluids sowie binärer Fluid-Mischungen ausführlich untersucht. Spinodale Entmischung tritt ein, wenn das System durch schnelles Abschrecken in den thermodynamisch instabilen Entmischungsbereich unterhalb der Spinodale gelangt. Der instabile Zustand entmischt sich nicht durch Keimbildung sondern wird durch die lokalen sinusförmigen Fluktuationen in der Konzentration der Komponenten unter Bildung einer charakteristischen Phasenmorphologie ausgelöst. Bei der spinodalen Entmischung entsteht keine diskontinuierliche Grenzfläche. Die Besonderheit der spinodalen Morphologie ist, ähnlich wie bei den bikontinuierlichen Strukturen von Mikroemulsionen, die hohe Konnektivität der zwei Phasen, die zu erwarten ist, wenn der Volumenbruch der kleineren Phase größer als 15% ist. Für kleinere Volumenbrüche wird sich die resultierende Morphologie nicht mehr in durch Keimbildung und durch Wachstum gebildete Morphologien unterscheiden [108].

Die Struktur vergrößert sich, während die Fluktuationen zunehmend langwelliger werden und schließlich ganz aufhören. Abb. 2-17 zeigt Computersimulationen von typischen morphologischen Strukturen der spinodalen Entmischung und ihre allmähliche Vergrößerung infolge der kontrollierten Dynamik der Bulk-Diffusion [110]. Die hell gezeichnete Phase hat dabei die Zusammensetzung x_g , und die dunkel gezeichnete Phase die Zusammensetzung x_l .

Strukturelle Besonderheiten der spinodalen Entmischung können bei eingeschränkten Geometrien auftreten, z.B. bei Anwesenheit von Grenzflächen. Die Grenzflächen fördern die Ausbildung von spinodalen Wellen (Konzentrationsfluktuationen) mit einem bevorzugten Wellenvektor senkrecht zur Grenzfläche.

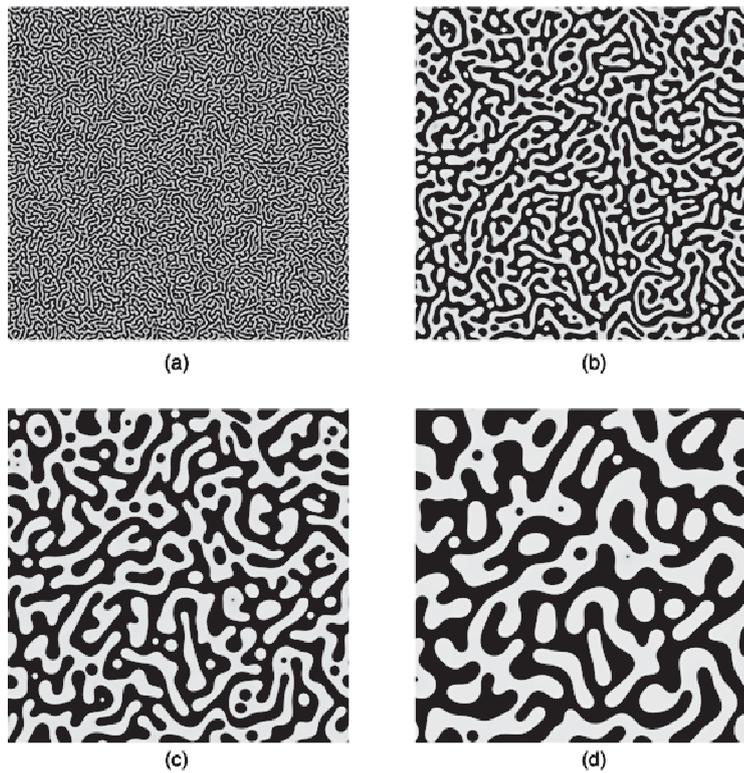


Abb. 2-17: Typische Phasenmorphologien infolge spinodaler Entmischung und allmählicher Vergrößerung. (a) $t = 100$, (b) $t = 2000$, (c) $t = 10\,000$, (d) $t = 30\,000$ (übernommen aus [110], Abb. 1).

Als Modell für die Phasenseparation von Fluiden sowie flüssig-gas Kondensation in Poren wurde der Fall der Phasenseparation zwischen zwei parallelen Wänden theoretisch untersucht [111]. Der Haupteffekt der Einsperrung ist die Bildung gestreckter lamellarer Domänen von trennenden Phasen parallel zur Wand. In diesem Fall wird die Entmischung bald so langsam, dass die Vergrößerung des Systems endet, obwohl der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht ist.

Zusammenfassend ist wichtig zu bemerken, dass die CAHN-Theorie makroskopische Systeme beschreibt und nicht in jeder Konsequenz auf nanoskalige Systeme übertragen werden kann. Es gibt Hinweise darauf, dass die spinodale Entmischung in Nanogeometrien wie z.B. Mikroemulsionströpfchen verzögert wird [112].

Grenzflächenspannung

Kontinuierliche Phasenübergänge zeigen ferner, im Gegensatz zu den diskontinuierlichen, „universelles“ Verhalten im folgenden Sinne: Die kritischen Phänomene hängen nicht von den Details der Wechselwirkungen ab, sondern nur von einigen wesentlichen „globalen“ Eigenschaften wie der Dimension des Systems, der Zahl der Komponenten, und der Reichweite der Wechselwirkungen [99]. Das besondere Verhalten von Systemen knapp

unterhalb des kritischen Punkts wurde von WIDOM [113] und GRIFFITH [114] in der Form der asymptotischen Skalengesetze verallgemeinert. Im Mittelpunkt eines Artikels von SENGERS [115] wird die Frage behandelt, wie weit die asymptotischen Skalengesetze gültig sind. Es wird festgestellt, dass der Bereich der kritischen Anomalien klein ist, maximal bis zu einigen Prozenten von der kritischen Temperatur.

Uns interessiert besonders die Grenzflächenspannung. Da der Bereich nahe dem kritischen Punkt sehr klein ist, können wir die Grenzflächenspannung zwar nicht quantitativ, aber zumindest qualitativ beschreiben. Der kritische Punkt des Phasengleichgewichtes ist ein eingeschränkter Zustand, in welchem die Phasen identisch werden und die Grenzfläche zwischen ihnen verschwindet. Damit wird auch die Grenzflächenspannung (die freie Energie pro Fläche) gleich Null. Knapp unterhalb des kritischen Punkts wird die Grenzflächenspannung σ im Entmischungsbereich durch die Gleichung 2-17 beschrieben.

$$\sigma \sim \sigma_0 (1 - T/T_c)^\mu, \quad (2-17)$$

dabei sind σ_0 und μ positive Parameter. Es wird der obere kritische Punkt betrachtet, so dass die Mischung sich bei $T < T_c$ in unterschiedliche Phasen trennt. Bei einem unteren kritischen Punkt kann $1 - T/T_c$ durch $T/T_c - 1$ ersetzt werden. Für alle einfachen kritischen Punkte des Zweiphasengleichgewichtes hat der Exponent μ den universellen Wert $\mu = 1.26$ [116]. Der Koeffizient σ_0 hingegen ist nicht universell.

Beim Phasenübergang unterscheidet man zwischen zwei Klassen von intensiven thermodynamischen Variablen. Nach GRIFFITHS und WHEELER [117] bezeichnet man Variablen wie Druck (p), Temperatur (T) und chemisches Potenzial eines Stoffes j (μ_j), die in zwei koexistierenden Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht immer identisch sind, als Felder („*fields*“). Dahingegen werden die Variablen, die in zwei koexistierenden Phasen hauptsächlich unterschiedlich sind, wie z.B. der Molenbruch eines Stoffes j (x_j) und die Dichte (ρ), als Dichten („*densities*“) bezeichnet. Für das qualitative Verständnis von Phasenübergangsphänomenen hat die Benutzung der Felder als unabhängige Variablen den Vorteil, dass sie qualitativ ein identisches Verhalten zeigen. Daher kann die gleiche Abhängigkeit wie von T (siehe Gleichung 2-17) auch für den Druck p und das chemische Potenzial μ formuliert werden.

Bei der Skalentheorie [116,118] ist σ ähnlich der Kohärenzlänge (charakteristische Strukturgröße) ξ^*

$$\xi \sim \xi_0 (1 - T/T_c)^{-\nu}. \quad (2-18)$$

ν ist eine universelle Konstante mit $\nu = 0.63$, ξ_0 ist eine nicht universelle Amplitude [119].

Nach der Skalentheorie wird die freie Energie mit der kohärenten Dichtefluktuation von Kohärenzlänge ξ über kT zusammenhängen. So zeigte VOLMER in theoretischen Überlegungen [91], ähnlich wie für die Bildung der thermodynamisch stabilen Mikroemulsionen [90], einen Zusammenhang zwischen der Strukturgröße ξ und der extrem niedrigen Grenzflächenspannung σ für Flüssigkeitsgemische nah dem kritischen Punkt. Es ergab sich ein Faktor von 7, wonach nah dem kritischen Punkt die Grenzflächenenergie eines Tröpfchens 7 mal größer als die thermische Energie ist (Gleichung 2-19).

$$4\pi r^2 \sigma \approx \xi^2 \sigma \approx 7kT \quad (2-19)$$

Später wurde ein kleinerer Wert von 0.4 theoretisch berechnet [120,121] und experimentell festgestellt [122,123]:

$$\xi^2 \sigma \approx 0.4kT \quad (2-20)$$

Die Grenzflächenspannungen in Mikroemulsionen sind extrem niedrig ($10^{-2} - 10^{-3} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), wie in der Nähe des kritischen Punktes im System ohne Tensid [124].

In der Tabelle 2-2 sind im Vergleich die Werte der Grenzflächenspannung für verschiedene Flüssigkeiten aufgelistet.

Tabelle 2-2: Oberflächenspannung gegen Luft bzw. Grenzflächenspannung σ von Flüssigkeiten bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ [125].

	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$
H ₂ O	72.75
<i>n</i> -Oktan	21.7
<i>n</i> -Pentan	16.0
Cyclopentan	22.6
H ₂ O – <i>n</i> -Oktan	50.98
H ₂ O – <i>n</i> -Dekan	51.24

* Ähnliche Zusammenhänge gelten für die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ bzw. für die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen x bzw. für die Kompressibilität χ der Phasen.

3 Phasenverhalten der Ausgangssysteme

3.1 Polyurethane

Das vorliegende Kapitel beschreibt einen Teil des Kooperationsprojektes mit der Fa. Bayer MaterialScience AG, in dem die Erzeugung von wirtschaftlich interessanten PUR-Nanoschäumen durch das POSME-Verfahren verfolgt wird. Erstes Ziel des Projektes war es, auf Basis der in der Industrie eingesetzten Rezepturen, eine Mikroemulsion herzustellen. Diese Mikroemulsion sollte die standardmäßig eingesetzte Polyolfomulierung ersetzen und anschließend zusammen mit einem Diisocyanat verschäumt werden, und somit den Weg zu einem ersten Polyurethan-Nanoschaum ebnen.

3.1.1 Technische Polyurethan-Herstellung

Polyurethane entstehen nach dem Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren, das von O. BAYER 1937 in Leverkusen entwickelt wurde [126]. Die Fähigkeit der Isocyanat-Gruppe (-NCO) mit OH-Gruppen von Polyolen zu reagieren (vgl. Abb. 3-1), bildet die Grundlage der Polyurethan-Chemie. Diese Additionsreaktion wurde 1849 von WURTZ beschrieben.

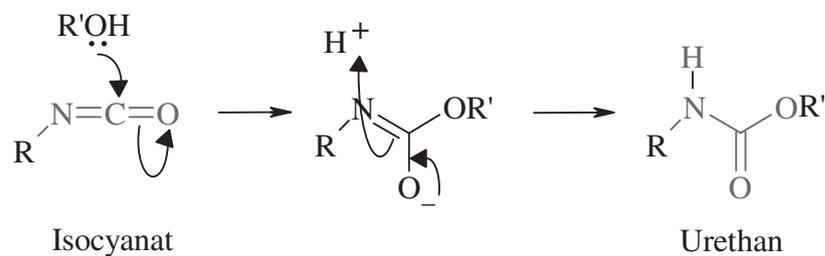


Abb. 3-1: Additionsreaktion eines Alkohols mit einem Isocyanat zum Urethan. Die Reaktion läuft unter Wasserstoff-Verschiebung ab.

Das Grundprinzip des von O. BAYER 1937 konzipierten Polymerisationsverfahrens ist die Ausdehnung der Reaktion auf di- und polyfunktionelle Isocyanate bzw. Hydroxy-Verbindungen (Polyole), wobei lineare, verzweigte oder vernetzte Polymere entstehen können (vgl. Abb. 3-2). Die exotherme Reaktion läuft schon bei Raumtemperatur ab und liefert keine abzutrennenden Nebenprodukte.

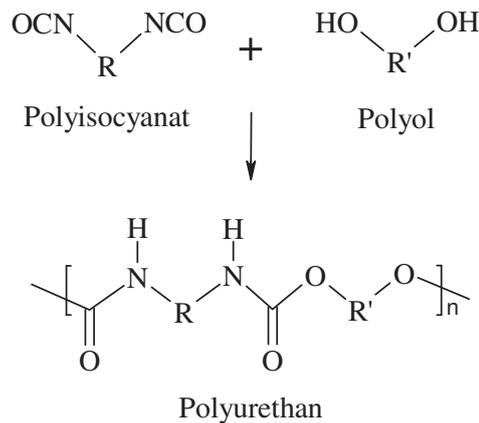


Abb. 3-2: Polyadditionsreaktion zur Bildung von Polyurethan.

Zur Erzeugung eines Schaumstoffes muss im Reaktionsgemisch ein Treibmittel freigesetzt werden. Hierzu gibt es prinzipiell drei verschiedene Verfahren, die im Polyurethanbereich heute teils auch in Kombination industrielle Anwendung finden [127]:

- Physikalisches Treibverfahren: In der Polyolkomponente wird eine leichtsiedende Flüssigkeit gelöst oder dispergiert. Durch die während der chemischen Reaktion mit Isocyanat entstehende Wärme und die im Verlauf der Reaktion sinkende Löslichkeit des Treibmittels verdampft die Flüssigkeit und bläht das Reaktionsgemisch auf.
- Mechanisches Treibverfahren: Ähnlich dem physikalischen Treibverfahren wird in einer der Reaktionskomponenten unter erhöhtem Druck Gas dispergiert, das teilweise auch in Lösung gehen kann. Die Treibwirkung wird durch das Entspannen des Reaktionsgemisches auf niedrigere Drücke und durch die sinkende Gaslöslichkeit während der Reaktion erzeugt. Der Übergang vom physikalischen zum mechanischen Treibverfahren ist fließend.
- Chemisches Treibverfahren: Polyolkomponente enthält eine Verbindung, die mit der Isocyanatkomponente unter Bildung eines Treibgases reagiert. Die

bekannteste Treibreaktion ist die von Wasser mit Isocyanat zu Carbaminsäure, die sofort zu einem Amin und Kohlenstoffdioxid zerfällt [128].

Bei geschlossenzelligen Schaumstoffen bildet das Treibmittel – zumindest zu Beginn – das Zellgas und hat dadurch auch Anteil an deren Eigenschaften. Je nach Treibmittelkonzentration schäumt das Gemisch auf das 30- bis 50-fache Volumen auf [129].

Der größte Teil der PUR-Schaumstoffe wird industriell nach einem One-Shot-Verfahren hergestellt [127]. Alle Komponenten und Additive werden direkt vermischt und zur Reaktion gebracht. Die Reaktion ist, abhängig vom verwendeten Katalysator, nach 0.5-30 min abgeschlossen. Endeigenschaften des Schaumstoffs werden aber erst nach 24-48 h oder beim Erhitzen bis ca. 100°C nach 5 h erreicht.

PUR-Hartschaumstoffe werden bevorzugt aus Zweikomponenten-Systemen hergestellt. Komponente A, die üblicherweise als Polyolformulierung bezeichnet wird, enthält das Polyol einschließlich aller für die Verarbeitung notwendigen Hilfsstoffe (Katalysatoren, Schaumstabilisatoren, Flammschutzmittel, Emulgatoren, ggf. auch Treibmittel), Komponente B ist das Polyisocyanat.

Eine weitere Möglichkeit der Reaktionsführung ist das Präpolymerverfahren [127]. Hier stellen Präpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen Zwischenstufen der Isocyanat-Polyaddition dar. Dadurch wird einerseits die bei der Schaumstoffherstellung frei werdende Wärmemenge gesenkt. Andererseits ermöglicht das Präpolymerverfahren die Herstellung „maßgeschneiderter“ Polyurethane, in denen die Monomereinheiten nicht mehr statistisch, sondern segmentweise verteilt sind, z. B. indem für die Präpolymerisation und die abschließende Polymerisation unterschiedliche Isocyanate eingesetzt werden.

In Gegenwart spezieller Katalysatoren können Isocyanate auch mit sich selbst reagieren, wobei durch Trimerisierung sogenannte Polyisocyanurat-Strukturen (PIR) entstehen. PIR zeigt im Vergleich zu PUR ein verbessertes flammenschutztechnisches Verhalten [129].

Rohstoffe

PUR-Hartschaumstoffe werden aus einem komplexen Gemisch von Ausgangskomponenten hergestellt. Die Hauptbestandteile einer PUR-Rezeptur sind Di- oder Polyisocyanat und Polyol. Hinzu kommen noch Treibmittel, Stabilisatoren und weitere Additive.

Polyisocyanate

Die wichtigsten Vertreter unter den Isocyanaten sind Diphenylmethandiisocyanat (= Methylen-diphenylen-diisocyanat = MDI) und Toluylendiisocyanat (TDI). Für die Herstellung von PUR-Hartschaumstoffen werden fast ausschließlich Isocyanate auf Basis von MDI verwendet. Diese sind Gemische aus Isomeren 4,4'- und 2,4'-MDI und höhermolekularen Komponenten, wie einem polymeren MDI (PMDI). Die in dieser Arbeit verwendeten Isocyanate sind in Abb. 3-3 dargestellt.

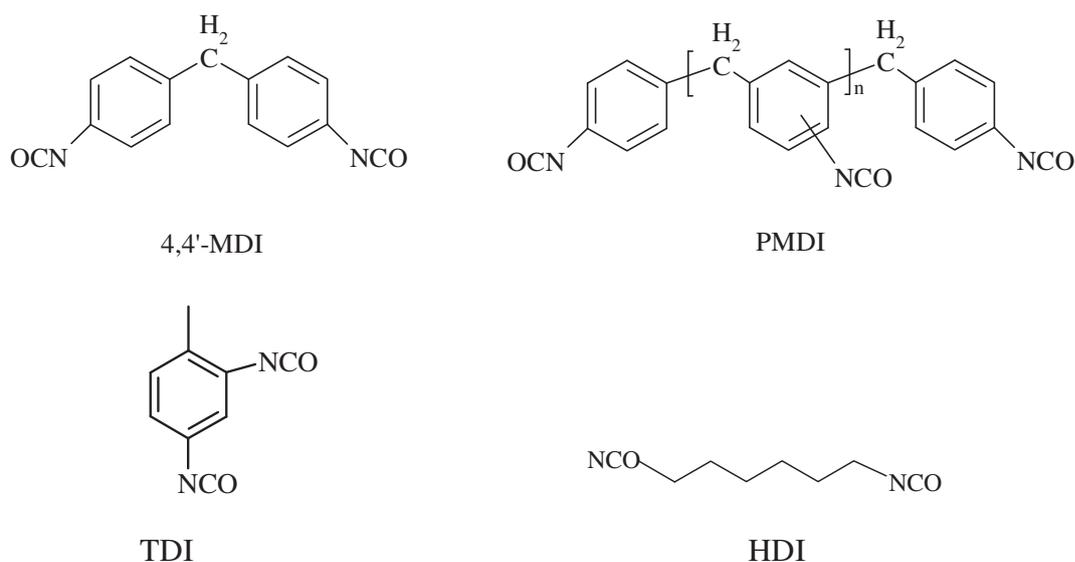


Abb. 3-3: Polyisocyanate, die in der Herstellung von PUR-Hartschäumen eingesetzt werden: monomeres Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), polymeres MDI (PMDI), TDI und HDI.

Während MDI streng difunktionell ist, d.h. zwei NCO-Gruppen aufweist, enthalten die höhermolekularen PMDI-Komponenten drei und mehr NCO-Gruppen. Die durchschnittliche Anzahl der Funktionalitäten bei gebräuchlichen PMDI-Typen liegt bei 2.5 – 3.2 [130].

Polyole

Polyole sind viskose Flüssigkeiten. Man unterscheidet zwischen Polyether- und Polyesterpolyolen. Polyetherpolyole werden durch Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen (z.B. Glykolen, Glycerin, Rohrzucker) oder Aminen (z.B. Ethylendiamin) mit Alkylenoxiden, hauptsächlich mit Ethylen- oder Propylenoxid, hergestellt [130].

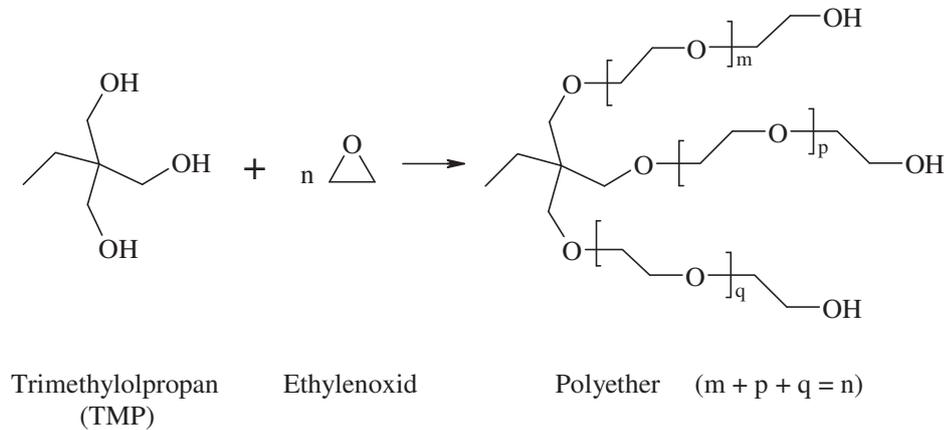


Abb. 3-4: Polyether-Herstellung am Beispiel eines dreiwertigen Alkohols.

Polyesterpolyole erhält man durch Reaktion von mehrwertigen Carbonsäuren (z.B. Phtal- oder Adipinsäure) mit Glykolen, Glycerin und ähnlichen Polyalkoholen. Unter Abspaltung von Wasser bilden sich Polyole mit Esterstrukturen.

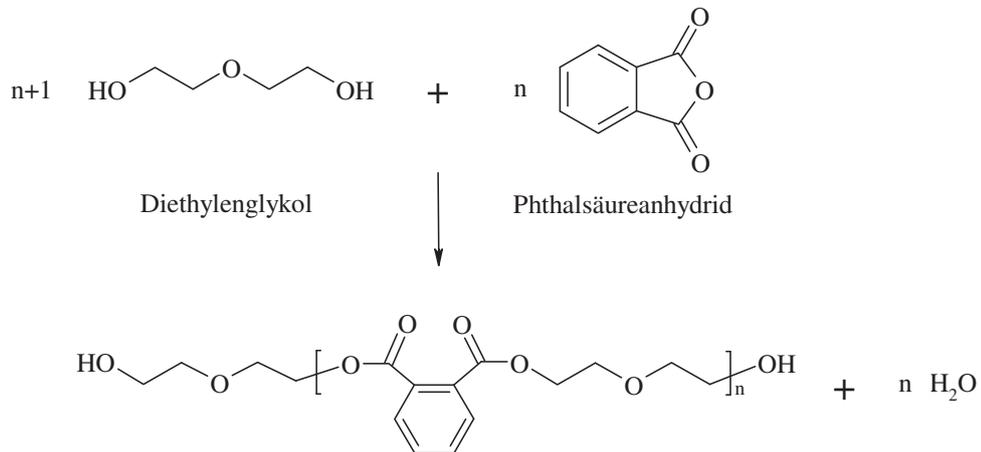


Abb. 3-5: Prinzip der Polyester-Herstellung.

Oft werden Polyether- und Polyesterpolyole kombiniert, wobei die jeweiligen Anforderungen an den Schaumstoff die Auswahl bestimmen. Polyurethane auf Basis von Polyetherpolyolen zeichnen sich durch ein gutes Tieftemperaturverhalten und eine hohe Hydrolysestabilität aus [130]. Zucker gestartete Polyetherpolyole helfen bei der Dimensionsstabilität des Schaumstoffes. Polyesterpolyole weisen im Gegensatz zu den Polyethern eine bessere Resistenz gegenüber Licht- und Wärme-Einflüssen auf. Um den geforderten Flammenschutz des Schaumstoffes zu erreichen, werden häufig aromatische Polyesterpolyole eingesetzt. Im Vergleich zu Polyethern verursachen Polyester stärkere intermolekulare Wechselwirkungen. Die daraus resultierende höhere Viskosität schränkt in vielen Fällen den Einsatz von Polyesterpolyolen ein. Im Bereich der PUR-Hartschaumstoffe werden hauptsächlich Polyole mit einem Molekulargewicht von 500-1000 g/mol eingesetzt [127].

Die Funktionalität eines Polyols gibt die Zahl der Hydroxylgruppen pro Molekül an. Ist das Polyol ein Gemisch aus Komponenten unterschiedlicher Funktionalitäten, gibt man eine mittlere Funktionalität an. Ein Maß für den Gehalt an Hydroxylgruppen ist die Hydroxyl- oder OH-Zahl. Sie wird gemessen, indem das Polyol mit Acetanhydrid umgesetzt und die dabei frei werdende OH-äquivalente Säure mit Kaliumhydroxid (KOH) titriert wird. Die OH-Zahl ist als die notwendige Menge KOH in mg pro g Polyol definiert [130]. Aus der OH-Zahl lässt sich die Stoffmenge an OH-Gruppen in einem Gramm Polyol berechnen:

$$n(\text{OH}) = \frac{1\text{g} \cdot \text{OHZ}}{M(\text{KOH})} \quad (3-1)$$

Je größer die Funktionalität und die OH-Zahl des Polyols, desto höher ist der Vernetzungsgrad im Polyurethan. Ist die OH-Zahl und damit die Vernetzung gering, bildet sich ein Weichschaumstoff [127].

Die OH-Zahl und Funktionalität der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polyole sind in Tabelle 3-1 aufgelistet.

Tabelle 3-1: Auflistung der in der Arbeit verwendeten Polyole mit OH-Zahl und Funktionalität.

Polyol	Art des Polyols	OH-Zahl / mg KOH·g ⁻¹	Funktionalität
PU26HB42	Polyetherpolyol	255	3
20AP95	Polyetherpolyol	450	5.2
PU23HS81	Polyesterpolyol	210	2
PU 1431	Polyetheresterpolyol	310	2

Additive

Eines der wichtigsten Additive für die Herstellung von Schaumstoffen ist das Treibmittel. Es sollte sich gut im Reaktionsgemisch lösen, als Gas in den geschlossenen Zellen des Schaumstoffes verbleiben, eine niedrige Wärmeleitfähigkeit besitzen, im Polyurethan fast unlöslich sein und dieses nicht weich machen. Außerdem sollte es toxikologisch und ökologisch unbedenklich sein.

Als physikalische Treibmittel, die die meisten dieser Kriterien hervorragend erfüllten, fungierten bis zum Anfang der 90er Jahre die ökologisch bedenklichen Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), wie z.B. FCKW 11 (Trichlorfluormethan) [5]. Heute werden anstelle von FCKW 11 ökologisch weniger bedenkliche Treibmittel wie tief siedende Kohlenwasserstoffe (Pentane), Hydrogen-Fluorchlorkohlenwasserstoffe (H-FCKW) und Hydrogen-Fluorkohlenwasserstoffe (H-FKW) verwendet [130]. Alle diese Treibmittel sind keine direkten Austauschprodukte für FCKW 11. Polyole und Zusatzmittel müssen für den Einsatz der neuen Treibmittel angepasst werden, um die geforderten Schaumstoffeigenschaften zu erreichen. Beispielsweise haben Pentane als Treibmittel eine größere Gaswärmeleitfähigkeit, sind brennbar und neigen schon bei Umgebungstemperatur zur Kondensation. Aufgrund der Möglichkeit kondensationsbedingten Unterdrucks im Schaumstoff müssen zum Teil größere Schaumstoffdichten eingesetzt werden. Darüber hinaus steigt der Anteil der teuren Brandschutzmittel. Pentane bilden heute den Standard bei der Herstellung von PUR-Hartschaumstoffen.

Da die Umsetzung von Polyolen und Polyisocyanaten zu Polyurethan oft nur sehr zögernd abläuft, werden bei der industriellen Fertigung Katalysatoren zur Steuerung des Ablaufes zugesetzt. Im Hartschaumbereich werden als Katalysatoren vorwiegend Lewis-Basen, wie tertiäre Amine, verwendet. Sie wirken an den OH-Gruppen der Polyole und

erhöhen die Nucleophilie [131]. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Katalysator ist Dimethylcyclohexylamin der Marke Desmorapid[®]726b der Fa. Bayer MaterialScience AG.

Eine weitere Gruppe von Additiven bilden Schaumstabilisatoren. Als oberflächenaktive Substanzen beeinflussen sie den Keimbildungsprozess und die Ausbildung der Zellstruktur sowie die Größe der Zellen und deren Offen- bzw. Geschlossenheit. Bei der Herstellung von PUR-Hartschaumstoffen werden hauptsächlich Polyether-Polysiloxane eingesetzt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Schaumstabilisatoren handelt es sich um Polyether-Polysiloxane der Tegostab[®]-Typen B84XX der Fa. Goldschmidt.

Flammschutzmittel sollen das Brandverhalten der Polyurethane verbessern. Wie bereits erwähnt, tragen z.B. aromatische Polyesterpolyole und Polyisocyanurat (PIR)-Strukturen zum Flammenschutz bei. Nicht reagierende Zusatzmittel sind Trialkyl- und Tris-halogenalkylphosphate. Das in der Arbeit untersuchte Brandschutzmittel ist Levagard[®]PP (TCPP, Tris-(2-chlorisopropyl)-phosphat) der Firma LANXESS AG (vgl. Abb. 3-6).

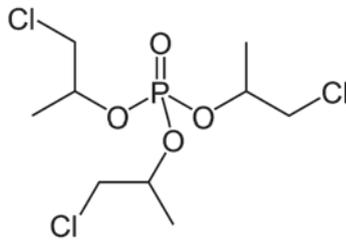


Abb. 3-6: Strukturformel des Brandschutzmittels Levagard[®]PP (TCPP) der Firma LANXESS AG.

Die Materialeigenschaften des Polyurethan (PUR)-Hartschaumstoffes können durch die Wahl der Reaktionskomponenten beeinflusst werden. Dies geschieht durch den rohstoffbedingten unterschiedlichen Grad an Vernetzung und Wechselwirkung der Makromoleküle und der daraus resultierenden Segmentstruktur [127].

3.1.2 Von wässrigen zu wasserfreien Polyol-Mikroemulsionen

Wichtiges Qualitätsmerkmal eines Hartschaumstoffes ist die effektive Wärmedämmfähigkeit. Um die Dämmleistung zu verbessern, muss die Wärmeleitung über das Zellgas in den Poren minimiert werden. Dies kann durch Verfeinerung der Zellstruktur bis zu Nanometergröße realisiert werden. Ausgehend von einer Mikroemulsion und anschließender Anwendung des POSME-Verfahrens sollte es gelingen, solche Nanoschäume effizient herzustellen. Als erstes Ziel sollte in dieser Arbeit auf Grundlage der industriell eingesetzten PUR-Hartschaumstoffrezeptur eine Mikroemulsion formuliert werden.

In einer Mikroemulsion aus den beiden Polyurethan-Komponenten Polyol und Isocyanat sollte das Treibmittel feiner dispergiert werden, ohne die Schaumstoffeigenschaften zu verschlechtern. Dabei war es wichtig, die Erfahrung der industriellen Polyurethan(PUR)-Schaumherstellung für die optimale Zusammensetzung der neuen Mikroemulsion zu berücksichtigen. Im Rahmen der parallel laufenden Diplomarbeiten von POSSELT [132] und KHAZOVA [133] wurden erste Polyol-Mikroemulsionen auf Grundlage der in der Industrie eingesetzten Rezepturen hergestellt. Hier werden charakteristisches Verhalten der Polyol-Mikroemulsionen und neue Erkenntnisse beschrieben.

Polyol-Mikroemulsionen mit *n*-Oktan

Ein rationaler Weg zur Formulierung neuer Mikroemulsionen ist, ein gut verstandenes einfaches Mikroemulsionssystem schrittweise auf gewünschte Komponenten umzustellen. So wurde ausgehend vom System Wasser – *n*-Oktan – nichtionisches technisches Tensid zunächst der Einfluss von Polyether- und Polyester-Polyolen und ihren Gemischen auf das Phasenverhalten untersucht. Ein charakteristischer Trend des Einflusses von Polyolen ist in der Abb. 3.7 gezeigt. Hier im ternären System Wasser – *n*-Oktan – Q2-5211 bei $\alpha = 0.50$ wurde der Massenanteil des Polyetherpolyols PU26HB42 in der wässrigen Komponente (ψ_{PU26HB42}) sukzessive erhöht. Dabei kam das Silikontensid Q2-5211 der Fa. Dow Corning mit der Struktur M(D'E10.3)M (näheres zur Struktur siehe Kapitel 2.1.2, Abb. 2-9) zum Einsatz.* Wie man dem Phasendiagramm entnehmen kann, verschieben sich die Phasengrenzen durch die Erhöhung des Polyolanteils zu deutlich niedrigeren Temperaturen und höheren Tensidmassenbrüchen. Der Fischschwanzpunkt des Systems mit $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.00$ liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.09$ und $\tilde{T} = 50.2^\circ\text{C}$, mit $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.75$ bei $\tilde{\gamma} = 0.400$ und $\tilde{T} = 8.0^\circ\text{C}$. Das bedeutet, dass das Amphiphil Q2-5211 die wässrige Komponente mit steigenden Polyol-Anteilen immer schlechter solubilisiert. Die Verschiebung der Phasengrenzen zu zunehmend tieferen Temperaturen ist eine Folge der niedrigeren Polarität des Polyols im Vergleich zum Wasser. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den OH-Gruppen des Polyols und den Kopfgruppen des Tensides sind schwächer, und damit dehnt sich die obere Mischungslücke des pseudobinären Randsystems $\text{H}_2\text{O} / \text{PU26HB42} - \text{Q2-5211}$ mit steigendem Polyol-Anteil zu tieferen Temperaturen aus.

* In der industriellen PUR-Schaumherstellung werden fast ausschließlich Polyether-Polysiloxanen verwendet, die gleichzeitig auch eine Schaum-stabilisierende Funktion erfüllen. Die den Polyethersiloxanen chemisch ähnlichen Silikontenside könnten eine interessante Alternative darstellen.

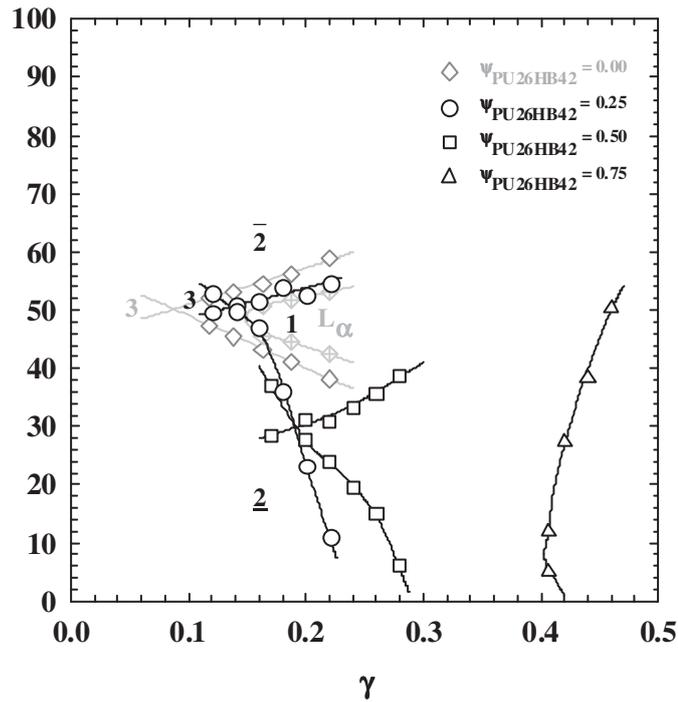


Abb. 3-7: Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O} / \text{PU26HB42} - n\text{-Oktan} - \text{Q2-5211}$ bei $\alpha = 0.50$ und unterschiedlichen Polyol-Anteilen in der wässrigen Komponente ψ_{PU26HB42} . Mit zunehmendem Anteil an Polyol nimmt die Effizienz ab und das Phasenverhalten verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen, wobei beim System mit 75 Gew.% Polyol in Wasser kein Dreiphasengebiet mehr gefunden werden konnte.

Im System mit $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.75$ konnte kein Dreiphasengebiet gefunden werden. Zudem konnte beobachtet werden, dass die Proben bereits bei einem großen Tensidmassenbruch in der Nähe des Fischschwanzpunktes das Licht stark streuen. Dieses Verhalten ist typisch für Mischungen, die nah am trikritischen Punkt (tcp) liegen. Hier ist die Ausdehnung des "Dreiphasengebietes" auf einen Punkt zusammengeschrumpft und die Zusammensetzung der drei koexistierenden Phasen ist identisch [70]. Systeme in der Nähe des trikritischen Punktes sind schwächer strukturiert, und damit als Ausgangsmaterial für einen Nanoschaum weniger gut geeignet.

Ähnliche Beobachtungen – sowohl die Verschiebung der Phasengrenzen durch die Polyol-Zugabe zu tieferen Temperaturen als auch die Nähe zum trikritischen Punkt – haben wir bei der Untersuchung nichtwässriger Formamid / Polyol -Mikroemulsionen gemacht [133,132]. Der Einsatz von Formamid als hydrophile Komponente ergab sich aus der eingeschränkten Mischbarkeit der zu untersuchenden Polyole mit Wasser. Dabei wurden nichtionische technische Lutensol[®]TO_j-Tenside der Fa. BASF SE mit einer C₁₃-Alkylkette und unterschiedlicher Anzahl an Ethoxygruppen j ($j = 5, 6, 8$) eingesetzt.

Polyol-Mikroemulsionen mit Pentan

Um bei der Herstellung von PUR-Hartschaumstoff das Reaktionsgemisch zum Schaumstoff aufzutreiben, wird den Reaktionsedukten eine niedrig siedende Flüssigkeit zugesetzt, die durch die bei der Polymerisationsreaktion freigesetzte Wärme in den gasförmigen Zustand übergeht. Als preisgünstiges physikalisches Treibmittel wird heute Pentan verwendet. Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt das bis jetzt in den Mikroemulsionssystemen enthaltene *n*-Oktan durch Cyclopentan ausgetauscht. Cyclopentan wurde gewählt, da es einen höheren Siedepunkt als *n*-Pentan aufweist und somit das Messfenster zur Charakterisierung des Phasenverhaltens vergrößert.

Da bekannt ist, dass trikritische Punkte durch den Einsatz von längerkettigen Amphiphilen, die eine stärkere Strukturierung der Mikroemulsion hervorrufen, unterdrückt werden [77], wurden im Weiteren längerkettige nichtionische technische Tenside Marlipal[®] (oder sein Substitut Emuldac[®]) der Fa. Sasol verwendet. Sie sind technische Vertreter der Alkylpolyethylenglykolether C_iE_j mit einer $C_{16/18}$ -Alkylkette und unterschiedlicher Anzahl an Ethoxygruppen. Zum Beispiel enthält Marlipal[®]1618/11 (= Emuldac[®]AS-11) 11 Ethoxygruppen. Marlipal[®]1618/25 (= Emuldac[®]AS-25) ist mit 25 Ethoxygruppen wesentlich hydrophiler. Um dem Zielsystem näher zu kommen, setzt sich die polare Phase zu gleichen Anteilen aus dem Polyetherpolyol PU26HB42 und dem Polyesterspolyol PU23HS81 und 25 Gew.% des Flammschutzmittels Levagard[®]PP (TCPP) zusammen (Strukturformeln vgl. Abb. 3-6). Der Einfluss der einzelnen Komponenten auf das Phasenverhalten der Mikroemulsionen ist in Tabelle 3-2 zusammengefasst. Die Ergebnisse sind in Abb. 3-8 (rechts) dargestellt. Aufgrund des veränderten Messbereiches durch das bei tieferen Temperaturen siedende Cyclopentan als Öl-Komponente und die effizienteren Tenside wurde in dieser Abbildung die Skaleneinteilung der Achse für Temperatur und Tensidmassenbruch angepasst. Diese Skalierung mit einer Temperaturskala von $T = 0^\circ\text{C}$ bis $T = 50^\circ\text{C}$ und einer Tensidmassenbruchskala von $\gamma = 0.00$ bis $\gamma = 0.30$ wird in den folgenden Abbildungen der Pentan-Mikroemulsionen beibehalten. Das neue System PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – Cyclopentan – Marlipal[®]1618/11 / Marlipal[®]1618/25 ist wasserfrei.

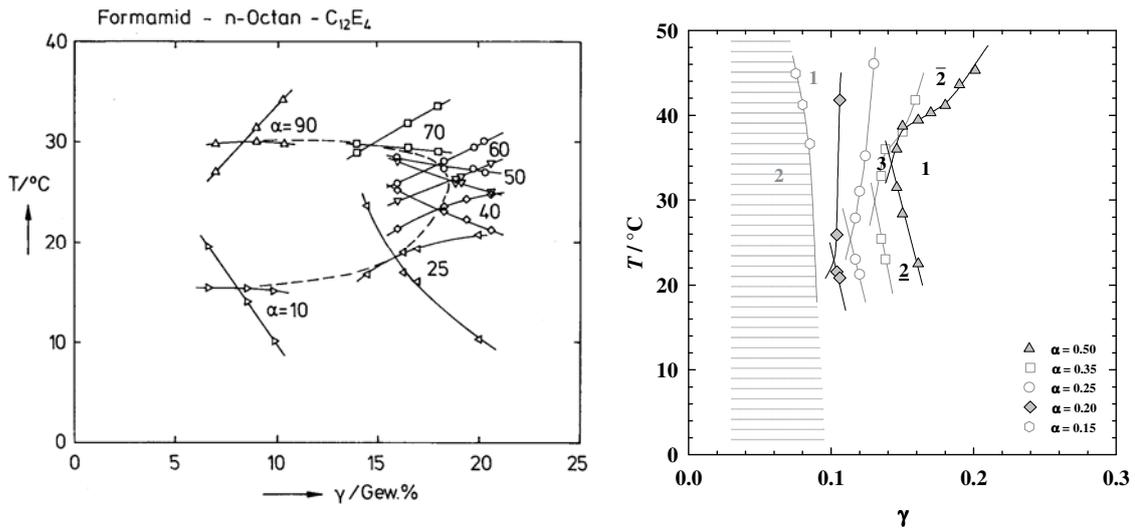


Abb. 3-8: Vergleich der α -Variation in zwei unterschiedlichen wasserfreien Mikroemulsionssystemen:

Links: Formamid – *n*-Oktan – C₁₂E₄ [134];

Rechts: PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – Cyclopentan – Marlipal®1618/11 / Marlipal®1618/25, bei $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.375$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.375$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.250$ und $\delta_{\text{M25}} = 0.50$. Das polyolhaltige Mikroemulsionssystem zeigt im Vergleich zu dem formamidhaltigen System mit abnehmendem Öl-Gehalt α einen immer steiler werdenden Verlauf der oberen Phasengrenze bis zu einem $T(\gamma)$ -Schnitt bei $\alpha = 0.20$. Das Phasendiagramm bei $\alpha = 0.15$ zeigt eine Mischungslücke (2), die schraffiert dargestellt ist.

Um die erwünschte Dichte des Schaumstoffs zu erzielen, muss der Treibmittelgehalt angepasst werden. Daher werden Mikroemulsionssysteme benötigt, die mit weniger als 20 Gew.% einen wesentlich kleineren Ölanteil als die bisher gezeigten Systeme mit $\alpha = 0.50$ aufweisen. Deshalb wurde eine systematische α -Variation im wasserfreien System durchgeführt.

Vergleicht man die Phasendiagramme der verschiedenen α -Werte miteinander, so fällt auf, dass die Variation der Öl-Menge überraschenderweise vor allem den Verlauf der oberen Phasengrenze ($1 \rightarrow \bar{2}$) beeinflusst. Bei kleineren α -Werten verläuft die obere Phasengrenze steiler und führt zu einer deutlichen Verbreiterung des Einphasengebietes.

Wasserfreie Mikroemulsionen sind sowohl für die Anwendung als auch für Grundlagenforschung sehr interessant. In der Literatur findet man nur wenige analoge Untersuchungen. Eine dieser wasserfreien Mikroemulsionen mit Formamid als einziger polarer Komponente wurde von SCHUBERT untersucht [134]. WIELPÜTZ veröffentlichte ein Mikroemulsionssystem mit Sulfolan als polarer Komponente [135].

Betrachtet man den temperaturabhängigen Verlauf der Fischschwanzpunkte des von SCHUBERT untersuchten Formamid-Systems bei der Variation von α (vgl. Abb. 3-8, links), so ergeben sie, wie auch für Wasser-Mikroemulsionen, eine parabelförmige Trajektorie der Mittelphase [75]. Während der \tilde{X} -Punkt des formamidhaltigen Mikroemulsionssystems bei $\alpha = 0.10$ noch dieser Trajektorie folgt, zeigt das Polyol-System (Abb. 3-8, rechts) schon bei $\alpha = 0.15$ im erwarteten Temperaturbereich kein Dreiphasengebiet mehr. In der vorliegenden Arbeit wird solcher $T(\gamma)$ -Schnitt als Mischungslücke (2) bezeichnet. Ein Hinweis, dass es sich bei $\alpha = 0.15$ im Einphasengebiet nicht mehr um eine Mikroemulsion mit gut ausgeprägter Strukturierung handelt, ist die Tatsache, dass die Probe das eingestrahlte Licht nur noch schwach streut. Ein weiteres Indiz für das Auftreten der Mischungslücke ist eine rötlich erscheinende kritische Opaleszenz in der Nähe des Fischschwanzpunktes bereits bei $\alpha = 0.20$. Wird der Temperatur- und Konzentrations-Bereich der Mischungslücke erreicht, zerfallen die Proben in zwei Phasen, wobei das Amphiphil vornehmlich in der polyolreichen Phase gelöst ist und der größere Teil des Öls die obere Exzess-Phase (Zustand 2) bildet.

Die Mischungslücke erstreckt sich auf der T -Achse über das gesamte Messfenster bis hin zu dem Tensidmassenbruch, bei dem man einen Fischschwanzpunkt im Mikroemulsionssystem bei $\alpha = 0.15$ erwarten würde. Mit abnehmendem α nimmt die Steilheit der oberen Phasengrenze zu. Zwischen $\alpha = 0.20$ und $\alpha = 0.15$ ändert sich die Steigung der oberen Phasengrenze aus positiven in negative Werte, so dass sich die Phasengrenze nun mit steigender Temperatur nicht mehr zu höheren, sondern zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen verschiebt. Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert das Phasenprisma.

Das pseudobinäre System PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – Marlipal[®]1618/11 weist im Temperaturbereich zwischen 0 und 100°C keine oberen Mischungslücke auf. Das System in Abb. 3-8 (rechts) ist also dem Fall mit einer sehr steil ins Prisma hinein abfallenden kritischen Linie cp_β und $T_u \ll T_\beta$ zuzuordnen [136]. Ein schematisches Phasenprisma dieses Systems ist in Abb. 3-9 dargestellt. Der Verlauf der Phasengrenzen wird bei Systemen mit technischen Komponenten im Vergleich zu dem in dieser Abbildung gezeigten Verhalten zwar stark verzerrt sein, ihm aber im Prinzip entsprechen.

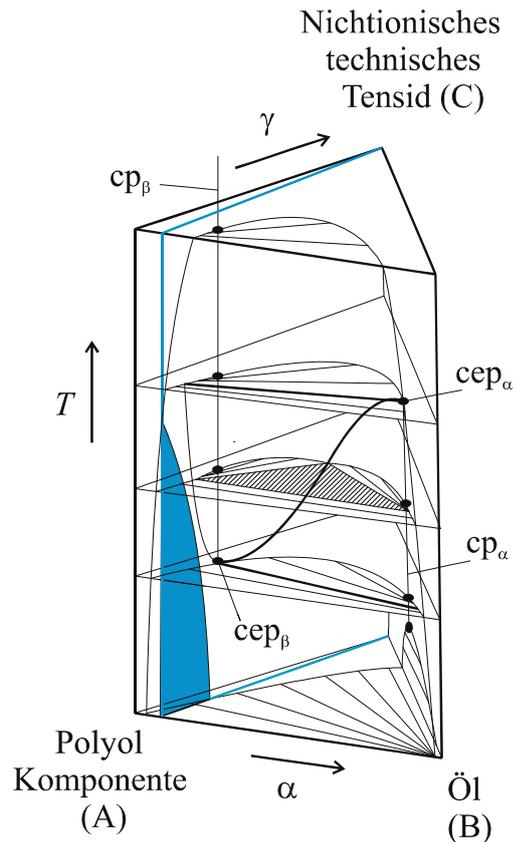


Abb. 3-9: Schematisches Phasenprisma eines pseudoternären Systems aus Polyol-Komponente, Öl und einem nichtionischen technischen Tensid. Eingezeichnet ist auch der Schnitt vorbei an der Trajektorie der mittleren Phase (blau) bei konstantem α .

Des Weiteren zeigt die Abb. 3-9 das Entstehen des Dreiphasenkörpers an der unteren kritischen Konnode und das zugehörige Gibbs'sche Phasendreieck. Mit steigender Temperatur wandert die Spitze des Dreiphasendreiecks, an der die Zusammensetzung der mittleren Phase abgelesen werden kann, im Uhrzeigersinn auf der eingezeichneten Trajektorie vom unteren kritischen Endpunkt cp_β zum oberen cp_α . Die obere kritische Konnode (siehe oberes Gibbs'sches Phasendreieck) schließt das Dreiphasengebiet. Das bei noch höherer Temperatur eingezeichnete Phasendreieck verdeutlicht die mit steigender Temperatur zunehmende Mischbarkeit zwischen polyolreicher Komponente und Öl. Die Ausdehnung der zentralen Mischungslücke nimmt im Gegensatz zu wässrigen Mikroemulsionen deutlich ab. Dieses Verhalten hat für $T(\gamma)$ -Schnitte bei kleinen und großen α -Werten folgende Konsequenz: an dem mit Blau eingezeichneten Schnitt ist gezeigt, dass man am Dreiphasengebiet vorbei schneidet und daher nur eine untere Mischungslücke detektiert werden kann. Dies entspricht genau dem in dieser Arbeit für Polyol-Mikroemulsionen bei kleinen Werten von α beobachteten Verhalten. Für das

System in Abb. 3-8 (rechts) liegt die Zusammensetzung des unteren kritischen Endpunktes cep_β zwischen $\alpha = 0.15$ und $\alpha = 0.20$.

Mikroskopisch betrachtet lässt sich der steile Verlauf der oberen Phasengrenze in den Systemen Polyol / TCPP – Pentan – technischer $\text{C}_{16/18}$ Alkylpolyethylenglykolether vermutlich wie folgt erklären. Je kleiner der α -Wert, desto weniger Öl und desto mehr polare Komponente befindet sich im System. Die polare Komponente besteht vorwiegend aus Polyol-Makromolekülen, deren polare Hydroxy- und Ester-Gruppen sowohl mit den Kopfgruppen des Tensids als auch miteinander wechselwirken können. Die Natur dieser Wechselwirkungen liegt in den stark polaren Wasserstoffbrückenbindungen und van der Waals'schen Anziehungskräften, die auch für die strukturelle Kontrolle von Makromolekülen entscheidend sind [47,137]. Schon eine sehr kleine Steigerung der Tensidkonzentration begünstigt diese Wechselwirkungen. Aus diesem Grund muss die Temperatur erhöht werden, um die Krümmung des amphiphilen Films um die Polyolkomponente zu induzieren (Zustand $\bar{2}$).

Einfluss der Polyolzusammensetzung auf das Phasenverhalten

Wie oben beschrieben, stößt man bei der Reduzierung des Cyclopentan-Gehalts auf $\alpha = 0.15$ in Systemen mit gleichen Anteilen an beiden Polyol-Typen auf eine Mischungslücke (Abb. 3-8). Als einer der Gründe für das Verschwinden der Phaseninversion bei kleinen α -Werten kann die hohe Löslichkeit des Cyclopentans in der polaren Phase vermutet werden. Zur Untersuchung dieses Phänomens wurde das Phasenverhalten von Systemen, die polarere Polyole mit höheren OH-Zahlen als PU23HS81 enthalten (siehe Kapitel 3.1.1, Tabelle 3-1), charakterisiert.

Das Ersetzen des Polyesterpolyols PU23HS81 z.B. durch das Zucker-gestartete Polyetherpolyol 20AP95 mit höherer OH-Zahl zeigte bereits bei $\alpha = 0.25$ eine untere Mischungslücke (Abb. 3-24 in [133]). Mit einem Polyol-Gemisch, das überwiegend aus Polyetherpolyolen besteht, kann also keine Strukturierung der Mischungen bei reduzierten Öl-Mengen erreicht werden. Die Zugabe von nur 5 Gew.% Wasser oder die Erhöhung des Anteils an Polyesterpolyol PU23HS81 führte jedoch zur Erzeugung einer Phaseninversion bei $\alpha = 0.15$ (Abb. 3-10).

Eine mögliche Erklärung für die Tendenz zur Erweiterung des Dreiphasenkörpers entlang der α -Achse mit steigendem Polyesterpolyolgehalt könnte die größere Polarität von

Polyesterpolyolen gegenüber Polyetherpolyolen sein. Das Phasenverhalten des wasserfreien Mikroemulsionssystems mit der Polyolzusammensetzung bei $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.223$ und $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.520$ (entspricht $\psi_{\text{PU23HS81/P}}^* = 0.70$) ist mit dem des wässrigen Mikroemulsionssystems mit 5% Wasser und $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.350$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.350$ (entspricht $\psi_{\text{PU23HS81/P}} = 0.50$) vergleichbar. Vermutlich wird durch Zugabe von Wasser oder höheren PU23HS81-Polyolanteilen die zentrale Mischungslücke im Phasenprisma vergrößert.

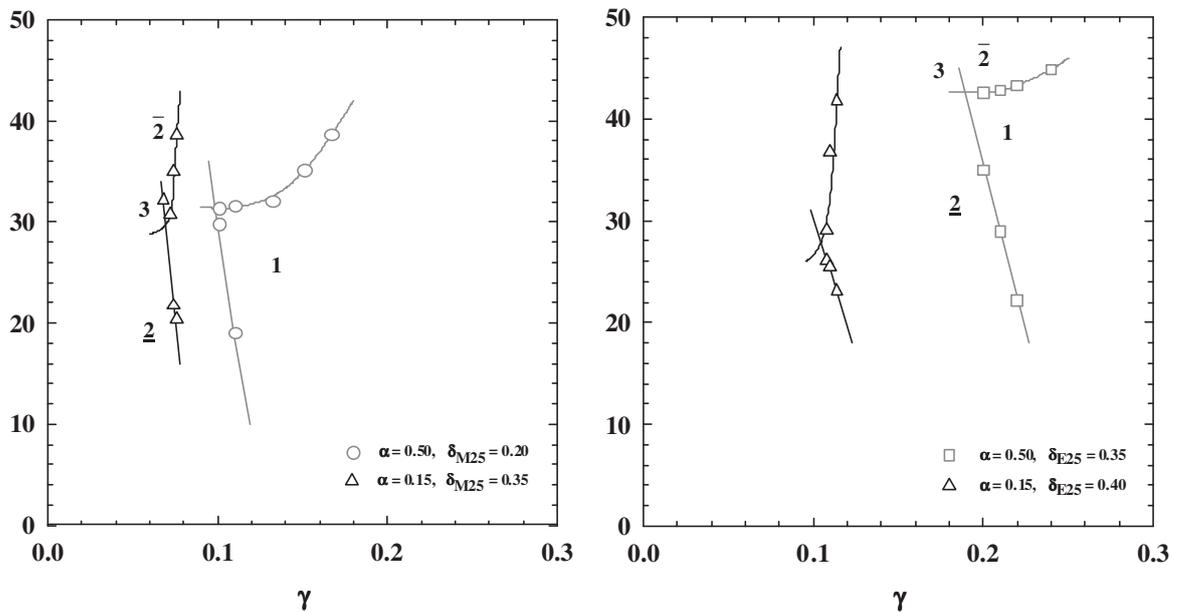


Abb. 3-10: $T(\gamma)$ -Schnitte der wässrigen und wasserfreien Polyol-Mikroemulsionen bei $\alpha = 0.50$ und $\alpha = 0.15$.
Links: Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O} / \text{PU26HB42} / \text{PU23HS81} / \text{TCPP} - \text{Cyclopentan} - \text{Marlipal}^{\text{®}} 1618/11 / \text{Marlipal}^{\text{®}} 1618/25$ mit 5 Gew.% Wasser ($\psi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.050$), $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.350$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.350$ und $\psi_{\text{TCPP}} = 0.250$. **Rechts:** Phasendiagramme des Systems $\text{PU26HB42} / \text{PU23HS81} / \text{TCPP} / \text{Desmorapid}^{\text{®}} 726b - \text{Cyclopentan} - \text{Emuldac}^{\text{®}} \text{AS-11} / \text{Emuldac}^{\text{®}} \text{AS-25} / \text{Tegostab}^{\text{®}} \text{B8421}$ mit $\psi_{\text{Kat}} = 0.010$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.223$ und $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.520$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.247$ und $\delta_{\text{TB8421}} = 0.20$.

$$\psi_{\text{PU23HS81/P}}^* = \frac{m_{\text{PU23HS81}}}{m_{\text{PU23HS81}} + m_{\text{PU26HB42}}}$$

Der Einfluss einzelner Polyole und Additive auf die Lage des \tilde{X} -Punktes des jeweiligen Mikroemulsionssystems ist in der Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Tabelle 3-2: Einfluss der in Mikroemulsionen eingesetzten Polyole und Additive [133].

Bezeichnung	Typ	Ausgangssystem	Verschiebung der Phasengrenzen*
PU23HS81	Aromatisches Polyester-polyol	Formamid / PU26HB42 – <i>n</i> -Oktan - Lutensol®TO5 ($\alpha = 0.50$, $\Psi_{\text{Formamid}} = 0.50$, $\Psi_{\text{PU26HB42}} = 0.50$)	$\Psi_{\text{PU26HB42}} = 0.50$ ersetzt durch $\Psi_{\text{PU26HB42}} = 0.25$ und $\Psi_{\text{PU23HS81}} = 0.25$ $\Delta \tilde{\gamma} = + 0.04$ $\Delta \tilde{T} = + 45.0 \text{ K}$
20AP95	Zucker gestartetes Polyether-polyol	PU23HS81 / PU26HB42 / TCPP / Desmorapid®726b – Cyclopentan – Emuldac®AS-11 / Emuldac®AS-25 / Tegostab®B8421 ($\alpha = 0.50$, $\Psi_{\text{PU26HB42}} = 0.375$, $\Psi_{\text{PU23HS81}} = 0.375$, $\Psi_{\text{TCPP}} = 0.25$, $\delta_{\text{E25}} = 0.25$, $\delta_{\text{TB8421}} = 0.20$)	$\Psi_{\text{PU23HS81}} = 0.375$ ersetzt durch $\Psi_{\text{20AP95}} = 0.075$ $\Psi_{\text{PU23HS81}} = 0.300$ $\Delta \tilde{\gamma} = + 0.01$ $\Delta \tilde{T} = + 3.0 \text{ K}$
Levagard®PP (TCPP)	Flamm-schutzmittel	Formamid / PU26HB42 – <i>n</i> -Oktan - Lutensol®TO5 ($\alpha = 0.50$, $\Psi_{\text{Formamid}} = 0.50$, $\Psi_{\text{PU26HB42}} = 0.50$)	$\Psi_{\text{PU26HB42}} = 0.50$ ersetzt durch $\Psi_{\text{PU26HB42}} = 0.20$ und $\Psi_{\text{TCPP}} = 0.30$ $\Delta \tilde{\gamma} = + 0.03$ $\Delta \tilde{T} = + 34.5 \text{ K}$
Tegostab®B8421	Stabilisator	PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – Cyclopentan - Marlipal®1618/11 / Emuldac®AS-25 ($\alpha = 0.50$, $\Psi_{\text{PU26HB42}} = 0.375$, $\Psi_{\text{PU23HS81}} = 0.375$, $\Psi_{\text{TCPP}} = 0.25$, $\delta_{\text{E25}} = 0.35$)	$\delta_{\text{M11}}=0.65$ ersetzt durch $\delta_{\text{M11}}=0.45$ und $\delta_{\text{TB8421}}=0.20$ $\Delta \tilde{\gamma} = + 0.06$ $\Delta \tilde{T} = + 13.8 \text{ K}$
Desmorapid®726b	Katalysator	PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – Cyclopentan - Marlipal®1618/11 / Emuldac®AS-25 / Tegostab®B8421 ($\alpha = 0.50$, $\Psi_{\text{PU26HB42}} = 0.375$, $\Psi_{\text{PU23HS81}} = 0.375$, $\Psi_{\text{TCPP}} = 0.25$, $\delta_{\text{E25}} = 0.35$, $\delta_{\text{TB8421}} = 0.20$)	$\Psi_{\text{Kat}} = 0.01$ $\Delta \tilde{\gamma} = 0.00$ $\Delta \tilde{T} = - 2.8 \text{ K}$

Polyol-Mikroemulsionen mit *n*-Pentan

Für die Herstellung von PUR-Hartschaumstoff für den Bausektor wird als Treibmittel überwiegend *n*-Pentan verwendet. Aus diesem Grund wurde in der Polyol-Mikroemulsion Cyclopentan durch *n*-Pentan ersetzt.

* Die Verschiebung wurde berechnet als Differenz der \tilde{X} -Punkten zwischen dem neuen System und dem jeweiligen Ausgangssystemen.

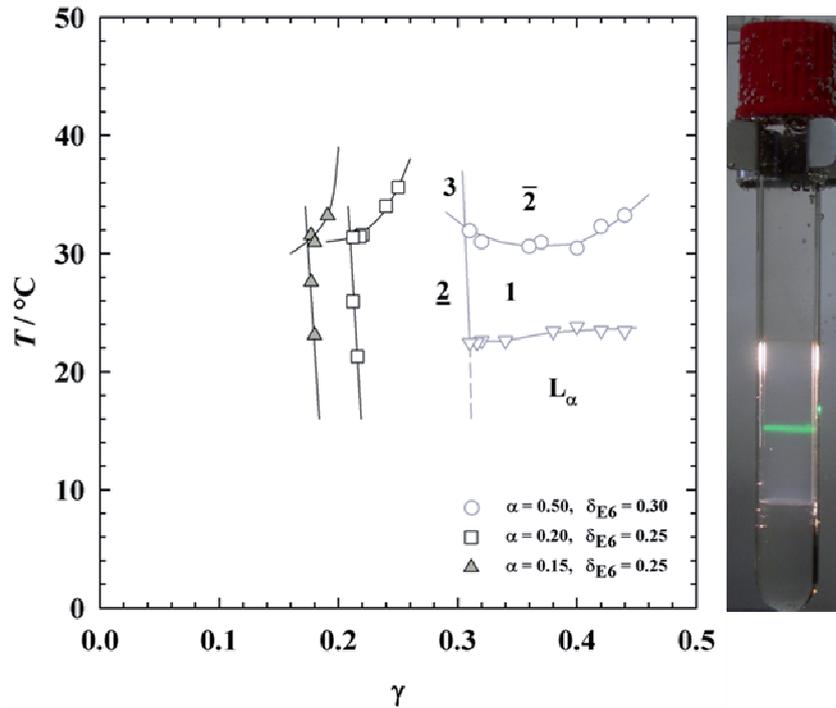


Abb. 3-11: α -Variation im System PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP / Desmorapid®726b – *n*-Pentan – Emuldac®AS-11 / Emuldac®AS-6 / Tegostab®B8421, gemessen bei $\Psi_{\text{Kat}} = 0.010$, $\Psi_{\text{PU26HB42}} = 0.223$ und $\Psi_{\text{PU23HS81}} = 0.520$, $\Psi_{\text{TCPP}} = 0.247$ und $\delta_{\text{TB8421}} = 0.20$. In Systemen bei $\alpha = 0.20$ (Quadrate) und $\alpha = 0.15$ (Dreiecke) wurde die Menge an Emuldac®AS-6 im Tensidanteil von 30 Gew.% auf 25 Gew.% verringert, um die Lage der Phasengrenzen von niedrigen Temperaturen in den Messbereich zu verschieben. Das Foto zeigt einen Dreiphasenzustand mit einer ausgeprägten mittleren Phase für das System bei $\alpha = 0.50$, $\gamma = 0.22$, $T = 70^\circ\text{C}$.

Abb. 3-11 zeigt das Phasenverhalten des *n*-Pentan-Systems. Im Vergleich zum System mit Cyclopentan (Abb. 3.10, rechts) scheint es, dass die Phasengrenzen im System mit *n*-Pentan bei $\alpha = 0.50$ im Uhrzeigersinn „gedreht“ sind. Auffällig ist auch, dass das Einphasengebiet zu tiefen Temperaturen hin von einer flüssigkristallinen lamellaren Phase (L_α) begrenzt wird. Das System wird außerdem deutlich ineffizienter. Das lineare Öl ist also schlechter solubilisierbar als das vergleichbare cyclische Öl. So liegt der Fischschwanzpunkt des Systems PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP / Desmorapid®726b – *n*-Pentan – Emuldac®AS-11 / Emuldac®AS-6 / Tegostab®B8421 bei $\tilde{\gamma} = 0.308$, während sich der des Systems PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP / Desmorapid®726b – Cyclopentan – Emuldac®AS-11 / Emuldac®AS-25 / Tegostab®B8421 bei $\tilde{\gamma} = 0.190$ befindet. Die Phasengrenzen sind zudem zu deutlich höheren Temperaturen verschoben. Damit die Phasengrenzen im messbaren Bereich liegen, wurde statt des hydrophileren Tensids Emuldac®AS-25 das hydrophobere Emuldac®AS-6 mit 6 Ethoxygruppen verwendet.

Der \tilde{X} -Punkt liegt entsprechend bei $\tilde{T} = 32.0^\circ\text{C}$. Es wurde ein ausgedehntes Dreiphasengebiet gefunden. Das Foto im oberen linken Teil der Abb. 3-11 zeigt eine dreiphasige Probe des Systems mit *n*-Pentan, die bei einem Tensidmassenbruch von $\gamma = 0.22$ und bei $T = 70.05^\circ\text{C}$ eine relativ breite mittlere Phase aufweist. Die Streuung des durch die mittlere Mikroemulsionsphase laufenden grünen Laserstrahls deutet auf die Mikrostrukturierung hin.

Die α -Variation zeigt, dass ein für Mikroemulsionen typisches Phasenverhalten im System, das in der polaren Komponente einen überwiegenden Anteil an Polyesterpolyol PU23HS81 ($\psi_{\text{PU23HS81/P}} = 0.70$) enthält, auch mit *n*-Pentan bei $\alpha = 0.15$ beobachtet wird.

Zusammenfassung Polyol-Mikroemulsionen mit Alkanen bei Normaldruck

Polyol-Mikroemulsionen stellen Systeme mit hoher Viskosität dar. Ein solches System handhaben zu können und das Phasenverhalten in gewünschter Weise einstellen zu können, ist für die Industrie von großer Bedeutung. Auch wissenschaftlich ist eine wasserfreie Mikroemulsion sehr interessant, da in der Literatur bis jetzt nur sehr wenige vergleichbare Mikroemulsionssysteme ohne Wasser beschrieben worden sind. Im Verlauf dieser Arbeit wurde eine optimierte wasserfreie Polyol-Mikroemulsion formuliert, die neben einer Polyolmischung als Hauptkomponente, Flammschutzmittel, Schaumstabilisator, Katalysator und nur 15 Gew.% Cyclopentan bzw. *n*-Pentan enthält. Als Tenside wurden technische langkettige $\text{C}_{16/18}$ -Alkylpolyethylenglykolether verwendet. Das Phasenverhalten dieser nichtionischen Mikroemulsionen aus polyolhaltiger Komponente und Kohlenwasserstoff (C5) zeigt typische Eigenschaften wässriger Mikroemulsionen in Bezug auf die Phasenabfolge als Funktion der Temperatur, der Anzahl an Ethoxygruppen des Tensides und in Bezug auf die Struktur des Kohlenwasserstoffes (kettenförmig oder ringförmig). Im Fall des Kohlenwasserstoffgehaltes besteht jedoch ein deutlicher Unterschied zu wässrigen Systemen in der Änderung der oberen Phasengrenze ($1 \rightarrow \bar{2}$). Sie verläuft bei abnehmendem α immer steiler und führt zu einer deutlichen Verbreiterung des Einphasengebietes (vgl. Abb. 3-8, rechts). Dieses Verhalten zeigt die Abwesenheit der oberen Mischungslücke im pseudobinären System Polyol - $\text{C}_{16/18}$ -Alkylpolyethylenglykolether.

Die Grundvoraussetzung für die Entstehung einer Mikroemulsion ist vor allem eine breite Mischungslücke zwischen einer polaren und einer unpolaren Komponente.

Für die Formulierung von an das Aufschäumen angepassten wasserfreien Mikroemulsionen sollte daher die polare Phase so aus den verschiedenen Polyoltypen und Zusatzstoffen kombiniert werden, dass die in dieser polaren Phase gelöste Menge des Öls minimiert wird. Durch den Übergang zu höheren Anteilen des Polyesterpolyols PU23HS81 ($\psi_{\text{PU23HS81/P}} = 0.70$) konnte zudem eine optimierte wasserfreie Polyolformulierung mit dem gewünschten Cyclopentan oder *n*-Pentan Gehalt von $\alpha = 0.15$ hergestellt werden (vgl. Abb. 3-10 und 3-11). Die Formulierung dieser optimierten wasserfreien Mikroemulsion stellt somit einen wichtigen Schritt zur industriellen Herstellung von PUR-Nanoschäumen mit existierender Verfahrenstechnik dar.

Tipp für Forscher: Für die Formulierung der Mikroemulsionen mit wasserfreier Polyol-Komponente sollen die Tenside gut getrocknet werden, da schon kleine Spuren von Wasser eine wesentliche Temperaturverschiebung der Phasengrenzen bewirken.

3.1.3 Polyol-Mikroemulsionen mit Propan

Das Phasenverhalten der Mikroemulsionen H_2O – Alkan – Tensid in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Alkans ist gut untersucht. Insofern war der nächste sinnvolle Schritt zur Formulierung der überkritischen Gas-Mikroemulsionen für das POSME-Verfahren eine systematische Umstellung der Polyol-Mikroemulsionen mit Pentan zunächst auf Propan. Die folgenden Systeme enthalten neben der Polyolformulierung das Diphenylmethan (DPM) – eine nichtreaktionsfähige Modellverbindung für Diisocyanat. Sein dem TDI ähnliches Phasenverhalten wird in Kapitel 5.1.2 dargestellt.

Die Kunst der Formulierung einer Mikroemulsion besteht darin ein effizientes Tensid zu finden, das optimal mit polarer und unpolarer Komponente wechselwirken kann. Tenside belegen die Grenzfläche zwischen polarem und unpolarem Medium und bilden einen Film deren Krümmung die Strukturierung der Mikroemulsion bedingt. Im Folgenden sind die Tenside aufgelistet, die für das System DPM / PU23HS81 / PU26HB42 / TCPP – Propan – Tensid getestet wurden:

- Unlöslich im System:
 - APG 264-G (C_{12} - C_{14} Alkylpolyglycosid, Fa. Cognis)
 - SDS (Natriumdodecylsulfat, ionisch, Fa. Fluka)
 - C_{18} TAB (*n*-Alkyltrimethylammoniumbromid, ionisch, Fa. Fluka)

- Löslich im System, ineffizient:
 - SMO (Sorbitanmonooleat, Fa. Evonik)
 - Walloxen[®]TR60 (*iso*-C₁₃E₆, Fa. Wall-Chemie)
 - Walloxen[®]NO90 (Nonylphenol-9-polyglykolether, Fa. Wall-Chemie)
 - AOT (Aerosol T, Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat, ionisch, Fa. Fluka)
 - Tegostab[®]B8421 (Polyether-Polysiloxan, Fa. Evonik)
 - MS 007/008 (Polyether-Polysiloxane, Fa. Evonik)

- Löslich im System, detailliert untersucht
 - Emuldac[®]AS-11, Emuldac[®]AS-25 (Fa. Sasol)
 - TEGO[®]SMO 80 V (Polyoxyethylen-(20)-sorbitan monooleat + 80 Ethoxylengruppen, Fa. Evonik)
 - Walloxen[®]NO60 (Nonylphenol-6-polyglykolether, Fa. Wall-Chemie)

Wie man sehen kann, ist die Auswahl geeigneter Tenside begrenzt. Wir starten bei den für Polyol-Mikroemulsionen mit Pentan schon bekannten Emuldac[®]-Tensiden. Im linken Teil von Abb. 3-12 (links) sind die Phasendiagramme des Systems DPM/PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – Propan – Emuldac[®]AS-11 / Emuldac[®]AS-25 bei $\alpha = 0.50$, $p = 220$ bar, $\psi_{\text{DPM}} = 0.500$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.120$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.280$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.100$ mit der Variation des Anteils des Tensides Emuldac[®]AS-25 δ_{E25} in der Tensidmischung dargestellt. Polares Emuldac[®]AS-25 übt einen starken Einfluss auf das System aus. Bei der Zugabe von nur 5 Gew.% ($\delta_{\text{E25}} = 0.05$) verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt von $\tilde{T} = 29.3^\circ\text{C}$, $\tilde{\gamma} = 0.46$ auf $\tilde{T} = 55.0^\circ\text{C}$, $\tilde{\gamma} = 0.50$ zu höherer Temperatur und höherem Tensidmassenbruch. Bei kleineren γ -Werten wurde ein sich relativ schnell trennender 3-phasiger Zustand beobachtet, was ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen einer Mikroemulsion ist.

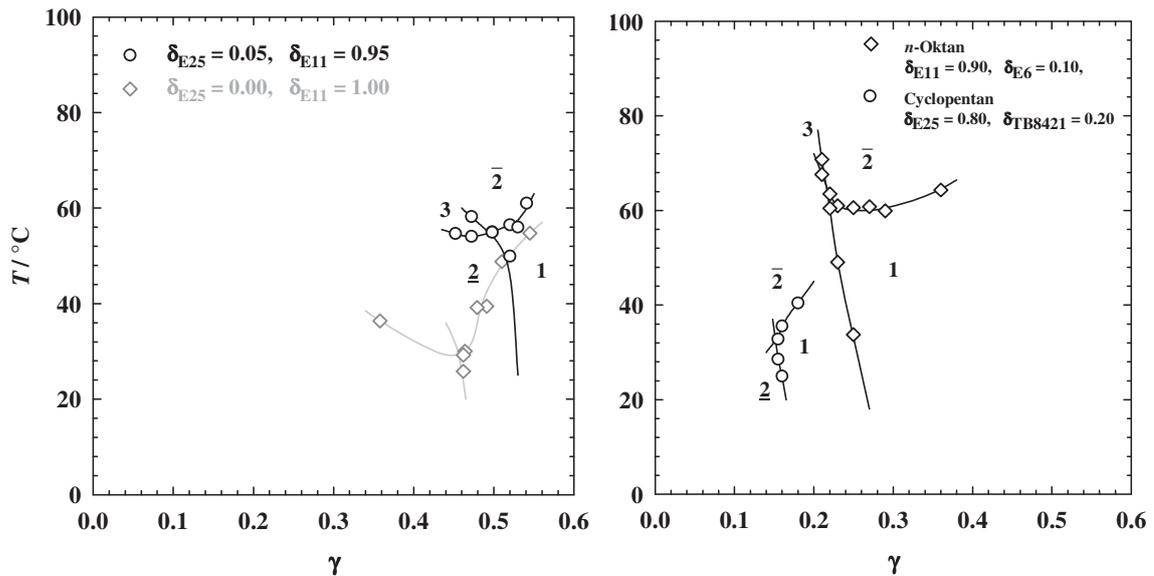


Abb. 3-12: $T(\gamma)$ -Schnitte **Links:** DPM / PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – Propan – Emuldac[®]AS-11 / Emuldac[®]AS-25 bei $\alpha = 0.50$, $p = 220$ bar, $\psi_{\text{DPM}} = 0.500$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.120$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.280$ und $\psi_{\text{TCPP}} = 0.100$. **Rechts:** DPM / PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – Cyclopentan / *n*-Oktan – Emuldac[®]AS-25 / Tegostab[®]B8421 bei $\alpha = 0.50$, $p = 220$ bar, $\psi_{\text{DPM}} = 0.500$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.188$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.188$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.124$ und $\delta_{\text{TB8421}} = 0.20$.

In rechten Teil von Abb. 3-12 sind Polyol-Mikroemulsionen mit einer Mischung aus Cyclopentan und *n*-Oktan dargestellt. Wegen der ähnlichen Zusammensetzung der übrigen Komponenten lässt sie sich mit der Propan-Mikroemulsion qualitativ vergleichen. Während die Tensid-Komponente der Mikroemulsion mit Cyclopentan aus 80 Gew.% Emuldac[®]AS-25 besteht, zeigt die Mikroemulsion mit Propan eine identische Temperaturlage mit dem lipophilerem Emuldac[®]AS-11 als Tensid-Komponente. Aus den Kenntnissen der wässrigen Mikroemulsionen sollte die Reduzierung der Alkankettenlänge die Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen und eventuell zu kleineren Tensidmassenbrüchen γ verschieben. Hier wird dieser Trend nicht bestätigt. Im Gegenteil wird ein direkter Übergang von Cyclopentan zu Propan die Phasengrenzen zu höheren Temperaturwerten verschieben. Auf der Temperaturskala lassen sich die Propan-Mikroemulsionen eher mit *n*-Oktan-Mikroemulsionen vergleichen. Darüber hinaus sind Propan-Mikroemulsionen deutlich ineffizienter. Wegen der unterschiedlichen Dichte von Propan und Cyclopentan ist der unterschiedliche Volumenbruch der Öl-Komponente ϕ zu bemerken. Für die Propan-Mikroemulsion bei $p = 220$ bar ist $\phi = 0.69$ und für die Cyclopentan-Mikroemulsion bei $p = 1$ bar ist $\phi = 0.62$. Daraus kann man schließen, dass

die Variation des Propan-Anteils das Phasenverhalten der Polyol-Mikroemulsion sehr stark ändern wird. Das sollen die folgenden systematischen Untersuchungen zeigen.

In Abb. 3-13 sind die Ergebnisse der α -Variation dargestellt. Wie bereits vermutet, verschieben sich die Phasengrenzen des Systems bei kleineren α -Werten zu deutlich tieferen Temperaturen und lassen sich im Messfenster nicht mehr detektieren. Dieser Effekt wurde direkt durch einen größeren Anteil an Emuldac[®]AS-25 δ_{E25} im System kompensiert. Interessant ist die starke Erhöhung der Effizienz der Tensid-Mischung bei der Reduzierung des Propan-Anteils α . Wenn bei $\alpha = 0.50$ der \tilde{X} -Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0.50$, $\tilde{T} = 54.9^\circ\text{C}$ liegt, ist die Tensid-Mischung bei $\alpha = 0.30$ trotz der Erhöhung des Anteils an Emuldac[®]AS-25 von $\delta_{E25} = 0.05$ auf bis zu $\delta_{E25} = 0.25$ wesentlich effizienter. Der \tilde{X} -Punkt für das System bei $\alpha = 0.30$ liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.28$, $\tilde{T} = 40.6^\circ\text{C}$. Eine mögliche Erklärung dafür ist die hohe monomere Löslichkeit von Emuldac[®]-Tensiden in Propan. Mit kleiner werdendem Propan-anteil wird auch die monomere Löslichkeit des Tensides geringer. Je höher die Ethoxygruppen-Zahl im Tensid, wie z.B. beim Emuldac[®]AS-25 im Vergleich zum Emuldac[®]AS-11, desto schlechter ist die Öllöslichkeit des Tensids. Das erklärt unter anderem auch den stark lipophoben Einfluss des Emuldacs[®]AS-25 in der Mikroemulsion bei $\alpha = 0.50$ (vgl. Abb. 3-12, links). Das Tensid beeinflusst bereits bei einem kleinen Anteil von $\delta_{E25} = 0.05$ deutlich die Krümmung des amphiphilen Films. Dies lässt vermuten, dass sich das Tensid überwiegend an der Grenzfläche befindet.

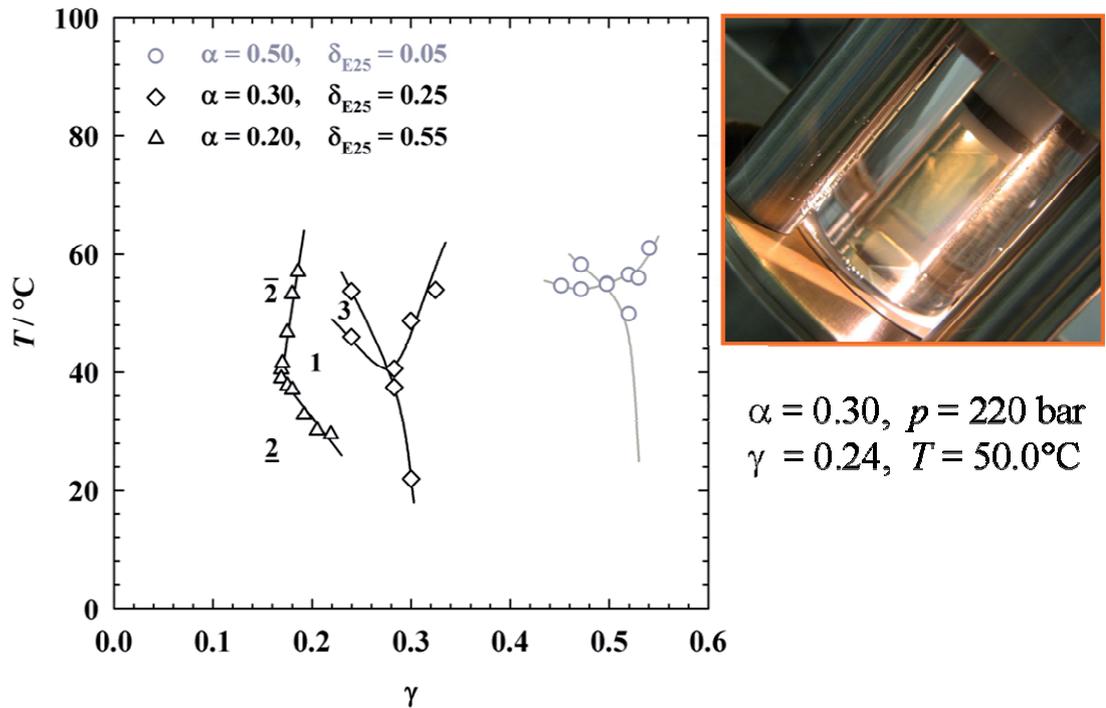


Abb. 3-13: α -Variation im System DPM / PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – Propan – Emuldac®AS-11 / Emuldac®AS-25 bei $p = 220 \text{ bar}$, $\psi_{\text{DPM}} = 0.500$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.120$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.280$ und $\psi_{\text{TCPP}} = 0.100$. Auf dem Foto ist der dreiphasige Zustand bei $\alpha = 0.30$ dargestellt. Bei $\alpha = 0.20$ konnte kein Dreiphasengebiet mehr beobachtet werden.

Während bei $\alpha = 0.30$ ein Dreiphasengebiet gefunden wurde (siehe auch Foto, Abb. 3-13), wurde für das System bei $\alpha = 0.20$ kein Dreiphasenzustand beobachtet. Das System bei $\alpha = 0.20$ zeigt aber noch die Phaseninversion, die bei weiterer Verringerung des Propananteils nicht mehr zu finden war. Dort trat eine untere Mischungslücke auf. Das kann wieder mit einer nicht ausreichenden Ausdehnung der zentralen Mischungslücke Polyol-Komponente – Propan erklärt werden (vgl. Abb. 3-9). Bei $p = 220 \text{ bar}$ und $T = 50^\circ\text{C}$ beträgt die Löslichkeit des Propans in Polyol-Mischung 8 Gew.% (entspricht $\alpha = 0.08$).

Interessant ist die große Effizienzerhöhung in der Gas-Mikroemulsion, wenn ein geringer Anteil des Gases durch höhere Alkan-Homologe ersetzt wird. Aus Abb. 3-14 lässt sich entnehmen, wie groß der Beitrag des *n*-Pentans bei $\alpha = 0.50$ für die van der Waals'sche Wechselwirkungen zwischen den Tensidschwänzen und der Öl-Komponente ist – und das obwohl nur 10 Gew.% *n*-Pentan ($\beta = 0.10$) gelöst in Propan vorliegen. Die Tensidmoleküle krümmen die Grenzfläche um das Polyol schon bei niedrigeren Temperaturen. *n*-Pentan drängt das Tensid aus der Öl-Komponente an die Grenzfläche,

wodurch die Effizienz des Tensids steigt. Der \tilde{X} -Punkt verschiebt sich dabei auf $\tilde{\gamma} = 0.43$, $\tilde{T} = 36.9^\circ\text{C}$. Durch diese stärkeren Wechselwirkungen breitet sich außerdem das Dreiphasengebiet aus.

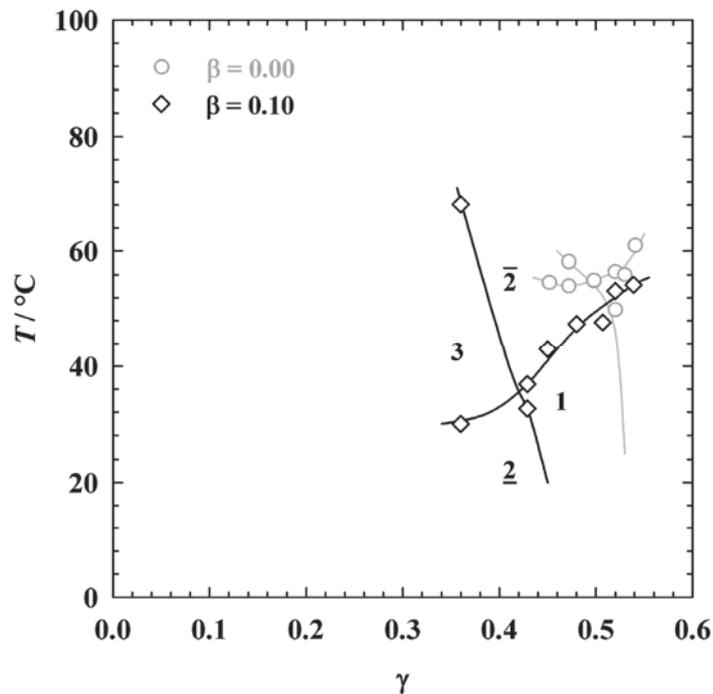


Abb. 3-14: $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems DPM / PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – Propan / *n*-Pentan – Emuldac® AS-11 / Emuldac® AS-25 bei $\alpha = 0.50$, $p = 220$ bar, $\psi_{\text{DPM}} = 0.500$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.120$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.280$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.100$ und $\delta_{\text{E25}} = 0.05$.

Die beiden anderen Tenside, die am Anfang des Abschnittes aufgelistet wurden, zeigen im Vergleich zu Emuldac-Tensiden keine Effizienzerhöhung (siehe Tabelle 3-3). Dabei ist TEGO®SMO 80 V im Vergleich zu Emuldac®AS-11 ein lipophoberes Tensid und Walloxen®NO60 – ein lipophileres Tensid.

Tabelle 3-3: Einfluss von Tensiden TEGO®SMO 80 V und Walloxen®NO60 auf das System DPM / PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – Propan – Tensid-Komponente bei $\alpha = 0.50$, $p = 220$ bar, $\psi_{\text{DPM}} = 0.500$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.120$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.280$ und $\psi_{\text{TCPP}} = 0.100$.

Tensid	Tensid-Komponente	Verschiebung des \tilde{X} -Punktes*
TEGO®SMO 80 V	TEGO®SMO 80 V / Emuldac®AS-11 $\delta_{\text{SMO-80}} = 0.20$	$\Delta\tilde{\gamma} = + 0.03$ $\Delta\tilde{T} = + 20.0$ K
Walloxen®NO60	Walloxen®NO60 / Emuldac®AS-11 / Emuldac®AS-25 $\delta_{\text{W NO-60}} = 0.20$, $\delta_{\text{E25}} = 0.05$	$\Delta\tilde{\gamma} = - 0.01$ $\Delta\tilde{T} = - 7.0$ K

* Die Verschiebung wurde berechnet als Differenz der \tilde{X} -Punkten zwischen neuem und Ausgangssystem.

Als Ausgangspunkt der Darstellung eines Polyurethan-Nanoschaums nach POSME sollten die formulierten Polyol-Mikroemulsionen ein Diisocyanat enthalten. Die Problematik dieses Schrittes wird detailliert in Kapitel 3.1.5 beschrieben. Hier wird nur ein wichtiger Aspekt betrachtet. Bei der Durchführung der Polyurethan-Reaktion in Mikroemulsion kann Isocyanat nicht nur mit den OH-Gruppen des Polyols, sondern auch mit den OH-Gruppen des Tensides reagieren, was die Mikroemulsion destabilisiert. Deshalb ist es sinnvoll das Tensid zu schützen. Daher wurden für Isocyanat acetylierte Tenside (Abb. 3-15) verwendet werden, die bei der Fa. Bayer MaterialScience AG synthetisiert wurden.

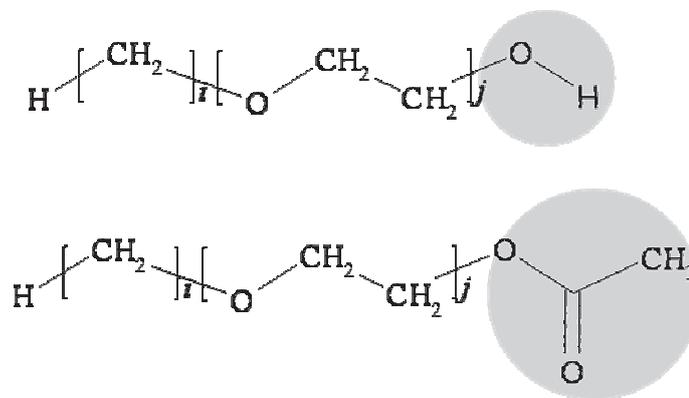


Abb. 3-15: Strukturformel eines Alkylpolyglykolethers C_iE_j und seines acetylierten Analogons.

Wegen der schwächeren Fähigkeit zur Wasserstoffbrücken-Bildung zeigt das acetylierte Tensid höhere Lipophilie und eine Effizienz-Abnahme im Vergleich zum gleichen OH-haltigen Tensid (Abb. 3-16). Um die Temperaturlage der Mikroemulsion bei der Umstellung auf eine acetylierten Tensid-Mischung konstant zu halten, soll der Anteil an lipophoberem Tensid Emuldac[®] AS-25 von $\delta_{E25} = 0.25$ auf $\delta_{E25} = 0.45$ erhöht werden.

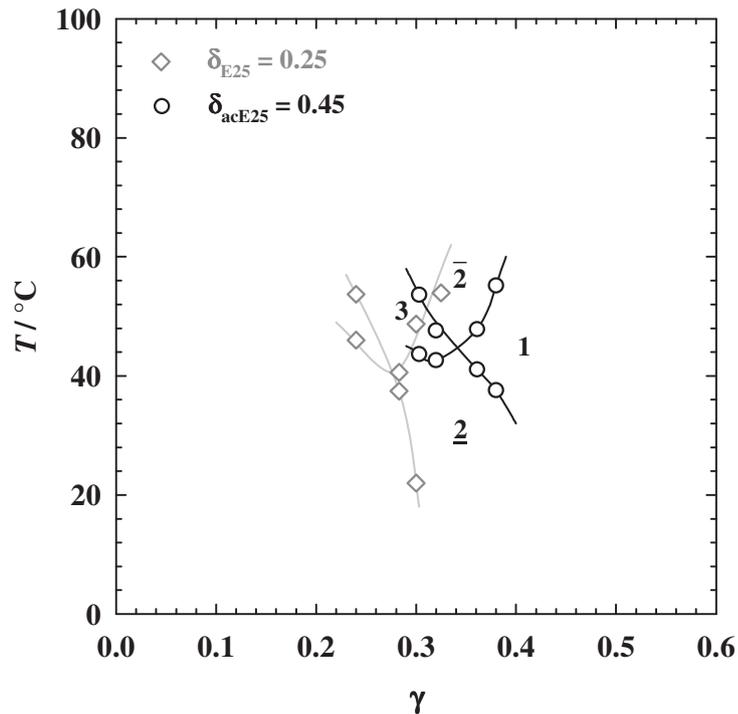


Abb. 3-16: Umstellung des Systems DPM / PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – Propan – Emudac[®]AS-11 / Emuldac[®]AS-25 bei $\alpha = 0.30$, $p = 220$ bar, $\psi_{\text{DPM}} = 0.500$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.120$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.280$ und $\psi_{\text{TCPP}} = 0.100$ auf acetylierte Tenside ac.Emudac[®]AS-11 / ac.Emuldac[®]AS-25.

Zusammenfassung

Das Phasenverhalten der Polyol-Mikroemulsionen mit Propan ist identisch mit dem Phasenverhalten von Polyol-Mikroemulsionen mit langkettigen Alkanen als Öl-Komponente. Bei den untersuchten Systemen mit Cyclopentan und *n*-Oktan ähnelt das Phasenverhalten der Polyol-Mikroemulsion mit Propan mehr dem *n*-Oktan-System. Da das Messen unter Hochdruck sehr zeitaufwändig ist, ist es für die Formulierung neuer Mikroemulsionen erheblich von Vorteil, dass das Phasenverhalten unter Normaldruck auf die Bedingungen unter Hochdruck übertragen werden kann. Dabei ist nur die höhere monomere Löslichkeit des Tensides im Gas zu berücksichtigen, die die Effizienz des Tensides ungünstig beeinflusst.

3.1.4 Polyol-Mikroemulsionen mit überkritischem CO₂

Der innovative Einsatz eines überkritischen Fluides als Öl-Komponente in einer Mikroemulsion ist ein entscheidender Schritt zur Kontrolle der Porengröße in einem aus Mikroemulsion entstehenden Nanoschaum nach dem POSME-Verfahren. Besonders attraktiv ist die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid als umweltverträgliches Treibmittel [82]. Erste Herausforderung auf dem Weg zu einem Nanoschaum ist jedoch die Formulierung einer Mikroemulsion mit dem überkritischen Fluid.

Dies erfordert zunächst die Auswahl von geeigneten Tensiden. Wegen der hohen Affinität fluorierter Kohlenwasserstoffen zu CO₂ werden bei den meisten Mikroemulsionen mit überkritischem CO₂ fluorierte Tenside eingesetzt [138-140]. Aus diesem Grund wurden sie als erste Kandidaten für die Formulierungen der Polyol-Mikroemulsionen mit überkritischem CO₂ charakterisiert. Aus einer Reihe von in CO₂-Mikroemulsionen effizienten fluorierten nichtionischen Tensiden wurde basierend auf den Untersuchungen von KRAMER an wässriger Mikroemulsionen [41] das relativ hydrophile Tensid Zonyl[®]FSN-100 (Fa. DuPont) ausgesucht. Die Zusammensetzung dieses technischen Tensides entspricht in etwa FC_{8,2}E₁₀. In Abb. 3-17 ist der Einfluss des Zonyl[®]FSN-100 bei $\delta_{\text{FSN}} = 0.80$ auf das Phasenverhalten einer wässrigen und einer Polyolhaltigen Mikroemulsionen miteinander verglichen. Das Fehlen der unteren Phasengrenze in dem Polyol-System, das 20 Massenanteilen des schaumstabilisierenden Polyether-Polysiloxan Tegostab[®]B8421 ($\delta_{\text{TB8421}} = 0.20$) in der amphiphilen Komponente enthält, deutet auf die geringe Lipophobie des Zonyl[®]FSN-100 hin, so dass die Phasengrenzen nicht vollständig im Temperatur-Messfenster liegen.

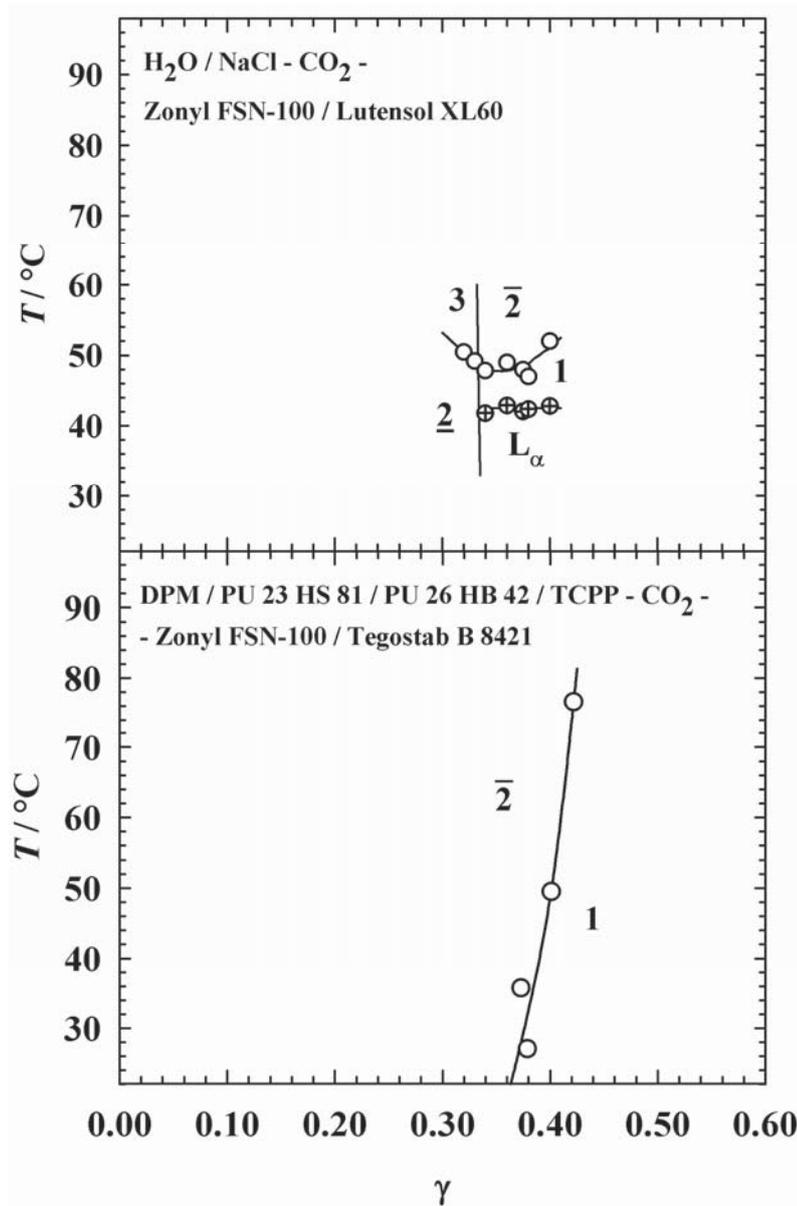


Abb. 3-17: Vergleich der $T(\gamma)$ -Schnitte von zwei Systemen bei $p = 220$ bar und $\delta_{\text{FSN}} = 0.80$. Oben: wässrige Mikroemulsion bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.01$ (entnommen aus [41], Abb. 4-12). Unten: Polyol-Mikroemulsion bei $\alpha = 0.50$, $\psi_{\text{DPM}} = 0.500$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.120$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.280$ und $\psi_{\text{TCPP}} = 0.100$.

Die Verschiebung der Phasengrenzen zu höheren Temperaturen gelang beim Ersetzen von 10 Massenanteilen des Zonyl[®]FSN-100 durch ein sehr polares Tensid, Emuldac[®]AS-80 mit 80 Ethoxygruppen. Der \tilde{X} -Punkt wurde im System mit $\alpha = 0.50$ bei $\tilde{\gamma} = 0.35$, $\tilde{T} = 53.05^\circ\text{C}$ gemessen (Abb. 3-18). Die untere Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ lässt sich aufgrund des sehr steilen Verlaufs nicht detektieren. Dieser Effekt ist eine Auswirkung der breiten Verteilung des Ethoxyierungsgrades technischer Tenside (siehe Kapitel 2.1.2), ein Effekt der auch für wässrige CO_2 -Mikroemulsionen typisch ist [85,41].

Der CO_2 -Anteil in diesem wasserfreien Multikomponenten-System konnte nur bis $\alpha = 0.30$ reduziert werden. Dabei ist die Tensidmischung viel effizienter geworden. Dies kann mit der hohen monomeren Löslichkeit des Tensides in CO_2 erklärt werden. Bei kleiner werdendem α steht mehr Tensid an der Grenzfläche zur Verfügung. Ein anderes Phänomen konnte nicht so leicht interpretiert werden: Statt dem bei höheren Temperaturen erwarteten Phasenübergang $1 \rightarrow \bar{2}$ wurde oberhalb der oberen Phasengrenze ein Zustand beobachtet, bei dem CO_2 aus der Mikroemulsion ausgeschieden wurde und eine obere Exzessphase bildete. Der Einfluss einer hohen Temperatur, bei der die Dichte von CO_2 kleiner wird und damit das Fluid mit den Tensidschwänzen schwächer wechselwirkt, kann bei der Temperatur unter $T = 60^\circ\text{C}$ ausgeschlossen werden. Es bleibt die Vermutung der schwachen Strukturierung der Mischung. Die nachfolgenden Untersuchungen sollten das ungewöhnliche Phasenverhalten erklären.

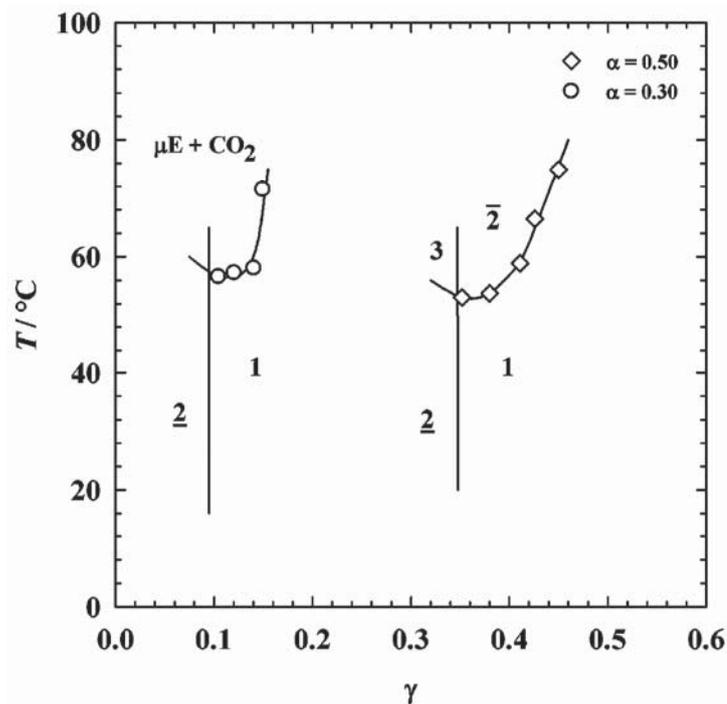


Abb. 3-18: α -Variation im System DPM / PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – CO_2 – Zonyl[®]F5N-100 / Emudac[®]AS-80 / Tegostab[®]B8421 bei $p = 220$ bar, $\psi_{\text{DPM}} = 0.500$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.120$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.280$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.100$, $\delta_{\text{E80}} = 0.10$ und $\delta_{\text{TB8421}} = 0.20$.

Bei weiterer Reduzierung des CO_2 -Anteils wurde keine Mikroemulsion mehr gefunden, so dass $\alpha = 0.30$ ein Grenzfall sein könnte. Das wird deutlich, wenn man die binäre Mischungslücke polare – unpolare Komponente betrachtet (siehe Abb. 3.19). Man sieht,

dass bei dem Druck $p = 220$ bar in der Polyol-Mischung ohne das Isocyanat-Modellsystem DPM schon 10 Gew.% CO_2 löslich sind. DPM wirkt wie einen Lösungsvermittler für CO_2 im ganzen Temperatur-Messbereich. Die CO_2 -Löslichkeit steigt mit dem Druck an und erreicht bei $p = 220$ bar 20 Gew.%. Damit ist eine wichtige Bedingung für die Mikroemulsion-Bildung, eine breite Mischungslücke zwischen polarer und unpolarer Komponente, nicht erfüllt.

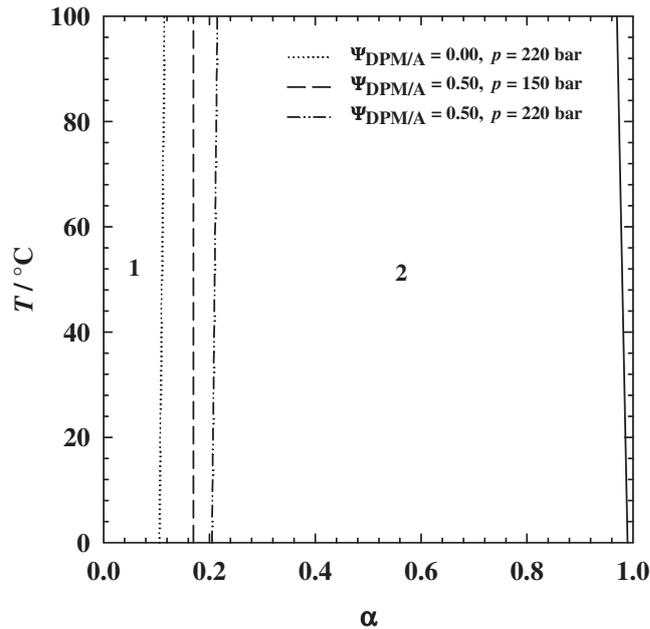


Abb. 3-19: Mischungslücke im binären System DPM / PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – CO_2 bei $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.120$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.280$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.100$ gemessen im Temperatur-Bereich von 20°C bis 90°C ($\Delta\alpha = \pm 0.02$).

Im Folgenden wurde den Einfluss von DPM auf das Phasenverhalten von Polyol-Mikroemulsion untersucht (siehe Abb. 3-20). Die Phasengrenzen der Mikroemulsion ohne DPM ($\psi_{\text{DPM}} = 0.00$) liegen im Vergleich zur Mikroemulsion mit 50 Gew. % DPM in der polaren Komponente ($\psi_{\text{DPM}} = 0.50$) bei leicht höheren Temperaturen, deshalb wird weniger ($\delta_{\text{E80}} = 0.07$ statt $\delta_{\text{E80}} = 0.10$) vom polaren Tensid Emuldac[®]AS-80 benötigt, um eine identische Temperaturlage des \tilde{X} -Punktes zu erreichen. Die obere Phasengrenze $1 \rightarrow \bar{2}$ der Polyol-Mikroemulsion ohne DPM verläuft sehr steil, was das genaue Ausmessen schwierig macht. Außerdem ist der Phasenübergang kinetisch gehemmt.

Im System mit 60 Gew. % DPM wurde keine für Mikroemulsionen typische Phaseninversion beobachtet. Bei der Tensidkonzentrationen bis zu $\gamma = 0.28$ wurde im ganzen Temperaturbereich der Zustand $\underline{2}$ detektiert, bei dem das Amphiphil vornehmlich in der DPM / Polyol-Phase gelöst ist und der größere Teil des Kohlendioxides die obere Exzess-Phase bildet. Der $\underline{2}$ -Zustand erstreckt sich auch bei höheren γ -Werten über den gesamten messbaren Temperaturbereich. Betrachtet man das System bei $\alpha = 0.30$ und $\psi_{\text{DPM}} = 0.50$ (Abb. 3-18), deren polare Komponente einen größeren Anteil als im System bei $\alpha = 0.50$ hat und deshalb aus einer größeren DPM-Menge besteht, beobachtet man nur eine vertikale Phasengrenze des Übergangs $1 \rightarrow \underline{2}$. Somit handelt es sich bei diesem System um keine Mikroemulsion.

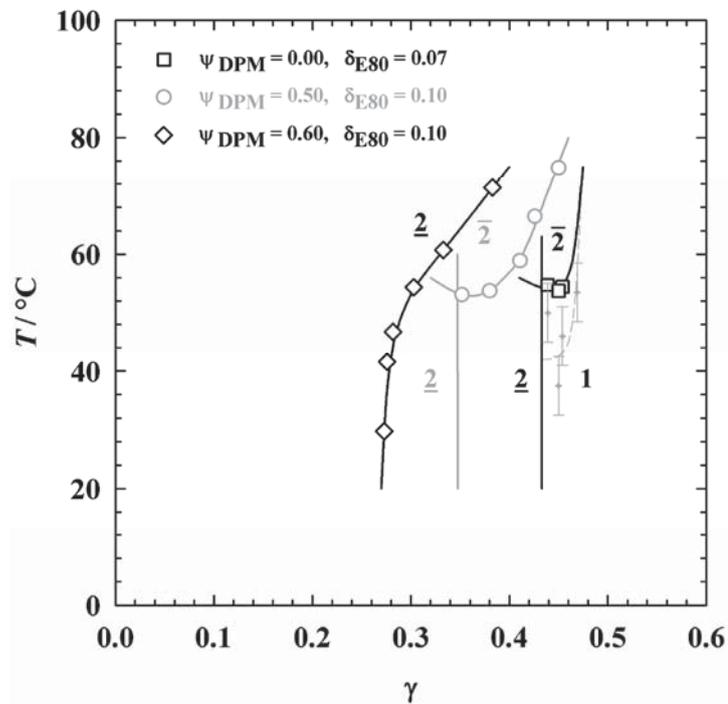


Abb. 3-20: $T(\gamma)$ -Schnitte im System DPM / PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – CO₂ – Zonyl[®]FSN-100 / Emudac[®]AS-80 / Tegostab[®]B8421 bei $\alpha = 0.50$, $p = 220$ bar, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.120$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.280$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.100$ und $\delta_{\text{TB8421}} = 0.20$. Die leichte Eintrübung im System ohne DPM ($\psi_{\text{DPM}} = 0.00$) wegen des kinetisch gehemmten Phasenüberganges von $\bar{2}$ nach 1 ist mit einer gestrichelten Linie bezeichnet.

Ausgehend vom System DPM / PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – CO₂ – Zonyl[®]FSN-100 / Emudac[®]AS-80 / Tegostab[®]B8421 bei $\alpha = 0.50$ und $\psi_{\text{DPM}} = 0.50$ (Abb. 3-18) wurde den Einfluss von anderen fluoridierten Tensiden, wie nichtionischem Zonyl[®]FSO-100 und ionischem Tensid Forafac[®]1187, sowie von einem Silikontensid

Q2-5211 auf das charakterisierte System untersucht. Beim Ersetzen von 35 Gew.% des Zonyl[®]FSN-100 durch eines von diesen Tensiden ($\delta = 0.35$) wurde eine Verschiebung der Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen beobachtet. Das Zonyl[®]FSO-100 mit der Zusammensetzung FC_{7.5}E₈ ist z.B. lipophiler als Zonyl[®]FSN-100. Sein Einfluss bestätigt das erwartete Phasenverhalten eines nichtionischen Tensides in der Polyol-Mikroemulsion mit überkritischem CO₂. Die Charakterisierung dieser Tenside war hilfreich für die Formulierung der CO₂-Mikroemulsionen mit einer optimierten Polyol-Mischung, die im Weiteren beschrieben wird.

Optimierte Polyol-Mikroemulsionen mit überkritischem CO₂

Auf der Grundlage der durchgeführten Untersuchungen des Phasenverhaltens wurde für die weiteren Messungen von der Fa. Bayer MaterialScience AG eine optimierte Polyol-Formulierung zur Verfügung gestellt. Diese neue Polyol-Komponente besteht zum größten Teil aus einem Polyetheresterpolyol Desmophen[®]VP.PU1431, dem Flammschutzmittel TCPP und aus einem Anteil von Glycerin $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$, der die Polarität der Mischung erhöhen soll. Da der Einsatz von Fluortensiden wirtschaftlich und ökologisch ungünstig ist, wurde für die neue Mikroemulsionsformulierung ein anderes nichtionisches Tensid mit CO₂-philen Siloxangruppen das Silikontensid Q2-5211 der Fa. Dow Corning verwendet. In Abb. 3-21 ist das Phasenverhalten dieser überkritischen CO₂-Mikroemulsion mit der Variation des CO₂-Massenbruches α dargestellt.

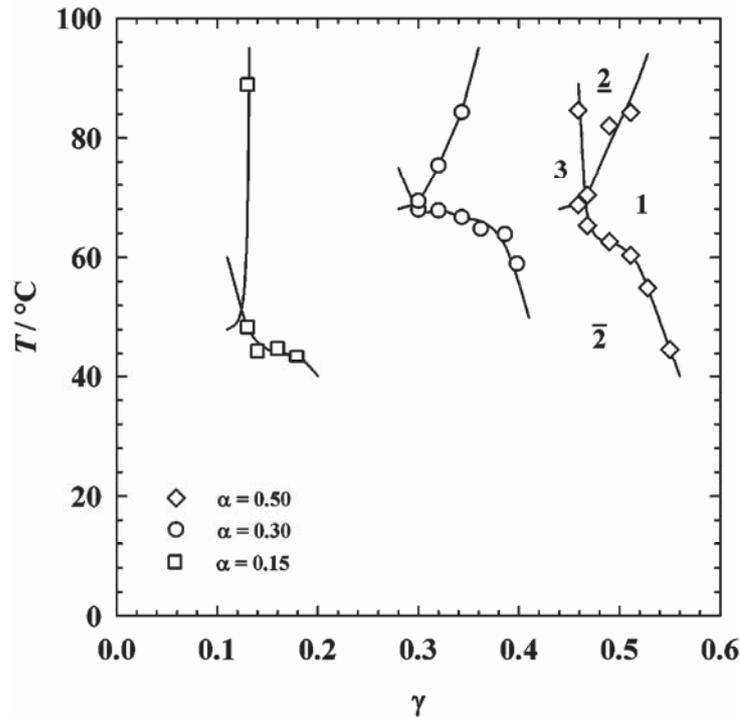


Abb. 3-21: α -Variation im System PU1431 / Glycerin / TCPP – CO₂ – Q2-5211 bei $p = 220$ bar, $\psi_{\text{PU1431}} = 0.728$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$ und $\psi_{\text{TCPP}} = 0.136$. Die $T(\gamma)$ -Schnitte bei $\alpha = 0.30$ und $\alpha = 0.50$ sind auch beschrieben in [141].

Im Vergleich zu Polyol-Mikroemulsionen mit fluorierten nichtionischen Tensiden, die in diesem Abschnitt diskutiert wurden (vgl. Abb. 3-18), weist das CO₂-System mit dem Silikontensid Q2-5211 mit der Struktur M(D'E10.3)M (vgl. Abb. 3-21, näheres zur Struktur des Tensides siehe Kapitel 2.1.2, Abb. 2-9) ein inverses Phasenverhalten auf. Das bedeutet, dass im zweiphasigen Zustand bei niedrigen Temperaturen eine untere Polyol-Exzessphase und eine obere Mikroemulsionsphase vorliegen (Zustand $\bar{2}$). Bei höheren Temperaturen liegt die Polyol-Mikroemulsion mit einer oberen CO₂-Exzessphase vor (Zustand $\underline{2}$). Silikontenside werden für wässrigen CO₂-Emulsionen und Miniemulsionen mit Erfolg eingesetzt [142,143]. Dabei zeigen sie ein für nichtionische Tenside typisches Phasenverhalten: Übergang von CO₂-in-H₂O zu H₂O-in-CO₂ Mizellen für ein Tensid mit steigender Temperatur oder bei der Verringerung der Anzahl der Ethoxygruppen des Tensides bei einer konstanten Temperatur. Genauso wie Fluortenside der Zonyl[®]-Reihe mit ihrer perfluorierten Kohlenwasserstoffkette, haben Silikontenside dank der Siloxan-Gruppen eine hohe Affinität zu CO₂. Aufgrund spezifischer Wechselwirkung zwischen den Sauerstoff-Atomen des CO₂-Moleküls und den Silizium-Atomen ist die Löslichkeit von Silikontensiden in CO₂ höher als die von perfluorierten Tensiden. Während die Löslichkeit

der Silikontenside durch die Überlappung zwischen der freien Elektronenpaaren des Sauerstoffes des CO_2 und unbesetzten d-Orbitalen von Silizium-Atom der Siloxan-Gruppen begünstigt wird [144], soll für die gute Löslichkeit von Fluortensiden die Fluorierung der Alkylkette nicht vollständig sein. Dies erhöht die Polarität der Kette, die für eine stärkere Wechselwirkung mit CO_2 erforderlich ist [145]. Darüberhinaus wird die Löslichkeit der verwendeten Tenside in CO_2 vermutlich auch durch schwache Wechselwirkung des Polyols mit der Tensidkopfgruppe, die eine relativ niedrige Anzahl an Ethoxygruppen aufweist, verstärkt. Das Tensid wird sich nicht an der Grenzfläche aufhalten, sondern in die unpolare Komponente übergehen. Daraus kann man auf eine größere binäre Mischungslücke im System A – C: Polyol – Q2-5211 und eine kleinere binäre Mischungslücke im System B – C: CO_2 – Q2-5211 schließen. Eine Wechselwirkung zwischen diesen Mischungslücken kann der Grund für das inverse Phasenverhalten sein [146].

Durch die Verringerung des Treibmittelanteils auf einen Massenbruch von $\alpha = 0.30$ und weiter auf $\alpha = 0.15$ sinkt der minimale für die Ausbildung einer einphasigen Mikroemulsion benötigte Tensidmassenbruch von $\tilde{\gamma} = 0.47$ (bei $\alpha = 0.50$) über $\tilde{\gamma} = 0.30$ (bei $\alpha = 0.30$) auf $\tilde{\gamma} = 0.12$ (bei $\alpha = 0.15$). Der geringere Anteil an CO_2 lässt sich also deutlich effizienter solubilisieren, was die geringere monomere Löslichkeit des Silikontensides Q2-5211 in der kleiner werdenden CO_2 -Menge bestätigt.

Aus diesen Untersuchungen resultierte eine erste wasserfreie Polyol-Mikroemulsion mit umweltverträglichen Komponenten, überkritischem CO_2 und Silikontensid. Sie wurde auf der von der Fa. Bayer MaterialScience konstruierten Technikumsanlage nach Zugabe eines Diisocyanates nach dem POSME-Verfahren aufgeschäumt (siehe Kapitel 4.2.2).

3.1.5 Einfluss von Isocyanat auf Polyol-Mikroemulsionen

In diesem Abschnitt werden Versuche beschrieben, die den Einfluss des Polymerisationspartners Isocyanats auf das Phasenverhalten der Polyol-Mikroemulsion vorhersagen sollten.

Zeitlicher Temperatur-Verlauf der Polyurethan-Reaktion

Mit der Zugabe des Isocyanats zur Polyol-Mikroemulsion wird die exotherme Polyurethan-Reaktion gestartet. Da das Messen des temperaturabhängigen Phasenverhaltens eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, ist es wichtig abzuschätzen, wie schnell die Reaktion abläuft und wie genau die detektierte Temperatur im Wassermessbecken der wirklichen Temperatur der Probe entspricht. Es wurde die Kinetik einer nicht katalysierten Reaktion zwischen dem Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) Desmodur[®]44V40L und der Standard-Polyol-Mischung PU23HS81 / PU26HB42 / TCPP mit einem Massenverhältnis von 1:1 bei annähernd adiabatischen Bedingungen untersucht (Durchführung siehe im Anhang A.2.2). Das Ergebnis ist in Abb. 3-22 dargestellt.

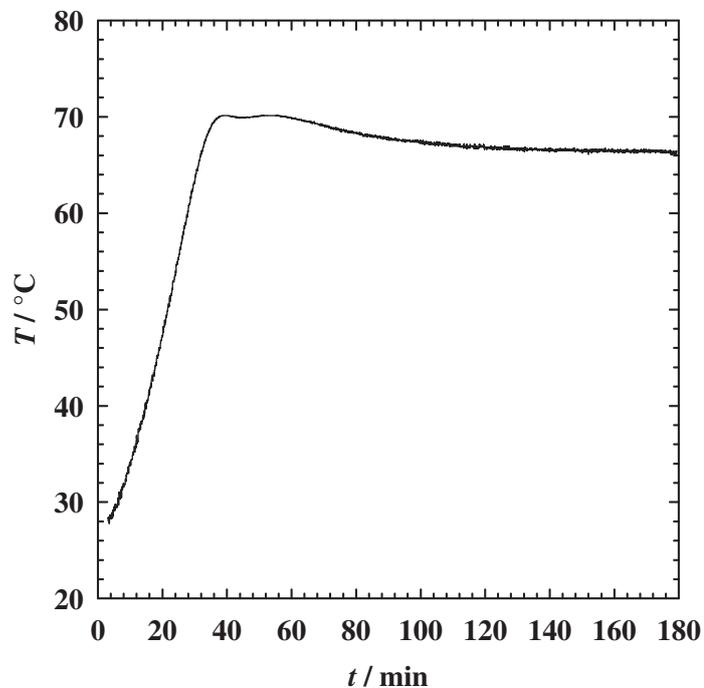


Abb. 3-22: Temperatur-Verlauf der nicht katalysierten Polymerisation zwischen Isocyanat und Polyol im Massenverhältnis des MDI Desmodur[®]44V40L zur Polyol-Mischung PU23HS81 / PU26HB42 / TCPP 1 : 1 bei $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.56$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.24$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.20$. Das bei Raumtemperatur näherungsweise adiabatisch durchgeführte Experiment zeigt einen Anstieg der Temperatur bis auf 70°C nach 38 min.

Nach einer schnellen Durchmischung der Komponenten steigt die Temperatur schon nach einigen Minuten linear an und erreicht nach 38 min ihren maximalen Wert $T = 70$ °C. Aus einer weiteren geringen Temperaturabnahme und darauf folgendem Temperaturanstieg kann man schließen, dass die Reaktion bis etwa zu 60 min weiter läuft. Die spätere leichte Abkühlung entspricht einer zwar guten, aber nicht ganz vollständig

erreichten Wärmeisolierung des Systems, was für die Bestimmung der Reaktionsdauer wichtig ist. Eine weitere Optimierung der experimentellen Bedingungen ist aber für eine qualitative Beschreibung der Reaktion nicht relevant. Die Wiederholung des Experimentes mit unterschiedlichen Mengen der Reaktionskomponenten zeigte die Unabhängigkeit des Ergebnisses von dem Volumen des Systems und einen identischen Reaktionsverlauf.

Die aus der Polymerisationskinetik gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass die exotherme Reaktion auch ohne Katalysator sofort gestartet wird, sie läuft aber 2 bis 10-fach langsamer ab als vergleichbare in der Literatur beschriebene Reaktionen mit Katalysator, die in circa 4 min. [43] oder 18 min [127] ihr Temperaturmaximum erreichen.

Zugabe des Isocyanates zu Polyol-Mikroemulsion

Das Isocyanat kann genauso gut mit den OH-Gruppen des Polyols wie mit den OH-Gruppen des Tensides reagieren, was die Mikroemulsion destabilisiert. Deshalb wurden für die Polyurethan-Reaktionen in Mikroemulsion geschützte acetylierte Tensiden verwendet (näheres zur Struktur der Tenside siehe Abb. 3-15).

In Abb. 3-23 dargestellte $T(\gamma)$ -Schnitte zeigen eine zeitliche Temperaturverschiebung der Phasengrenzen der Mikroemulsion PU1431 / Glycerin / TCPP – Cyclopentan – ac. Emuldac[®] AS-11 / ac. Emuldac[®] AS-25 / Tegostab[®] B8421 bei der Zugabe von MDI Desmodur[®] 44V40L. Der Anteil an MDI beträgt 5 Gew.% in der Polyol-Mischung. Das Massenverhältnis Cyclopentan zu Polyol-Mischung ist $\alpha = 0.15$. Die Proben wurden in dicht geschlossenen Reaktionsgläsern angesetzt und der Reihe nach in unterschiedlich temperierte Wasserbecken eingetaucht. Bei der beobachteten Eintrübung des Systems wurde der Phasenübergang angenommen. Aus der Temperaturdifferenz zwischen den Wasserbecken $\Delta T = 6$ K ergibt sich der Fehlerbalken der Messwerte. Die Messung der Temperatur im Reaktionsmedium (in Mikroemulsion) ist nicht so einfach zu realisieren. Sie ist aber für die erste Abschätzung des Einflusses von MDI nicht notwendig.

Das Diisocyanat bewirkt schon bei 5 Gew.% eine sehr starke Phasenverschiebung. Wie man dem Phasendiagramm in Abb. 3-23 entnehmen kann, verschieben sich die Phasengrenzen sofort nach der Zugabe des Diisocyanats stark zu tieferen Temperaturen. Der Effekt kann wegen der ablaufenden exothermen Reaktion in Wirklichkeit viel geringer sein oder zu höheren Temperaturen tendieren. Beim Ausmessen der Phasengrenzen nimmt das Einstellen des Gleichgewichtes auch einige Zeit in Anspruch. In diesem Moment

ändert sich wieder die Zusammensetzung des Reaktionssystems. Später wurde die Phasenverschiebung zu höheren Temperaturen beobachtet. Nach 45 min lag der Fischschwanzpunkt des Systems etwa $\Delta T = 11$ K höher als das Ausgangssystem ohne Isocyanat. Die Zugabe von größeren Mengen an Isocyanat macht den Effekt noch dramatischer.

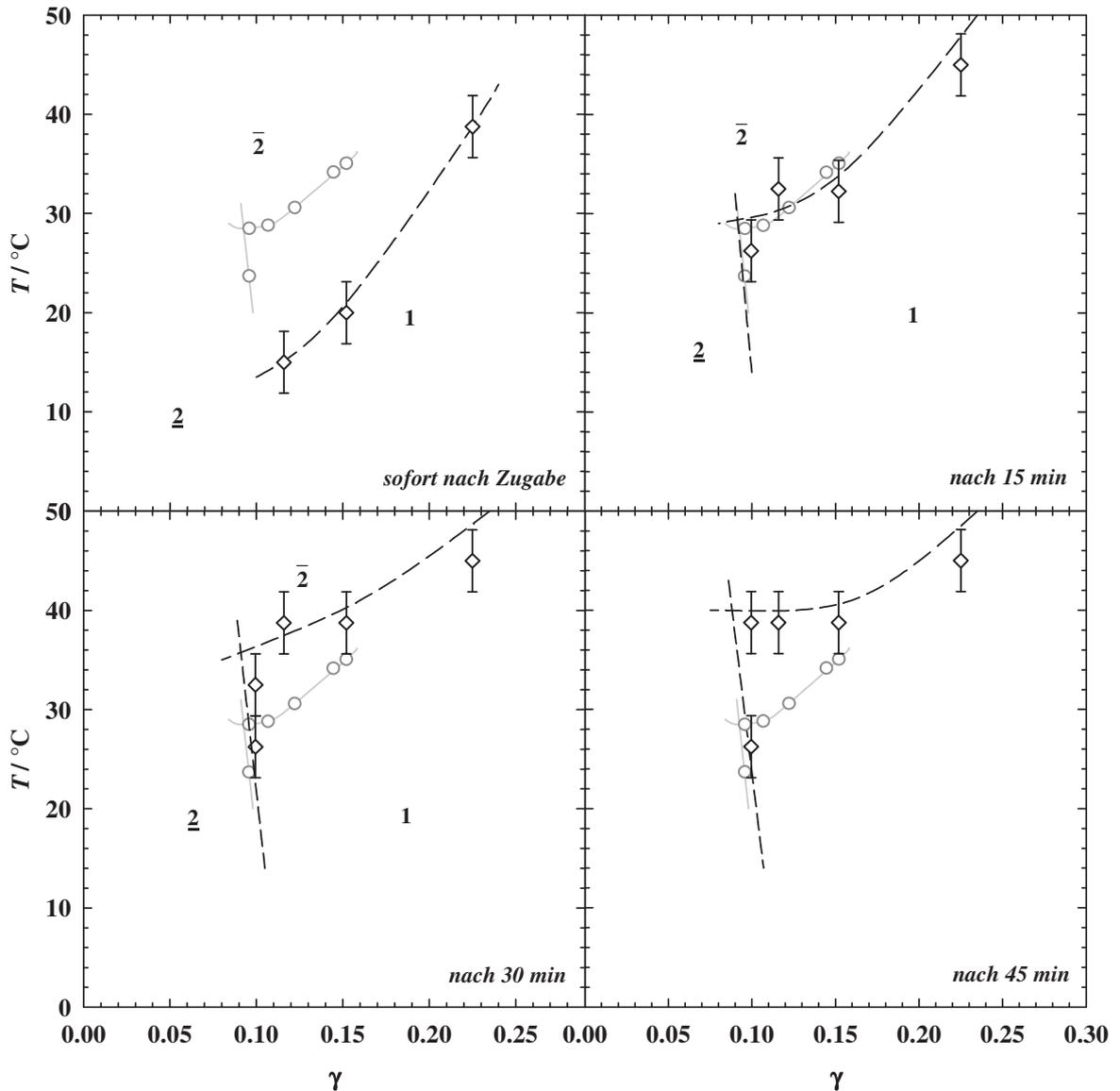


Abb. 3-23: Durch das MDI 44V40L beeinflusste Änderung des Phasenverhaltens des Systems PU1431 / Glycerin / TCPP – Cyclopentan – ac.Emuldac®AS-11 / ac.Emuldac®AS-25 / Tegostab®B8421 bei $\alpha = 0.15$, $\psi_{\text{PU1431}} = 0.728$, $\psi_{\text{Glyc}} = 0.136$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.136$ und $\delta_{\text{acE25}} = 0.155$ und $\delta_{\text{TB8421}} = 0.045$. Von links nach rechts: Die steigende Zeit der Reaktion bei Zugabe von 5 Gew.% MDI auf der Polyol-Mischung. Die grauen Kreise bezeichnen das Ausgangssystem, die schwarze Rauten – das System mit MDI (nach Abb. 3-17 [147]).

Ideen zur Minimierung der Empfindlichkeit des Phasenverhaltens

Die Problematik der zeitlichen Änderung des reagierenden Systems erfordert die Entwicklung neuer Wege, um die genauen Messungen des Phasenverhaltens zu ermöglichen. Sie werden im Folgenden dargestellt.

Polyol-Präpolymere

Durch Umsetzung des Gemisches von Polyetherpolyol PU26HB42 und Polyesterpolyol PU23HS81 bei $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.50$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.50$ mit 5 Gew.% oder 10 Gew.% MDI 44V40L wurden oligomere Addukte erhalten, die als Polyol-Präpolymere bezeichnet werden. Diese urethanmodifizierten Polyole bringen die Mikroemulsion einen Schritt näher zum abreagierten Endsystem. Wie man dem Phasendiagramm entnehmen kann (Abb. 3-24), verschieben sich die Phasengrenzen der Mikroemulsion durch eine Erhöhung des Anteils an MDI von 5 Gew.% auf 10 Gew.% zu tieferen Temperaturen. Die Temperaturdifferenz beträgt 10 K. Die durch Umsetzung mit MDI größer werdenden Polyol-Makromoleküle führen dazu, dass die polare Phase lipophiler wird. Die Krümmung des amphiphilen Filmes um das Öl wird bei einer Erhöhung der Temperatur nicht mehr begünstigt.

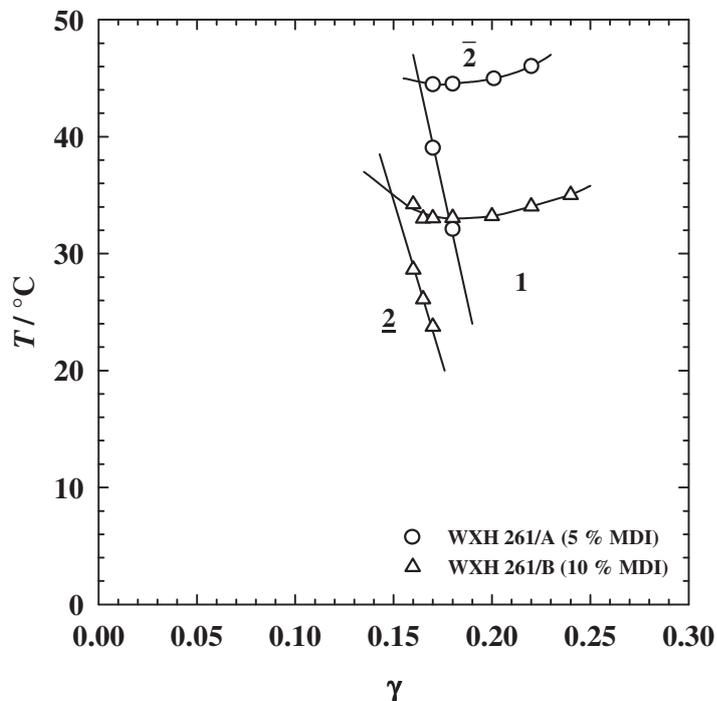


Abb. 3-24: $T(\gamma)$ -Schnitt für das System WXH 261 / TCPP / Desmorapid[®]726b – Cyclopentan – Emuldac[®]AS-11 / Emuldac[®]AS-25 bei $\alpha = 0.50$, $\psi_{\text{Kat.}} = 0.01$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.25$ und $\delta_{\text{E25}} = 0.60$.

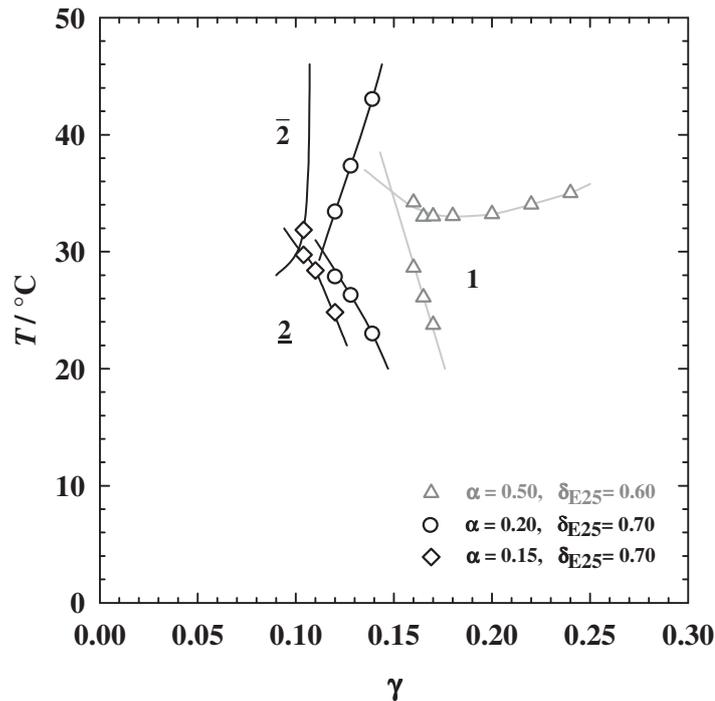


Abb. 3-25: α -Variation im System WXH 261/B / TCPP / Desmorapid®726b – Cyclopentan – Emuldac®AS-11 / Emuldac®AS-25 bei $\psi_{\text{Kat.}} = 0.01$ und $\psi_{\text{TCPP}} = 0.25$.

Die Reduzierung des Öl-Anteils in der Mikroemulsion ist bis $\alpha = 0.15$ möglich (Abb. 3-25). Das erlaubt die Anwendung eines Polyol-Präpolymers für das Aufschäumen nach dem POSME-Verfahren und damit die Absenkung des Anteils an reaktionsfähigem Isocyanat. Aufgrund einer bei der steigenden Umsetzung mit MDI größer werdenden Viskosität der Präpolymere ist es schwierig die höheren MDI-Polyol-Homologen zu charakterisieren. Um die Viskosität des Systems zu erniedrigen, wurde Diphenylmethan (DPM) als Lösungsmittel eingesetzt. Das Präpolymer mit 15 Gew.% MDI zeigte jedoch ebenfalls eine Verschiebung der Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen.

Isocyanat-Mikroemulsionen

Für die schnellere Mischbarkeit der beiden Reaktionspartner Polyol und Isocyanat in einer Mikroemulsion wäre es sinnvoll zwei Mikroemulsionen jeweils mit einer Reaktionskomponente zusammenbringen. Dabei findet ein in der Literatur als *fusion-fission* bekannter Prozess statt [148-150]. Die Tröpfcheninhalte werden ausgetauscht. Die Austauschgeschwindigkeit in Mikroemulsionen ist schnell. Z. B. in einer wässrigen Mikroemulsion mit Propan bei $\phi = 0.30$, $p = 100$ bar, $T = 26.5^\circ\text{C}$ wurde die Geschwindigkeitskonstante des Austausches $k = 2.5 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ gemessen [151].

Mit der Druckerhöhung nahm sie ab. Die Viskosität des Mediums spielt dabei auch eine große Rolle.

Um eine Vorhersage über die Formulierbarkeit einer Mikroemulsion mit Isocyanat treffen zu können, muss zuerst überprüft werden, ob das Isocyanat als polare Komponente in der Mikroemulsion mit Cyclopentan vorliegen kann. Die von Bayer verwendeten Diphenylmethan-diisocyanate (MDI) mit der Bezeichnung Desmodur[®] 44V20L, 44V40L und 44V70L unterscheiden sich durch den steigenden Anteil an polymerem MDI. Wie für die Mischbarkeit von Polymeren mit Ölen typisch ist [152,153], zeigen sie eine unsymmetrische Mischungslücke mit weniger als 1 Gew.% Löslichkeit in Cyclopentan und ein hohes Lösungsvermögen von Cyclopentan in Isocyanat (Abb. 3-26).

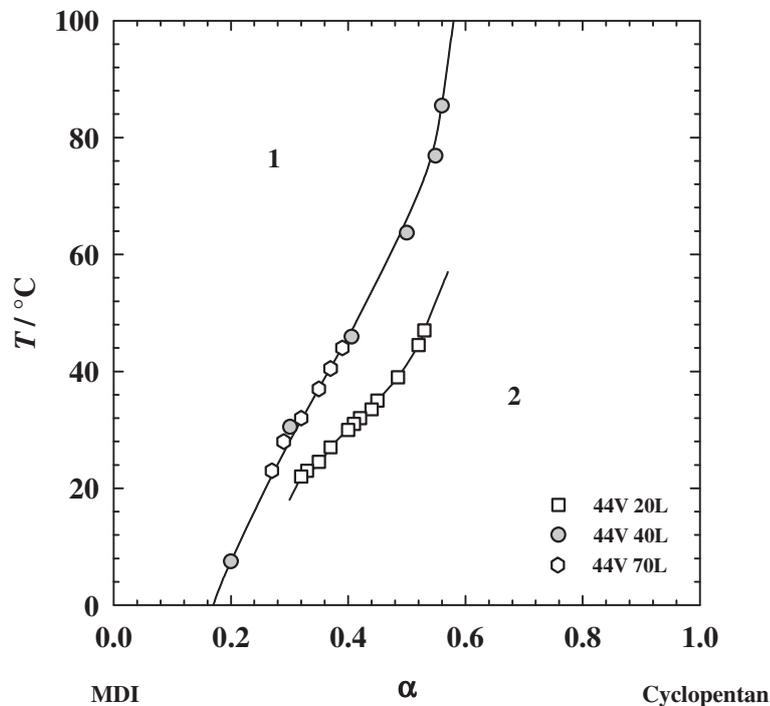


Abb. 3-26: Mischungslücke im System MDI-Cyclopentan für verschiedene MDI. Die Daten für 44V20L und 44V70L sind entnommen aus [154].

Im Vergleich zu polymerem MDI ist das monomere MDI Desmodur[®] PU1806 mit Cyclopentan vollständig mischbar.

Die Formulierung einer Mikroemulsion erfordert eine breite binäre Mischungslücke zwischen einer polaren und einer unpolaren Komponente. Der nicht ausreichende Entmischungsbereich zwischen MDI und Cyclopentan schon bei $\alpha = 0.5$ macht die Darstellung einer Mikroemulsion nur aus Isocyanat als polare Komponente nicht möglich.

Geschütztes Polyol

Die Idee war es, zur Mikroemulsion mit einem geschützten („*end-capped*“)-Polyol, d.h. einem nicht reaktionsfähigen Polyol, Isocyanat hinzuzufügen und seinen Einfluss auf das Phasenverhalten zu charakterisieren. Voraussetzung das System mit geschütztem Polyol als Modellsystem zu verwenden und später auf ein reales System übertragen zu können, wäre ein zu den bis jetzt untersuchten reaktionsfähigen Polyolen analoges Phasenverhalten des geschützten Polyols.

Als geschütztes Polyol wurde NFZ 4184, ein acetyliertes Polyesterpolyol PU23HS81 mit $\text{OHZ} = 0$ eingesetzt. Damit Isocyanat nicht mit den OH-Gruppen des Tensids reagiert, wurden wieder die acetylierten Tenside verwendet (näheres zur Struktur in Abb. 3-15). Ausgehend vom Mikroemulsionssystem PU23HS81 / TCPP – Cyclopentan – Emuldac[®]AS-11 / Emuldac[®]AS-25 bei einem Polyolgehalt von $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.75$ und 25 Gew.% TCPP ($\psi_{\text{TCPP}} = 0.25$) in der polaren Komponente und einer Tensidzusammensetzung mit dem Massenbruch von Emuldac[®]AS-25 von $\delta_{\text{E25}} = 0.25$ wurden zuerst Emuldac-Tenside durch eine acetylierte Tensid-Mischung ersetzt (Abb. 3-27). Der lipophile Charakter von acetylierten Tensiden wurde durch die Erhöhung des Anteils des polareren acetylierten Tensids ac.Emuldac[®]AS-25 auf $\delta_{\text{acE25}} = 0.40$ kompensiert.

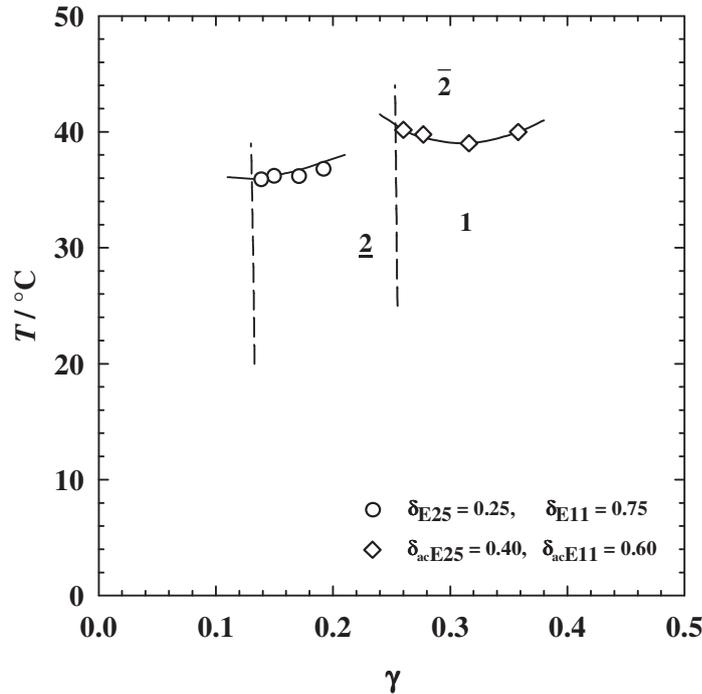


Abb. 3-27: $T(\gamma)$ -Schnitte für das System PU23HS81 / TCPF – Cyclopentan – Tensid bei $\alpha = 0.50$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.75$, $\psi_{\text{TCPF}} = 0.25$. **Kreise:** mit einer Mischung aus Emuldac[®]AS-11 / Emuldac[®]AS-25 als Tensid-Komponente. **Rauten:** mit einer Mischung aus acetylierten Tensiden acEmuldac[®]AS-11 / acEmuldac[®]AS-25 (acetyliert bei Fa. Bayer MaterialScience AG).

Im Folgenden wurde Polyesterpolyol PU23HS81 durch analoges acetyliertes Polyol NFZ 4184 ersetzt (Abb. 3-28, links). Wie man sehen kann, verschieben sich die Phasengrenzen nach Austausch des Polyesterpolyols PU23HS81 durch das acetylierte Polyesterpolyol NFZ 4184 zu niedrigeren Temperaturen. Der Einfluss der Acetyl-Gruppen der polaren Komponente auf das Phasenverhalten ähnelt dem Einfluss der Acetyl-Gruppen der amphiphilen Komponente. Um die untere Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ ausmessen zu können, wurde der \tilde{X} -Punkt durch einen größeren Anteil an lipophobem acetyliertem Emuldac[®]AS-25 (von $\delta_{\text{acE25}} = 0.40$ auf $\delta_{\text{acE25}} = 0.60$) zu höheren Temperaturen verschoben (vgl. Abb. 3-28, rechts).

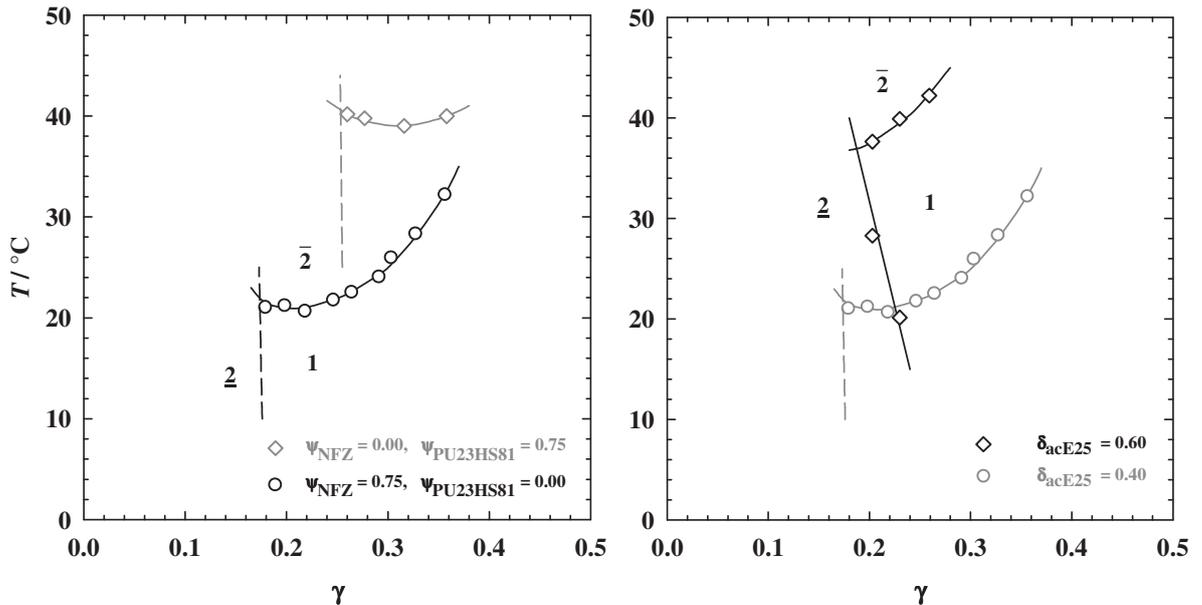


Abb. 3-28: $T(\gamma)$ -Schnitte für das System NFZ 4184 / PU23HS81 / TCPP – Cyclopentan – ac.Emuldac[®]AS-11 / ac.Emuldac[®]AS-25 bei $\alpha = 0.50$ und $\psi_{\text{TCPP}} = 0.25$. **Links:** Einfluss der Acetyl-Gruppen im Vergleich zu den OH-Gruppen des Polyols bei $\delta_{\text{acE25}} = 0.40$. **Rechts:** Einfluss des acetylierten Emuldacs[®]AS-25 auf das System ohne Polyol PU23HS81 ($\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.00, \psi_{\text{NFZ}} = 0.75$).

Zum bereits charakterisierten nichtreaktionsfähigen System kann jetzt das Isocyanat zugegeben und die Phasengrenzen problemlos ausgemessen werden. Die Ergebnisse bei der Zugabe des Diisocyanates MDI mit der Bezeichnung Desmodur[®]44V40L sind in Abb. 3-29 dargestellt. Dabei wurden 50 Gew. % NFZ 4184/ TCPP-Mischung mit einem TCPP-Anteil $\psi_{\text{TCPP}} = 0.25$ durch das MDI ersetzt. MDI wurde zur polaren Komponente gerechnet, und sein Anteil entsprach dem gewünschten Überschuss zu Polyol im Massenverhältnis Polyol zu MDI 1 : 1.3. Der \tilde{X} -Punkt verschiebt sich 4 K zu tieferen Temperaturen und leicht zu kleineren Tensidkonzentrationen ($\Delta \tilde{\gamma} = -0.02$). Während nur aus MDI als polarer Komponente wegen seiner nicht ausreichend breiten Mischungslücke mit Cyclopentan keine Mikroemulsion formuliert werden kann, ist es durch einen Anteil an acetyliertem Polyol in der polaren Komponente gut gelungen, eine erste Isocyanat-Mikroemulsion zu formulieren.

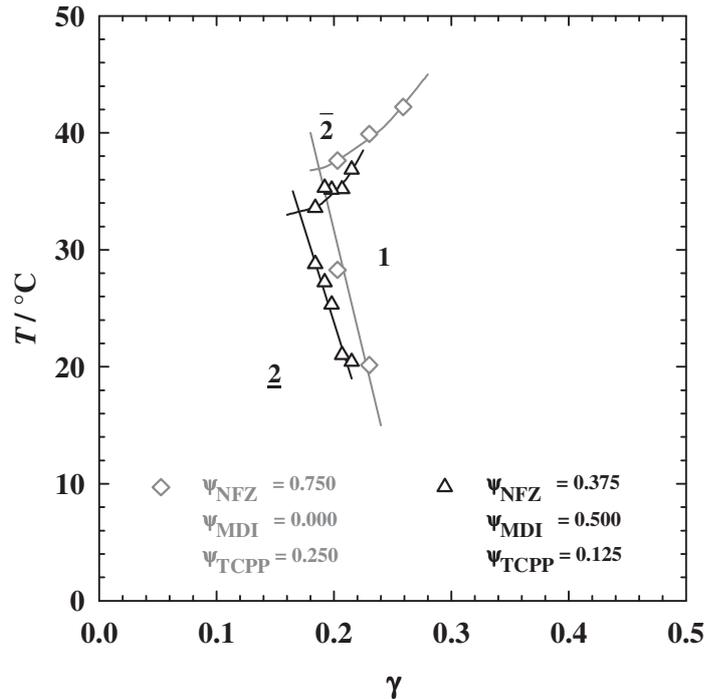


Abb. 3-29: $T(\gamma)$ -Schnitte für das System 44V40L / NFZ 4184 / TCPP – Cyclopentan – ac.Emuldac[®]AS-11 / ac.Emuldac[®]AS-25 bei $\alpha = 0.50$ und $\delta_{acE25} = 0.60$. **Rauten** zeichnen die Phasengrenzen des Systems ohne MDI 44V40L. **Dreiecke** – des Systems mit MDI.

Aus Abb. 3-30 ist ersichtlich, dass beim Ersetzen des geschützten Polyols NFZ 4184 durch reaktionsfähiges Polyol PU23HS81 in Isocyanat-Mikroemulsion sich die Lage des \tilde{X} -Punktes nur sehr gering ändert. Auf der Temperaturachse liegt das reaktionsfähige System nur etwa 4 K höher als die geschützte Mikroemulsion. Die Effizienz der Tensidmischung ändert sich dabei auch nur minimal ($\Delta \tilde{\gamma} = +0.02$). Diese Verschiebung der Phasengrenzen entspricht noch nicht dem Unterschied im Phasenverhalten der Mikroemulsionen mit OH-Gruppen-haltigem und acetyliertem Polyol (vgl. Abb. 3-28, links), aber tendiert in diese Richtung. Die gemessenen Phasengrenzen entsprechen den ersten Minuten nach dem Vermischen aller Komponenten und einer damit gestarteten Polyurethan-Reaktion. Diese Zeit ist für die Aufschäumexperimente ausreichend (siehe Kapitel 4.2.2). Im weiteren Verlauf der Reaktion ändert sich das Phasenverhalten und die Phasengrenzen verschieben sich zu höheren Temperaturen (siehe Abb. 3-4 [147]). Eine weitere Mikroemulsion mit dem Diisocyanat TDI ist im Kapitel 5.1.2 dargestellt.

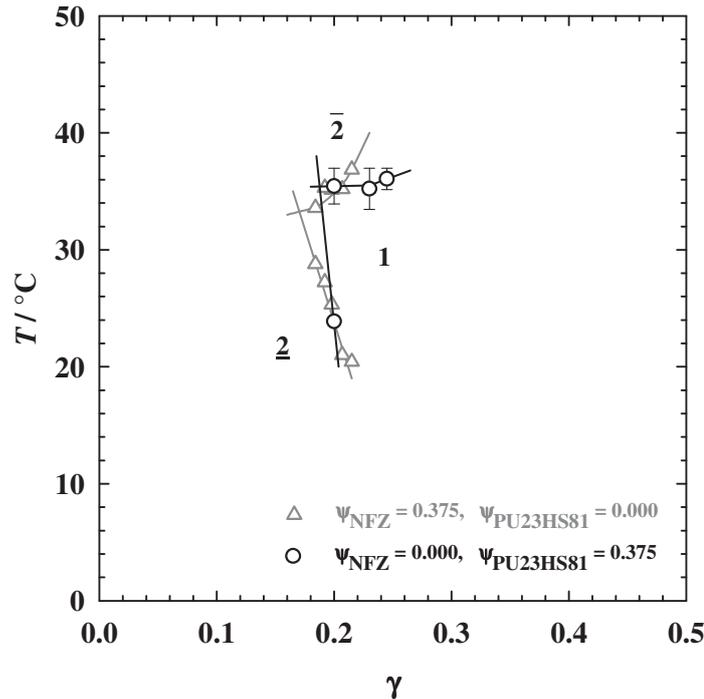


Abb. 3-30: $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems 44V40L / NFZ 4184 / TCPP – Cyclopentan – ac.Emuldac® AS-11 / ac.Emuldac® AS-25 (Kreise) bei $\alpha = 0.50$, $\psi_{44V40L} = 0.500$, $\psi_{\text{NFZ}} = 0.375$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.125$ und $\delta_{\text{acE25}} = 0.60$ und des Systems beim Austauschen des geschützten Polyols NFZ 4184 durch das reaktive Polyol PU23HS81 (Rauten) (entnommen aus [147], Abb. 3-4).

Die Vorhersage des Phasenverhaltens der Polyol-Isocyanat-Mikroemulsionen durch die Charakterisierung der Isocyanat-Mikroemulsionen mit einem geschützten Polyol scheint sehr gut zu funktionieren. Die Überprüfung der gewonnenen Erkenntnisse an den Mikroemulsionen unter Druck ist trotzdem problematisch, weil die geschützten acetylierten Polyole und Tenside eine gewisse Menge an reaktionsfähigen Gruppen enthalten.

Tipp für Forscher: Wenn man Tenside und acetylierte Polyole gut trocknet und mit Isocyanat abreagieren lässt, bevor die Mischung in die Hochdruckmazzelle gegeben wird, sollten überkritische CO_2 -Mikroemulsionen mit Isocyanat formulierbar sein. Damit wäre das Entstehen der Polyurethan-Mikroemulsion kontrollierbar und die Darstellung von Polyurethan-Nanoschaum nach POSME möglich.

3.2 Gas-Mikroemulsionen mit Melamin-Formaldehyd

Als erstes Beispiel, eine polymerisierbare Substanz zur Stabilisierung von nach POSME hergestellten Schäumen einzusetzen, wurde Melamin-Formaldehyd (MF)-Präpolymer in der Dissertation von SCHWAN (bzw. im Rahmen meines Spezialpraktikums) beschrieben [85]. Dabei wurden zunächst *n*-Oktan-Mikroemulsionen mit MF-Präpolymer formuliert und anschließend aus den gewonnenen Kenntnissen die Temperaturlage der MF-Mikroemulsion mit Ethan extrapoliert. Bei ersten Aufschäumversuchen wurde ein monodisperser Schaum mit einem Porendurchmesser von etwa 100 μm erhalten. In Rahmen der vorliegenden Arbeit, wie im Folgenden dargestellt, wurden systematische Untersuchungen des Phasenverhaltens durchgeführt, um MF-Mikroemulsionen von Normaldruck auf überkritische Bedingungen umzustellen.

Als polare Komponenten enthält die Mikroemulsion das wässrige MF-Präpolymer sowie eine Phosphat-Pufferlösung zur Stabilisierung bei $\text{pH} = 8$. Der Anteil der Pufferlösung in der polaren Komponente ist $\varepsilon^* = 0.02$. Der MF-Massenanteil entspricht der Hälfte der gesamten Lösung ($\psi_{\text{MF}}^* = 0.5$). Aus einer Reihe von Gasen, die gut zu handhaben sind, könnte man z.B. Ethan oder CO_2 auswählen. Aber beide sind keine gute Wahl. Mikroemulsionen mit Ethan stellten sich als sehr ineffizient heraus, und CO_2 kommt nicht in Frage, da wegen des sauren Charakters von wässrigem CO_2 eine unkontrollierte Polymerisation des MF startet. Es wurde daher ein für Mikroemulsionen recht ungewöhnliches Treibmittel, nämlich Lachgas (N_2O) ausgesucht.

Die ersten wässrigen Mikroemulsionen mit N_2O hat VON HAGEN in seiner Diplomarbeit charakterisiert [141]. Hier wurden diese Mikroemulsionen für das MF-System weiter entwickelt. Als Amphiphil wurden effiziente fluorierte Tenside eingesetzt. Die Wechselwirkungen des N_2O mit nichtionischen Tensiden sind relativ ähnlich wie bei Kohlendioxid, so dass unsere Erfahrung mit CO_2 -Mikroemulsionen [155] auf N_2O -Mikroemulsionen übertragen werden konnten.

Zunächst wurde das Phasenverhalten der N_2O Mikroemulsionen nach der bewährten Methode als Funktion des Tensidmassenbruchs γ und der Temperatur untersucht.

$$* \varepsilon = \frac{m_E}{m_E + m_A}$$

$$* \psi_{\text{MF}} = \frac{m_{\text{MF}}}{m_A + m_E + m_{\text{MF}}}$$

Das Phasendiagramm in Abb. 3-31 (links) zeigt den Einfluss des MF und von δ_{FSN} auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit N_2O als Öl-Komponente bei $p = 220$ bar. Die Zugabe des MF-Präpolymers bewirkt genauso wie bei Mikroemulsionen mit n -Oktan [68], [85] oder Propan [156] eine Verschiebung der Phasengrenzen zu höheren Temperaturen und erhöht somit die Hydrophilie des Mikroemulsionssystems. Als Tenside wurden entsprechend der o.g. früheren Erfahrungen die effizienten fluorierten Tenside, Zonyl[®]FSN-100 und Zonyl[®]FSO-100 von Fa. DuPont, eingesetzt. Diese Tenside solubilisieren die Mischung aus gleichen Volumenanteilen ($\phi = 0.5$) der wässrigen MF-Lösung und des Lachgases bei 42°C schon bei einem Tensidmassenbruch $\gamma = 0.15$. Bei Erhöhung des ψ_{MF} von 0.00 auf 0.50 und δ_{FSN} von 0.4 auf 0.6 werden die Phasengrenzen um ca. 20 K nach oben verschoben. Dies zeigt, wie man δ_{FSN} benutzen kann, um das Phasenverhalten auf der Temperaturachse zu verschieben.

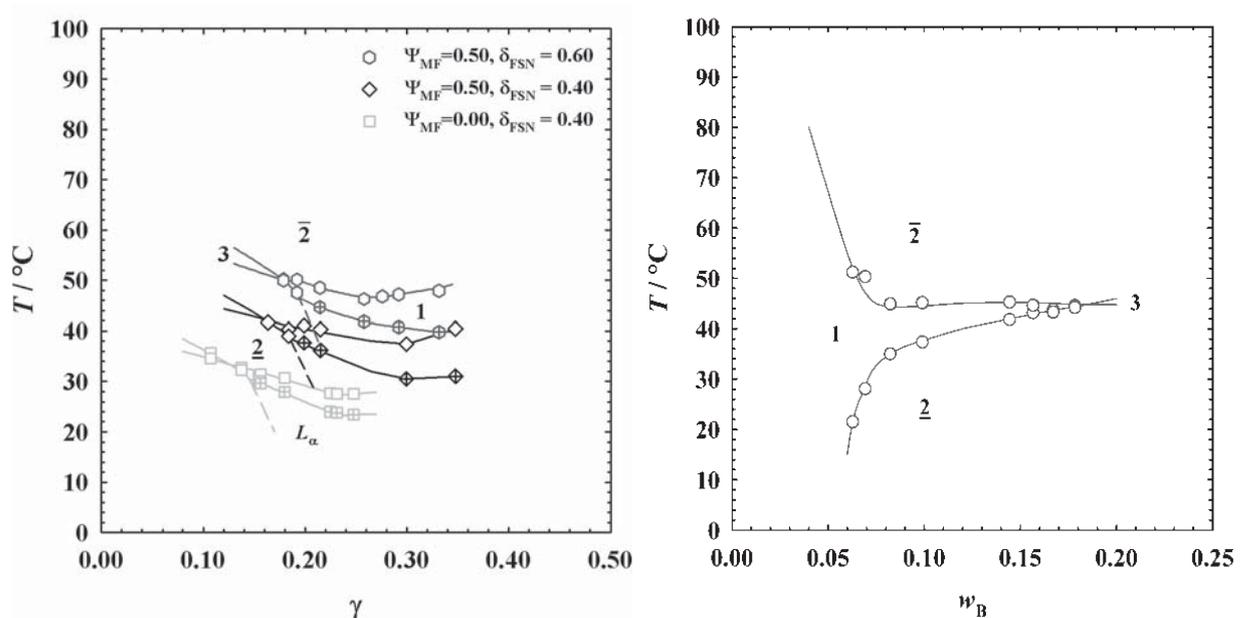


Abb. 3-31: Schnitte durch das Phasenprisma im System $\text{H}_2\text{O} / \text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} / \text{MF} - \text{N}_2\text{O} - \text{Zonyl}^{\text{®}}\text{FSO-100} / \text{Zonyl}^{\text{®}}\text{FSN-100}$ bei $p = 220$ bar und $\epsilon = 0.02$. **Links:** $T(\gamma)$ -Schnitt bei $\phi = 0.50$, $\psi_{\text{MF}} = 0.00$ und 0.50 , $\delta_{\text{FSN}} = 0.40$ und 0.60 . **Rechts:** $T(w_{\text{B}})$ -Schnitt bei $\gamma_{\text{a}} = 0.10$, $\psi_{\text{MF}} = 0.50$ und $\delta_{\text{FSN}} = 0.70$ [157].

Da Mikroemulsionen spontan thermodynamisch stabile Mikrostrukturen bilden, ordnen sich die Tensid-Moleküle von selbst in – abhängig von der Temperatur – verschiedenen Nanostrukturen [69]. Bei niedrigen Temperaturen liegt der Zustand $\underline{2}$ vor, der genau den gewünschten Treibgas-Tröpfchen mit hoher Anzahldichte in der Größenordnung von 10^{17}cm^{-3} entspricht [79]. Ausgehend von z. B. 1cm^3 Mikroemulsion, bestehend halb aus

Matrix-Material und halb aus Lachgas, das allmählich von $p = 220$ bar auf Normaldruck $p = 1$ bar expandiert wird, wird das Treibgas typischerweise um einen Faktor von ca. 300 expandieren, d.h. das Volumen von 1 cm^3 vergrößert sich auf $150,5 \text{ cm}^3$. Bei so einer großen Volumenexpansion des Treibgases ist der Anteil an Matrix zu gering, um die entstehenden Blasen zu verkleiden. Ganz offensichtlich muss die Menge an Treibgas deutlich z.B. um einen Faktor 5, d.h. ϕ auf $\phi = 0.1$ reduziert werden. Nichtsdestotrotz hat es sich immer als Königsweg erwiesen, bei dem ausbalancierten Zustand $\phi = 0.5$ zu beginnen, und ϕ erst im letzten Schritt zu reduzieren [72]. Kleineres ϕ führt zu einer Verschiebung der Phasengrenzen zu niedrigeren Temperaturen. Das wiederum kann durch eine Erhöhung des δ_{FSN} auf $\delta_{\text{FSN}} = 0.70$ kompensiert werden, entsprechend einem höheren Anteil des hydrophileren Zonyl[®]FSN-100, um die Phasenumkehr des Systems auf die gewünschte Temperatur einzustellen.

Um das Phasenverhalten bei niedrigen Volumenbrüchen einer dispergierter Subphase zu untersuchen, hat es sich bewährt den Tensidmassenbruch in der MF-Lösung konstant zu halten und die Menge an Treibgas schrittweise zu erhöhen. Auf diese Weise lässt sich testen, wieviel Gas (in Form von überkritischem Fluid) die Mikroemulsion bei verschiedenen Temperaturen aufnehmen kann [158]. Diesen Mikroemulsionszustand findet man an der *oil emulsification failure boundary*, die auch für die neue N₂O-MF-Mikroemulsion erfolgreich in einem $T(w_B)$ -Schnitt bestimmt werden konnte.

In Abb. 3-31 (rechts) ist der $T(w_B)$ -Schnitt, der sogenannte Trichterschnitt, dargestellt, der die Auswahl der passenden Temperatur für das Aufschäumen der MF-Mikroemulsion ermöglicht, zum Beispiel $T = 40^\circ\text{C}$, im Einphasenbereich in der Nähe der Phasengrenze zu 2 (*oil emulsification failure boundary*).

Tipp für Forscher: Wegen einer unkontrollierten Polymerisation von MF durch CO₂ war es problematisch das Phasenverhalten mit CO₂ auszumessen. Da aber das Phasenverhalten der überkritischen N₂O-Mikroemulsionen der überkritischen CO₂-Mikroemulsionen relativ ähnlich ist, kann man MF-Mikroemulsion mit Lachgas leicht auf CO₂ umzustellen.

3.3 Aufschäumbare OTPD-Mikroemulsionen

Nanoporöse Schichten haben im Vergleich zu kompakten Schichten einen höheren Gasanteil und damit einen niedrigeren Brechungsindex. Die Entwicklung solcher Schichten kann einen wesentlichen Beitrag zur Erhöhung der Auskoppelleffizienz von Licht aus OLEDs leisten [10]. Im Rahmen des BMBF-Projekts „NAPOLI“ sollten mit Hilfe von POSME dünne nanoporöse Schichten des OTPD entwickelt werden.

Zunächst mussten dazu thermodynamisch stabile, nanostrukturierte wasserfreie Mikroemulsionen formuliert werden, welche anschließend durch Spincoating in Form dünner Schichten aufgetragen, dann aufgeschäumt und durch kationische vernetzende Photopolymerisation der Oxetangruppen fixiert werden konnten. Zum Aufschäumen dieser Systeme sollte die unpolare Phase der Mikroemulsionen durch ein überkritisches Fluid gebildet werden, welches in Form diskreter Mizellen in der kontinuierlichen, polaren Phase solubilisiert ist. Die Idee ist dabei, die der Mikroemulsion zugrunde liegende Nanostruktur auf eine poröse OTPD-Lochleiterschicht zu übertragen, wobei die Poren der Lochleiterschicht aus den Mizellen der Mikroemulsion gebildet werden. Da bei einer solchen Expansion die unpolare Phase der Mikroemulsion in die Gasphase übergeht, ist es in diesem Ansatz jedoch nicht unbedingt notwendig, OTPD ausschließlich in der polaren Subphase der Mikroemulsion zu lösen, da bei der Verdampfung der Ölkomponente das OTPD an der Poreinnenwand der bei dieser Expansion entstehenden Poren niedergeschlagen wird.

In systematischen Lösungsversuchen konnten Dimethylformamid (DMF) und Sulfolan als geeignete polare Lösungsmittel für OTPD identifiziert werden, wobei in DMF eine größere Menge OTPD (40 Gew.% bei 25°C) gelöst werden konnte. Da DMF bekanntermaßen auch ein gutes Lösungsmittel für ionische Polymerisationen ist [159], wurde zuerst versucht eine Mikroemulsion mit DMF als polarer Komponente zu formulieren. Allerdings zeigt DMF aufgrund zu geringer Polaritätsunterschiede in binären Systemen mit Öl keine ausreichende Entmischungstendenz, was Grundbedingung für die Bildung einer strukturierten Mikroemulsion ist. Im binären System DMF – *n*-Oktan z.B. bei $\alpha = 0.5$ ist eine vollständige gegenseitige Mischbarkeit schon bei der Temperatur $T = 74^\circ\text{C}$ gegeben. Durch das Einsetzen von unpolareneren Ölen, die deutlich höhere Molmasse aufweisen, kann man eine etwas bessere Segregation des Lösungsmittels erreichen. Die Entmischungstemperatur im System DMF – *n*-Dodekan liegt bei $T = 96^\circ\text{C}$ ($\alpha = 0.5$). Jedoch sind solche langkettigen Öle nicht für POSME geeignet, da sie erst bei sehr hohen Temperaturen überkritisch werden.

Da sich durch die ausschließliche Verwendung von DMF keine Mikroemulsionen formulieren lassen, wurden im Weiteren wasserfreie Mikroemulsionen mit Sulfolan als polare Komponente untersucht. Die ersten sulfolanhaltigen Mikroemulsionen mit reinen Tensiden wurden bereits von WIELPÜTZ charakterisiert [135]. Das System Sulfolan – *n*-Oktan – $C_{18}E_6/C_{18}E_8$ zeigt ein für nichtionische Mikroemulsionen typisches Phasenverhalten. Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Mikroemulsion auf technische $C_{16/18}$ -Alkylpolyethylenglykoether (Emuldac[®] AS-*j*) umgestellt werden. In einem nächsten Schritt sollte eine aufschäumbare Mikroemulsion formuliert werden, in dem die Alkankettenlänge des Öls systematisch bis zu Propan verringert wird.

Um den geeigneten Massenbruch δ für das Cotensid in der Tensid / Cotensid-Mischung zu finden, wurde das komplexe Phasenverhalten für die neue Mikroemulsion bei konstanter Temperatur und Atmosphärendruck untersucht. Dabei wurde analog zu ternären Systemen ein vertikaler Schnitt durch das Phasentetraeder [160] bei dem Ölmassenbruch $\alpha = 0.50$ als Funktion des Massenbruchs an Emuldac[®] AS-6 γ_{E6} und Emuldac[®] AS-3.5 $\gamma_{E3.5}$ im System Sulfolan / *n*-Oktan charakterisiert. Dabei wurde die Phaseninversion statt durch die Temperaturerhöhung durch die Zugabe des Cotensides Emuldac[®] AS-6 erreicht. Für das kurzkettige Öl Cyclopentan konnte die Mikroemulsion mit einer polareren Tensidmischung Emuldac[®] AS-11 / Emuldac[®] AS-6 formuliert werden. Das Phasendiagramm des Systems Sulfolan / *n*-Oktan bei der Temperatur $T = 50^\circ\text{C}$ im Vergleich zum Sulfolan / Cyclopentan-System bei der Temperatur $T = 35^\circ\text{C}$ ist in Abb. 3-32 und Abb. 3-33 dargestellt.

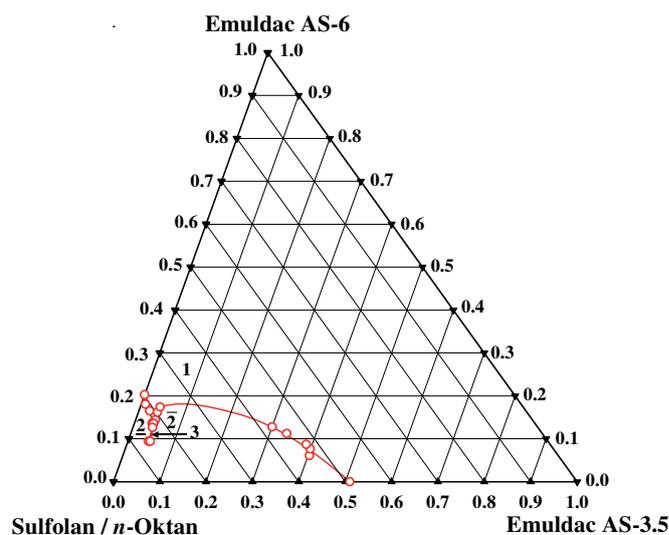


Abb. 3-32: Phasendiagramm des System Sulfolan – *n*-Oktan – Emuldac[®] AS-3.5 – Emuldac[®] AS-6 bei $\alpha = 0.50$ und $T = 50^\circ\text{C}$ [161].

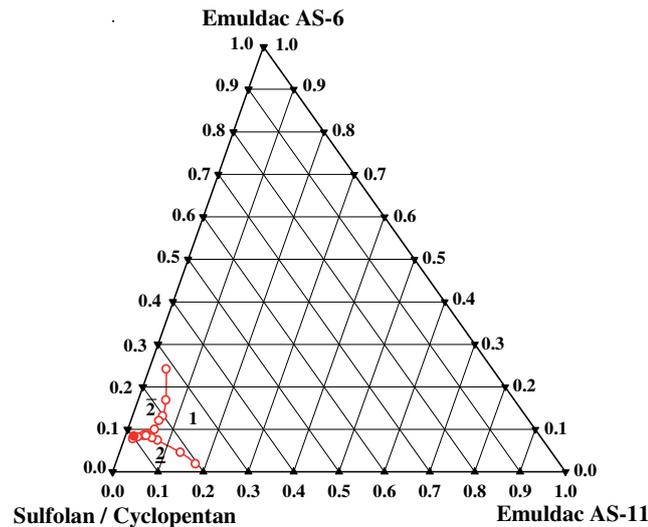


Abb. 3-33: Phasendiagramm des Systems Sulfolan – Cyclopentan – Emuldac[®]AS-11 – Emuldac[®]AS-6 bei $\alpha = 0.50$ und $T = 35^\circ\text{C}$.

Man erkennt auf diesen quaternären Phasendiagrammen analog zu ternären $T(\gamma)$ -Schnitten eine Fischform der Phasengrenzen, die bei einer bestimmten Zusammensetzung der Tensidmischung analog zum \tilde{X} -Punkt die effizienteste Solubilisierung des Sulfolan / Öl-Systems zeigt. Bei diesen Tensidzusammensetzungen wurde das Phasenverhalten der beiden Mikroemulsionen als $T(\gamma)$ -Schnitt bei $\alpha = 0.50$ durch das Phasenprisma charakterisiert. Das System Sulfolan – Cyclopentan – Emuldac[®]AS-11 / Emuldac[®]AS-6 bei $\delta_{E11} = 0.70$ und $\delta_{E6} = 0.30$ zeigt ein für nichtionische Mikroemulsionen typisches Phasenverhalten (Abb. 3-34). Für die Sulfolan-Mikroemulsion mit *n*-Oktan und Tensidmischung Emuldac[®]AS-6 / Emuldac[®]AS-3.5 bei $\delta_{E6} = 0.67$ und $\delta_{E3.5} = 0.33$ wurde ein für nichtionische Mikroemulsionen untypisches inverses Phasenverhalten beobachtet. Bei der Reduzierung der Alkylkettenlänge bis zu Propan wurden wie bei der *n*-Oktan-Mikroemulsion die Tenside Emuldac[®]AS-6 / Emuldac[®]AS-3.5 benötigt. Das Phasendiagramm des Systems mit Propan wurde hier bei einem Druck von $p = 220$ bar gemessen, und wieder wurde eine für nichtionische Mikroemulsionen untypische Abfolge der auftretenden Phasen als Funktion der Temperatur beobachtet (siehe Abb. 3-34). So konnte in diesem Fall mit steigender Temperatur nicht, wie eigentlich von nichtionischen Mikroemulsionen erwartet, der Übergang von einer Öl-in-Sulfolan-Mikroemulsion (Zustand $\underline{2}$) über eine bikontinuierliche Mikroemulsion (3 bzw. 1) in eine Sulfolan-in-Öl-Mikroemulsion (Zustand $\bar{2}$) beobachtet

werden, sondern die inverse Abfolge $\bar{2} \rightarrow 1 \rightarrow \underline{2}$. Die Ursache dieses inversen Phasenverhaltens kann mit den Unterschieden in der Löslichkeit dieser technischen Emuldac-Tenside mit verschiedener Anzahl an Ethoxygruppen erklärt werden. Wenn man im Phasendiagramm des Systems Sulfolan / *n*-Oktan (Abb. 3-32) die Basis des Dreiecks betrachtet, wo der Einfluss nur eines Tensides Emuldac[®]AS-3.5 auf das Phasenverhalten bei der Temperatur $T = 50^\circ\text{C}$ zu sehen ist, erkennt man bis zum Tensidmassenbruch $\gamma_{\text{E}3.5} = 0.51$ einen Zustand $\bar{2}$ der Sulfolan-in-Öl-Mikroemulsion. Da im binären System B – C die untere Mischungslücke zwischen *n*-Oktan und dem weniger polaren Emuldac[®]AS-3.5 (mittlere Ethoxygruppenanzahl 3 bis 4) klein bleibt, tritt mit diesem Tensid eine deutlich geringere Mischbarkeit und damit eine größere untere Mischungslücke im binären System A – C (Sulfolan – Emuldac[®]AS-3.5) auf. Aus diesem Grund zeigen Sulfolan-Mikroemulsionen mit wenig polaren Tensiden ein eher den ionischen Mikroemulsionen ähnliches Phasenverhalten [146].

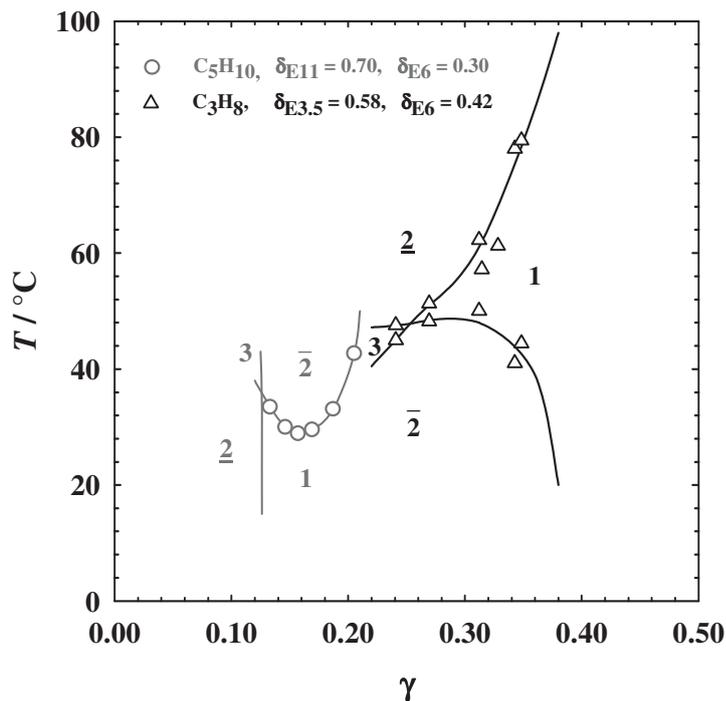


Abb. 3-34: $T(\gamma)$ -Schnitte für Systeme Sulfolan – Öl – Emuldac-Tensidmischung bei $\alpha = 0.50$. **Kreise:** System Sulfolan – Cyclopentan - Emuldac[®]AS-11 / Emuldac[®]AS-6. **Dreiecke:** System Sulfolan – Propan – Emuldac[®]AS-6 / Emuldac[®]AS-3.5 [161].

Die in Abb. 3-32 und Abb. 3-33 dargestellten Phasendiagramme zeigen, dass es auch mit mittel- bis kurzkettigen Ölen möglich ist, strukturierte Sulfolan-Mikroemulsionen zu formulieren. Das Vorliegen einer Mikrostruktur kann aus der Existenz eines Dreiphasengebietes bei niedrigen Tensidmassenbrüchen abgeleitet werden.

Um möglichst viel OTPD in die Mikroemulsions-Formulierung als Reaktionsmedium einbringen zu können, wurde im Folgenden getestet, wieviel Sulfolan durch DMF (besseres Lösungsmittel für OTPD) in Propan-Mikroemulsion unter Beibehaltung der Mikrostrukturierung ersetzt werden kann.

In Abb. 3-35 ist das Phasendiagramm des Mikroemulsionsystems Sulfolan / DMF – Propan – Emuldac[®] AS-6 / Emuldac[®] AS-3.5 mit 20 Gew.% DMF ($\psi_{\text{DMF}} = 0.20$) im Vergleich zum System ohne DMF dargestellt. Das DMF bewirkt eine starke Verschiebung der Phasengrenzen zu niedrigeren Temperaturen. Dieser Effekt konnte durch das Verzichten auf Emuldac[®] AS-6 kompensiert werden, so dass die Phaseninversionstemperatur wieder ähnlich wie im Ausgangssystem lag.

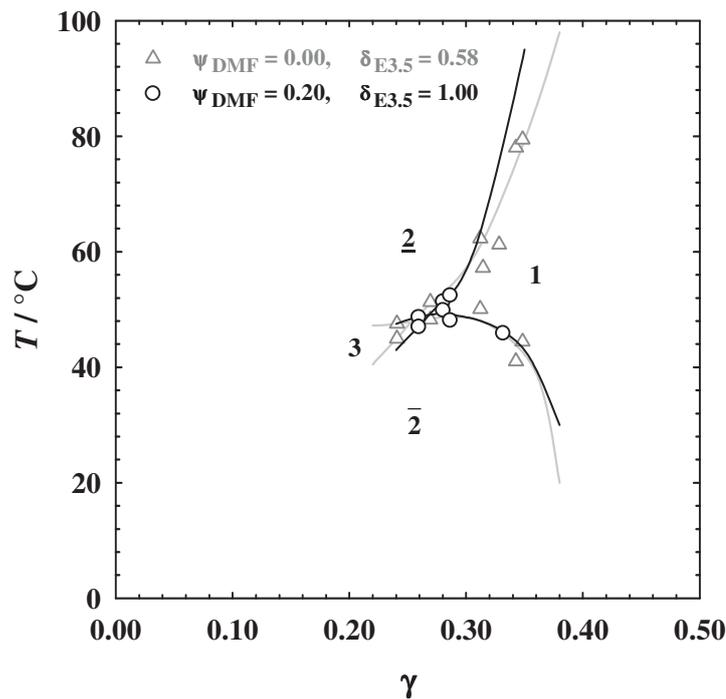


Abb. 3-35: $T(\gamma)$ -Schnitte für Systeme Sulfolan / DMF – Propan – Emuldac[®] AS-6 / Emuldac[®] AS-3.5 bei $\alpha = 0.50$ und $p = 220$ bar [161]. **Dreiecke:** Mikroemulsion ohne DMF. **Kreise:** Mikroemulsion mit DMF bei $\psi_{\text{DMF}} = 0.20$. Um den Einfluss von DMF zu kompensieren, wurde Emuldac[®] AS-6 vollständig durch Emuldac[®] AS-3.5 ersetzt.

Um das weitere Ersetzen von Sulfolan durch DMF verfolgen zu können, mussten noch weniger polare Tenside als Emuldac[®]AS-3.5 verwendet werden. Es wurde dafür Sorbitanmonooleat (SMO) eingesetzt. Bei einem Anteil von 50 Gew.% in der Tensidmischung ($\delta_{\text{SMO}} = 0.50$) konnte die Mikroemulsion auf 40 Gew.% DMF in der polaren Komponente umgestellt werden. Das Phasendiagramm ist in Abb. 3-36 zu sehen. Durch den größeren DMF Anteil verlaufen die Phasengrenzen steiler. Es konnte jedoch ein Dreiphasengebiet beobachtet werden, was auf eine Mikrostrukturierung hindeutet.

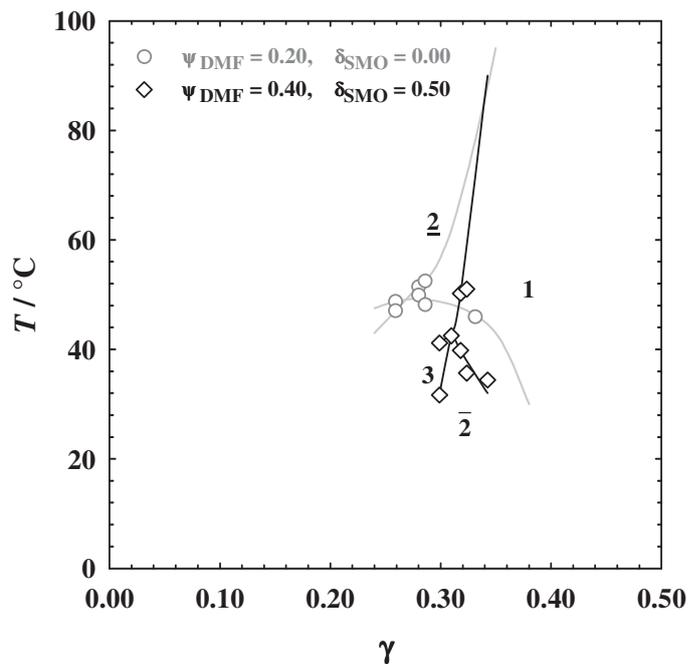


Abb. 3-36: $T(\gamma)$ -Schnitte für Systeme Sulfolan / DMF – Propan – Emuldac[®]AS-3.5 / SMO bei $\alpha = 0.50$ und $p = 220$ bar [161]. **Kreise:** Mikroemulsion mit DMF bei $\psi_{\text{DMF}} = 0.20$. **Rauten:** Erhöhung des Anteils an DMF auf $\psi_{\text{DMF}} = 0.40$. Eine Verschiebung der Phasengrenzen durch DMF zu tieferen Temperaturen wurde durch ein noch weniger polares Tensid als Emuldac[®]AS-3.5 das Sorbitanmonooleat (SMO) kompensiert.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Mikroemulsionen waren bisher alle ohne OTPD. Zunächst das Ausgangssystem zu untersuchen ist eine bewährte Vorgehensweise. Im Folgenden wurde der Einfluss von OTPD auf das Phasenverhalten der Sulfolan / DMF-Mikroemulsion untersucht, um ein entsprechendes System anschließend zu porösen Lochleiterschichten vernetzen zu können. Dazu wurde dem zuvor charakterisierten System Sulfolan / DMF – Propan – Emuldac[®]AS-3.5 / SMO nun OTPD zugesetzt. Vorangegangene Lösungsversuche zeigten, dass OTPD nicht nur in den polaren Lösungsmitteln sondern auch anteilig in Propan löslich ist. Da der Verteilungskoeffizient wegen mangelnder OTPD-Menge nicht genau untersucht werden konnte, wurde OTPD bei

$\psi_{\text{OTPD}} = 0.33$ formal zur polaren Komponente zugeordnet. Das resultierende Phasendiagramm im Vergleich zum Ausgangssystem ohne OTPD ist in Abb. 3-37 dargestellt. Ebenfalls wegen nicht ausreichender OTPD-Menge wurde das Phasenverhalten nur von wenigen Proben gemessen. Der vermutete Verlauf der Phasengrenzen ist mit gestrichelten Linien angedeutet. Durch die OTPD-Zugabe wurden die Phasengrenzen unter geringer Effizienzabnahme zu höheren Temperaturen verschoben, so dass nur die untere Phasengrenze detektiert werden konnte. Auffällig ist, dass mit OTPD wieder ein für Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden typisches Phasenverhalten beobachtet wurde. Die untere Phasengrenze, an der eine Propan-Tröpfchenmikroemulsion gebildet wird, erstreckt sich über einen breiten Temperaturbereich. Dabei handelt es sich um eine strukturierte Mikroemulsion, was durch das Vorliegen eines Dreiphasengebiets (siehe Foto) bestätigt werden konnte.

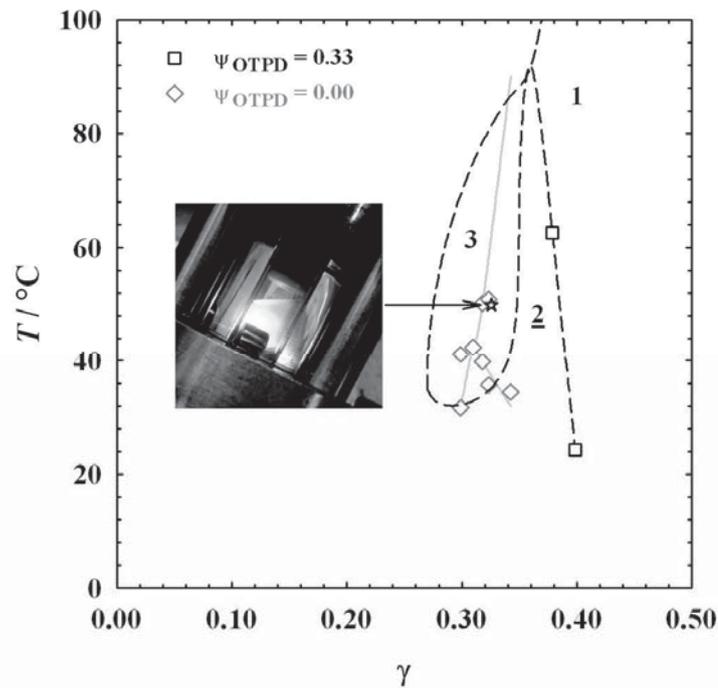


Abb. 3-37: $T(\gamma)$ -Schnitte für Systeme Sulfolan / DMF / OTPD – Propan / OTPD – Emuldac[®] AS-3.5 / SMO bei $\alpha = 0.50$, $p = 220$ bar, $\psi_{\text{DMF}} = 0.40$ und $\delta_{\text{SMO}} = 0.50$ [161]. **Rauten:** Mikroemulsion ohne OTPD. **Quadrate:** Mikroemulsion mit OTPD, wobei OTPD bei $\psi_{\text{OTPD}} = 0.33$ formal zur polaren Komponente gerechnet wurde. Das Foto zeigt das Vorliegen eines Dreiphasengebiets.

Es konnte mit dem in Abb. 3-37 gezeigten Mikroemulsionssystem erstmals eine OTPD-haltige, aufschäumbare Mikroemulsion formuliert werden, welche in den in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Aufschäumexperimenten als Ausgangspunkt für die Darstellung nanoporöser OTPD-Lochleiterschichten eingesetzt wurde.

4 POSME

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Aufschäumexperimente dargestellt, die nach dem konventionellen POSME-Verfahren durchgeführt wurden.

Rechenbeispiel für die Zusammensetzung eines Nanoschaums

Um eine Vorstellung darüber zu bekommen, welcher Treibgas-Anteil α in der Mikroemulsion benötigt wird, um den gewünschten Nanoschaum darzustellen, kann man eine Abschätzung durchführen – ähnlich der Retrosynthese in der Organischen Chemie.

Ziel sei ein 1 m^3 Schaum mit einer Anzahldichte an Blasen von $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und einer Schaumdichte von $\rho = 100 \text{ kg/m}^3$. Damit besteht der Schaum aus etwa 10% Feststoff und 90% Gas, also ca. 900 l. Frage ist, wieviel Gas in der Mikroemulsion als Ausgangszustand benötigt wird.

Aus der Zustandsgleichung des idealen Gases ist das Molvolumen bei 298 K und 1 bar etwa $V_m = 25 \text{ l/mol}$. Wenn die Schaumexpansion bei $p = 10 \text{ bar}$ gestoppt wird, dann ist

$$V_m = 2.5 \text{ l/mol. Für } 900 \text{ l ergibt sich eine Stoffmenge von } n = \frac{900 \text{ l}}{2.5 \text{ l/mol}} = 360 \text{ mol.}$$

360 mol entspricht für CO_2 einer Masse von $m = 360 \text{ mol} \cdot 44 \text{ g/mol} = 16 \text{ kg}$. In unserer

Nomenklatur der Mikroemulsionszusammensetzung beträgt damit $\alpha = \frac{16}{100+16} = 0.14$.

Desweiteren wird der Radius der Gas-Tröpfchen in der Mikroemulsion bei $p = 100 \text{ bar}$ abgeschätzt, der benötigt wird, um bei der Entspannung der Tröpfchen auf 10 bar Blasen mit einem Radius von z. B. $r = 100 \text{ nm}$ zu erhalten. Das Molvolumen von CO_2 bei 100 bar

$$\text{ist } V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{44 \text{ g/mol}}{0.8 \text{ g/cm}^3} = 55 \text{ cm}^3/\text{mol} . \text{ Bei der Expansion von } p = 100 \text{ bar auf } 10 \text{ bar}$$

wachsen die Tröpfchen zu Schaumblasen entsprechend einer Volumen-expansion um

einen Faktor $\frac{2500 \text{ cm}^3/\text{mol}}{55 \text{ cm}^3/\text{mol}} = 45$. Daraus ergibt sich der Radius der Mikroemulsions-

tröpfchen zu $\frac{100 \text{ nm}}{\sqrt[3]{45}} = 28 \text{ nm}$ sein. Das ist ein für Mikroemulsionen typischer Wert.

4.1 Nanoschaumfilme

4.1.1 TEC – „Thin-film Expansion Cell“

Mit dem Ziel die präzisen Aufschäumbedingungen für mit POSME hergestellten nanozelligen Materialien herauszufinden, wurde eine spezielle Schäumapparatur konstruiert. Diese sogenannte „Thin-film Expansion Cell“ (TEC) (für den experimentellen Aufbau siehe Anhang A.3.2, Abb. A-4) erlaubt es dünne Filme aufzuschäumen und deren Struktur sofort mit REM zu analysieren.

Sie besteht aus drei druckdichten zylindrischen Zellen, die durch Nadelventile voneinander getrennt bzw. miteinander verbunden sind (Abb. 4-1). Die Zelle Z1 wurde für Gas-Mischungen mit im Gas löslichen Additiven vorgesehen, wie zum Beispiel einem Katalysator, der die Reaktion startet. Für die Realisierung von VIP ist die Zelle Z1 nützlich, um eine Gas-Mischung mit einem der beiden Reaktionspartner für die Grenzflächenpolymerisation vorzubereiten. Die Zelle Z3 hingegen kann nur reines Gas enthalten. Die Zelle Z2 ist für die Probe S vorgesehen, die sich in einem Probenträger befindet.

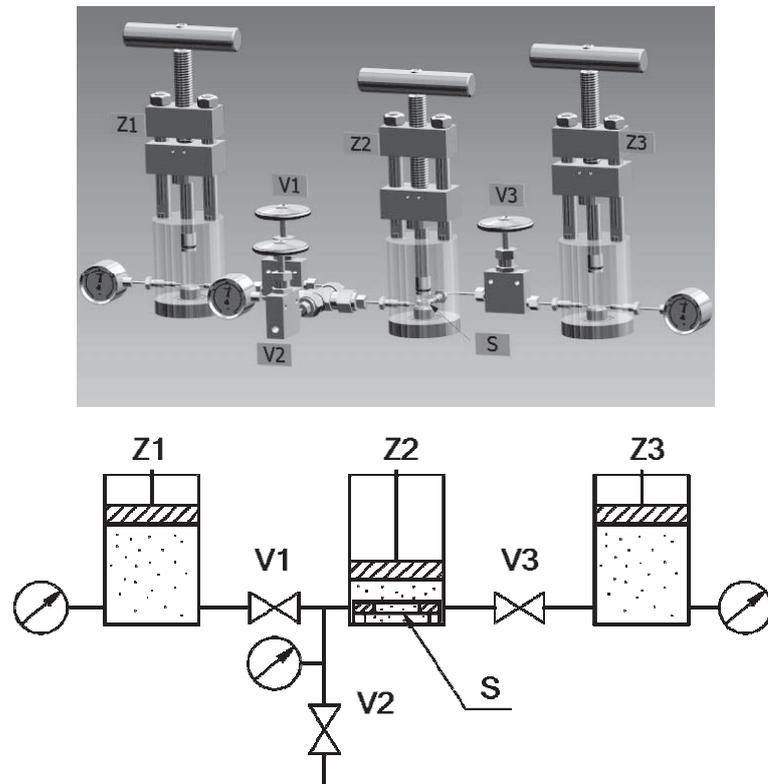


Abb. 4-1: Schematische Darstellung der Schäumzelle „Thin-film expansion cell“ (TEC). Die drei Zellen Z1, Z2 und Z3 werden durch die Nadelventile V1 und V3 geschlossen oder miteinander verbunden. Das Ventil V2 dient zum Evakuieren und Schließen der Zelle 2 oder zum Expandieren des Gases. In der Zelle Z2 befindet sich die Probe S in einem Probenträger.

In die Zelle Z2 ist außerdem eine UV-LED (365 nm) eingebaut, photoinitierte Polymerisation zu ermöglichen, wie z. B. die kationische Oxetanpolymerisation von OTPD für lochleitende Nanoschäume in polymerbasierten OLEDs (vgl. Kapitel 4.1.3).

4.1.2 MF-Nanoschäume

Basierend auf dem in Kapitel 3.2 dargestellten Phasenverhalten von MF-Mikroemulsion mit Lachgas (Abb.3-31, rechts) ist im Folgenden die Herstellung eines dünnen Films aus MF-Nanoschaum mit Hilfe der Apparatur aus Abb. 4-1 beschrieben.

Zelle Z1 ist mit überkritischem N_2O gefüllt, während Zelle Z3 ein Gemisch von überkritischem N_2O und Adipinsäurechlorid enthält. Im Probenräger in Zelle Z2 wurde aus einer Mischung der MF-Lösung und Tensid ein etwa 0.5 mm dünner flüssiger Film erzeugt. Dann wurde die Zelle Z2 kurz durch das Ventil V2 evakuiert, durch Öffnen von V1 überkritisches N_2O von Zelle Z1 in Zelle Z2 transferiert und mit dem Stempel von oben komprimiert. Der Druck wurde auf 220 bar und die Temperatur auf etwa $40^\circ C$ eingestellt, Werte die dem in Kapitel 3.2, Abb. 3-31 bestimmten Phasenverhalten zufolge dem Existenzbereich der (o/w) Mikroemulsion entsprechen. Auf diese Weise kann das überkritische N_2O in den dünnen Film eindringen und es entsteht, da sich Mikroemulsionen spontan bilden, eine Mikroemulsion mit nanometerkleinen Gas-Tröpfchen in dem MF-Film. Zum Expandieren der Tröpfchen kann nun einfach der Druck entspannt werden. Die Schwierigkeit besteht darin die Schaumstruktur zu fixieren. Zu diesem Zweck beinhaltet der Prozess einen anderen sehr wichtigen Schritt – die Polymerisation. Die Mikroemulsionsstruktur soll durch Polymerisation des MF-Präpolymers mit Hilfe von Adipinsäurechlorid fixiert werden, das in der Gasmischung in Zelle Z3 enthalten ist. Dazu werden Z3 und Z2 verbunden, wodurch Adipinsäurechlorid in das überkritische N_2O oberhalb der Probe hineindiffundiert. An der Grenzfläche reagiert das Adipinsäurechlorid rasch mit den OH-Gruppen des MF-Präpolymers. Es entsteht HCl. Die Azidifizierung mit HCl wurde bereits zuvor zur Darstellung von MF-Harzen verwendet [25,26]. Die *in situ* gebildete HCl senkt den pH-Wert der MF-Lösung und die Polymerisation startet (Abb. 4-2).

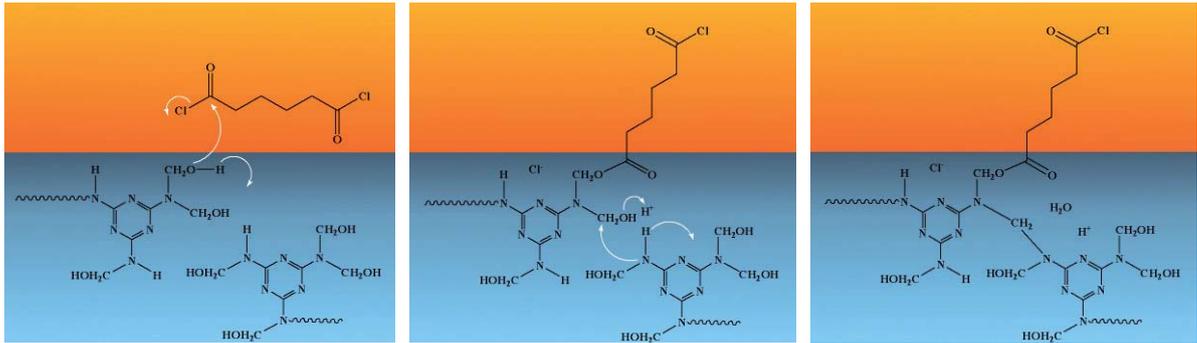


Abb. 4-2: Mechanismus der säureinitiierten Polykondensation von MF-Präpolymer mit Adipinsäurechlorid zur Freisetzung von H^+ .

Aus der Einstein-Smoluchowski-Gleichung lässt sich die Zeit abschätzen, die ein H^+ -Kation benötigt, um durch die MF-Matrix zu diffundieren:

$$t = \frac{\langle x^2 \rangle}{2D} \quad (4-1)$$

Für eine Schichtdicke von $x = 0.5$ mm, die Viskosität $\eta(\psi_{MF} = 0.55$ bei $T = 35^\circ C) = 0.04$ Pa·s und den hydrodynamischen Radius des H^+ -Kations in Wasser $R_H = 23.5$ pm beträgt der Diffusionskoeffizient $D = 2.4 \cdot 10^{-10}$ $m^2 s^{-1}$ und es ergibt sich eine Zeit von $t = 5$ s. Innerhalb dieser Zeit sind die Monomereinheiten im gesamten Film aktiviert. Die Methylol Gruppen des MF-Präpolymers reagieren unter Bildung von Methylene- oder Ether-Brücken [162,163]. MF-Präpolymer mit einer Funktionalität von $f = 6$ bildet dadurch ein dreidimensionales Netzwerk.

Nach einer Wartezeit von 9 Minuten wird der Druck langsam von 220 bar auf 1 bar entspannt. Die REM-Aufnahmen (Abb. 4-3) zeigen die durch die mit Adipinsäurechlorid gestartete Grenzflächenpolymerisation von MF-Präpolymer geschlossene Oberfläche des Films.

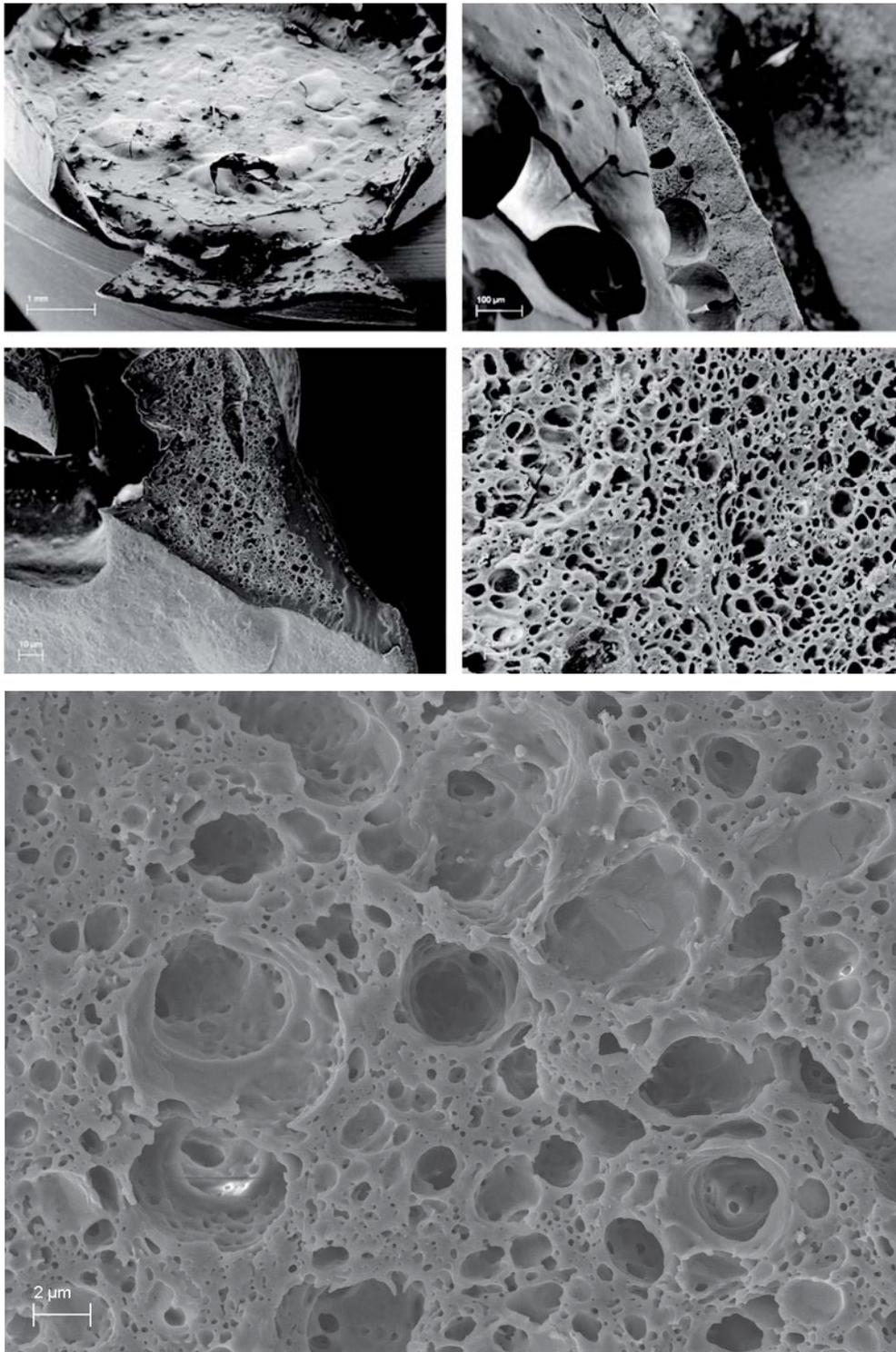


Abb. 4-3: REM-Aufnahmen des ersten MF-Schaum aus Lachgas-Mikroemulsionssystem $\text{H}_2\text{O} / \text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} / \text{MF} - \text{N}_2\text{O} / \text{AdCl} - \text{Zonyl}^{\text{®}}\text{FSO-100} / \text{Zonyl}^{\text{®}}\text{FSN-100}$ mit zunehmender Vergrößerung von oben nach unten und von links nach rechts. Die Reaktionsparameter waren $T = 40^\circ\text{C}$ (im Laufe der Reaktion leicht ansteigend), $p = 220 \text{ bar}$, $\epsilon = 0.02$, $\psi_{\text{MF}} = 0.50$, $\gamma_a = 0.10$, $\delta_{\text{FSN}} = 0.70$.

Der Adipinsäurechlorid-Massenbruch im N_2O (Zelle Z3) betrug $\beta = 0.36$. Für dieses Experiment wurde nach 9 Minuten Reaktionszeit der Druck langsam entspannt.

Im Innern des Films sind einige offene, aber hauptsächlich geschlossenzellige Poren in hoher Anzahldichte zu erkennen. Die Porengrößen wurden aus statistisch ausgewählten, repräsentativen Bereichen gemessen (Abb. 4-4).

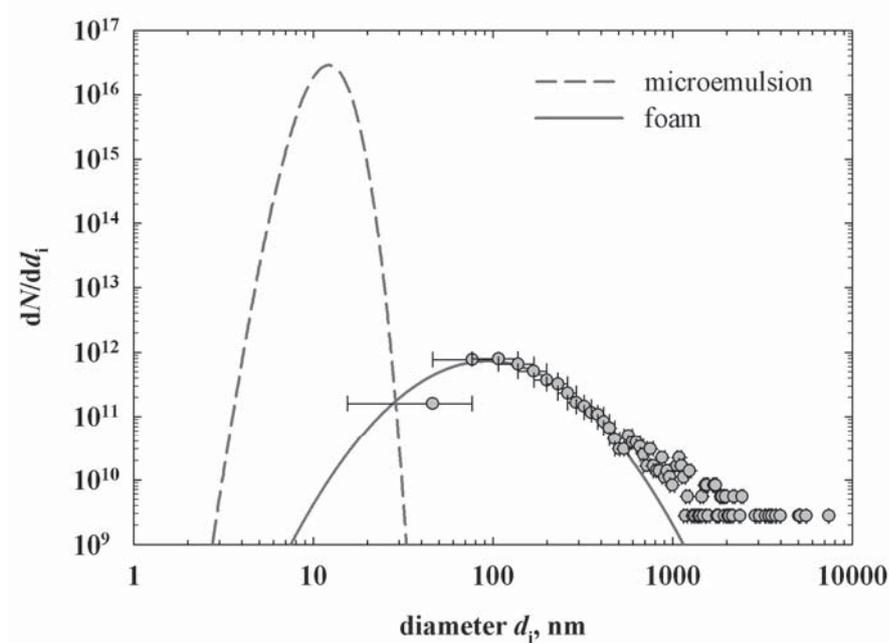


Abb. 4-4: Entwicklung der Größenverteilung beim Aufschäumen des Lachgas-Mikroemulsionssystems $\text{H}_2\text{O} / \text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} / \text{MF} - \text{N}_2\text{O} / \text{AdCl} - \text{Zonyl}^\circledast\text{FSO-100} / \text{Zonyl}^\circledast\text{FSN-100}$. Vergleiche Abb. 4-3.

Die mittlere Anzahldichte ergibt sich zu $N = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Wenn die Porengrößenverteilung als log-normal betrachtet wird, gilt [164]

$$f(d_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \ln \sigma_0 d_i} \cdot \exp\left[-\frac{\ln^2(d_i/\bar{d})}{2 \ln^2 \sigma_0}\right], \quad (4-2)$$

wobei $f(d_i)$ die Häufigkeit für das Auftreten einer Pore mit dem Durchmesser d_i ist. \bar{d} ist hier der mittlere Porendurchmesser und σ_0 die Standard-Abweichung. Um Gleichung 4-2 der absoluten Skala der Daten anzupassen, wurde $f(d_i)$ mit einem Faktor von 30 multipliziert. Die log-normale Verteilung mit $\bar{d} = 150 \text{ nm}$ und $\sigma_0 = 2$ spiegelt die Porengrößenverteilung gut wider (Abb. 4-4). Dieses Ergebnis stimmt mit Modellen der Schaumvergrößerung überein, was den log-normalen Charakter der Verteilung im vergrößerten Zustand, d. h. nach genug langer Zeit, belegt [165].

In Abb. 4-4 ist zum Vergleich auch die aus der Zusammensetzung berechnete ursprüngliche Tröpfchengrößenverteilung der Mikroemulsion gezeigt. Die maximale Anzahldichte der ursprünglichen Tröpfchen in Mikroemulsion ist in einer Größenordnung von $N = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, beginnend bei einem Radius von $R_0 = 6 \pm 1 \text{ nm}$. Bei der Berechnung des Tröpfchen-Radius wurde angenommen, dass sich alle Tensid-Moleküle an der Grenzfläche befinden. Für das Volumen eines Tensid-Moleküls wurde $v_s = 1.08 \text{ nm}^3$ und für den Platzbedarf der Tensidkopfgruppe $a_s = 0.89 \text{ nm}^2$ angenommen (berechnet nach [166]). Für die Tröpfchengrößenverteilung des thermodynamisch stabilen Zustandes der Mikroemulsion wird angenommen, dass sie hinreichend durch die Schultz-Verteilung [167] beschrieben werden kann:

$$f(d_i) = \left(\frac{z+1}{\bar{d}}\right)^{z+1} \cdot \frac{1}{z!} \cdot d_i^z \cdot \exp\left[-\left(\frac{z+1}{\bar{d}}\right) \cdot d_i\right]. \quad (4-3)$$

\bar{d} in Gleichung (4-3) ist der mittlere Durchmesser $\langle d \rangle = 12.7 \text{ nm}$ und $z = 24$ ist ein Index, der die Dispersion beschreibt. The Polydispersität wird als $p = \Delta d_i / \bar{d} = (1+z)^{-1/2} = 0.2$ angenommen, was ein für Mikroemulsionen typischer Wert ist.

Während der Expansion läuft offenbar ein Vergrößerungsprozess mit fortschreitender Koaleszenz ab. Man kann vermuten, dass die Größenverteilung sich „selbst-erhaltend“ entwickelt, wie es von D. L. SWIFT und S. K. FRIEDLANDER's Analyse beschrieben wurde [94].

Da der Volumenbrüche sowohl der Mikroemulsion-Tröpfchen als auch der daraus resultierenden Schaumblasen bekannt sind, kann das Expansionsverhältnis berechnet werden:

$$\frac{V(\text{Poren})}{V(\text{Tröpfchen})} = \frac{2.1}{0.22} = 10. \quad (4-4)$$

Das bedeutet, dass das Volumen des Films um einen Faktor 10 größer wird.

In diesem ersten Experiment konnte eine Reihe wichtiger Parameter noch nicht optimiert werden, so zum Beispiel die Konzentration des Adipinsäurechlorids sowie die unvermeidbare Erwärmung und der richtige Moment des Expandierens der Probe. In jedem Fall nähren die erhaltenen Ergebnisse die Hoffnung, via POSME Nanoschäume unter milden Bedingungen und unter Kontrolle der Struktur auch als ein Bulkmaterial zu erhalten.

4.1.3 OTPD-Nanostrukturen in OLEDs

In Kapitel 3.3 wurden wasserfreie Mikroemulsionen mit oxetan-funktionalisiertem Triphenylamin-Dimer (OTPD) formuliert und charakterisiert. OTPD ist ein kationisch vernetzbares Lochleitermaterial für polymer-basierte OLEDs. Ausgangspunkt für die im Folgenden beschriebenen Experimente war die Mikroemulsions-Formulierung mit der Zusammensetzung Sulfolan / DMF / OTPD – Propan / OTPD – Emuldac[®] AS-3.5 / SMO (Abb. 3-37).

Organische Leuchtdioden (OLEDs)

Das Ziel besteht letztlich darin, einen nach POSME aus diesen Mikroemulsionen erhaltenen OTPD-Nanoschaum als dünne Lochtransport-Schicht ($\ll 1 \mu\text{m}$) in eine OLED einzubauen, um durch den niedrigen Brechungsindex die Lichtauskopplung aus dem Device zu begünstigen [168]. Eine entscheidende Frage ist dabei, ob die Komponenten der Mikroemulsion überhaupt mit dem Herstellverfahren der OLEDs aus kationisch vernetzbaren organischen Materialien kompatibel sind.

Eine OLED besteht im einfachsten Fall aus einer etwa 100 nm dünnen organischen Schicht zwischen einer Anode mit niedriger Austrittsarbeit (zur Lochinjektion) und einer Kathode mit hoher Austrittsarbeit (zur Elektroneninjektion) [169]. Legt man eine elektrische Spannung an, wandern Löcher und Elektronen aufeinander zu, rekombinieren unter Bildung von Excitonen (angeregte Zustände), die beim Übergang in den Grundzustand Licht emittieren.* Die Farbe des emittierten Lichtes wird durch den Abstand der Energieniveaus von Grundzustand und angeregtem Zustand (HOMO-LUMO-Gap) bestimmt. Effiziente OLEDs sind in der Regel aus mehreren dünnen organischen Schichten aufgebaut, zum Beispiel einer Lochtransport- und einer Emitter-Schicht (Abb. 4-5).

* Eine der Elektroden muss transparent sein, damit das durch Rekombination von Löchern und Elektronen erzeugte Licht aus der OLED ausgekoppelt werden kann.

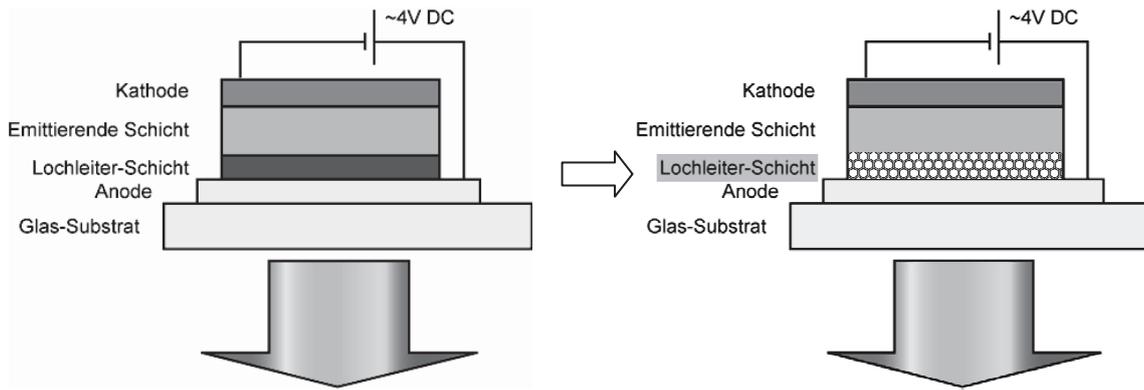


Abb. 4-5: Schematischer Aufbau einer OLED, bestehend aus Metall-Kathode, Emitterschicht, Lochtransportschicht (links: kompakt; rechts: nanoporös) und transparenter Anode auf Glas. Durch die nanoporöse Struktur der Lochleiterschicht (rechts) wird der Brechungsindex der Schicht drastisch gesenkt und damit die Auskopplungseffizienz erhöht.

Ausgangspunkt bei der Herstellung von polymer-basierten OLEDs ist ein Glas-Substrat (als Träger), das mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) als transparentes Anoden-Material beschichtet ist. Die organischen Schichten werden nacheinander durch Spincoaten aufgetragen, wobei die jeweils vorhergehende Schicht unlöslich gemacht werden muss, bevor die nächste Schicht aufgetragen wird. Im Falle des OTPD geschieht dies durch eine photo-initiierte kationische Polymerisation der Oxetangruppen [170].

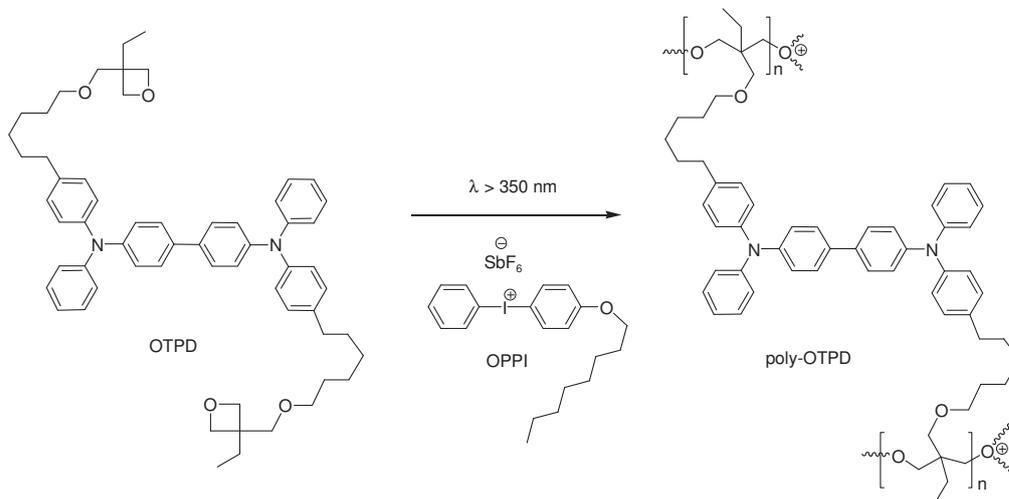


Abb. 4-6: Oxetan-Polymerisation von OTPD mit dem Photoinitiator OPPI unter Bildung von Polyether.

Wegen der zwei Oxetangruppen pro OTPD-Molekül (Abb. 4-6) führt die Polymerisation zu einer Vernetzung der OTPD-Schicht. Anschließend kann zum Beispiel ein Emitter-Polymer aufgetragen werden. Die letzte aus Lösung prozessierte Schicht muss nicht mehr vernetzt werden, da anschließend nur noch die Metallkathode (z. B. Ba/Ag) aufgedampft wird.

OLED mit OTPD-Schicht aus binärer Mischung

Um festzustellen, wie kompatibel die in Kapitel 3.3 beschriebene optimierte Mikroemulsionsformulierung (vgl. Abb. 3-37) mit dem Herstellverfahren der OLED ist, wurde in einem ersten Schritt das binäre System A – C, d. h. ohne Propan, in eine OLED eingebaut.

Die beiden Komponenten A und C wurden im gleichen Verhältnis angesetzt. Die amphiphile Komponente C war eine Mischung aus gleichen Massenanteilen Emuldac[®]AS-3.5 und SMO ($\delta_{SMO} = 0.50$). Die polare Komponente A bestand aus einer Sulfolan / DMF-Mischung im Verhältnis 3:2 und OTPD, 15 Gew.% bezogen auf die gesamte Formulierung bzw. $\psi_{OTPD} = 0.30$ bezogen auf die polare Komponente. Es bildete sich eine homogene leicht viskose Lösung. Zur Lösung wurde der Photoinitiator OPPI (4-Octyloxydiphenyliodoniumhexafluoroantimonat), 5 Gew.%* bezogen auf OTPD, zugegeben. Die Zusammensetzung der Formulierung ist in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Zusammensetzung der binären Mischung.

Substanz	Gew. %
OTPD	0.15
OPPI	0.008
Polare Komponente A	
Sulfolan	0.21
DMF	0.14
Amphiphile Komponente C	
Emuldac [®] AS-3.5	0.25
SMO	0.25

Zur Herstellung der OLEDs wurden zunächst die Glas-ITO-Substrate mit 30 nm Polyethylenoxythiophen (PEDOT) beschichtet und 60 s bei 110°C getrocknet. PEDOT ist ein sehr gut leitfähiges Material, das die Lochinjektionseigenschaften der ITO-Anode verbessert. PEDOT wird aus wässriger Lösung gependotet und ist in typischen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Daher braucht PEDOT nicht noch durch Vernetzung unlöslich gemacht werden. Alle weiteren Schritte erfolgten in einer Glovebox unter Schutzgas.

* In der Reihe 1, 5, 10, 15 Gew.% OPPI in der Mischung mit OTPD wurden bei 5 Gew.% die besten OLEDs erhalten.

Als nächstes wurde für OLED Nr.1 eine 10 nm dünne kompakte OTPD-Schicht aufgetragen. Dazu wird standardmäßig OTPD (2.5 g/L) mit dem Photoinitiator OPPI (1.0 Gew.% bezogen auf OTPD) in Toluol gelöst und gespincoated, wodurch ein ultradünner homogener Film entsteht. Durch UV-Belichtung ($\lambda = 365$ nm, 10 s) wird die kationische Polymerisation gestartet und durch Tempern (110°C, 60 s) vollendet. Infolge der Vernetzungsreaktion ist diese OTPD-Schicht unlöslich geworden.

In ähnlicher Weise wird die binäre Mischung mit OTPD (vgl. Tabelle 4-1) prozessiert. Die Arbeitsparameter und Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Um alle nicht vernetzten Substanzen zu entfernen, wurde die Schicht nach dem Polymerisieren drei Mal mit THF gespült.

Tabelle 4-2: Prozessparameter für die OTPD-Schicht aus der binären Mischung.

Arbeitsschritte	Bedingungen
Spincoaten	3000 Umdrehungen/min, 20 s
Photoinitiierung	$\lambda = 365$ nm, 30 – 45 min
Tempern	70-100°C, 3 min
Spülen	mit THF, 3 Mal

Dann wurden als letzte organische Schicht 70 nm des blau-emittierenden leitfähigen Polymers CB00 aus toluolischer Lösung gespincoated. Schließlich wurden im Hochvakuum 4 nm Barium als Kathodenmaterial aufgedampft, gefolgt von 110 nm Silber, um das sehr oxidationsempfindliche Barium zu schützen.

Zum Vergleich wurden analog zwei weitere OLEDs hergestellt. Bei OLED Nr.3 wurde das OTPD aus binärer Mischung weggelassen. Bei OLED Nr.2 wurde die PEDOT-Schicht weggelassen. Zur Charakterisierung wurden Strom- und Helligkeits-Kennlinien von den drei verschiedenen OLEDs gemessen (siehe Abb. 4-7).

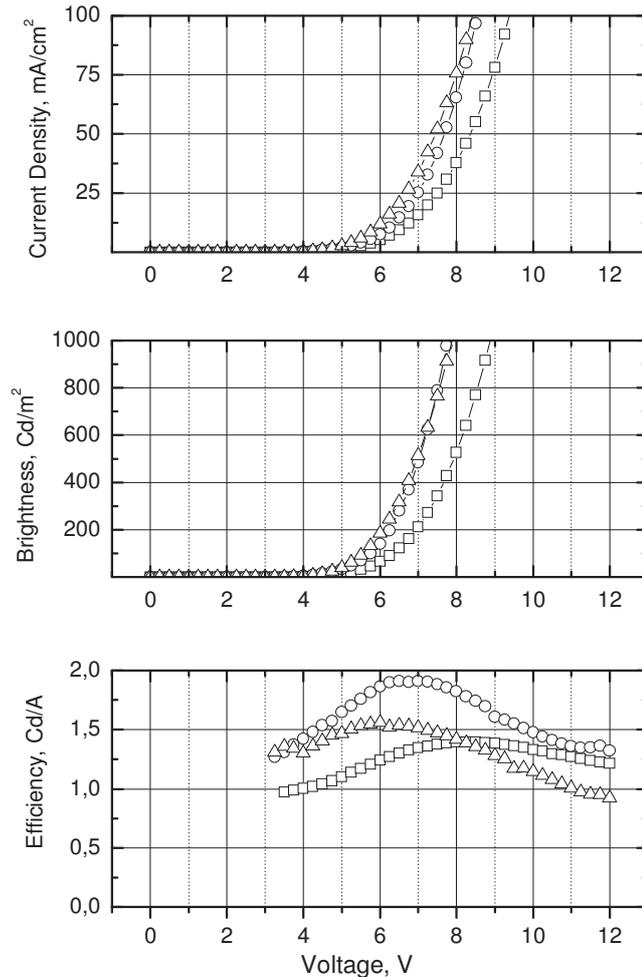


Abb. 4-7: Stromdichte (oben), Leuchtdichte (Mitte) und Effizienz = Leuchtdichte geteilt durch Stromdichte (unten) in Abhängigkeit von der Spannung bei drei OLEDs mit folgendem Schichtaufbau: Glas / ITO / Lochleiter / CB00 (70 nm) / Ba (4 nm) / Ag (110 nm) [171].

OLED Nr.1, Kreise: Lochleiter = PEDOT (30 nm) / OTPD (10 nm, kompakt) / OTPD (strukturiert).

OLED Nr.2, Dreiecke: Lochleiter = OTPD (10 nm, kompakt) / OTPD (strukturiert).

OLED Nr.3, Quadrate: Lochleiter = PEDOT (30 nm) / OTPD (10 nm, kompakt).

Das erste wichtige Zwischenergebnis ist, dass die OLEDs mit dem OTPD aus der binären Mischung (Kreise und Dreiecke in Abb. 4-7) funktionieren. OLED Nr.1 (Kreise) erreicht bei etwa 8 V und einem Strom von etwas mehr als 50 mA/cm^2 eine Leuchtdichte von 1000 Cd/m^2 , was einer Effizienz (Leuchtdichte geteilt durch Stromdichte) von fast 2 Cd/A entspricht. OLED Nr.1 ist damit sogar etwas effizienter als die OLED Nr.3 (Referenz ohne OTPD aus binärer Mischung). Auffällig ist, dass gleichzeitig in OLED Nr.1 und OLED Nr.2 (mit OTPD aus binärer Mischung) etwa doppelt so viel Strom fließt wie in der Referenz.

Um eine Vorstellung zu erhalten, worauf dieser Effekt beruht, wurden REM-Aufnahmen (Abb. 4-8) gemacht. Dazu wurde ähnlich wie in OLED Nr.1 und Nr.2 auf ein Glas-ITO-Substrat zunächst eine kompakten 10 nm OTPD-Schicht aufgetragen und anschließend das OTPD aus der binären Mischung (siehe Text weiter oben und Tabelle 4-1). Die REM-Aufnahmen zeigen der Zustand der Schicht nach Durchführung sämtlicher Schritte in Tabelle 4-2, also Spincoaten, Polymerisation und Spülen.

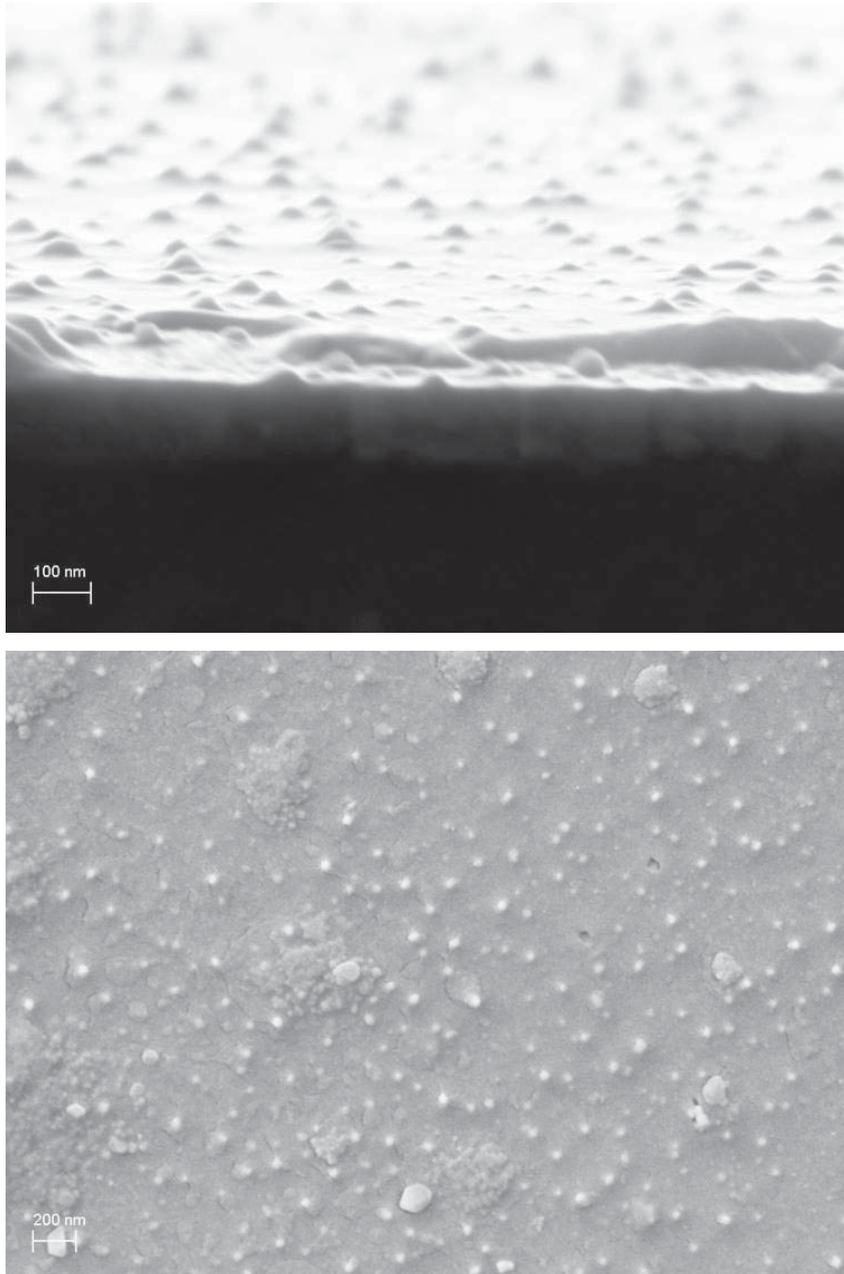


Abb. 4-8: REM-Aufnahmen einer Probe mit dem Aufbau: Glas / ITO / OTPD (10 nm, kompakt) / OTPD (nanostrukturiert; aus der binären Mischung A – C: Sulfolan / DMF /OTPD – Emuldac[®] AS-3.5 / SMO).

Während eine kompakte OTPD-Schicht, die aus Toluol-Lösung gespincoatet wurde, typischerweise eine Oberflächenrauigkeit von weit unter 5 nm hat, sind hier ganz deutlich 10–50 nm große Nanostrukturen zu erkennen, die wie kleine Berge aus der kompakten OTPD-Schicht herausragen. Wie kann man sich nun die Entstehung dieser Strukturen vorstellen?

OTPD und OPPI sind relativ unpolare Substanzen (vgl. Abb. 4-6). Sie lösen sich zwar in dem angegebenen Verhältnis in der polaren Komponente (Sulfolan und DMF). Die endgültige Mischung enthält aber auch 50 Gew.% Tenside (Emuldac[®] AS-3.5 und SMO). Die Tenside als selbstorganisierende Moleküle bilden unter Abwesenheit unpolarer Substanzen leere nanometerkleine Mizellen. Allerdings ist dieser Zustand weniger stabilisiert als Mizellen, deren Tensidschwänze mit einer unpolaren Komponente wechselwirken können. Vermutlich schon in der Lösung ordnet sich daher OTPD mindestens teilweise als unpolare Komponente in das Innere der Mizellen (Abb. 4-9). Diese OTPD-Dispersion in Sulfolan/DMF wird nun gespincoatet. Die sich anschließende photoinitierte kationische Polymerisation kann dadurch relativ ungestört in der OTPD-Subphase ablaufen. Beim abschließenden Spülen mit THF werden alle löslichen Bestandteile, also die Tenside und evtl. noch verbliebenes Sulfolan und DMF, ausgewaschen. Übrig bleibt vernetztes OTPD. Dabei suggerieren die REM-Aufnahmen in Abb. 4-8, dass die OTPD-Mizellen irgendwann während des Prozesses in die darunterliegende kompakte OTPD-Schicht hineingewachsen sind und somit halbkugelförmige Strukturen hinterlassen.

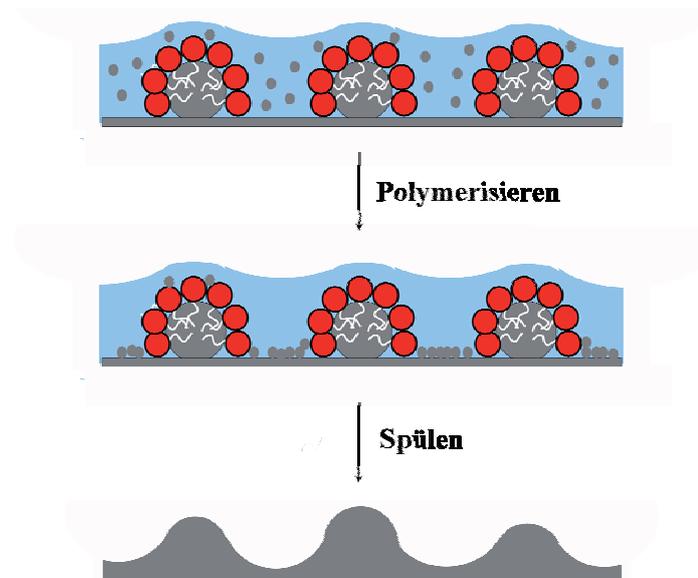


Abb. 4-9: Entstehung von OTPD-Nanostrukturen aus Mikroemulsion (schematisch). **Grau:** OTPD. **Rot-weiß:** Tensidmoleküle. **Blau:** Sulfolan / DMF-Mischung.

Möglicherweise erhöht eine solche Oberflächenstruktur, die in der OLED dann eine Grenzflächenstruktur zwischen OTPD und Emitter darstellt, die Auskoppel-effizienz. Das könnte die höhere Leuchtdichte der OLEDs Nr.1 und Nr.2 gegenüber der Referenz-OLED Nr.3 (ohne Oberflächen-Strukturierung der OTPD-Schicht) erklären.

Angesichts der gleichzeitig höheren Stromdichte in OLED Nr.2 (ohne PEDOT), und auch in OLED Nr.1 (mit PEDOT), ist aber auch denkbar, dass die PEDOT-Schicht in OLED Nr.1 teilweise in Sulfolan/DMF gelöst und anschließend weggespült wurde, wodurch sich der Schichtaufbau von Nr.1 dem von Nr.2 annähern würde. Damit wäre einerseits die niedrigere Strom- und Leuchtdichte in OLED Nr.3 eher auf eine größere Schichtdicke organischen Materials zurückzuführen, wäre aber andererseits nicht unbedingt eine Erklärung für die geringere Effizienz von OLED Nr.3.

Weitere Experimente müssen zeigen, inwieweit bereits eine Oberflächenstrukturierung (ganz ohne Aufschäumen) eine Verbesserung der Lichtauskopplung bewirken kann. Die in Abb. 4-8 dargestellte Schicht ist aus der Lösung entstanden, die nur 15 Gew.% OTPD enthält. Wenn man die Konzentration von OTPD erhöht und eventuell langsamer spincoatet, könnte man mehrere Schichten von OTPD-Partikeln, die zusammenwachsen, in einer Art dichtester Kugelpackung bekommen. Der Raumerfüllungsgrad einer dichtesten Kugelpackung beträgt 74 %. Mit 26 % Gas in der Schicht wäre den Brechungsindex schon ein Stück reduziert. In Abhängigkeit von der Polydispersität der Partikel könnte man den Raumerfüllungsgrad noch weiter reduzieren. Der mittlere Radius der Partikel ist von mehreren Parametern abhängig. Das sind z. B. die Temperatur, die Zusammensetzung der polaren Komponente und Initiatorkonzentration ψ , der Tensidanteil γ_a , die Geschwindigkeit der Spincoating.

Bereits hier kann man jedoch resümieren, dass die Komponenten der binären Mischung A – C, also Sulfolan, DMF, SMO und Emuldac[®]AS-3.5, weder der kationischen Polymerisation des OTPD noch dem Spincoatprozess widersprechen.

Erste aufgeschäumte OTPD-Schichten

Im einem weiteren Schritt wurde die ternäre Mischung A – B – C, also die vollständige OTPD-Mikroemulsion mit überkritischem Propan, in der *Thin-Film Expansion Cell* (vgl. Kapitel 4.1.1) unter Druck angesetzt und durch kontrolliertes Entspannen aufgeschäumt. Dazu wurde in Zelle 2 der TEC ein passendes ITO-Glas-Substrat, das bereits mit PEDOT (30 nm) und anschließend mit 10 nm kompaktem OTPD beschichtet worden war, mit der binären A – C Mischung (inklusive dem Photoinitiator OPPI) bestrichen. Zelle 1 wurde mit Propan befüllt. Bei $p = 220$ bar und $T = 72^\circ\text{C}$ wurde Zelle 1 mit Zelle 2 verbunden, so dass sich die Mikroemulsion mit überkritischem Propan sich bilden konnte. Dann wurde mit Hilfe der in die TEC integrierten UV-LED 30 min lang bestrahlt und anschließend auf $p = 150$ bar vorexpandiert. Nach weiteren 30 min wurde schließlich auf 1 bar entspannt. Die Probe wurde in THF getaucht, um lösliche Bestandteile zu entfernen, und dann per REM untersucht (Abb. 4-10).

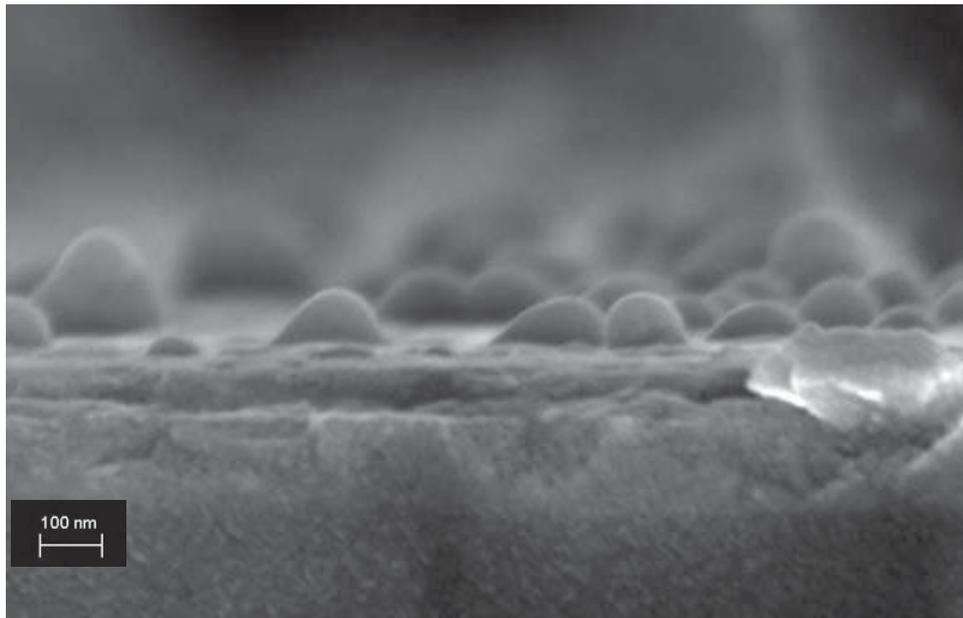


Abb. 4-10: OTPD-Schicht aus der Mikroemulsion A – B – C: Sulfolan / DMF / OTPD / OPPI – Propan – Emuldac[®]AS-3.5 / SMO bei $T = 72^\circ\text{C}$, $p = 220$ bar, $\gamma_a = 0.50$, $\psi_{\text{OTPD}} = 0.24$, $\psi_{\text{OPPI}} = 0.016$, $\psi_{\text{DMF}} = 0.30$, $\psi_{\text{Sulfolan}} = 0.46$ und $\delta_{\text{SMO}} = 0.50$. Photoinitiation 30 min, $\lambda = 365$ nm, danach Vorexpannung auf $p = 150$ bar und nach 30 min die Druckreduzierung auf $p = 1$ bar.

Im REM erkennt man auf dem ITO-Glas (Glas, dunkel, unten; ITO, heller darüber) eine relativ homogene organische Schicht (wieder etwas dunkler), deren Dicke der Summe aus

PEDOT (30 nm) und kompaktem OTPD (10 nm) gut entspricht. Darauf befinden sich, ähnlich wie in der nicht aufgeschäumten Probe (Abb. 4-8), Nanostrukturen, die aus der homogenen organischen Schicht herausragen. Sie sind etwa doppelt so groß wie in der nicht aufgeschäumten Probe.

Man kann vermuten, dass die Mizellen vor dem Entspannen eine Mischung aus OTPD und überkritischem Propan enthielten. Beim Entspannen entmischen sich OTPD-Polymer und Propan. Es entstehen Blasen, wobei sich das OTPD an der Blasenwand niederschlägt und ein Stück weit aufgeblasen wird.

In weiteren Versuchen können nun die Aufschäumbedingungen systematisch variiert werden und im Einklang mit der Polymerisation optimiert werden.

4.2 Nanoschäume als Bulkmaterial

4.2.1 3DEC – „3D Expansion Cell“

Für die Darstellung eines Nanoschaums als Bulkmaterial wurde eine zweite Schäumzelle entwickelt, die erlaubt in alle drei Dimensionen zu expandieren. Sie wurde deshalb *3D Expansion Cell* (3DEC) genannt.

Zum Befüllen des Expansionsraums mit einer Reaktionsmischung in Form einer Mikroemulsion wurde ein Nadelventil-Prinzip verwendet: Die Mikroemulsion wird durch eine seitliche Einführung in die Schäumzelle gespritzt und fließt in den Expansionsraum, wenn der Kolben (K) hochgezogen wird. Auf die Expansionsform ist eine elastische Membran (EM) angespannt, die die Reaktionsmischung auf ihrer oberen Seite vom Gas auf ihrer anderen Seite trennt. Durch das Gas wird ein Gegendruck erzeugt. Die Reaktionsmischung kann dann durch den Gegendruck kontrolliert in alle drei Dimensionen expandiert werden. Die Zelle wird durch einen Mantelheizleiter temperiert. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus siehe Anhang A.3.3.

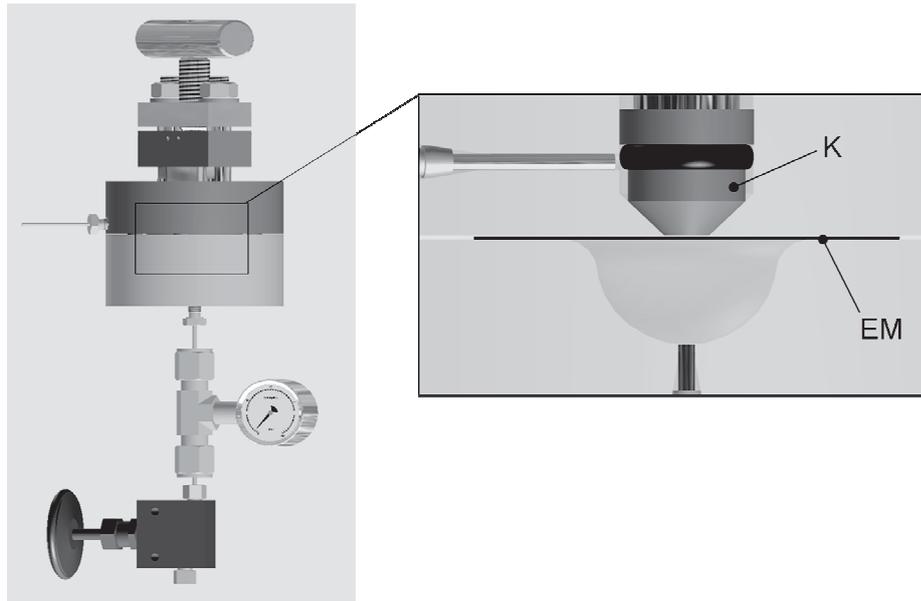


Abb. 4-11: Prinzipielle Aufbau der Schäumzelle „3D Expansion Cell“ (3DEC). **Links:** die gesamte Schäumzelle mit einer seitliche Einführung für die Mikroemulsion und einem unteren Anschluss für die Gasflasche. **Rechts:** Der Aufbau des Expansionsraums. K = Kolben, EM = elastische Membran, die zwischen oberen und unteren Metallteilen der Zelle angespannt wird.

Mit diesem relativ einfachen Aufbau können viele Parameter, wie z. B. Druck, Temperatur, Expansionsgeschwindigkeit variiert werden. Da die Zelle klein ist und schnell demontiert werden, wird man damit ganz flexibel in der Auswahl von Monomeren und Additiven. Dieses Prinzip kann auch in industriellen Maßstab eingesetzt werden. Genau so wie bei TEC-Apparatur (Kapitel 4.1.1) kann im Kolben eine LED-Lampe für photoinduzierte Polymerisation eingebaut werden. Man kann auch eine an einen Ultraschallprozessor angeschlossene Sonotrode in den Kolben einbauen. Durch Einsatz von Ultraschall werden in der Flüssigkeit Druckwellen induziert, die wiederum Kavitation verursachen können [172]. Durch Beschallen der Mikroemulsion durch kurze Schallwellen-Impulse mit kleinerer Frequenz sollte jede Gas-Tröpfchen zum Wachsen angeregt werden. Durch Sonochemie wird außerdem die Polymerisation schneller ablaufen [173,174]. Damit soll die Darstellung eines homogenen nanozellulären Schaums mit hoher Blasenanzahldichte (nah zur Anzahldichte der Mikroemulsion) unterstützt werden. Zum Jahr 2010 wird die Apparatur fertig werden.

4.2.2 Polyurethan-Nanoschäume

Für die Darstellung eines Polyurethan-Nanoschaums nach dem POSME-Verfahren sind zwei Aspekte besonders wichtig: Erstens die Formulierung einer geeigneten Mikroemulsion und zweitens die richtigen Bedingungen zum Aufschäumen dieser Mikroemulsion. In Kapitel 3.1.4 wurde bereits der Weg zu einer optimierten Polyol-Mikroemulsion mit überkritischem CO₂ (Abb. 3-21) beschrieben und der Einfluss des Isocyanats auf das Phasenverhalten untersucht (siehe Kapitel 3.1.5). In diesem Kapitel sind die ersten Hochdruck-Aufschäumexperimente der Polyol-Mikroemulsion unter Zugabe von Isocyanat dargestellt. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden dem Rektorat der Universität zu Köln zwei Erfindungsmeldungen eingereicht, aus denen zwei von der Fa. Bayer MaterialScience AG vorgenommene Patentanmeldungen resultierten. Die erste Erfindungsmeldung [175] wurde NanoPUG genannt, worin G für ‚Gegendruck‘ steht. In der zweiten – NanoPU2 [176] – steht 2 für die bimodale Verteilung der Schaumblasen.

Die Experimente wurden auf der von der Fa. Bayer MaterialScience konstruierten Hochdruckschäumenanlage durchgeführt, bei der ähnlich wie bei der 3DEC (siehe Kapitel 4.2.1) ein Gegendruck zum Einsatz kommt. Unter Beibehaltung der überkritischen Bedingungen für CO₂ wurde die Polyol-Mikroemulsion unter Hochdruck mit Isocyanat vermischt und in eine geschlossene Expansionskammer eingebracht. Durch die geschlossene Form der Kammer wird verhindert, dass zu früh wieder unterkritische Bedingungen für das Treibmittel herrschen. Es wird ein Gegendruck aufgebaut, der aufrechterhalten werden kann, solange die Mischung in der Form bleibt. Durch den Gegendruck lässt sich Einfluss auf die Expansion des Treibmittels und somit auch auf die Blasengröße des Schaums nehmen. Die Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur des Treibmittels werden durch eine externe Heizung erreicht.

Die verwendete Polyol-Mikroemulsion besteht aus der Mischung PU1431 / Glycerin / TCPP als polare Komponente bei $\psi_{\text{PU1431}} = 0.727$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.136$, aus CO₂ und dem Silikontensid Q2-5211 (Zum Phasenverhalten der Mikroemulsion siehe Abb. 3-21, Kapitel 3.1.4). Zur polaren Komponente wurde noch ein Katalysator, Desmorapid[®]726b, oder eine Kombination von Desmorapid[®]726b und Dibutylzinndilaurat (DBTDL) zugegeben. Die Experimente wurden mit zwei verschiedenen MDI-Isocyanaten mit unterschiedlichen polymeren Anteilen durchgeführt. Die Reaktionsmischung wurde entweder als fester Block ausgehärtet (Vor- und Vergleichsversuche) oder durch Entspannen des Druckes aufgeschäumt.

Für Polyurethane ist eine Kennzahl definiert, die das molare Verhältnis von NCO-Gruppen zu OH-Gruppen (multipliziert mit 100) in der Mischung der Ausgangskomponenten angibt. Über diese Kennzahl lässt sich ein Stück weit die Zunahme der Viskosität steuern. Eine Kennzahl von 100 entspricht dem äquimolaren Verhältnis von NCO und OH. Kennzahlen >100 sichern ein vollständiges Abreagieren der OH-Gruppen.

Um die Bedingungen des Aufschäumens für einen feinzelligen Polyurethanschaum zu optimieren, wurden verschiedene experimentelle Parameter untersucht. In diesem Kapitel ist u. a. die Variation der Temperatur, des CO_2 -Gehalts und der Expansionsgeschwindigkeit dargestellt. Die Variation weiterer Parameter wie Entformzeit und Zeit vor Entspannung der Reaktionsmischung sind im Anhang A.5.7 beschrieben. Ebenso befindet sich im Anhang A.5.6 Tabellen, in den die Zusammensetzungen der eingesetzten Mischungen, alle experimentellen Parameter, sowie die abgeschätzte Größe der CO_2 -Tröpfchen, ihre Anzahldichte im Ausgangszustand der Mikroemulsion, aus den REM-Aufnahmen ausgemessene Porengröße und die Anzahldichte der Poren im polymerisierten Endzustand zusammengefasst sind.

Fixierte Polyurethan-Mikroemulsionen

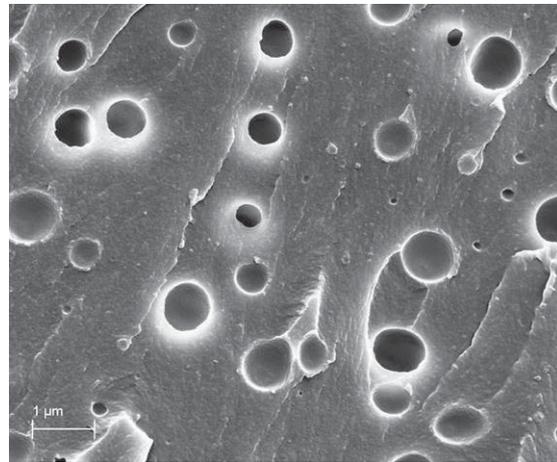
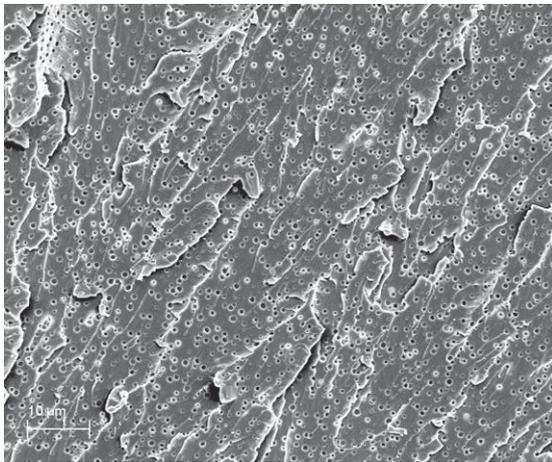
Nach POSME sollte die Gas-Mikroemulsion aufgeschäumt werden, während gleichzeitig oder etwas früher die Polymerisation der mikroemulgierten Reaktionskomponenten gestartet wird. Bei der Reaktion ändert sich das chemische Potenzial, was zur Entmischung des Gases in der Polyurethan-Matrix führt. Für die Darstellung eines möglichst feinzelligen Schaums soll die Expansion in dem Moment gestartet werden, wenn die Koaleszenz der Gas-Tröpfchen durch die infolge der Polymerisation steigende Viskosität möglichst schon unterdrückt ist, aber das Reaktionsmedium noch nicht zu viskos zum Aufschäumen ist. Um die optimale Reaktionsbedingungen auszuwählen, wurde entschieden, zuerst einen unaufgeschäumten Zustand möglichst fein zu fixieren (unexpandierter Block).

Unexpandierter Block

Ausgehend von der Polyol- CO_2 -Mikroemulsion beim Druck $p = 170$ bar, die mit dem polymeren Isocyanat MDI 44V70L bei einer Kennzahl von 120 zu Polyurethan umgesetzt wurde, wurde das Reaktionsgemisch ohne Expansion innerhalb von 10 min bei einem Gegendruck von $p = 80$ bar und einer Temperatur von $T = 58^\circ\text{C}$ ausgehärtet. Der entstandene Probenkörper mit der Bezeichnung 662-C sah kompakt aus. Um zu

untersuchen, inwieweit die Gasblasen innerhalb der Probe hochsteigen, wurde aus der Mitte des Probenkörpers jeweils ein dünner Streifen aus dem unteren bzw. dem oberen Bereich ausgeschnitten, gebrochen und an den Bruchkanten rasterelektronenmikroskopisch untersucht (Abb. 4-12). Die aus den Bildern ausgemessene Verteilung der Blasengröße im Vergleich zur Verteilung der Tröpfchengröße der Mikroemulsion ist in Abb. 4-13 dargestellt, wobei letztere aus der Zusammensetzung der Mischung der Polyol-CO₂-Mikroemulsion mit Isocyanat bei 170 bar abgeschätzt wurde. Dabei wurde angenommen, dass bei der Zugabe des Isocyanates die Mikroemulsion erhalten bleibt. Die beiden Verteilungen können gut mit der Schultz-Verteilung beschrieben werden.

Oberer Teil des Blocks



Unterer Teil des Blocks

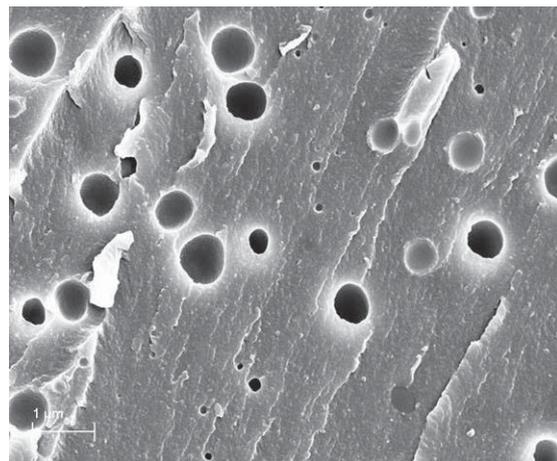
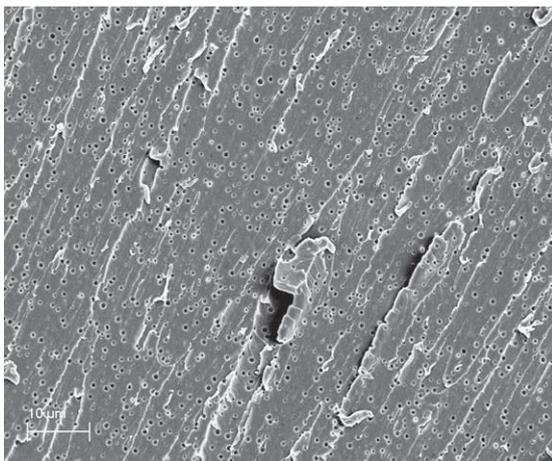


Abb. 4-12, Links: REM-Aufnahmen der Bruchkanten des unaufgeschäumten Probenkörpers 662-C. Man sieht eine homogene Verteilung der Gas-Blasen. **Rechts:** Vergrößerung.

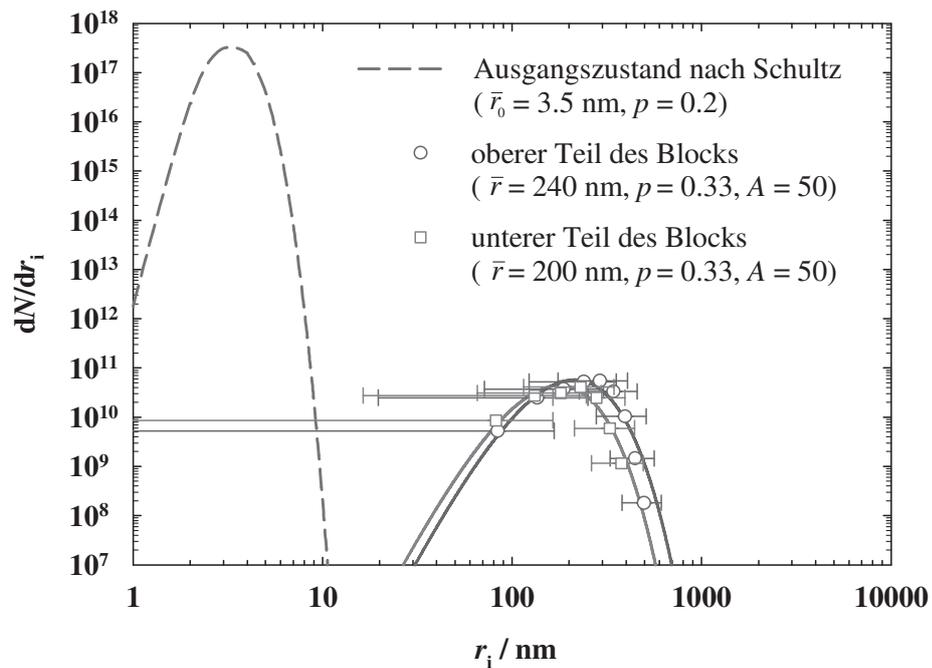


Abb. 4-13: Doppeltlogarithmische Auftragung der Anzahldichte der Blasen im unexpandierten Probenkörper 662-C (gemessen) und der Tröpfchen für die Mikroemulsion (gerechnet) gegen den Radius. Die Daten wurden mit den Fit-Linien nach der Schultz-Verteilung beschrieben. p ist hier die Polydispersität und A ist der Skalen-Faktor. Zur Auswertung siehe die Tabelle A3 (Anhang A.5.6).

Den Aufnahmen ist zunächst zu entnehmen, dass die Gasblasen gleichmäßig verteilt sind. Die Probe aus dem oberen Teil des Blocks zeigt einen laut Rechnung etwa drei Mal höheren Gasanteil als die Probe aus dem unteren Teil des Blocks (aus der Tabelle A-3, Anhang A.5.6). Bemerkenswert ist außerdem, dass in beiden Proben das Volumen der Poren deutlich kleiner ist als die Menge an CO_2 in der angesetzten Mischung. Offenbar ist der Großteil an CO_2 herausdiffundiert.

Bimodaler Schaum

Abb. 4-14 zeigt einen Schaum (Probe 659) mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie der Probenkörper 662-C. Damit die Mischung gut aufgeschäumt wird, wurde die Isocyanat-Menge entsprechend einer Kennzahl von 100 statt 120 genommen. Der Druck auf der Polyol- und auf der Isocyanat-Leitung war hier wieder $p = 170$ bar. Es wurde keine Expansionsform verwendet, d.h. es wurde ohne Gegendruck und ohne Entformzeit gearbeitet.

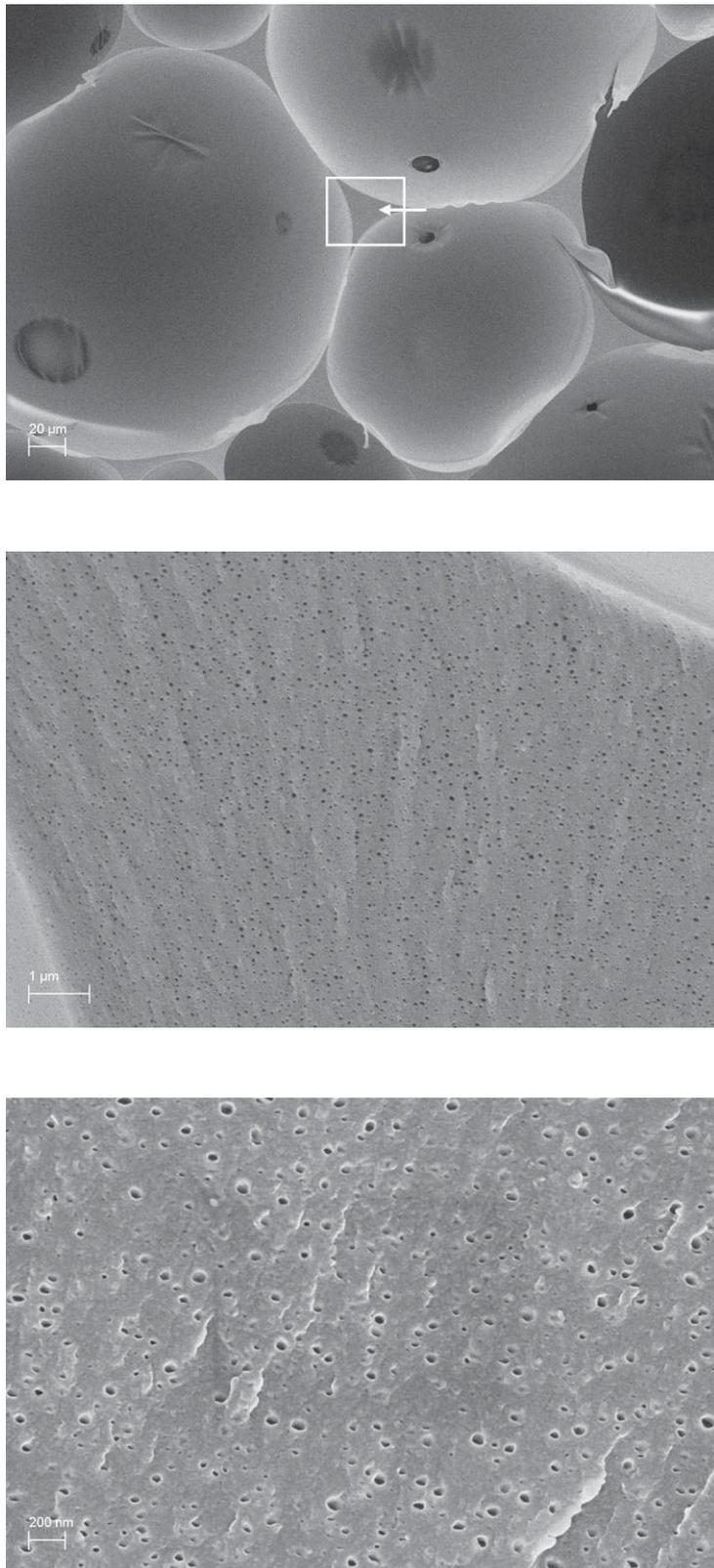


Abb. 4-14: REM-Aufnahmen des aus CO₂-Mikroemulsion hergestellten bimodalen Schaums 659. Im Zwickelbereich (von oben nach unten vergrößert) ist eine Vielzahl von nanometerkleinen Poren zu erkennen.

Der Schaum besitzt eine bimodale zelluläre Struktur. Zwischen den großen Gasblasen befinden sich in den Zwickeln nanometerkleine Poren in hoher Anzahldichte. Die Probe schäumt so auf, dass durch eine heterogene Keimbildung wenige große Blasen gebildet werden, die die meisten kleinen Blasen in sich aufnehmen, allerdings nicht in den Zwickelbereich vordringen können. In Polyurethanschäumen kommt die Energie für das Blasenwachstum vor allem aus der exothermen Reaktion. Die Polymerisation ist so schnell, dass die Mikroemulsionströpfchen nach ganz kurzer Zeit erstarren und eine weitere Expansion nicht mehr zulassen. Der Gasüberdruck wird durch die CO_2 -Diffusion abgebaut, und die Struktur bleibt erhalten.

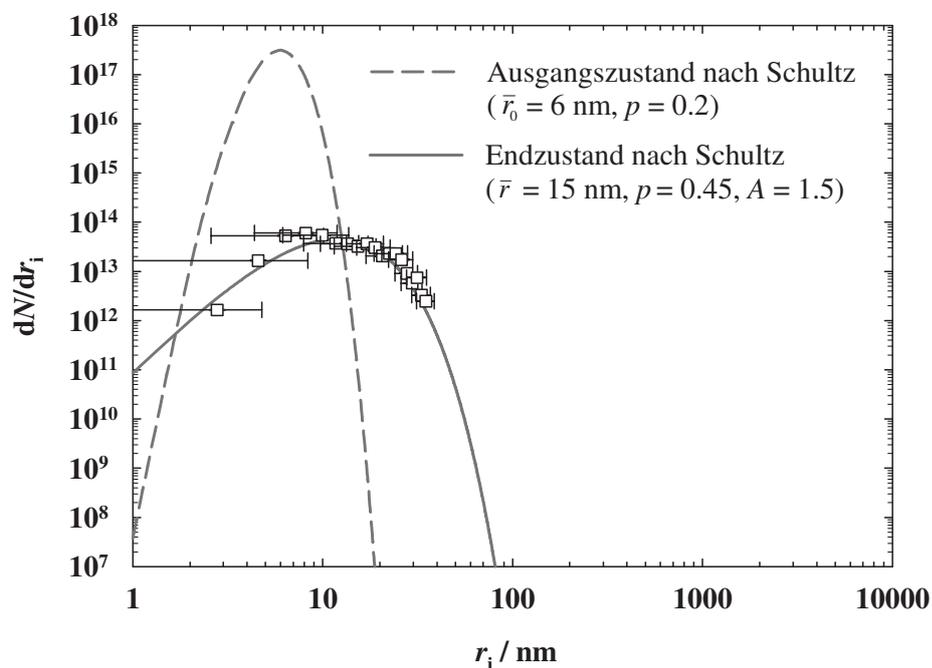


Abb. 4-15: Doppeltlogarithmische Auftragung der Anzahldichte der Blasen aus dem Zwickelbereich des Schaums 659 (gemessen) und der Mikroemulsions-Tröpfchen (gerechnet) gegen den Radius. Die Daten wurden mit den Fit-Linien nach der Schultz-Verteilung beschrieben. p ist hier die Polydispersität und A ist der Skalen-Faktor. Zur Auswertung siehe auch Tabelle A-3 (Anhang A.5.6).

Auf Abb. 4-15 sieht man, dass die Größenverteilung der Poren im Zwickelbereich nicht weit weg von der Größenverteilung der Tröpfchen in der ursprünglichen Mikroemulsion ist. Die erhaltene Größenverteilung des ausgehärteten Endzustandes kann, wie für Mikroemulsionen, gut mit der Schulz-Verteilung beschrieben werden. Die Porengröße liegt bei $\bar{r} = (15 \pm 7) \text{ nm}$ in der Anzahldichte $N = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ im Vergleich zur Mikroemulsion mit der berechneten Tröpfchengröße bei $\bar{r} = (6 \pm 1) \text{ nm}$ und der

Anzahldichte $N = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die Vergrößerung des Radius ist einerseits Folge der Expansion, aber andererseits auch von Koaleszenz, was an der größeren Polydispersität zu erkennen ist. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Blasen des Schaums aus der Mikroemulsion entstanden sind.

Einfluss von Wasser und Tensid

Wie in Kapitel 3.1.1 schon erwähnt wurde, reagiert Wasser mit dem Isocyanat zu Polyharnstoff und Kohlendioxid, welches als Cotreibmittel dient, jedoch auch alleiniges Treibmittel sein kann. Standard-Polyole enthalten 0.2 Gew.% Wasser. Da CO_2 in äquimolarem Verhältnis zu Wasser entsteht, entspricht dies 0.5 Gew.% CO_2 und z. B. bei $p = 100 \text{ bar}$, $T = 35^\circ\text{C}$ und einer Dichte von 0.7 g/ml einer Volumenzunahme um einen Faktor von 3.5 ($= 0.7 \text{ Vol.}\% \text{ CO}_2$). Wegen der relativ großen Auswirkung von kleinen Mengen Wasser auf den Treibprozess, war es wichtig zu untersuchen, ob die bei den ersten Experimenten beobachteten nanometerkleinen Blasen tatsächlich im Zusammenhang mit dem Ausgangszustand Mikroemulsion stehen.

Für die neuen in diesem und folgenden Abschnitten beschriebenen Ansätze wurde dünnflüssiges Isocyanat Desmodur[®]85/25, das einen überwiegenden Anteil an monomerem MDI enthält, verwendet. Die Polyurethan-Komponenten für die folgenden Proben wurden im Vergleich zu ersten Proben bei einer 25°C niedrigeren Temperatur $T = 35^\circ\text{C}$ eingesetzt. Der Gegendruck wurde 20 bar höher bei $p = 100 \text{ bar}$ gehalten. Der Tensid-Massenanteil lag bei $\gamma_a = 0.16$.

Auf Abb. 4-16 sind REM-Aufnahmen von zwei Probenkörpern 667-J und 667-M aus dem Standard-Polyol dargestellt. Im Vergleich zur Probe 667-J ist 667-M ein Laborprobenkörper, d. h. er wurde nicht auf der Hochdruckschäumenanlage, sondern unter Normaldruck gemischt. Auf der Nanometer-Skala wurden wieder die Poren in hoher Anzahldichte beobachtet. Die wenigen großen Blasen in 667-M sind Lufteinschlüsse, die beim Verrühren der Komponenten entstanden sind (siehe das untere Bild links). Die berechnete gesamte Anzahldichte der Poren beträgt für beide Probenkörper etwa $N = 8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Bei der Probe 667-M sind die Poren größer, da bei Atmosphärendruck $p = 1 \text{ bar}$ gearbeitet wurde (siehe auch Abb. 4-17 und Abb. 4-18).

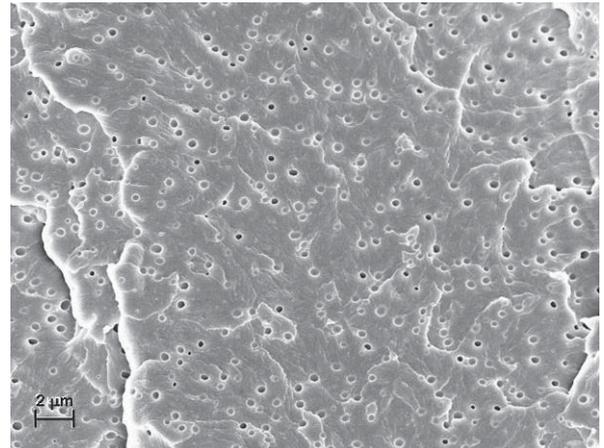
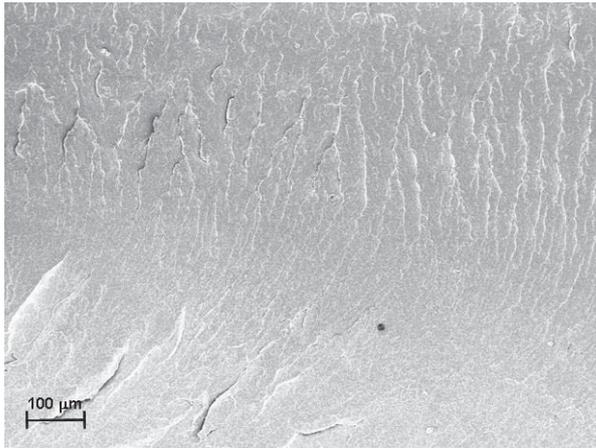
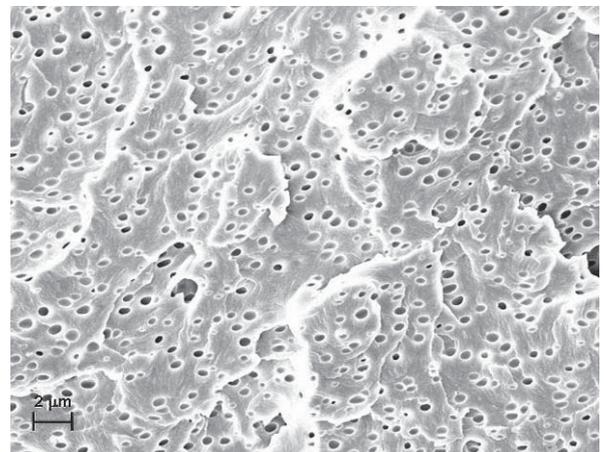
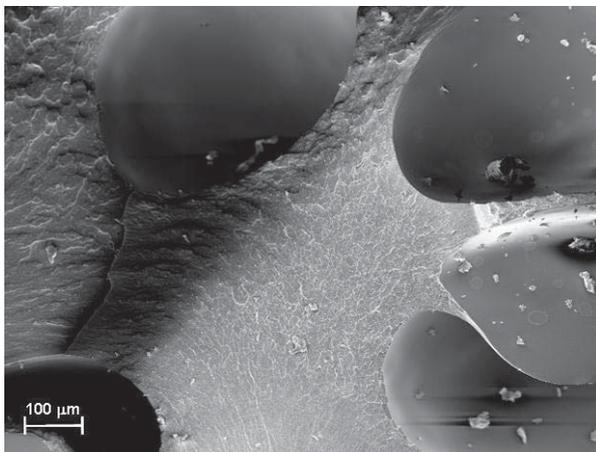
667-J**667-M**

Abb. 4-16: REM-Aufnahmen der Probenkörper ohne zusätzliches Treibmittel aus Standard-Polyol, das 0.2 Gew.% H₂O enthält, mit einer Vergrößerung von links nach rechts. **Oben:** Probenkörper 667-J ausgehärtet beim Druck $p = 100$ bar auf der Hochdruckschäumenanlage. **Unten:** Probenkörper 667-M ausgehärtet bei Atmosphärendruck im Labor. Die Temperatur beträgt $T = 35^\circ\text{C}$.

Abb. 4-17 zeigt eine ausgemessene Porengrößenverteilung beim Probekörper 667-J. Die Verteilung kann als bimodal betrachtet werden. Für die kleinere Poren mit dem mittleren Radius $\bar{r} = (45 \pm 7)$ nm kann sie mit der Schultz-Funktion beschrieben werden. Die größere Poren mit dem mittleren Radius $\bar{r} = (150 \pm 40)$ nm sind Gauß-normalverteilt.

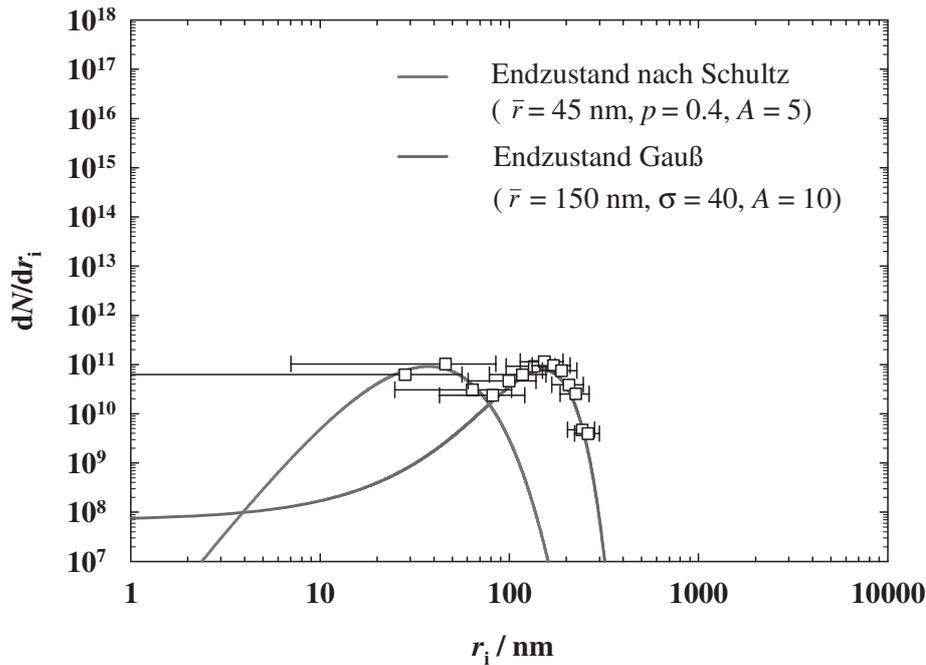


Abb. 4-17: Doppeltlogarithmische Auftragung der Anzahldichte der Poren im Probenkörper 667-J ausgehärtet beim Druck $p = 100$ bar. Die Daten wurden mit den Fit-Linien nach der Schultz- und nach der Gauß-Verteilung beschrieben. p ist hier die Polydispersität, σ die Standardabweichung und A der Skalenfaktor. Zur Auswertung siehe auch Tabelle A-4 (Anhang A.5.6).

Im Vergleich zu der bimodalen Porengrößenverteilung, die unter Druck angesetzt wurde, weist die unter Atmosphärendruck angesetzte Probe 667-M eine Gauss-Normalverteilung mit dem mittleren Radius $\bar{r} = (210 \pm 65) \text{ nm}$ auf (Abb. 4-18). Die Tatsache, dass bei der Hochdruckprobe ein Teil der Poren kleiner und Schultz-verteilt vorliegt, ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das unter Hochdruck überkritische CO_2 viel stärker mit den Siloxan-Gruppen des Tensides wechselwirken kann als gasförmiges CO_2 . (In beiden Fällen handelt es sich allein um CO_2 , das durch die Reaktion von Rest-Wasser und Isocyanat *in situ* entsteht.)

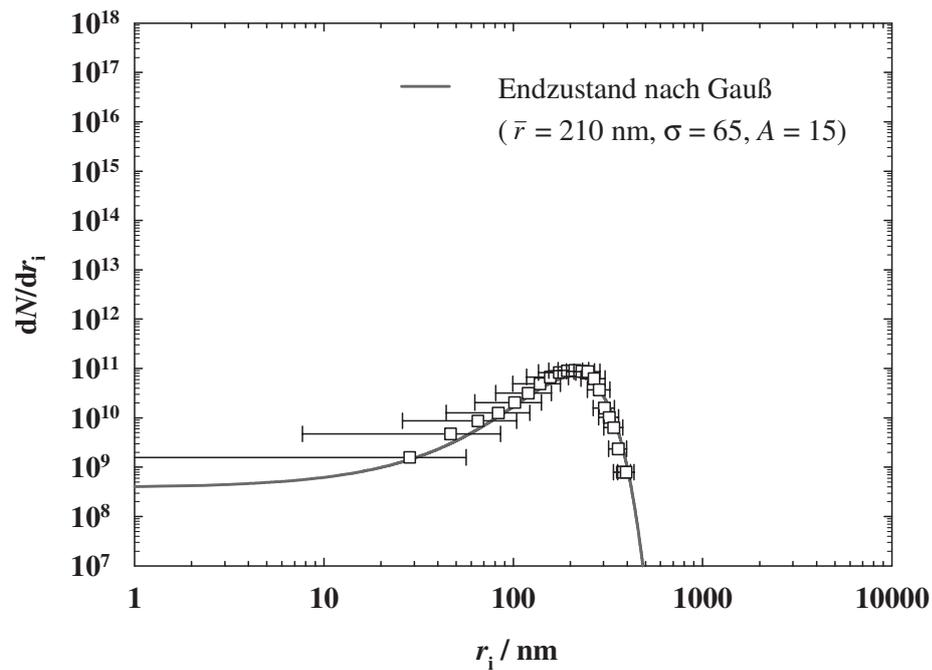
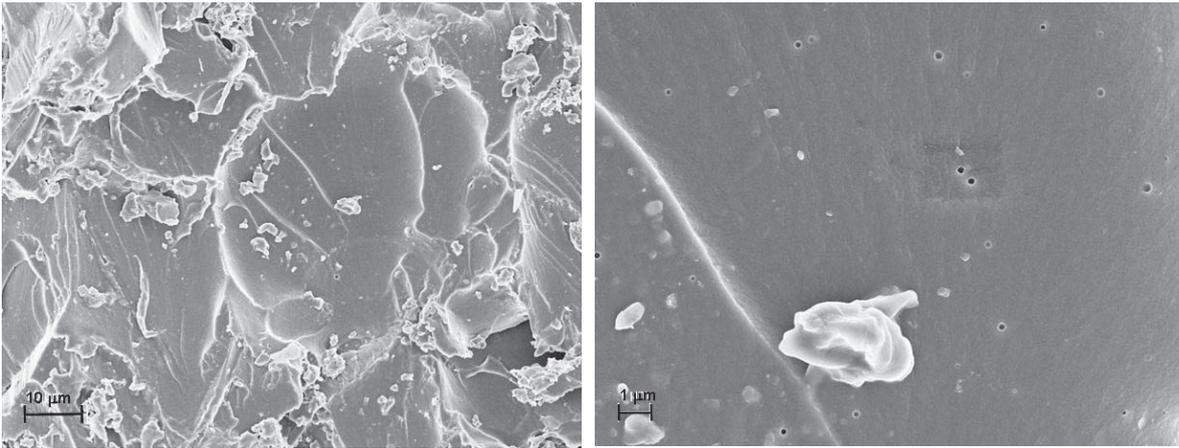


Abb. 4-18: Doppeltlogarithmische Auftragung der Anzahldichte der Poren im Probenkörper 667-M ausgehärtet beim Atmosphärendruck $p = 1$ bar. Die Daten wurden mit der Fit-Linie nach der Gauß-Verteilung beschrieben. Hier σ ist die Standardabweichung und A ist der Skalen-Faktor. Zur Auswertung siehe auch Tabelle A-4 (Anhang A.5.6).

Die REM-Aufnahmen des Probenkörpers 667-Q, der aus einem entwässerten und entgasten Polyol sowie aus einem entgasten Isocyanat hergestellt wurde, ist auf Abb. 4-19 dargestellt. Das Polyol enthielt auf diese Weise nur 0.02 % Wasser. Man sieht einzelne Hohlräume mit einem Radius von etwa 200 nm und der Anzahldichte $N = 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Die geringere Anzahldichte entspricht gut der Reduzierung des Wasseranteils um den Faktor 10.

667-Q



671

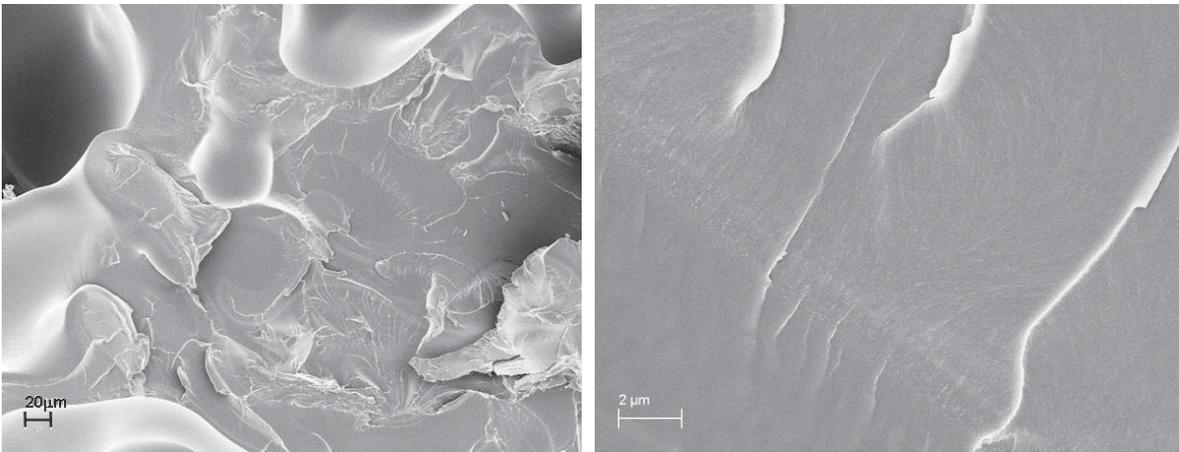


Abb. 4-19: REM-Aufnahmen der Probenkörper ohne zusätzliches Treibmittel mit einer Vergrößerung von links nach rechts. **Oben:** Probe 667-Q mit Tensid aus entwässertem und entgastem Polyol, das 0.02 Gew.% H₂O enthält, und entgastem Diisocyanat. **Unten:** Probe 671 ohne Tensid aus Standard-Polyol, das 0.2 Gew.% H₂O enthält, ausgehärtet beim Atmosphärendruck im Labor.

Um zu klären, welchen Einfluss das Tensid auf die Porengrößenverteilung im Nanometer-Bereich hat, wurde der Probenkörper 671 aus Standard-Polyol, aber ohne Zusatz von Tensid hergestellt (Abb. 4-19). Hier ist absolut keine Nanostrukturierung zu erkennen. Das durch die Reaktion entstehende CO₂ bildet große Blasen. Aus diesen Experimenten wird die Rolle des Mikroemulsions-Ausgangszustandes offensichtlich. In der bei $\gamma_a = 0.16$ eingesetzten pseudobinären Mischung Polyol / Isocyanat –Tensid, liegt Tensid am Anfang in Form von trockenen, noch nicht mit Öl gefüllten Mizellen vor. Das *in situ* entstehende CO₂ wird von den trockenen Mizellen als Öl-Komponente bereitwillig aufgenommen und dadurch stabilisiert. Dieser Prozess ist durch Wechselwirkungen von Tensidschwänzen mit CO₂ thermodynamisch begünstigt.

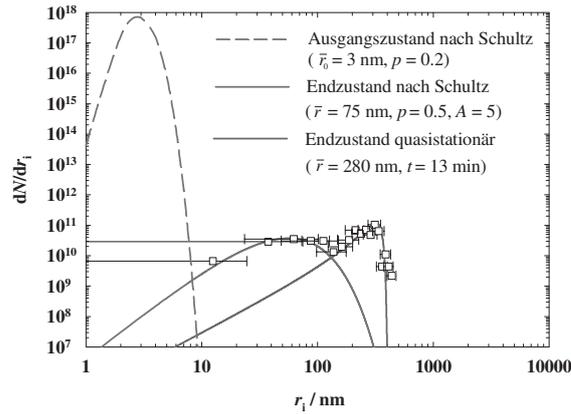
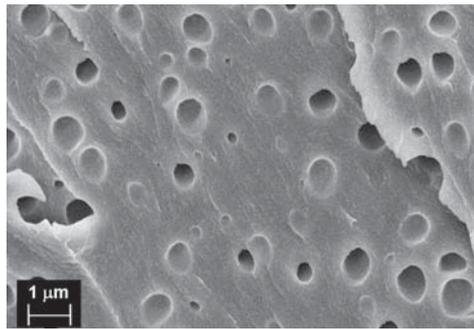
Temperatur- und α -Variation

Unexpandierte Probenkörper

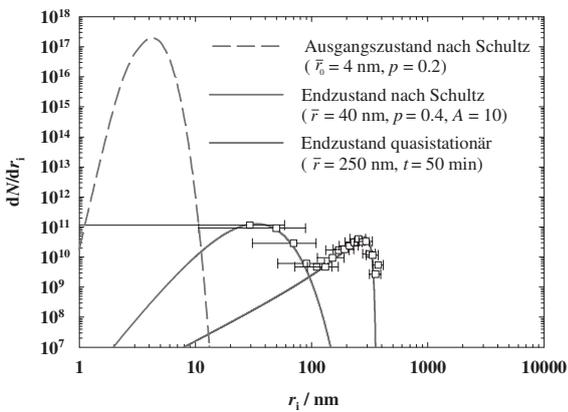
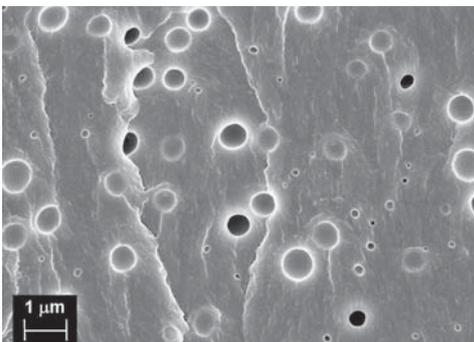
Auf Abb. 4-20 sind die REM-Aufnahmen von drei bei den unterschiedlichen Arbeitsparametern hergestellten Probenkörpern mit der Auswertung ihrer Porengrößenverteilung dargestellt. Die Proben wurden bei einem Gegendruck von $p = 100$ bar und einer Kennzahl von 100 ausgehärtet. Im Vergleich zur Probe 667 wurde in der Probe 667-K1 der Anteil an CO_2 von $\alpha = 0.09$ auf $\alpha = 0.14$ erhöht. Die Temperatur war konstant $T = 34^\circ\text{C}$. Die Probe 667-L unterscheidet sich von der Probe 667 durch eine höhere Temperatur der Reaktionsführung von $T = 60^\circ\text{C}$ bei dem konstanten α -Wert von 0.09.

Die bei niedriger Temperatur polymerisierten Probenkörper 667 und 667-K1 zeigen deutlich eine bimodale Größenverteilung der Poren, wobei die kleineren Poren mit der Schultz-Verteilung und die größeren mit der quasistationären Verteilung in einer guten Näherung beschrieben werden können. Das deutet daraufhin, dass parallel zwei Vergrößerungsprozesse ablaufen: Erstens – die Koaleszenz der CO_2 -Mikroemulsionströpfchen, was der Erhaltung der Schultz-Funktion unter Zunahme der Polydispersität entspricht. Zweitens – eine ausgeprägte Ostwald-Reifung, für die eine quasistationäre Verteilung charakteristisch ist. Dabei sieht man einen deutlichen Trend des Einflusses der CO_2 -Menge. Wird mehr CO_2 in der Mischung eingesetzt, resultiert eine größere Anzahldichte der nach Schultz verteilten Poren, die sich mehr dem ursprünglichen Mikroemulsionszustand nähert. Insgesamt liegen dann die beiden Maxima bei kleineren mittleren Porenradien \bar{r} . Im Vergleich zur Probe 667 mit $\bar{r}_1 = (75 \pm 38)$ nm und $\bar{r}_2 = 280$ nm (FWHH = 100 nm) hat die Probe 667-K1 bei höherem CO_2 -Anteil die mittleren Radien bei $\bar{r}_1 = (40 \pm 16)$ nm und $\bar{r}_2 = 250$ nm (FWHH = 120 nm). Zu bemerken ist, dass es bedingt durch die begrenzte Auflösung der REM-Aufnahmen nicht möglich war, die Hohlräume unter 12 nm auszumessen. Das kann die niedrigere Porenanzahl-dichte $N = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ für die Probe 667-K1 im Vergleich zur Probe 667 mit $N = 6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ erklären.

667



667-K1 (größere CO₂-Anteil)



667-L (höhere Temperatur)

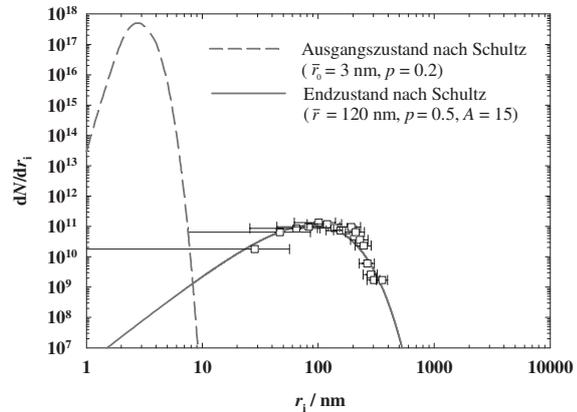
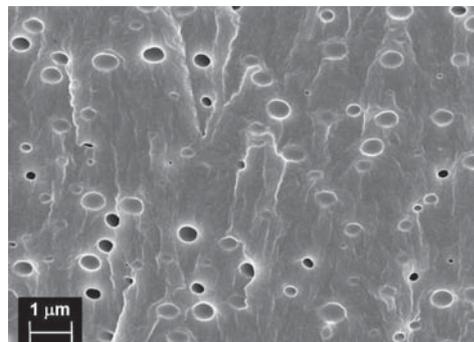


Abb. 4-20: REM-Aufnahmen der aus Mikroemulsion mit CO₂ hergestellten Probenkörper. **Die Probe 667 gegen der Probe 667-K1:** Vergleich der Erhöhung des CO₂-Gehaltes von $\alpha = 0.09$ bis zu $\alpha = 0.14$ bei einer konstanten Temperatur $T = 34^\circ\text{C}$. **Die Probe 667 gegen der Probe 667-L:** Vergleich der Erhöhung der Temperatur von $T = 34^\circ\text{C}$ bis zu $T = 60^\circ\text{C}$ bei einem konstanten CO₂-Gehalt von $\alpha = 0.09$.

Der Probenkörper 667-L wurde im Vergleich zum Probenkörper 667 bei der höheren Temperatur $T = 60^\circ\text{C}$ polymerisiert. Hierbei erkennt man in der Größenverteilung der Probe 667-L nur eine Schultz-Verteilung mit einem größeren Radius von $\bar{r} = (120 \pm 60)$ nm. Mit steigender Temperatur schreitet die Koaleszenz fort. Interessant ist, dass die Polydispersität für beide Proben mit $p = 0.5$ ähnlich groß ist.

Auf der Basis der durchgeführten Experimente kann man schlussfolgern, dass der richtige Weg zu kleineren Blasen in der Erhöhung des CO_2 -Anteils und der Erniedrigung der Temperatur liegt.

Schaumansatz

Im Weiteren wurde der Einfluss der Entformzeit auf die Blasenverteilung untersucht. Dafür wurde bei einer mit 667-K1 (bei $\alpha = 0.14$) identischen Probe die Entformzeit von 90 min auf 10 min verkürzt und innerhalb von 10 – 15 s entspannt. Der dabei entstandene Schaumansatz mit etwa 20 μm dicken Wänden (Abb. 4-21) zeigt Blasen mit einem mittleren Radius von $\bar{r} = (30 \pm 10)$ μm . Bei einer vergrößerten Aufnahme sieht man, dass der Schaum wieder eine bimodale zelluläre Struktur aufweist. In der gesamten Matrix sind kleinere Blasen mit einem Radius von $\bar{r} = (1 \pm 0.5)$ μm verteilt. Dies kann durch Zusammenspiel mehrerer Effekte erklärt werden. Die als Mikroemulsion ($\bar{r} = 4$ nm, $p = 0.2$) vorliegenden kleineren Schultz-verteilten CO_2 -Tröpfchen der noch nicht aufgeschäumten Reaktionsmischung (siehe Abb. 4-20, Probe 667-K1) haben nach der Laplace-Gleichung einen höheren Innendruck als die größeren quasistationär verteilten Tröpfchen. Vermutlich wachsen die kleineren Tröpfchen bei der Druckreduzierung in der Kammer schneller und bilden größere Blasen im Schaum, während durch Ostwald-Reifung entstandene Blasen nicht genug Triebkraft für das Wachstum haben, deshalb langsamer wachsen und durch die Umlösung klein bleiben bis die Polymermatrix erstarrt.

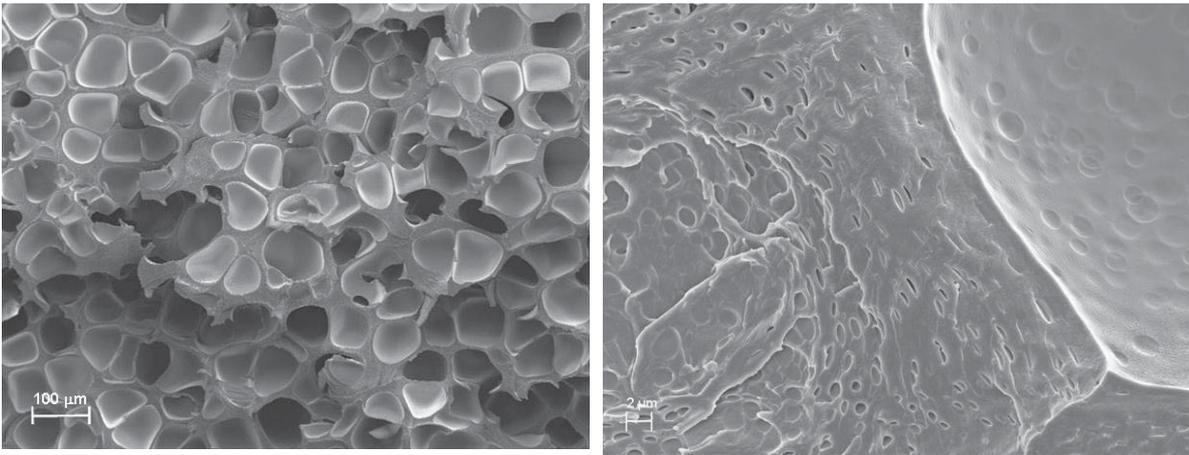
667-K

Abb. 4-21: REM-Aufnahmen des Schaumansatzes 667-K, der sich vom Probenkörper 667-K1 durch eine kürzere Entformzeit unterscheidet (von links nach rechts mit einer Vergrößerung).

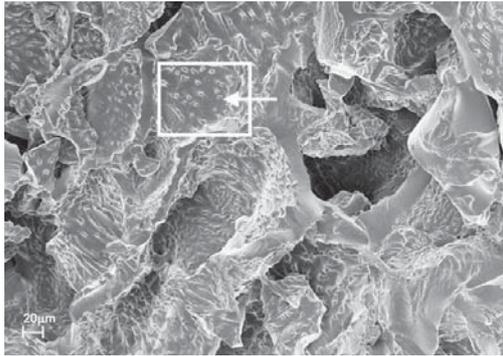
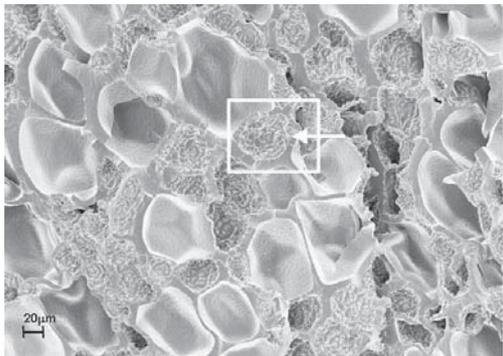
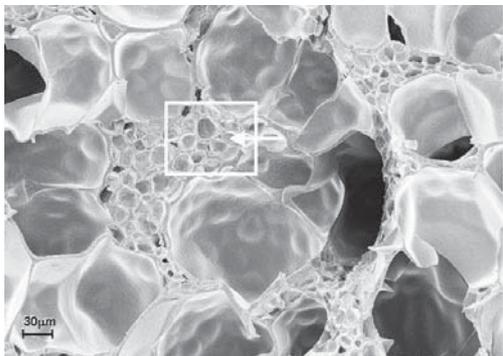
In einer Patentanmeldung [177] wurde vor kurzem über die Herstellung von bimodalen Schaumschichten mit kleinen Poren (mittlerer Durchmesser 20 – 40 nm) neben großen Poren (mittlerer Durchmesser 2,5 – 3,5 µm) berichtet. Bei diesem Verfahren wurde eine Thermoplastschicht mit Kohlendioxid unter Druck von 10 bis 50 bar mehrere Stunden gesättigt und ebenso unter Druck (ohne Expansion) ausgehärtet. Anscheinend ist für in einer festen Matrix unter Druck dispergiertes Gas eine solche bimodale Verteilung der Poren aufgrund der charakteristischen Alterungsprozesse typisch.

Größeres Expansionsvolumen

Weitere Polyol-Mikroemulsionen mit variierender CO_2 -Menge α wurden mit dem Isocyanat MDI Desmodur[®] 85/25 bei einer Kennzahl von 80 statt 100 und der Temperatur von $T = 34^\circ\text{C}$ zu Polyurethan umgesetzt. Die Reaktionsmischungen mit der reduzierten Kennzahl können aufgrund des unvollständigeren Aushärtens mehr aufgeschäumt werden. Darüberhinaus wurde die Zeit vor der Entspannung von 10 auf 7 min. verkürzt*.

Auf Abb. 4-22 sind die REM-Aufnahmen in der Reihenfolge des steigenden α -Wertes dargestellt. Man erkennt neben den großen Blasen eine Entwicklung von kleineren Blasen aus der Mikrostruktur der Polymermatrix.

* Die expandierten Proben sind länger in der Expansionskammer geblieben. Die Entformzeit lag bei 30 min.

674-F ($\alpha = 0.11$)**674-D ($\alpha = 0.13$)****675 ($\alpha = 0.15$)**

Erhöhung von CO₂-Anteil

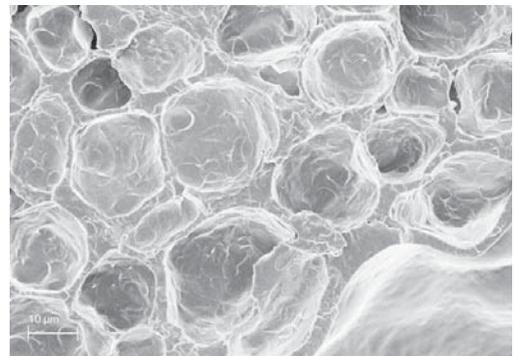
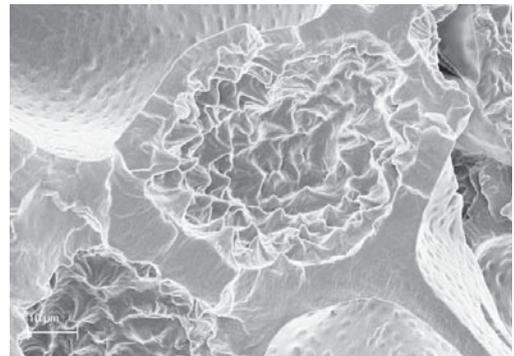
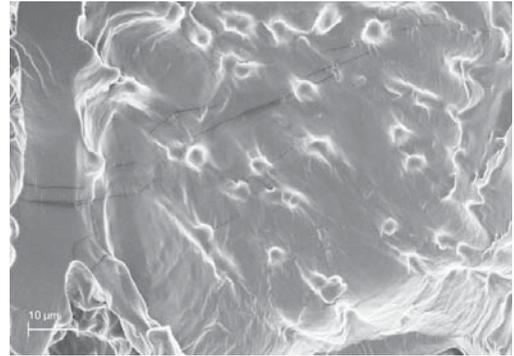


Abb. 4-22: REM-Aufnahmen der aus CO₂-Mikroemulsion hergestellten Schäumansätze (von links nach rechts mit einer Vergrößerung). Variation des CO₂-Anteils α . Probe 674-F mit $\alpha = 0.11$, Probe 674-D mit $\alpha = 0.13$ und Probe 675 mit einem maximalen CO₂-Anteil von $\alpha = 0.15$.

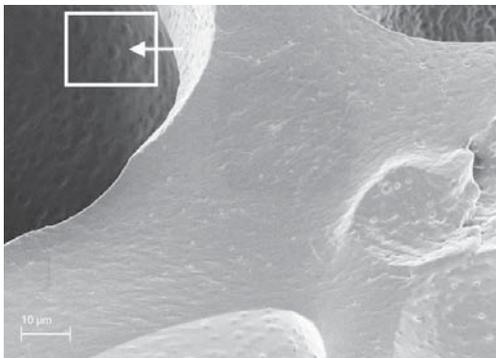
Bei $\alpha = 0.11$ erscheint die Probe zunächst wie eine undefinierte Masse, in der 3 μm kleine kugelförmige Strukturen in der Matrix zu erkennen sind. Bei $\alpha = 0.13$ werden sie ausgeprägter und hinterlassen in den 8 μm dicken Wänden der 50 μm großen Blasen eine interessante zackige Struktur. Bei $\alpha = 0.15$ sind sie schon bis etwa 20 μm aufgeblasen und liegen neben den großen Blasen getrennt durch die 3 μm dicke Wände dicht beieinander. Die Experimente bestätigen noch mal die Notwendigkeit eines größeren Gas-Anteils für

die Darstellung feinerer Strukturen in großer Anzahldichte. Untersuchungen in dieser Richtung stehen noch aus.

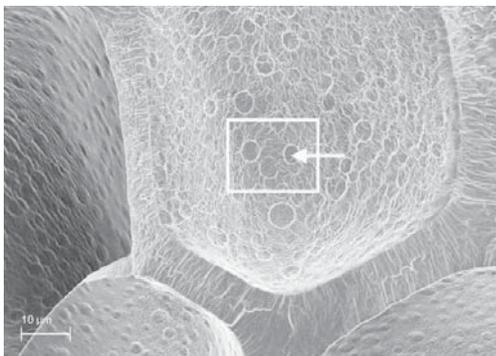
Einfluss der Expansionsgeschwindigkeit

Beim Aufschäumen spielt auch die Geschwindigkeit der Expansion eine Rolle. Alle bisher beschriebenen Proben wurden innerhalb von 10–15 s entspannt. Der Unterschied zwischen den Proben 674-H und 674-I (Abb. 4-23) liegt daran, dass die untere Probe 674-I durch einen nach vorne gezogenen Gleiter schlagartig expandiert wurde.

674-H



674-I



Schnellere Entspannung

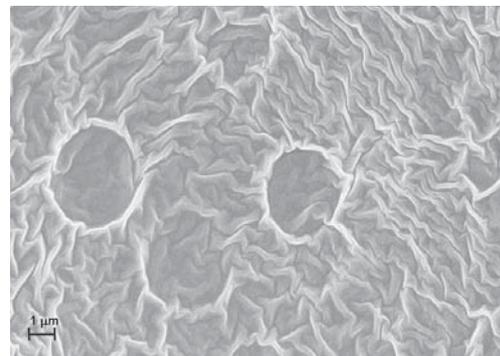


Abb. 4-23: REM-Aufnahmen der aus CO₂-Mikroemulsion hergestellten Schäumansätze bei $\alpha = 0.13$ (von links nach rechts mit einer Vergrößerung). Variation der Entspannungszeit.

Der CO₂-Anteil betrug, wie bei der Probe 674-D (in Abb. 4-22), $\alpha = 0.13$, aber die Zeit vor Expansion wurde auf 3 min verkürzt. Man sieht, dass die Unterstruktur bei der schlagartig entspannten Probe 674-I mit dem mittleren Radius $\bar{r} = (1.5 \pm 0.3) \mu\text{m}$ größer als bei der Probe 674-H mit $\bar{r} = (1 \pm 0.3) \mu\text{m}$ wird. Das ganze System ist gezwungen der Druckreduzierung zu folgen. Jedoch ist bei so einem spontanen nicht ausbalancierten

Prozess eine Schrumpfung der polymeren Filme aufgrund eines in den Blasen entstehenden Unterdrucks zu beobachten.

Die aus diesen interessanten Experimenten gewonnenen Erkenntnisse werden im Kapitel 6.2 gesondert diskutiert.

5 “Anti-aging“-Programm

In Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere essentielle Maßnahmen für die Darstellung eines möglichst monodispersen nanozellulären Schaums bei der Anwendung des POSME-Verfahrens entwickelt, die insgesamt als „Anti-aging“-Programm bezeichnet wurden. Dazu gehören im Einzelnen das Prinzip der *Virgine Interfacial Polymerisation* (VIP), die physikalische Schaumstabilisierung durch spinodale Entmischung und das *Nanoballon-Schaum*-Prinzip. Im Kapitel 5.1 wird am Beispiel von Polyurethanen gezeigt, wie ein VIP-System (im Fall von Polyurethan heißt es IPU) funktionieren kann. Im Kapitel 5.2 wird das Thema der Minimierung der Grenzflächenspannung, als treibende Kraft der Alterung behandelt und Beispiele zur physikalischen Schaumstabilisierung durch spinodale Entmischung gezeigt.

5.1 IPU – „*Interfacial Polymerization Urethane*“

Die VIP-Strategie wurde für das Beispiel der Polyurethane als „*Interfacial Polymerization Urethane*“, kurz IPU [178] bezeichnet. Die binäre Reaktionsmischung, aus der mit Hilfe von Tensiden eine Gas-Mikroemulsion gebildet wird, soll aus zwei möglichst wenig miteinander mischbaren Phasen bestehen. Die erste Phase umfasst Polyole und eventuell ein Teil des Isocyanats und die zweite Phase Treibmittel und Isocyanat. Dabei soll die zweite Phase möglichst die Hauptmenge des Isocyanats enthalten, wenigstens aber 10 Gew.%. Die Gas-Subphase in der Mikroemulsion soll vorzugsweise im überkritischen Zustand vorliegen. Bei der Druckverringern geht das CO₂ in den gasförmigen Zustand über, die Mikroemulsionströpfchen vergrößern sich, so dass die Tensidmenge nicht mehr ausreicht, um Polyol und Isocyanat voneinander zu trennen. Das Isocyanat wird für eine Grenzflächenpolyaddition mit dem Polyol verfügbar, wodurch die Zellwände des Schaums aushärten. Damit wird die aufgeblasene Mikroemulsionsstruktur sofort fixiert.

5.1.1 Verteilungskoeffizienten

Für die Realisierung der Grenzflächenpolymerisation soll als Erstes ein IPU-fähiges, d.h. im komprimierten Gas lösliches Isocyanat gefunden werden. Für die Auswahl des Isocyanats wurde die Methode der sogenannten Verteilungskoeffizienten angewandt [179,180]. Mit dieser Methode kann man schnell qualitativ abschätzen, in welcher Phase sich die Komponenten bevorzugt lösen. Mit Cyclopentan kann das Experiment direkt durchgeführt werden, d. h. in einem Reagenzglas wird zu den kaum mischbaren Komponenten Polyol und Cyclopentan das zu testende Isocyanat zugegeben. Dann wird durch Rühren vermischt. Anschließend bei wieder abgeschaltetem Rührer die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts abgewartet und die Volumina der sich aufgetrennten Phasen abgeschätzt. Der Endzustand wird so schnell erreicht und fotografiert (ca. 1 min), dass der Effekt der beginnenden Polyurethan-Reaktion noch vernachlässigt werden kann (vgl. Kapitel 3.1.5).

Bei den Experimenten mit Propan oder CO₂, die in der Hochdruckmessapparatur durchgeführt werden, besteht die Gefahr, dass die wertvolle Hochdruckzelle durch die Polymerisation beschädigt wird. Daher wurde bei den Tests mit drei Komponenten an Stelle des Isocyanats die Modellverbindung DPM verwendet. Zusätzlich wurde zunächst durch Zwei-Komponenten-Tests ermittelt, wieviel komprimiertes Gas bei einem bestimmten Druck in den verschiedenen Komponenten (Isocyanat, DPM und Polyol) löslich ist.

Mit Cyclopentan

Obwohl Cyclopentan kein für IPU relevantes Treibmittel ist, ist es sinnvoll mit Cyclopentan zu beginnen, da bei diesem Experiment Polyol und Diisocyanat in einem Reagenzglas zusammengegeben werden können, ohne dass die Gefahr einer Beschädigung der Hochdruckapparatur besteht.

Die Verteilungsversuche wurden zwischen zwei Phasen mit gleichen Volumina vorgenommen. Die untere Phase bestand aus der Polyol-Mischung. Die obere Phase war Cyclopentan. Für die Übersichtlichkeit wurde das Isocyanat (bzw. die Isocyanat-Modellverbindung DPM) auch im gleichen Volumen zugegeben, das direkt nach der Zugabe meistens eine mittlere Phase bildete. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-1 zu sehen.

Bei dem polymeren MDI 44V40L wird eine Auftrennung in eine große untere und kleine obere Phase beobachtet. Daraus folgt, dass MDI 44V40L komplett in die Polyol-

Phase geht.* Bei dem monomeren MDI PU1806 ist hingegen genau das umgekehrte Verhalten zu beobachten: eine Isocyanat/Cyclopentan-Phase koexistiert mit einer Polyol-Phase. Bei PU1806 wurde genauso wie bei TDI und DPM bereits vor dem Verrühren eine spontane Löslichkeit im Cyclopentan beobachtet (in Abb. 5.1 nicht gezeigt). Nach dem Rühren verteilt sich TDI etwa im Verhältnis 1:2 zwischen der unteren Polyolphase und der oberen Cyclopentan-Phase. DPM verteilt sich etwa zu gleichen Teilen zwischen den beiden Phasen. Das DPM ähnelt insofern am meisten dem TDI.

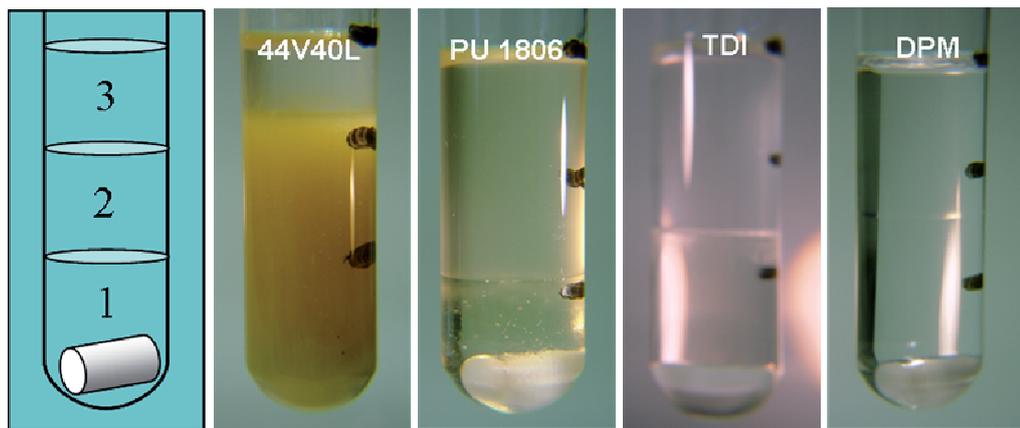


Abb. 5-1: Verteilung der Zusammensetzung zwischen zwei Phasen bei $T = 25 \text{ °C}$, $p = 1 \text{ bar}$ für Systeme: Cyclopentan – Polyol-Mischung – Isocyanat bei einem gleichen Volumenverhältnis der Komponenten. **Links:** schematisch gezeigter Zustand vor dem Rühren: 1 – Polyol-Mischung (PU23HS81 / PU26HB42 / TCPP bei $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.56$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.24$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.20$), 2 – Isocyanat (z.B. MDI 44V40L oder PU1806, TDI, DPM), 3 – Cyclopentan. **Rechts:** der Zustand nach dem Rühren. Die Phasengrenzen vor dem Rühren sind mit schwarzen Strichen markiert.

Mit Propan

Die Löslichkeitstendenzen im Zwei-Komponenten-System mit Propan sind in der Abb. 5-2 dargestellt. Die Proben wurden vor (linkes Bild) und nach dem Rühren (rechtes Bild) fotografiert. In diesem Fall zeigen das polymere MDI (44V40L) und das monomere MDI (PU1806) ein ähnliches Phasenverhalten: etwa 1/5 des Propans löst sich im Isocyanat, der Meniskus der unteren Phase liegt höher. Die obere Phase liegt als propanreiche Phase vor. Beim Übergang zum polymeren HDI N3200 steigt die Löslichkeit des Propans im Isocyanat weiter. TDI und DPM bilden eine homogene Mischung mit Propan. Polyol und Propan sind nicht mischbar.

* Wegen der hohen Viskosität des polymeren MDI ist die Phasentrennung hier nach 1 min noch nicht vollständig abgeschlossen. Die Trübung und die vermeintlich zu kleine Cyclopentan-Phase deuten darauf hin, dass sich noch etwas Cyclopentan in Form größerer Tröpfchen in der unteren Phase befindet.

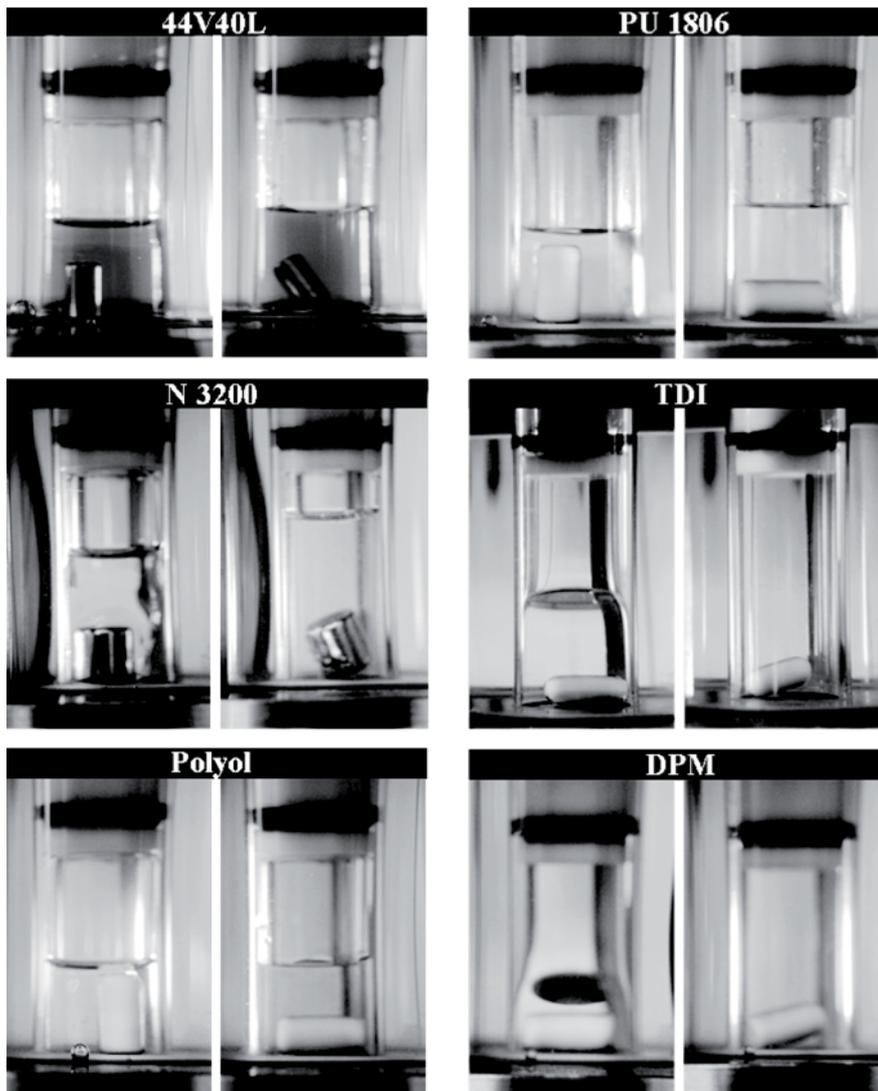


Abb. 5-2: Verteilung zwischen den zwei Phasen bei $T = 25\text{ °C}$, $p = 220\text{ bar}$ im Zwei-Komponenten-System bei gleichem Volumenverhältnis von Propan und der zu testenden Verbindung (entspricht $\alpha = 0.3$). **Oben:** Propan – MDI (44V40L bzw. PU1806). **Mitte:** Propan – HDI (N3200) und Propan – TDI. **Unten:** Propan – Polyol-Mischung (PU23HS81 / PU26HB42 / TCPP bei $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.56$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.24$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.20$) und Propan – DPM. Aufnahmen der Proben: links – vor dem Rühren, rechts – nach dem Rühren.

Da das reaktionsfähige Diisocyanat TDI und das nicht reaktionsfähige DPM ein analoges Phasenverhalten in dem System mit Propan zeigen, kann DPM als Modellverbindung für TDI betrachtet werden. Daher wurde das Phasenverhalten der Mikroemulsionen mit Propan mit DPM gemessen (siehe Kapitel 3.1.3). Das IPU-fähige Verhalten des DPM, d. h. Löslichkeit im Treibmittel, wurde auch in Anwesenheit von Polyol bestätigt (vgl. Abb. 5-3): beim Zusammengeben von DPM / Polyol-Mischung mit $\psi_{\text{DPM}} = 0.50$ und Propan im gleichen Volumenverhältnis wird DPM durch Propan aus der Polyol-Phase extrahiert.

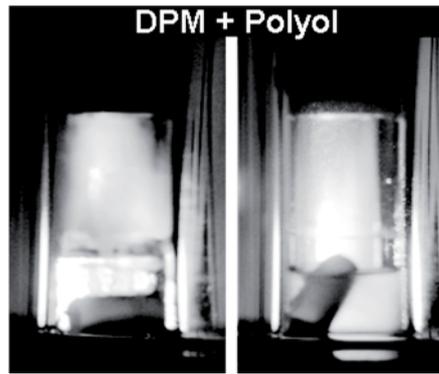


Abb. 5-3: Verteilung der Komponenten zwischen zwei Phasen bei $T = 25\text{ °C}$, $p = 220\text{ bar}$ für das System Propan – DPM / PU23HS81 / PU26HB42 / TCPP bei $\alpha = 0.3$, $\psi_{\text{DPM}} = 0.50$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.56$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.24$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.20$. Das rechte Foto zeigt den Ausgangszustand nach dem Zusammengeben der Komponenten, das linke Foto – die Verteilung nach dem Rühren.

Mit CO₂

CO₂ zeigt in polymeren Diisocyanaten MDI 44V40L und HDI N3200 eine relativ geringe Löslichkeit (vgl. Abb. 5-4). In monomeren MDI PU1806 genau so wie in DPM ist die Löslichkeit des CO₂ größer, so dass eine Hälfte des CO₂ sich im Isocyanat löst und eine untere Phase bildet. Oben befindet sich die CO₂-reiche Phase. Mit TDI wurde wieder wie bei den Experimenten mit Propan eine spontane Löslichkeit mit CO₂ beobachtet. Im Vergleich zu Propan wurde auch im Polyol mehr CO₂ gelöst.

Aus den durchgeführten Löslichkeitsexperimenten mit CO₂ kann man zunächst vermuten, dass DPM eine gute Modellverbindung für das monomere MDI PU1806 in Mikroemulsionen darstellt. Abb. 5-5 zeigt das Phasenverhalten der Mischung aus gleichen Volumina der Polyol / DPM-Phase bei $\psi_{\text{DPM}} = 0.50$ (unten) und der CO₂-Phase (oben). Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die untere Phase größer als die obere CO₂-reiche Phase. Das bedeutet, dass CO₂ in der Polyol / DPM-Mischung gelöst wird. Dem zufolge kann MDI PU1806 nicht als IPU-fähiges Isocyanat in den Mikroemulsionen mit CO₂ genutzt werden.

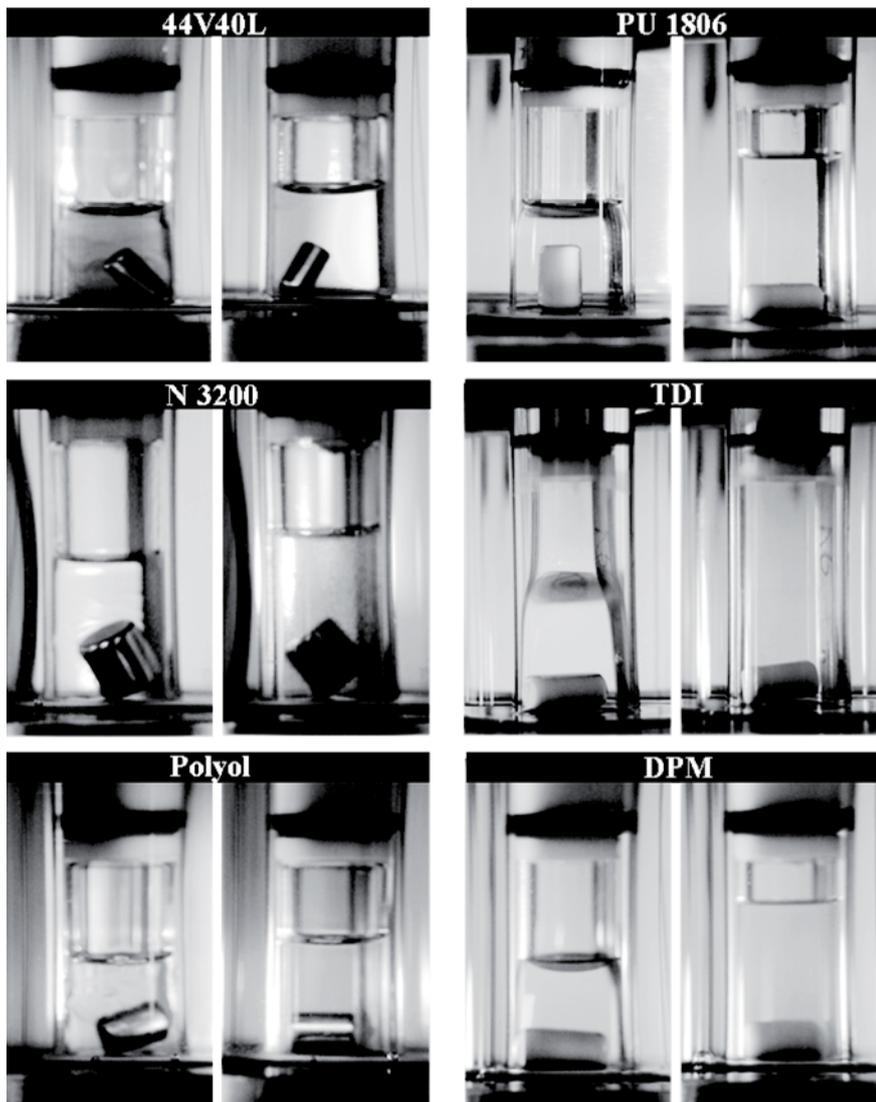


Abb. 5-4: Verteilung Komponenten zwischen zwei Phasen bei $T = 25\text{ °C}$, $p = 220\text{ bar}$ und einem gleichen Volumenverhältnis der Komponenten (entspricht $\alpha = 0.45$) für Systeme: **Oben:** CO₂ – MDI (44V40L oder PU1806); **Mitte:** CO₂ – HDI (N3200) und CO₂ – TDI; **Unten:** CO₂ – Polyol-Mischung (PU23HS81 / PU26HB42 / TCPP bei $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.56$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.24$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.20$) und CO₂ – DPM. Aufnahmen der Proben: rechts – vor dem Rühren, links – nach dem Rühren.

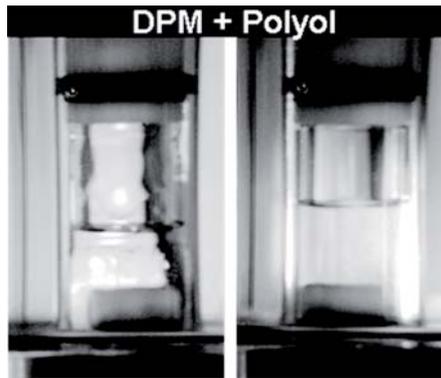


Abb. 5-5: Verteilung der Komponenten zwischen zwei Phasen bei $T = 25\text{ °C}$, $p = 220\text{ bar}$ für das System $\text{CO}_2 - \text{DPM} / \text{PU23HS81} / \text{PU26HB42} / \text{TCPP}$ bei $\alpha = 0.45$, $\psi_{\text{DPM}} = 0.50$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.56$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.24$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.20$. Das rechte Foto zeigt den Zustand vor dem Rühren, das linke Foto – nach dem Rühren.

Wegen der spontanen Löslichkeit mit CO_2 konnte TDI als IPU-fähiges Isocyanat abgeleitet werden. Jedoch kann DPM nicht als Modellverbindung für TDI bei Untersuchungen des Phasenverhaltens mit CO_2 dienen.

Die Löslichkeit der verschiedenen Öle in Polyol, DPM und den verschiedenen Isocyanaten ist im Folgenden zusammengefasst. Sowohl TDI als auch DPM weisen eine gute Löslichkeiten in Alkanen wie Cyclopentan und Propan auf. TDI zeigt auch eine vollständige Mischbarkeit mit CO_2 .

Löslichkeit der unpolaren Treibmittel in den Polyurethan-Komponenten oder DPM:

- **Cyclopentan**
Polyol < MDI (44V40L) < TDI, DPM
- **Propan**
Polyol < MDI (44V40L, PU1806) < HDI (N 3200)
- **CO_2**
Polyol < MDI (44V40L), HDI (N 3200) < MDI (PU1806), DPM

Vollständige Löslichkeit:

- Cyclopentan / MDI (PU1806)
- Propan / TDI, Propan / DPM
- CO_2 / TDI.

Für die Bestätigung dieser Untersuchungen wurde die Grenzflächenpolymerisation im 2-Phasen Zustand bei Atmosphärendruck durchgeführt. Abb. 5-6 demonstriert, wie das Polyol in Anwesenheit von Katalysator mit einer Lösung aus Cyclopentan und TDI (im Volumenverhältnis 1 zu 1) überschichtet wird und sich an der Grenzfläche ein Polymerfilm bildet.

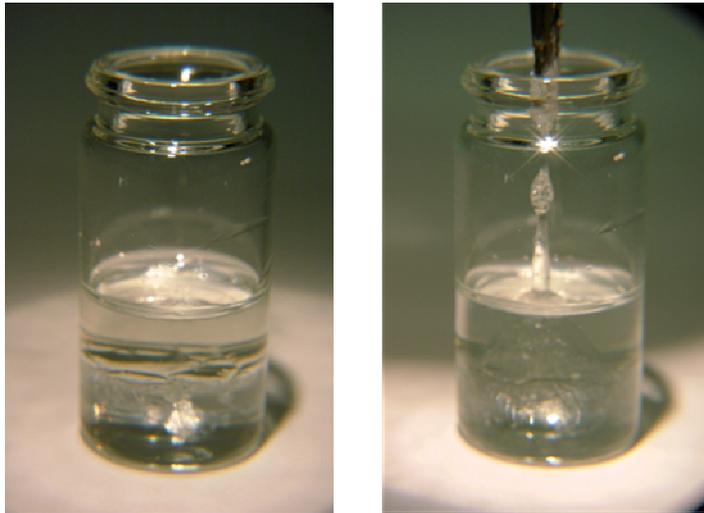


Abb. 5-6: Polyurethan-Grenzflächenreaktion zwischen TDI und Polyol-Mischung PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP / Desmorapid®726b bei $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.375$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.375$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.250$, $\psi_{\text{Kat}} = 0.01$.

5.1.2 DPM als Modellsystem für TDI

In diesem Kapitel wird untersucht, inwieweit man das Phasenverhalten der Polyol-Mikroemulsion mit dem unreaktivem DPM auf das Phasenverhalten der Mikroemulsion mit TDI übertragen kann.

Zuerst wurde in einer Polyol-Mikroemulsion mit Cyclopentan die Hälfte der Polyol-Mischung durch DPM ersetzt (siehe Abb. 5-7). DPM verhält sich in dieser Cyclopentan-Mikroemulsion deutlich unpolarer als Polyol und verschiebt die Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen. Um diesen Effekt zu kompensieren, wurde der Anteil des polaren Tensides Emuldac® AS-25 von $\delta_{\text{E25}} = 0.25$ auf $\delta_{\text{E25}} = 0.80$ erhöht. Das neue DPM-Mikroemulsionssystem enthält noch keinen Katalysator.

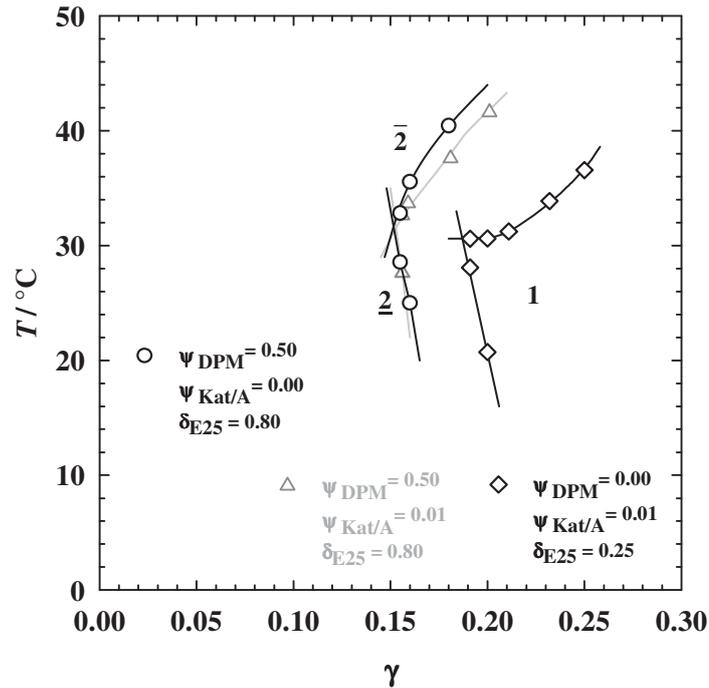


Abb. 5-7: Einfluss des DPM auf das Phasenverhalten des Systems PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP / Desmorapid[®]726b – Cyclopentan – Emuldac[®]AS-11 / Emuldac[®]AS-25 / Tegostab[®]B8421 bei $\alpha = 0.50$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.375$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.375$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.250$, $\psi_{\text{Kat}} = 0.01$ und $\delta_{\text{TB8421}} = 0.20$. Rauten zeigen den $T(\gamma)$ -Schnitt des Systems ohne DPM und Dreiecke - den $T(\gamma)$ -Schnitt des Systems mit DPM. Im Vergleich ist der $T(\gamma)$ -Schnitt mit DPM ohne Katalysator Desmorapid[®]726b abgebildet.

Im nächsten Schritt wurde DPM in der formulierten Mikroemulsion durch TDI ausgetauscht und die Phasengrenzen schnell ausgemessen (Abb. 5-8). Die Proben wurden in dicht geschlossenen Reaktionsgläsern angesetzt und der Reihe nach in unterschiedlich temperierte Wasserbecken eingetaucht. Bei der beobachteten Eintrübung des Systems wurde der Phasenübergang angenommen. Aus der Temperaturdifferenz zwischen den Wasserbecken $\Delta T = 4 \text{ K}$ ergibt sich der Fehlerbalken der Messwerte. Man beobachtet allenfalls eine kleine Verschiebung der Phasengrenzen zu höheren Temperaturen bei konstant bleibender Effizienz des Tensides.

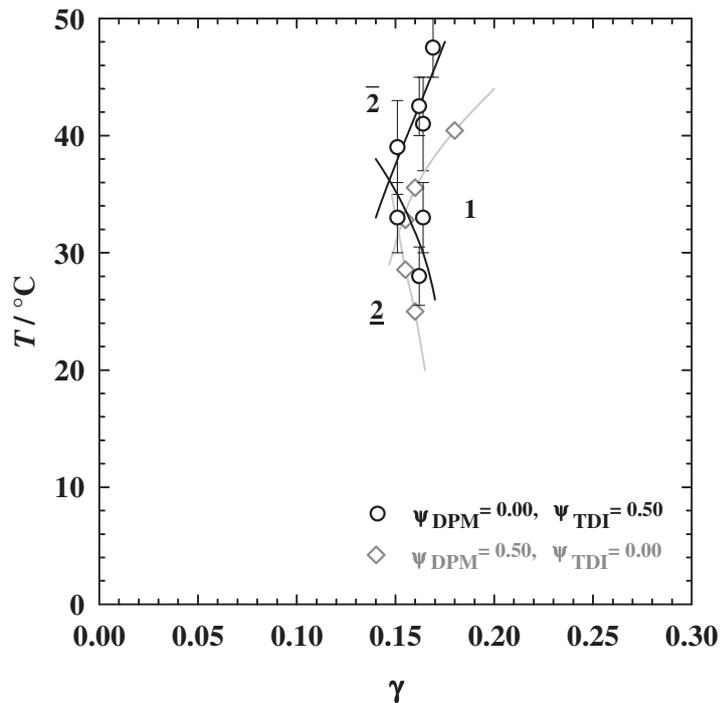


Abb. 5-8: DPM (Rauten) versus TDI (Kreise) im System PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP – Cyclopentan – Emuldac[®]AS-25 / Tegostab[®]B8421 bei $\alpha = 0.50$, $\psi_{\text{PU26HB42}} = 0.375$, $\psi_{\text{PU23HS81}} = 0.375$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.250$ und $\delta_{\text{TB8421}} = 0.20$.

Eine Möglichkeit die Phasengrenzen genau auszumessen bieten geschützte Polyole wie z. B. das Polyol NFZ 4184 (vgl. auch Kapitel 3.1.5). Durch die Zugabe des DPM's zum System (Abb. 3-29) NFZ 4184 / TCPP – Cyclopentan – ac.Emuldac[®]AS-11 / ac.Emuldac[®]AS-25 wurde das Phasenverhalten zu deutlich tieferen Temperaturen verschoben. Da kein acetyliertes Tensid mit einem höheren Anteil an Ethoxygruppen zur Verfügung stand, wurden die Phasengrenzen beim Ersetzen des Cyclopentans durch das Cyclohexan zu höheren Temperaturen und somit in den Messbereich verschoben.

Im Phasendiagramm mit Cyclohexan und TDI ist eine deutliche Formänderung der 2-1-Phasengrenze zu erkennen (Abb. 5-9). Das zeigt, dass TDI im Vergleich zu DPM mit acetyliertem Emuldac[®]AS-25 eine andere binäre Mischungslücke hat.

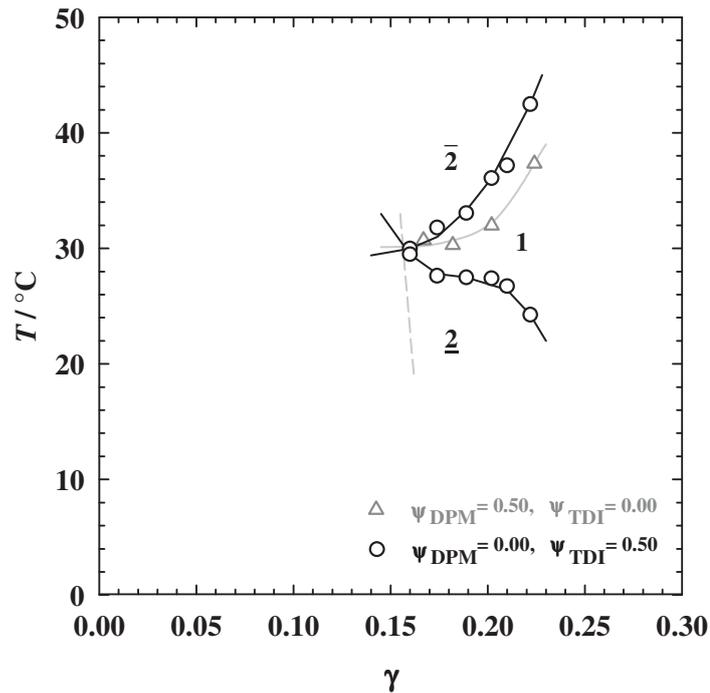


Abb. 5-9: Das Phasenverhalten des Systems TDI / DPM / NFZ4184 / TCPP – Cyclohexan – ac.Emuldac[®] AS-25 bei $\alpha = 0.50$, $\psi_{\text{NFZ}} = 0.35$ und $\psi_{\text{TCPP}} = 0.25$. Gezeigt ist der Austausch des DPM durch das TDI.

DPM bzw. TDI verteilen sich zwischen Polyol-Mischung und Cyclopentan überraschend ähnlich. Das wird durch ihr Phasenverhalten in den Mikroemulsionsystemen sowohl mit geschütztem Polyol als auch mit reaktionsfähigem Polyol bestätigt.

5.2 Physikalische Schaumstabilisierung

Ein System mit hoher Grenzflächenspannung wie Wasser/Luft strebt aus energetischen Gründen eine möglichst kleine Grenzfläche an. Um ein nanozelluläres System zu erhalten, muss die Grenzflächenenergie minimiert werden. In einer Mikroemulsion sind polare und unpolare Domänen mit monomer gelöstem Tensid gesättigt, und die Grenzfläche dazwischen ist mit Tensidmolekülen belegt. Die Grenzflächenspannung ist dadurch auf ein Minimum herabgesetzt. Das in den Gas-Mikroemulsionströpfchen monomer gelöste Tensid kann bei der Druckreduzierung und Verringerung der Gasdichte als Vorrat zum Auskleiden der sich vergrößernden Grenzfläche der Gaströpfchen genutzt werden. Die Tensidmoleküle können ihre Funktion jedoch nur dann erfüllen, wenn sie an der Grenzfläche stabilisiert sind, d.h. dass sie mit beiden Subphasen wechselwirken können: Tensidköpfe – mit der polaren Komponente und Tensidschwänze – mit der unpolaren Komponente. Die unpolare Komponente verringert allerdings beim Aufschäumen ihre Dichte und kann dadurch nicht mehr so gut mit den Tensidschwänzen wechselwirken.

In dieser Arbeit ist eine Idee beschrieben, in der Gas-Subphase der Mikroemulsion eine unpolare niedermolekulare Flüssigkeit („Öl“) zu lösen. Beim Entspannen einer solchen Mikroemulsion schlägt sich das Öl durch die Expansionskräfte an der Grenzfläche nieder und stabilisiert damit die Tensidschwänze. Die Entmischung des Öls mit dem Gas findet am kritischen Punkt im spinodalen Bereich der binären Mischungslücke ohne Energieschwelle statt. Die Bestimmung der kritischen Punkte in für das POSME-Verfahren geeigneten binären Systemen Gas/Flüssigkeit wurde untersucht und ist im folgenden Kapitel 5.2.1 beschrieben.

Gesucht sind Flüssigkeiten, die sich relativ gut mit überkritischem Gas mischen. In einem solchen binären System bei einer konstanten Temperatur größer als die kritische Temperatur des Gases $T > T_c$ findet meistens bei Drücken kleiner p_c eine Entmischung statt. Die Größe dieses Entmischungsbereiches hängt vom Unterschied zwischen den kritischen Parametern der Flüssigkeit und des Gases sowie der Temperatur ab. Der Entmischungsbereich hat einen kritischen Punkt bei einem bestimmten Druck. Beginnend bei höheren Drücken, bei denen sich die Mischung in einem homogenen fluiden Zustand befindet, reduzieren wir den Druck und lassen die Komponenten sich entmischen. Die Kunst dabei ist, die richtige Zusammensetzung auszuwählen. Bei einem Molenbruch von

CO_2 $x \ll x_c$ oder $x \gg x_c$ gelangt die Mischung in einen metastabilen Bereich, in dem die Blasen wegen einer Energiebarriere durch einen Keimbildungsschritt entstehen (der Weg 1, Abb. 5-10). Bei x nah zu x_c findet anstelle von Keimbildung eine spinodale Entmischung statt (der Weg 2, Abb. 5-10).

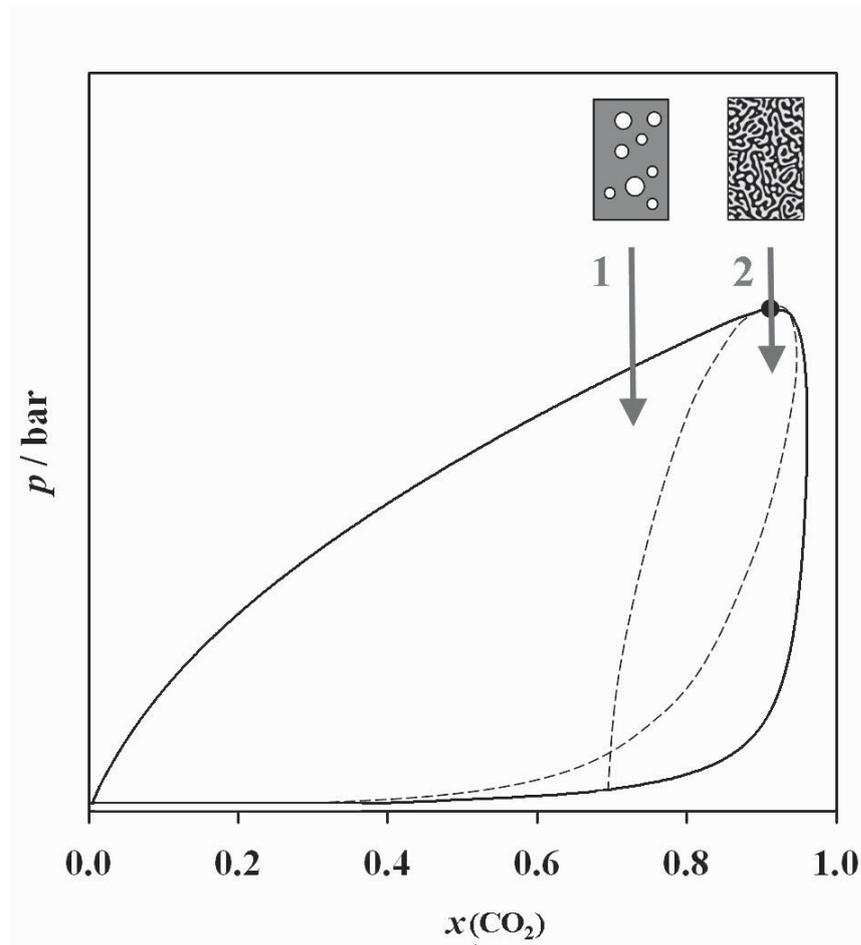


Abb. 5-10: Schematisches Phasendiagramm des Systems „Öl“ / CO_2 bei einer konstanten Temperatur. Der Weg 1 ist der metastabile Bereich. Der Weg 2 ist der instabile (spinodale) Bereich.

5.2.1 Überkritische binäre Mischungen mit CO_2

Es wurden Mischungen von niedermolekularen Flüssigkeiten vor allem mit CO_2 untersucht, da sein kritischer Punkt bei leicht erreichbaren Bedingungen, $p_c = 73.8$ bar und $T_c = 31.1^\circ\text{C}$, liegt.

***n*-Dekan**

Um die in Kapitel 5.2.3 dargestellten Schäumexperimente durchführen zu können, wurde zunächst das Phasendiagramm des Systems *n*-Dekan / CO₂ bei einer Temperatur von $T = 50^\circ\text{C}$ bestimmt. Dazu wurde in der Hochdruckmesszelle die Lage der flüssig-gas Gleichgewichtskurve (Binodale) und des kritischen Punktes gemessen. Für die Bestimmung des kritischen Punktes war die Bestimmung der Qualitätskurve 0.5 (siehe Anhang A.4) hilfreich. Die Qualitätskurve 0.5, auf dem die Volumina der beiden Phasen gleich sind, schneidet die Binodale am kritischen Punkt.

Abb. 5-11 stellt die Ergebnisse in Form eines (p, x) -Diagramms dar. Zum Vergleich wurde unter Verwendung des Programmpaketes *ThermoC* [104] und der DEITERS-Zustandsgleichung [105,181,106] die Lage der Phasengrenzen im Phasendiagramm angepasst (graue Symbole). Der spinodale Bereich (leere Symbole) hat nach der Berechnung bei niedrigen Drücken eine im Raum gekreuzte Form [182]. Wie in Abb.5-11 zu sehen, erstreckt sich der zweiphasige Bereich des Systems bei niedrigen Drücken nahezu über den gesamten Zusammensetzungsbereich. Mit steigendem Druck steigt die Phasengrenzlinie, die sog. Siedelinie, monoton an. Dabei werden die Dichteunterschiede zwischen den koexistierenden Phasen immer geringer und gleichzeitig sinkt die Grenzflächenspannung. Mit Annäherung an den kritischen Druck von $p_c = 102$ bar bei einem Molenbruch von CO₂ $x_c = 0.94$ wurde auch kritische Opaleszenz beobachtet. Die Parameter des kritischen Druckes stimmen mit der Literaturdaten [103] gut überein.

Einfluss von Wasser

Bei $T = 50^\circ\text{C}$ und $p = 100$ bar lösen sich 0.0045 Mol.% [183] bis 0.006 Mol.% [184] H₂O in CO₂, was etwa 0.002 Gew.% H₂O entspricht. Um sicher zu stellen, dass diese Wassermengen keinen Einfluss auf die Lage des kritischen Punktes haben, wurden die oben beschriebenen Messungen mit einer wassergesättigten Mischung wiederholt. Dabei wurde Wasser ($m \gg 0.002$ Gew. %) in die Mischung aus *n*-Dekan / CO₂ eingerührt und nach dem Absetzen des überschüssigen Wassers gemessen. Wie man Abb. 5-11 entnehmen kann, beeinflusst Wasser die Lage des kritischen Punktes nur sehr gering. Jedoch neigt sich die Qualitätskurve 0.5 bei kleineren Drücken etwas mehr zu kleineren Molenbrüchen $x(\text{CO}_2)$. Die Gründe für diesen unerwarteten Verlauf liegen wahrscheinlich in den Messungenauigkeiten bei niedrigen Drücken.

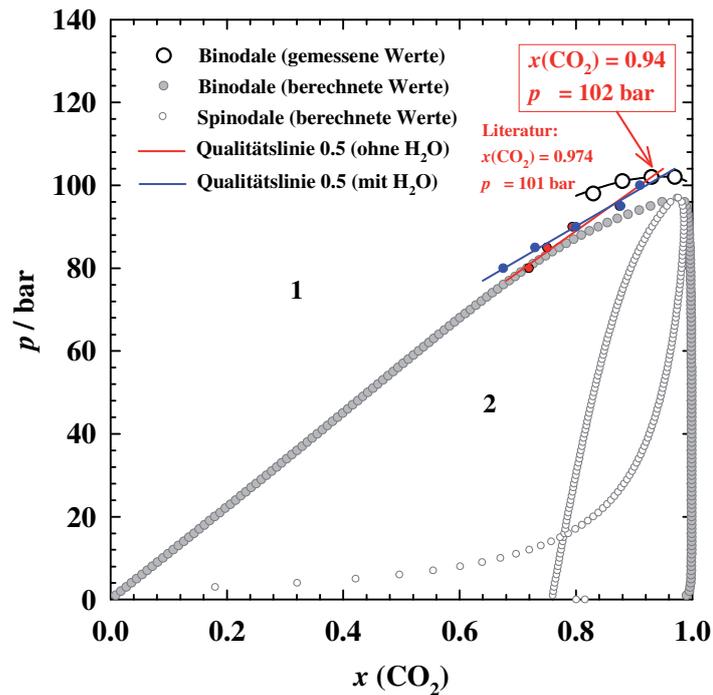


Abb. 5-11: Das Phasendiagramm des Systems *n*-Dekan / CO₂ bei $T = 50^\circ\text{C}$. Die rote Linie der Qualitätskurve 0.5 schneidet die Binodale am kritischen Punkt. Der Punkt ist mit Literaturdaten [103] verglichen. Die blaue Linie zeichnet die Qualitätskurve 0.5 des Systems, das mit H₂O gesättigt ist. Wasser zeigt einen sehr geringen Einfluss auf die Lage des kritischen Punktes.

Analog zu dem *n*-Dekan / CO₂-System wurden im Folgenden die für die Schaumherstellung interessanten Verbindungen untersucht.

Flüchtige Additive

Als anwendungsrelevante Beispiele für das hier beschriebene Prinzip der physikalischen Schaumstabilisierung wurden die binären Mischungen von CO₂ mit flüchtigen Methylsiloxanen wie Hexamethylcyclotrisiloxan (D3), Oktamethylcyclotetrasiloxan (D4) sowie einem Hexafluorpropylen-Dimer (FA-188) untersucht. Diese gering oder gar nicht brennbaren Additive wirken durch ihren hohen Dampfdruck der Schaumschrumpfung entgegen [185]. Fluorierte Schaumadditive wie FA-188 reduzieren zusätzlich auch die Zellgröße und die Wärmeleitfähigkeit von Hartschaumstoffen [186].

Diese drei niedermolekularen Verbindungen zeigen eine gute Mischbarkeit mit CO₂ (siehe Abb. 5-12). Vergleicht man die cyclischen Methylsiloxane D3 und D4, sieht man nur eine geringe Zunahme des kritischen Druckes von $p_c = 98$ bar auf $p_c = 101$ bar bei konstant bleibendem kritischen Molenbruch von CO₂ $x_c = 0.96$. Der kritische Punkt für die Mischung FA-188 / CO₂ liegt bei $x_c = 0.97$ und $p_c = 84$ bar.

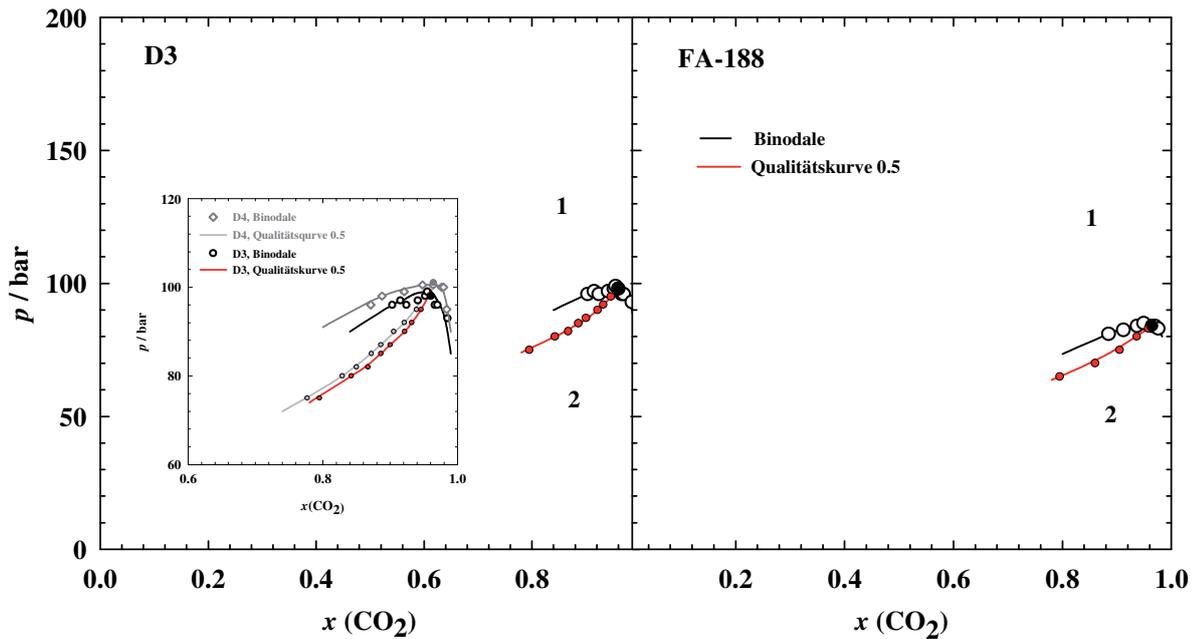


Abb. 5-12: Phasendiagramme der Systeme D3 / CO₂, D4 / CO₂ und FA-188 / CO₂ bei $T = 50^\circ\text{C}$. Die rote Linie der Qualitätskurve 0.5 schneidet die Binodale am kritischen Punkt.

Für die Schaumstabilisierung ist auch das System *n*-Pentan / CO₂ interessant. *n*-Pentan hat im Vergleich zu den bereits untersuchten Verbindungen eine noch bessere gegenseitige Mischbarkeit mit CO₂. Der kritischen Punkt liegt bei $x_c = 0.916$, $p_c = 82.1$ bar [187].

CO₂-phile Monomere

Das POSME-Verfahren wurde für die Darstellung eines Nanoschaums aus Mikroemulsion mit polaren nicht in überkritischem Gas löslichen Monomeren entwickelt. Zur Darstellung eines Nanoschaums aus einer Mikroemulsion mit unpolaren Monomeren soll für die Kontrolle der Porengröße nach POSME nicht nur reines Gas sondern auch die Gas-Monomer-Mischung mit einer kritischen Zusammensetzung als überkritisches Fluid vorliegen. Genau so wie reines Fluid soll die Fluidmischung sich nach der Druckreduzierung am kritischen Punkt entmischen. So kann das Prinzip der physikalischen Schaumstabilisierung durch spinodale Entmischung der unpolaren Komponente auch die expandierten Mikroemulsionen mit reaktionsfähiger Komponente Gas / Monomer stabilisieren.

Abb. 5-13 zeigt die Phasendiagramme der binären CO₂-Mischungen mit verschiedenen CO₂-philen Monomeren DPM, HDI, TDI und MMA. Die Löslichkeit von CO₂ im IPU-fähigen Isocyanat TDI und seiner Modellverbindung DPM wurden schon in Kapitel 5.1.1 mit Hilfe von Verteilungskoeffizienten untersucht. Eine Mikroemulsion mit einer

überkritischen MMA / CO₂-Mischung als Öl-Komponente ist ein Beispiel des in Kapitel 1.3.3 beschriebenen Nanoballon-Schaums.

Man sieht, dass bei einer konstanten Temperatur $T = 50^\circ\text{C}$ die untersuchten Verbindungen unterschiedlichen Grad gegenseitiger Mischbarkeit aufweisen. Die Druck-Skala ist in diesem Fall von 200 bar auf 400 bar geändert. DPM weist einen deutlich höheren kritischen Druck $p_c = 350$ bar beim Molenbruch von CO₂ $x_c = 0.86$ auf. Im Vergleich zu HDI mit dem kritischen Punkt $x_c = 0.94$ und $p_c = 165$ bar zeigt TDI bei $x_c = 0.90$ und $p_c = 159$ bar eine bessere gegenseitige Mischbarkeit mit CO₂. Das Phasenverhalten von beiden Isocyanaten ist sehr ähnlich. Noch bessere gegenseitige Mischbarkeit zeigen MMA und CO₂. Der kritische Druck für die Mischung liegt bei $x_c = 0.95$ und $p_c = 94$ bar.

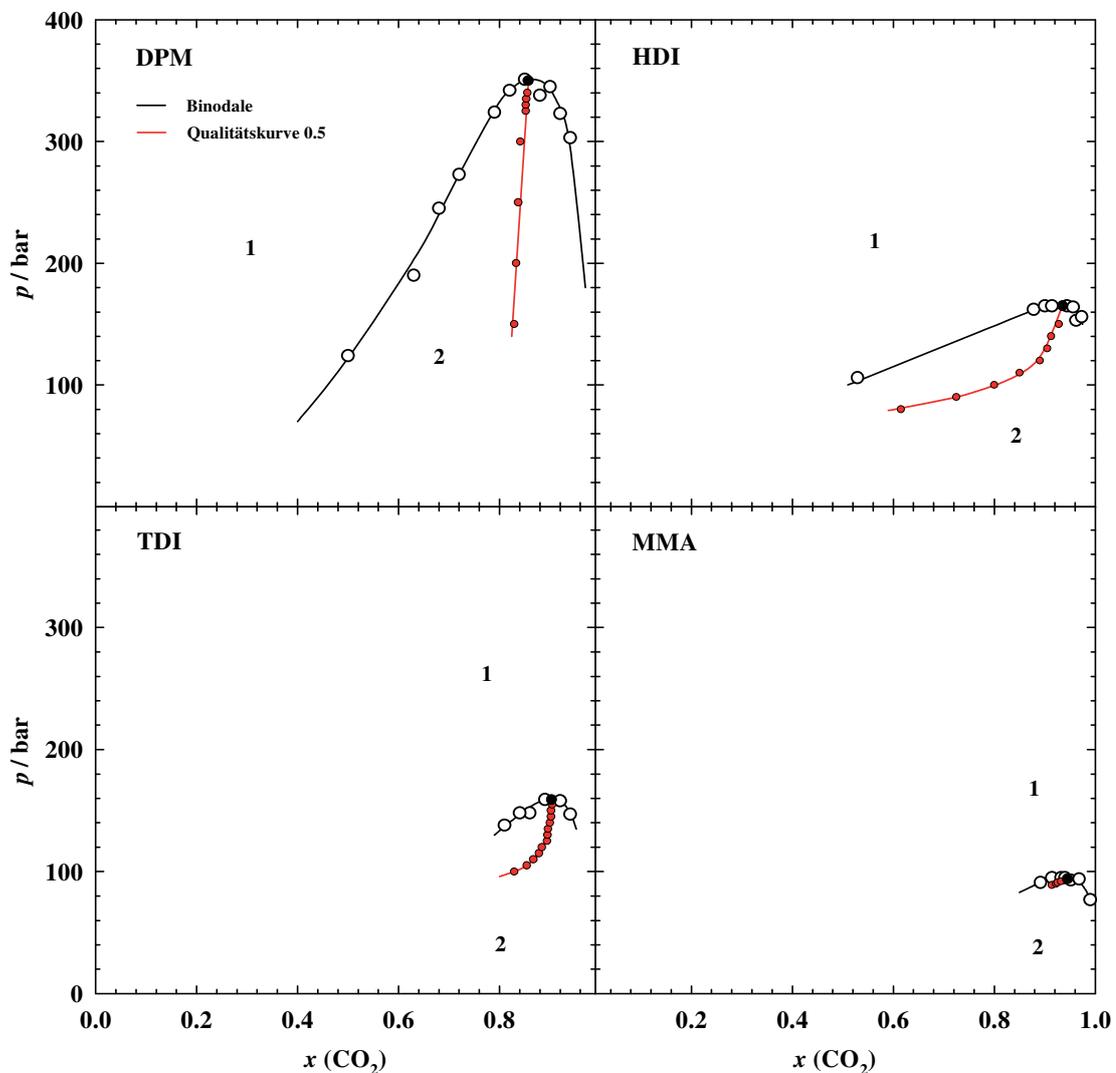


Abb. 5-13: Phasendiagramme der Systeme DPM / CO₂, HDI / CO₂, TDI / CO₂ und MMA / CO₂ bei $T = 50^\circ\text{C}$. Die rote Linie der Qualitätskurve 0.5 schneidet die Binodale am kritischen Punkt.

Zu bemerken ist eine Reaktion von TDI mit H_2O , die bei großen CO_2 -Molenbrüchen $x(\text{CO}_2) \geq 0.96$ beobachtet wurde und die Messungen erschwerte. Die Mischung trübte sich und ein weißer Feststoff fiel aus. Mit IR-Untersuchungen wurde die Bildung von Harnstoff nachgewiesen.

Tipp für Forscher: Da HDI weniger reaktiv als TDI ist [127], ist es sinnvoll das Phasenverhalten der CO_2 -Mikroemulsionen zuerst mit HDI zu untersuchen. Bei der Arbeit mit so reaktionsfähigen Verbindungen wie TDI sollte das Gas gereinigt werden, z.B. durch eine Molekularsieb-Kolonne.

Interessant ist die Form der Qualitätskurve 0.5, der bei etwa $p = 120$ bar nicht mehr einen vertikalen Verlauf zeigt (vgl. Abb 5-13). DEITERS hat dieses Phänomen anhand von zwei Beispielen der Mischungen N_2/CH_4 und Ne/Kr analysiert [182]. Für Phasengleichgewichte, bei denen eine Phase eine niedrige Dichte hat (Siedegleichgewichte), verläuft die Qualitätskurve 0.5 nahe an der Siedelinie, ist annähernd linear und würde die Siedelinie für $p \rightarrow 0$ treffen (wie z.B. in der Mischung N_2/CH_4 , Abb.5-14). Für flüssig-flüssig Entmischungen oder Gas-Gas-Gleichgewichte würde man eher einen vertikalen Verlauf erwarten (wie z.B. in der Mischung Ne/Kr). Aber für $p \rightarrow 0$ würde auch hier die Kurve irgendwann zur Siedelinie hin verlaufen (oder abknicken, wenn eine Dreiphasenlinie llg gekreuzt wird).

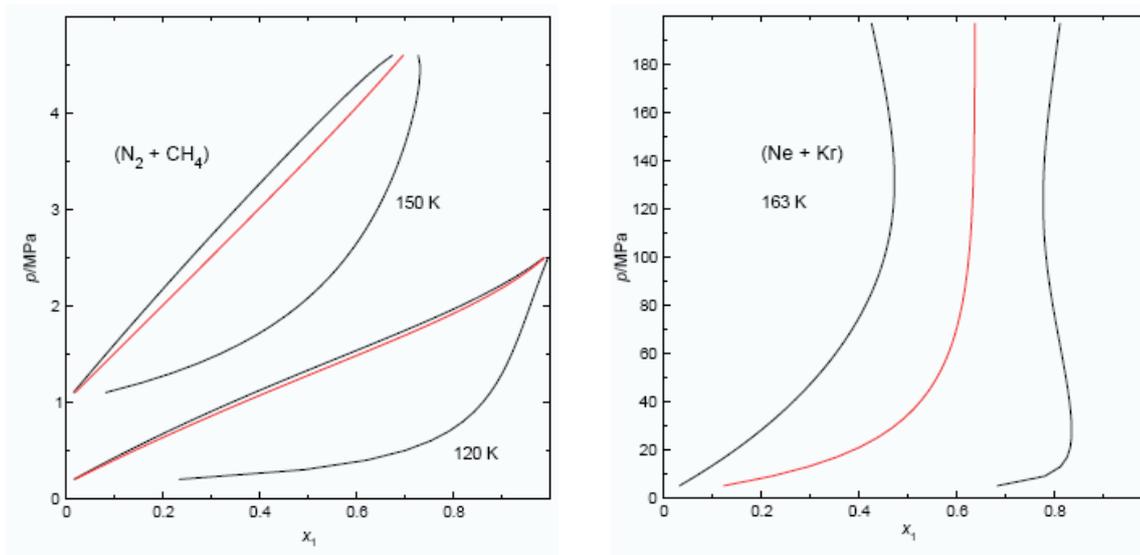


Abb. 5-14: Phasendiagramme der Systeme N_2/CH_4 und Ne/Kr [182]. Die Temperaturen sind auf den Phasendiagrammen angegeben. Die rote Linie ist die Qualitätskurve 0.5.

Somit wurde bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen, die aus technischen Komponenten bestehen, ein ähnliches Phasenverhalten wie bei den in Abb. 5-14 gezeigten reinen Systemen beobachtet.

TDI / N₂O

Das Phasendiagramm des Systems TDI/N₂O hat im Vergleich zu TDI/CO₂ eine verzerrte Phasengrenzlinie (siehe Abb.5-15, links). Eine für den kritischen Punkt charakteristische Opaleszenz wurde nicht am Schnittpunkt der Qualitätskurve 0.5 mit der Phasengrenzlinie beobachtet, sondern bei einem Molenbruch von N₂O $x_c = 0.89$ (der schwarze Punkt, Abb.5-15). In Abb. 5-15 (rechts) ist das berechnete Phasendiagramm zusammen mit den gemessenen Punkten dargestellt. Man kann erkennen, dass die gemessene kritische Konzentration und der kritischen Druck zu niedrig sind. Das System verliert den Charakter eines binären Systems. Für ein ternäres System wird anstelle eines kritischen Punkts, eine kritische Linie beobachtet. Diese kritische Linie muss nicht unbedingt am Maximum der Binodalen liegen.

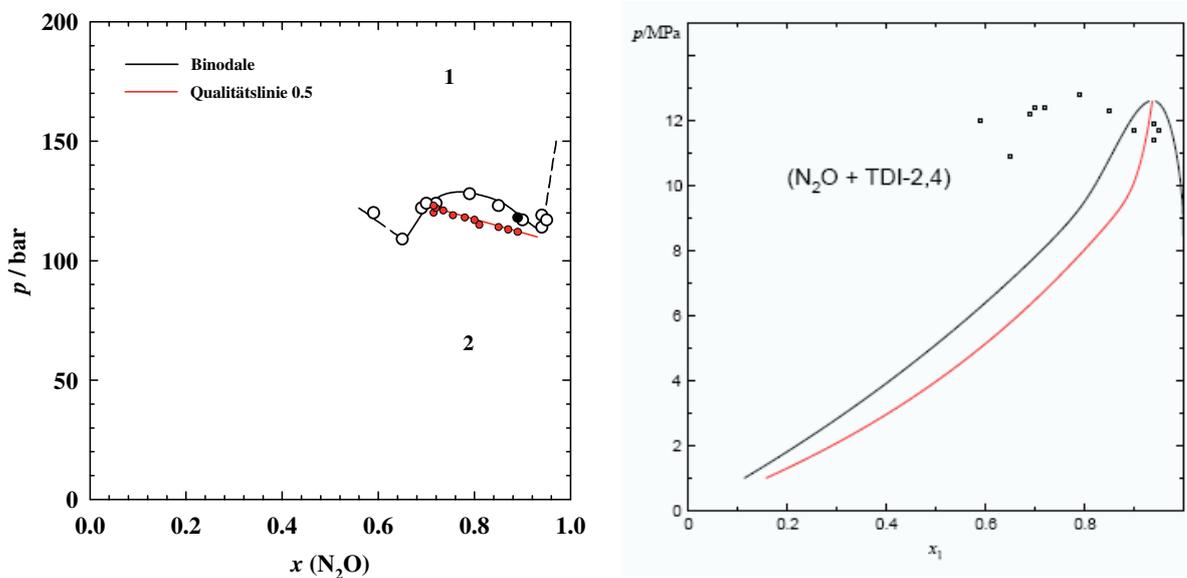


Abb. 5-15: Phasendiagramme des Systems TDI / N₂O bei $T = 50^\circ\text{C}$. **Links:** gemessenes Phasendiagramm. Die rote Linie der Qualitätskurve zeigt einen unerwarteten Verlauf. Die kritische Opaleszenz wurde bei den Parametern beobachtet, die mit einem schwarzen Punkt markiert sind. **Rechts:** berechnetes Phasendiagramm* [182]. Die Punkte stellen die Messwerte dar.

* Berechnet nach PR (Peng-Robinson)-Zustandsgleichung [188]

Außerdem wurde wieder bei großen x (N_2O) das Entstehen von Harnstoff bei der Reaktion von TDI mit H_2O beobachtet. TDI konnte auch bei kleineren x (N_2O) mit Wasser reagieren und dabei konnten Oligomere oder monofunktionelle Produkte entstehen, die in N_2O löslich sind.

Tipp für Forscher: Die Reinheit des TDI kann z.B. mit HPLC-Messungen untersucht werden.

Auf der Grundlage der Messungen bei nur einer Temperatur darf die Einteilung der Phasendiagramme in Klassen nach VAN KONYNENBURG und SCOTT [102] noch nicht erfolgen. Für eine systematische Untersuchung sollen deshalb die Phasendiagramme bei verschiedenen Temperaturen ausgemessen werden.

Abb. 5-16 gibt einen Überblick über die Phasendiagramme aller untersuchten anwendungsinteressanten binären Systeme „Öl“ / CO_2 . In der Tabelle 5-1 sind ihre kritischen Parameter zusammengefasst.

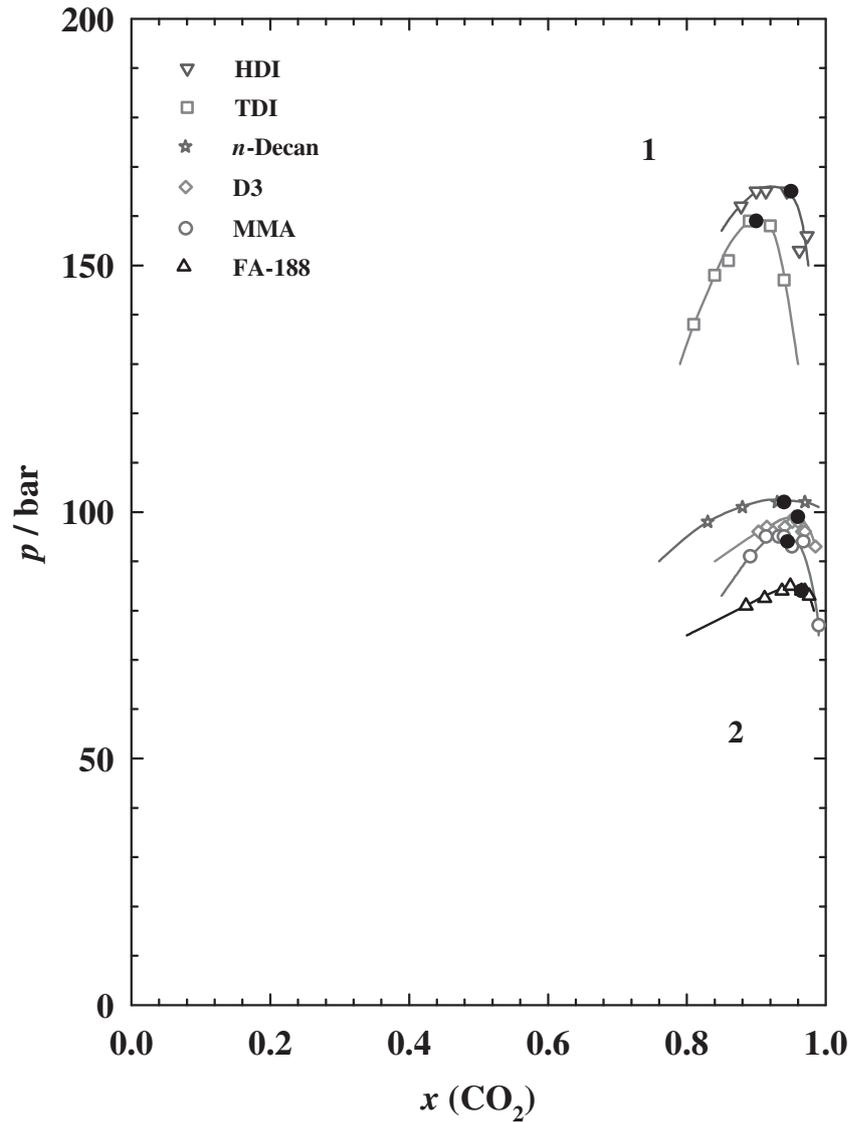


Abb. 5-16: Phasendiagramme der in dieser Kapitel untersuchten Mischungen „Öl“ / CO₂ bei $T = 50^\circ\text{C}$. Die kritische Opaleszenz wurde bei den Parametern beobachtet, die mit einem schwarzen Punkt markiert sind.

Tabelle 5-1: Kritische Parameter (Molenbruch CO₂ x_c , kritischer Druck p_c sowie Massenbruch an „Öl“ β für das System „Öl“ / CO₂ bei $T = 50^\circ\text{C}$.

Verbindung	Abkürzung	x_c	p_c / bar	β
Diphenylmethan	DPM	0.86	350	0.38
Toluol-2,4-diisocyanat	TDI	0.90	159	0.31
Hexamethylendiisocyanat	HDI	0.94	165	0.21
<i>n</i> -Dekan	-	0.94	102	0.17
Methylmetacrylat	MMA	0.95	94	0.12
Oktamethylcyclotetrasiloxan	D4	0.96	101	0.20
Hexamethylcyclotrisiloxan	D3	0.96	98	0.17
Hexafluorpropylen-Dimer	FA-188	0.97	84	0.20
<i>n</i> -Pentan [187]	-	0.916	82.1	0.13

5.2.2 Neuartige überkritische „Öl“/CO₂-Mikroemulsionen

Für die Darstellung eines nanozellulären Schaums ist eine hohe Blasenanzahldichte von mindestens 10^{12} cm^{-3} erforderlich. Keimbildungsraten, d.h. die Anzahl der entstehenden Blasen pro Zeiteinheit und Volumen, wurden von RATHKE [189] und SCHWAN [85] in unterschiedlichen Systemen untersucht. Die Keimbildung von Kohlendioxid in den binären Systemen mit Hexadekan, *n*-Dekan bzw. Wasser fand bei gleicher Druckabsenkung statt. Auch die Ausnutzung von Löslichkeitsunterschieden in Mikroemulsionen am Beispiel der mit CO₂ gesättigten Mikroemulsion H₂O – *n*-Dekan – C₁₀E₇ führte nicht zur Erzeugung von hohen Keimbildungsraten, obwohl Mikroemulsionen wegen ihrer hoher Tröpfchen-Anzahldichte potentiell eine hohe Keimbildungsrate besitzen. Um die Keimbildung zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit im Vergleich zum SCHWAN-Experiment die Expansion mit Mikroemulsionen durchgeführt, deren Öl-Komponente aus CO₂ und *n*-Dekan in dem Verhältnis bestand, das dem kritischen Punkt dieser Mischung entspricht. Wie in Abb. 5-11 (Kapitel 5.2.1) gezeigt, liegt der kritische Punkt bei höheren CO₂-Konzentrationen, als wenn man *n*-Dekan mit CO₂ bei einem bestimmten Druck sättigen würde. Bei der homogenen Keimbildung muss eine Energiebarriere des flüssig-gasförmigen Übergangs überwunden werden. Arbeitet man dagegen bei der kritischen Zusammensetzung im spinodalen Bereich, erfolgt die Entmischung spontan. Daher konnte schon vor der Durchführung dieses Versuches ein erfolgreiches Ergebnis vorhergesagt werden.

Der kritische Punkt des Systems *n*-Dekan / CO₂ liegt für $T = 50^\circ\text{C}$ bei $p_c = 102 \text{ bar}$ und dem Molenbruch von CO₂ $x_c = 0.94$, was dem Massenbruch an *n*-Dekan $\beta = 0.17^*$ (Abb. 5-11, Kapitel 5.2.1) entspricht. Deshalb sollte die Mikroemulsion mit der kritischen Zusammensetzung für *n*-Dekan / CO₂-Komponente so formuliert werden, dass sie bei der Temperatur $T = 50^\circ\text{C}$ und dem Druck $p > 102 \text{ bar}$ ein Einphasengebiet in der Nähe zur Phaseninversion aufweist.

* Literaturdaten [103] liegen bei geringfügig größeren CO₂-Molenbrüchen. Für die folgende Untersuchungen wurde $\beta = 0.15$ eingesetzt, was im Rahmen der Meßgenauigkeit gut mit Messwert und Literaturwerten übereinstimmt.

Wasserreiche Mikroemulsionen

Mit dem Ziel eine monodisperse Verteilung der Öl-in-Wasser Mizellen zu erreichen wurde die aufzuschäumende Komposition in der Nähe der *oil-emulsification failure boundary* (*oefb*) des $T(w_B)$ -Schnittes bei den erforderlichen Bedingungen gesucht.

Als erstes stellt sich die Frage nach dem richtigen Tensid. Die fluorinierten Tenside, die in einigen Systemen eine Effizienzsteigerung aufweisen [41], zeigen in dem hier gemessenen $T(\gamma)$ -Schnitt des Systems $H_2O - CO_2 - Zonyl^{\text{®}}\text{FSN-100}$ bei $\alpha = 0.40$ und $p = 220$ bar (Abb. 5-17) ein ineffizientes Phasenverhalten. Das liegt wahrscheinlich daran, dass der einphasige Bereich durch eine flüssigkristalline lamellare Phasen (L_α) überdeckt wird. Das Auftreten des lamellaren Bereichs erschwerte zusätzlich die Messungen des Phasenverhaltens im Trichterschnitt.

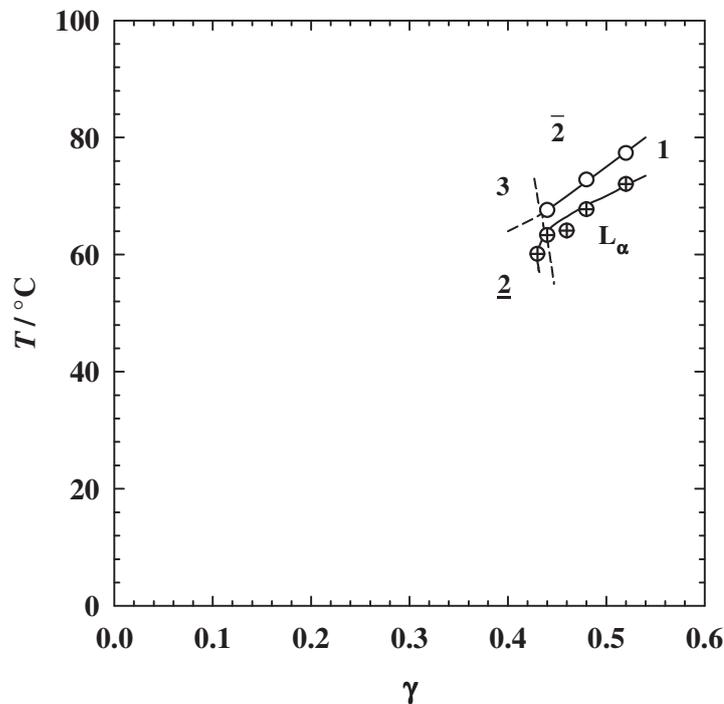


Abb. 5-17: $T(\gamma)$ -Schnitt des Systems $H_2O - CO_2 - Zonyl^{\text{®}}\text{FSN-100}$ bei $\alpha = 0.40$ und $p = 220$ bar.

Um die flüssigkristalline Phase zu destabilisieren, ist es zweckmäßig dem System ein hydrophileres Tensid hinzuzufügen. Auf Grundlage des Phasenverhaltens der Mikroemulsion $H_2O / NaCl - CO_2 - Zonyl^{\text{®}}\text{FSN-100} / Lutensol^{\text{®}}\text{XL-60}$ bei $\gamma_a = 0.10$, $p = 220$ bar und $\delta_{\text{FSN}} = 0.80$ mit der Phaseninversion bei $\tilde{T} = 41^\circ\text{C}$ (Abb. 4-32 [41]) wurde für die neue Mikroemulsion Lutensol[®]XL-60 in der amphiphilen Komponente durch eine noch hydrophilere Tensidmischung Lutensol[®]XL-100 / Emuldac[®]AS-25 bei $\delta_{\text{XL100}} = 0.16$

und $\delta_{E25} = 0.04$ ersetzt. Das Phasenverhalten von wässrigen CO_2 -Mikroemulsionen im $T(w_B)$ -Trichter-Schnitt ist bereits gut untersucht [85,41], so dass die für den Trichterschnitt benötigte Tensidmenge direkt abgeschätzt werden konnte und das Einstellen des Phasenverhalten des Systems auf die gewünschten Parameter direkt in Trichterschnitt-Messungen erfolgte. Zunächst sollte ein neues System, das als unpolare Komponente eine *n*-Dekan / CO_2 -Mischung bei $\beta = 0.15$ enthält, bei der vorgegebenen Temperatur $T = 50^\circ\text{C}$ und dem Druck $p = 120$ bar formuliert werden sollte. In Abb. 5-18 sind die $T(w_B)$ -Schnitte in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Während im Trichterschnitt bei der Druckverringerung von $p = 220$ bar bis auf $p = 140$ bar die *oefb*-Phasengrenze noch bei $T = 50^\circ\text{C}$ vorliegt, verschieben sich die Phasengrenzen beim Druck $p = 120$ bar zu niedrigeren Temperaturen. Dabei dehnt sich der trichterförmige Einphasenbereich zu größeren Öl-Anteilen w_B nicht mehr aus. Die Phasengrenzen schließen sich schon bei $w_B = 0.07$.

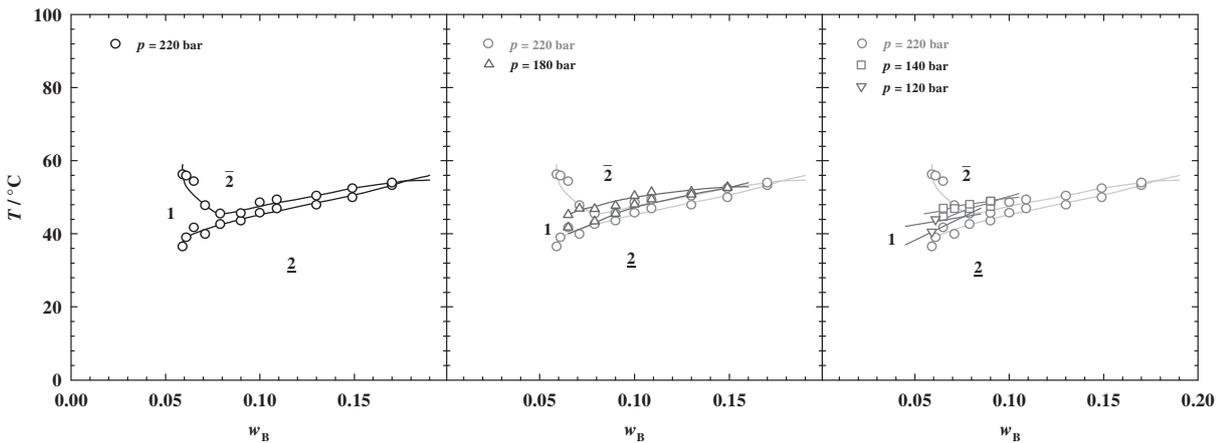


Abb. 5-18: Druckvariation für die $T(w_B)$ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O} / \text{NaCl} - \text{CO}_2 / n\text{-Dekan} - \text{Zonyl}^\circledast\text{FSN-100} / \text{Lutensol}^\circledast\text{XL-100} / \text{Emuldac}^\circledast\text{AS-25}$ bei $\gamma_a = 0.10$, $\varepsilon = 0.01$, $\beta = 0.15$, $\delta_{\text{FSN}} = 0.80$, $\delta_{\text{XL100}} = 0.16$ und $\delta_{E25} = 0.04$.

Um beim Druck $p = 120$ bar einen zu höheren w_B ausgedehnten Einphasenbereich zu erreichen, wurden die folgenden $T(w_B)$ -Schnitte durch das Phasenprisma bei einem höheren Tensidanteil von $\gamma_a = 0.25$ charakterisiert. Wie man Abb. 5-19 entnehmen kann, schließt sich der Einphasenkanal durch die höhere Tensidkonzentration erst bei $w_B = 0.12$, liegt aber nun unterhalb $T = 40^\circ\text{C}$. Durch eine Erhöhung des Anteils an hydrophilem Tensid *Emuldac*[®]AS-25 auf $\delta_{E25} = 0.40$ auf Kosten von *Lutensol*[®]XL-100 und *Zonyl*[®]FSN-100 konnten die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen verschoben werden.

Es ist bekannt, dass Kohlenwasserstofftenside für CO₂-Mikroemulsionen ineffizient sind [85]. Daher verläuft mit Emuldac[®]AS-25 die obere Phasengrenze nicht mehr durch ein Minimum und der Einphasenkanal wird breiter. Da keine effizienten hydrophileren Fluorotenside als Zonyl[®]FSN-100 zur Verfügung standen, wurde diese Mikroemulsion für die erste Aufschäumversuche verwendet.

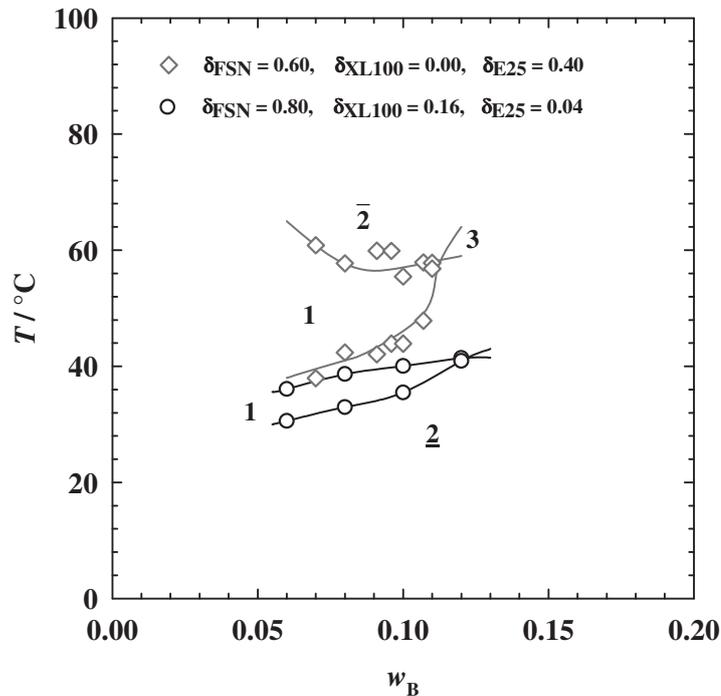


Abb. 5-19: $T(w_B)$ -Schnitte des Systems H₂O / NaCl – CO₂ / *n*-Dekan – Zonyl[®]FSN-100 / Lutensol[®]XL-100 / Emuldac[®]AS-25 bei $\gamma_a = 0.25$, $p = 120$ bar, $\varepsilon = 0.01$ und unterschiedlicher Zusammensetzung der Tensidmischung.

Zum Vergleich sollte die Mikroemulsion mit CO₂ ohne *n*-Dekan bei konstantem Tensidanteil $\gamma_a = 0.25$ aufgeschäumt werden. Beim Aufschäumen soll die unpolare Komponente für beide Mikroemulsionen bei einem Druck leicht oberhalb des kritischen Punktes vorliegen. Daher wurde eine vergleichbare Mikroemulsion mit reinem CO₂ bei $p = 80$ bar für das Aufschäumen vorbereitet. Mit der identischen amphiphilen Komponente konnte im System ohne Dekan kein Einphasengebiet im zugänglichen Temperaturmessfenster gefunden werden. Anscheinend liegen die Phasengrenzen bei deutlich höheren Temperaturen. Für das Aufschäumexperiment ist es außerdem sinnvoll, dass sich die *oefb*-Phasengrenze bei der kritischen Temperatur von CO₂ $T_c = 32^\circ\text{C}$ befindet. Aus diesem Grund wurde das System wieder auf ein hydrophoberes Tensid Lutensol[®]XL-100 umgestellt. Abb. 5-20 zeigt das Phasenverhalten der beiden

Mikroemulsionen im Vergleich. Bei der Mikroemulsion mit reinem CO₂ als Ölkomponente konnte nur die obere Phasengrenze des Übergangs vom Zustand 1 nach $\bar{2}$ detektiert werden. Sie lag bei der gewünschten Temperatur nahe der kritischen Temperatur von CO₂. Die untere Phasengrenze ist auch bei anderen Systemen mit einem kleinen Ölanteil oft schwierig zu erkennen. In Abb. 5-20 sind die Proben, die zum Aufschäumen eingesetzt wurden, mit Sternen markiert.

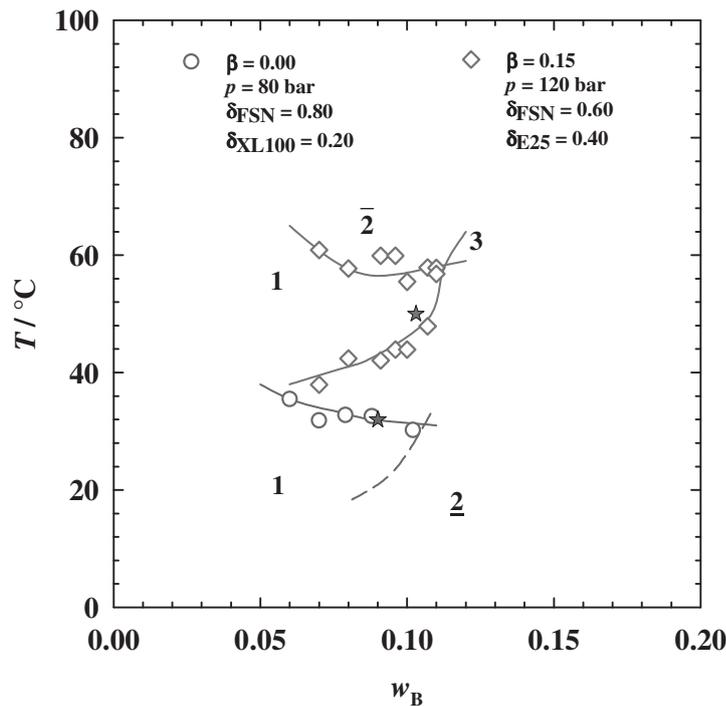


Abb. 5-20: $T(w_B)$ -Schnitte des Systems H₂O / NaCl – CO₂ / *n*-Dekan – Zonyl®FSN-100 / Lutensol®XL-100 / Emuldac®AS-25 bei $\gamma_a = 0.25$, $\epsilon = 0.01$ bei je nach System unterschiedlichem Druck, der nahe dem kritischen Druck der jeweiligen unpolaren Komponente ausgewählt wurde. **Kreise:** Mikroemulsion ohne Dekan ($\beta = 0.00$) bei einem Druck von $p = 80$ bar. **Rauten:** Mikroemulsion mit Dekan bei $\beta = 0.15$ und $p = 120$ bar. Die Lage der aufgeschäumten Proben ist im Phasendiagramm mit Sternen gekennzeichnet.

Polyolreiche Mikroemulsionen

Hinsichtlich der späteren Anwendung des stabilisierenden Effekts der „Öl“/CO₂-Komponente auf die expandierten Mikroemulsionen in technischen polymerisierbaren Systemen, wurden ähnliche Versuche mit wasserfreien polyolreichen Systemen durchgeführt. Das Phasenverhalten wurde wie bei den wässrigen Mikroemulsionen im Form eines $T(w_B)$ -Schnittes durch das Phasenprisma charakterisiert. Für diese Untersuchungen wurde im Vergleich zur in Abb. 3-21 (Kapitel 3.1.4) beschriebenen

optimierten Polyolformulierung PU1431 / Glycerin / TCPP auf das Flammschutzmittel TCPP, das einen stark hydrophilen Einfluss auf das Phasenverhalten aufweist (Verschiebung der Phasengrenzen um etwa $T = 30^\circ\text{C}$ [190], verzichtet und ein zuckergestartetes Polyether-Polyol Desmophen[®]20AP95 eingesetzt. Mit $\psi_{20AP95} = 0.10$ wurde eine Menge eingesetzt, die nur einen geringen Einfluss auf das Phasenverhalten hat [191], jedoch bei der Polymerisation mit Isocyanat die Schaumstabilität durch eine höhere Vernetzung verbessert. Um den unpolaren Charakter des zuckergestarteten Polyether-Polyols zu kompensieren, wurde der Anteil an Glycerin von $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$ auf $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.158$ erhöht. Der Anteil an Polyetheresterpolyol PU1431 blieb konstant. Abb. 5-21 stellt einen $T(w_B)$ -Schnitt dieser neuen Polyol-Mikroemulsion mit CO_2 bei einem Anteil an Silikontensid Q2-5211 von $\gamma_a = 0.30$ dar. Das System zeigt, wie die Mikroemulsion aus Abb. 3-21, inverses Phasenverhalten. Besonders bemerkenswert ist dabei ein sich gut auftrennendes Dreiphasengebiet, das vollständig ausgemessen werden konnte.

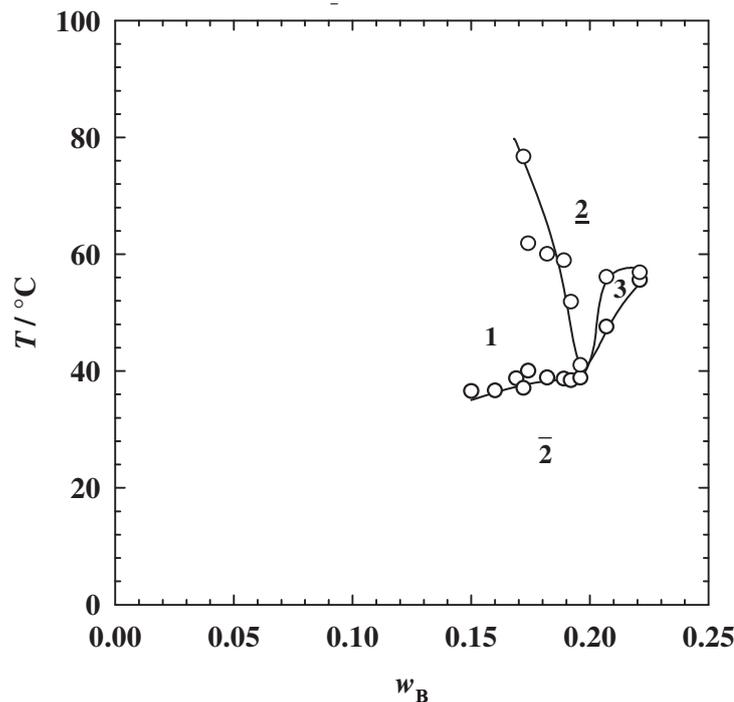


Abb. 5-21: $T(w_B)$ -Schnitt des Systems PU1431 / 20AP95 / Glycerin – CO_2 – Q2-5211 bei $\gamma_a = 0.30$, $p = 220$ bar, $\psi_{\text{PU1431}} = 0.742$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.158$ und $\psi_{20AP95} = 0.100$.

Abb. 5-22 zeigt das Phasenverhalten der Polyol-Mikroemulsion in Abhängigkeit vom Druck. Eine Verringerung des Druckes führt vor allem zur Änderung der Temperaturlage der oberen Phasengrenze zwischen dem Einphasengebiet und dem zweiphasigen Zustand

2, bei der die CO₂-in-Polyol-Tröpfchen-Mikroemulsionsphase mit der oberen CO₂-Excessphase koexistiert. Bei kleinerem Druck scheidet sich CO₂ schon bei niedrigeren Temperaturen aus der Mikroemulsion aus. Analog zu den wässrigen Mikroemulsionen kann dieses Phasenverhalten mit der Ausbreitung der unteren Mischungslücke für das binäre System CO₂ – Tensid bei Druckverringering erklärt werden. Im Vergleich zu wässrigen Mikroemulsionen, bei denen der Druck einen deutlichen Einfluss auf die binäre Mischungslücke Wasser – Tensid aufweist, und damit die Temperaturlage der $1 \rightarrow \bar{2}$ Phasengrenze verschiebt (siehe Kapitel 4.2.1), ändert sich die Phasengrenze für die Polyol-Mikroemulsion bei der untersuchten Druckreduzierung bis zu $p = 80$ bar kaum.

Für die Mikroemulsion beim Druck $p = 80$ bar, nah zum kritischen Druck des Kohlendioxides, wurde die Probe für das Aufschäumen bei $w_B = 0.12$ und $T = 32^\circ\text{C}$ eingesetzt (Lage im Phasendiagramm ist mit einem Stern markiert).

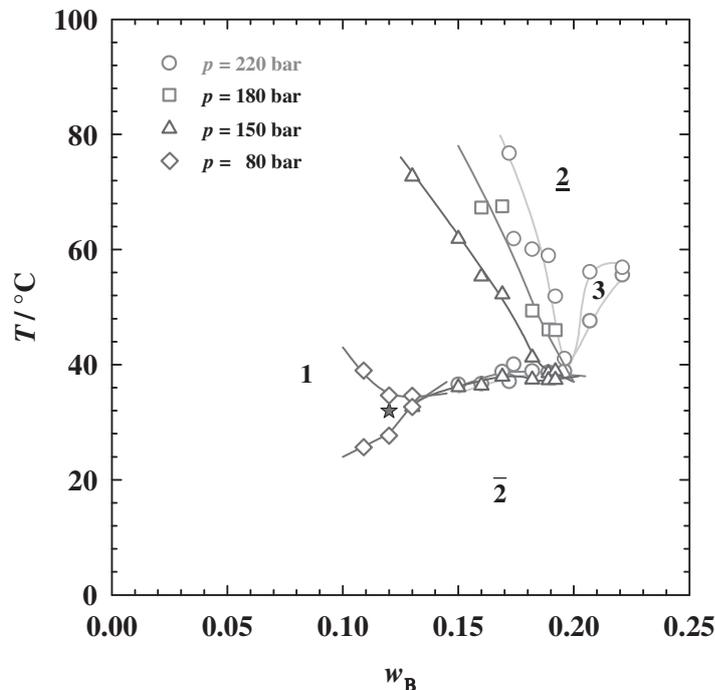


Abb. 5-22: $T(w_B)$ -Schnitte des Systems PU1431 / 20AP95 / Glycerin – CO₂ – Q2-5211 bei $\gamma_a = 0.30$, $\psi_{\text{PU1431}} = 0.742$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.158$ und $\psi_{20\text{AP95}} = 0.100$ in Abhängigkeit von Druck. Die aufgeschäumte Probe ist im Phasendiagramm mit einem Stern gekennzeichnet.

Durch Ersetzen der unpolaren Komponente aus reinem CO₂ durch eine Mischung CO₂ / *n*-Dekan mit $\beta = 0.15$ im Polyol-Mikroemulsionssystem verschieben sich die Phasengrenzen deutlich zu tieferen Temperaturen, so dass nur die obere Phasengrenze detektiert werden konnte (Abb. 5-23). Da bei dem vorliegenden inversen Phasenverhalten die obere Phasengrenze der *oefb* entspricht, wurde auf das Ausmessen der unteren

Phasengrenze verzichtet. Im Vergleich zur Polyol-Mikroemulsion mit reinem CO₂ verläuft die obere Phasengrenze 1 nach 2 steiler. Bei der Druckabsenkung wird eine ähnliche Änderung der oberen Phasengrenze wie im System mit reinem CO₂ beobachtet, jedoch ist der Effekt viel geringer. Erst beim Druck $p = 120$ bar wurde eine Änderung des steilen Verlaufs der oberen Phasengrenze bei kleineren CO₂-Anteilen w_B beobachtet. Das System blieb in einem weiten Temperaturbereich von 20 bis ca. 80°C einphasig. Dies kann bereits mit dem stabilisierenden Einfluss von *n*-Dekan in der pseudobinären *n*-Dekan / CO₂ – Tensid Mischungslücke erklärt werden. Die aufzuschäumende Probe bei $w_B = 0.15$, $T = 50^\circ\text{C}$ und $p = 120$ bar ist im Phasendiagramm mit einem Stern markiert.

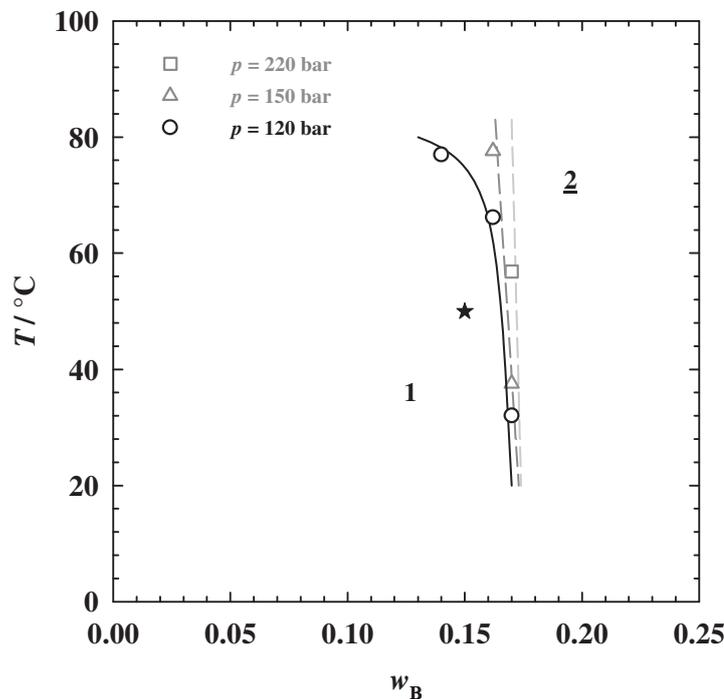


Abb. 5-23: $T(w_B)$ -Schnitte des Systems PU1431 / 20AP95 / Glycerin – CO₂ / *n*-Dekan – Q2-5211 bei $\gamma_a = 0.30$, $\beta = 0.15$, $\psi_{\text{PU1431}} = 0.742$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.158$ und $\psi_{20\text{AP95}} = 0.100$ in Abhängigkeit von Druck. Die aufgeschäumte Probe ist im Phasendiagramm mit einem Stern gekennzeichnet.

Methacrylat-Mikroemulsion als Vorstufe des Nanoballon-Schaums

Als eine Modifizierung des POSME-Verfahrens für die Darstellung von Nanoschäumen aus unpolaren Monomeren wurde die Idee des Nanoballon-Schaums im Kapitel 1.3.3 beschrieben. Unter Anwendung der „Anti-aging“-Maßnahme sollte sich die überkritische unpolare aus Monomer und Gas bestehende Komponente einer solchen Mikroemulsion bei der Expansion am kritischen Punkt spinodal entmischen. In Kapitel 5.2.1 (Abb. 5-16)

wurde eine gute Mischbarkeit zwischen Methylmethacrylat (MMA) und CO_2 gezeigt. Bei $T = 50^\circ\text{C}$ wurde der kritische Punkt des Systems bei dem Druck $p_c = 94$ bar und einem Massenanteil des MMA in der Mischung von $\beta = 0.12$ gemessen. Im Folgenden sollte mit dieser überkritischen MMA / CO_2 -Mischung eine Mikroemulsion formuliert werden.

Ausgehend vom Mikroemulsionssystem $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl}^{\text{®}}\text{FSN-100}$ bei $\alpha = 0.40$ und $p = 220$ bar, dessen Phasenverhalten schon in Abb. 5-17 gezeigt wurde, wurden 10 Gew.% ($\hat{=} \beta = 0.10$) MMA zu CO_2 zugegeben. Wie man dem Phasendiagramm (Abb. 5-24) entnehmen kann, hat diese vergleichsweise kleine MMA-Menge in der hydrophoben Komponente einen wesentlichen Einfluss auf das Phasenverhalten. Das fluorierte Tensid $\text{Zonyl}^{\text{®}}\text{FSN-100}$ wurde in der neuen Mikroemulsion deutlich effizienter. Der \tilde{X} -Punkt verschob sich von $\tilde{\gamma} = 0.43$ auf $\tilde{\gamma} = 0.26$. Wegen der höheren Polarität von MMA im Vergleich zu CO_2 verringerte sich, wie erwartet, die Temperaturlage von $\tilde{T} = 66^\circ\text{C}$ auf $\tilde{T} = 50^\circ\text{C}$. Die flüssigkristalline, lamellare Phase (L_α) wanderte dabei auch zu niedrigeren Temperaturen und überlagerte fast das gesamte Einphasengebiet, so dass nur ein enger Einphasenkanal vor dem Übergang zum Zustand $\underline{2}$ bei höheren γ -Werten gemessen werden konnte.

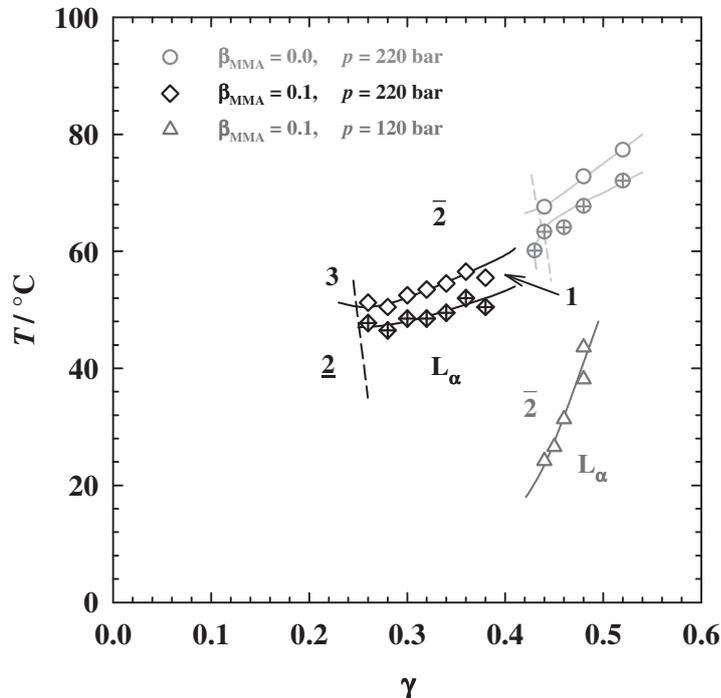


Abb. 5-24: $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 / \text{MMA} - \text{Zonyl}^{\text{®}}\text{FSN-100}$ bei $\alpha = 0.40$. **Kreise** zeigen das Phasenverhalten des Ausgangssystems ohne MMA und **Rauten** – mit MMA bei $\beta = 0.10$ und $p = 220$ bar. **Dreiecke** entsprechen der oberen Phasengrenze zwischen $\bar{2}$ und L_α bei der Druckreduzierung auf $p = 120$ bar.

Bei Druckreduzierung auf $p = 120$ bar wurden die Phasengrenzen stark zu tieferen Temperaturen verschoben. Dieser Effekt ist auf eine noch stärkere Wechselwirkung zwischen MMA und den perfluorierten Tensidketten zurückzuführen, da bei der Druckverringern die Dichte des CO_2 und damit das Ausmaß seiner Wechselwirkung sinkt. Die lamellare Phase überdeckte dabei den gesamten Einphasenbereich. Um bei der gewünschten Temperatur $T = 50^\circ\text{C}$ von der Tröpfchenmikrostrukturen (MMA / CO_2 in Wasser; Zustand 2) ausgehen zu können, sollen die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen verschoben und die lamellare Phase verdrängt werden.

Da keine für überkritische CO_2 -Mikroemulsionen geeigneten hydrophileren Tenside als Zonyl[®]FSN-100 zur Verfügung stand, wurde der Einfluss von weniger polarem Ethylmethacrylat (EMA) untersucht. Durch das Ersetzen von MMA durch EMA wurde bei Druck $p = 220$ bar kein Unterschied in der Temperaturlage beobachtet und die Phasengrenzen verschoben sich nur um ca. 10 K zu höheren Temperaturen, was noch nicht ausreicht. Die Formulierung der Mikroemulsion mit noch höheren Methacrylathomologen als EMA mit dem Ziel der Strukturfixierung durch die Polymerisation ist aufgrund der damit verbundenen niedrigeren Glasübergangstemperaturen der Polymere nicht mehr sinnvoll. Poly(*n*-propyl methacrylat) zeigt eine Glasübergangstemperatur bei $T_g = 51^\circ\text{C}$ [192] und würde ein nicht ausreichend Temperatur-stabiles Material bilden.

Die Mikroemulsionen mit unpolaren Monomeren haben ein hohes Anwendungspotential für die Darstellung nanozellulärer Materialien. Durch ihre Eigenschaft, die Grenzfläche durch bessere Tensid / Öl-Wechselwirkungen zu stabilisieren, wird die Grenzflächenspannung minimiert, was Vergrößerungsprozessen entgegenwirkt. Für eine weitere Entwicklung ist die Suche nach effizienten hydrophilen Tensiden in überkritischen CO_2 -Mikroemulsionen besonders wichtig.

5.2.3 Aufschäumexperimente

Der stabilisierende Effekt von „Öl“, in diesem Beispiel von *n*-Dekan, auf schäumbare Mikroemulsionen wurde bei diesen ersten Versuchen durch eine optische Beobachtung der aufschäumenden Proben qualitativ untersucht. Bei den Aufschäumexperimenten wurde die Expansion der CO_2 - mit der *n*-Dekan / CO_2 -Mikroemulsion verglichen. Der Ausgangspunkt des Aufschäumens wurde so geplant, dass sich die unpolare Komponente beider Mikroemulsionstypen bei der kritischen Temperatur und dem nahekritischen Druck befindet. Für die Mikroemulsionen mit reinem CO_2 war dies die Temperatur $T = 32^\circ\text{C}$ und

der Druck $p = 80$ bar, für n -Dekan / CO_2 -Mikroemulsionen – die Temperatur $T = 50^\circ\text{C}$ und der Druck $p = 120$ bar. Die Formulierung der verwendeten Mikroemulsionen ist im vorausgegangenen Kapitel 5.2.2 beschrieben. Die Proben wurden in der Hochdruckmesszelle bei den entsprechenden Druck- und Temperatur-Bedingungen eingesetzt und innerhalb von etwa 10 s durch das Schieben des Kolbens bis zum Schlag entspannt. Die Fotos in Abb. 5-25 zeigen den Expansionsverlauf* der wässrigen Mikroemulsionen. Während in der Mikroemulsion mit reinem CO_2 bei einem Drucksprung von $\Delta p = p_c - p = 40$ bar auf $p = 30$ bar hinein in den spinodalen Entmischungsbereich nur die obere dünne Schicht der Probe aufgeschäumt wird und bei weiterer Reduzierung des Druckes immer noch eine Grenze zwischen flüssiger Phase und dem Schaum bestehen bleibt, schäumt die ganze Mikroemulsion mit n -Dekan / CO_2 -Mischung bei dem Druck $p = 60$ bar und einem identischen Drucksprung ins spinodalen Gebiet spontan auf. Man kann auch erkennen, dass der Schaum dabei feiner wird.

* Die aus der unteren Bohrung hoch steigenden Blasen bilden sich aufgrund von nicht eingerührtem CO_2 , das aus dem Totvolumen der Zelle herauskommt.

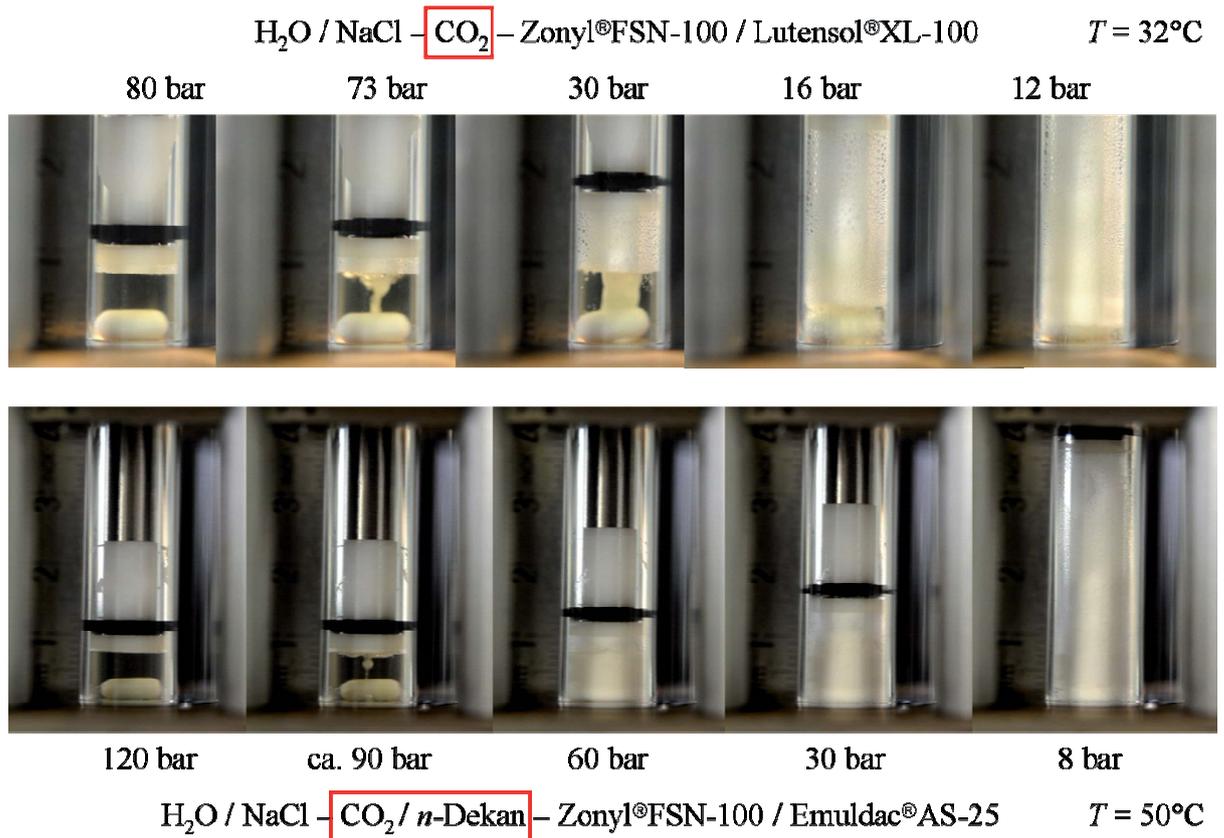


Abb. 5-25: Expansionsverlauf in den wässrigen CO_2 -Mikroemulsionen bei $\gamma_a = 0.25$, $\epsilon = 0.01$ und angegebenen Drücken. **Oben:** Das System ohne Dekan, $\text{H}_2\text{O} / \text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl}^\circ\text{FSN-100} / \text{Lutensol}^\circ\text{XL-100}$ bei $w_B = 0.09$, $\delta_{\text{FSN}} = 0.80$, $\delta_{\text{XL100}} = 0.20$. **Unten:** Das System mit Dekan, $\text{H}_2\text{O} / \text{NaCl} - \text{CO}_2 / n\text{-Dekan} - \text{Zonyl}^\circ\text{FSN-100} / \text{Emuldac}^\circ\text{AS-25}$, bei $\beta = 0.15$, $w_B = 0.105$, $\delta_{\text{FSN}} = 0.60$, $\delta_{\text{E25}} = 0.40$.

Abb. 5-26 zeigt ein ähnliches Experiment mit Polyol-Mikroemulsionen. Hier ist der Unterschied noch deutlicher zu erkennen. Die Mikroemulsion mit reinem CO_2 (siehe Fotos aus der oberen Reihe) zeigt bei Druckabsenkung auf bis zu $p = 38$ bar noch kein Aufschäumen, und bei noch kleineren Drücken bildet sich ein grobporiger Schaum. Im Vergleich zu wässrigen Mikroemulsionen kann die erst spät einsetzende Schaumentwicklung damit erklärt werden, dass ein leichter wässriger Schaum stabiler ist als ein Schaum aus schwereren Polyol-Makromolekülen. Jedoch wachsen die Öl-Tröpfchen in der Polyol-Mikroemulsion mit der n -Dekan / CO_2 -Mischung (siehe Fotos aus der unteren Reihe) infolge der Druckverringerung. Der Schaum steigt deutlich höher und ist wesentlich feinporiger als der Schaum aus der Mikroemulsion mit reinem CO_2 . Für den Druck $p = 12$ bar wächst dieser nicht durch Polymerisation fixierte Schaum um einen Faktor 4, während der Schaum mit nur CO_2 als Öl-Komponente beim Druck $p = 6$ bar nur um einen Faktor 2.5 steigt.

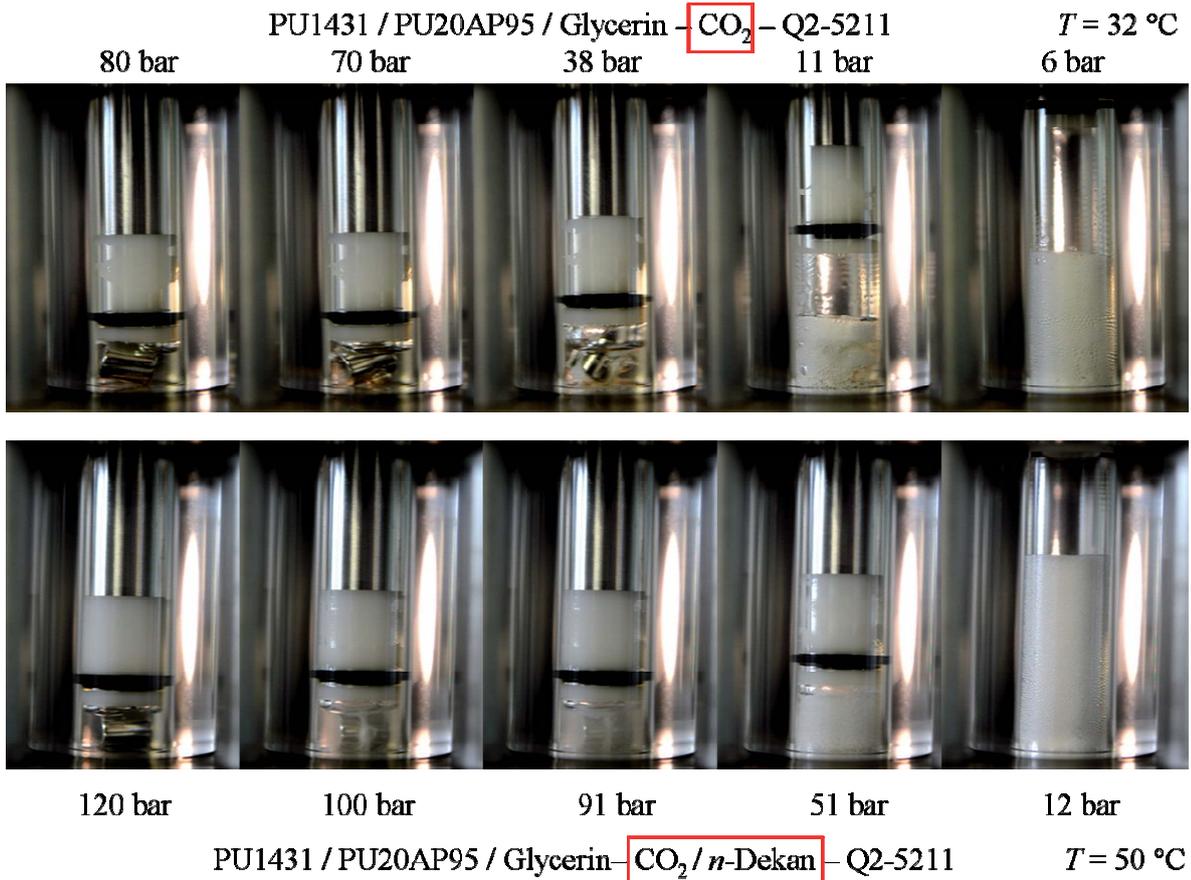
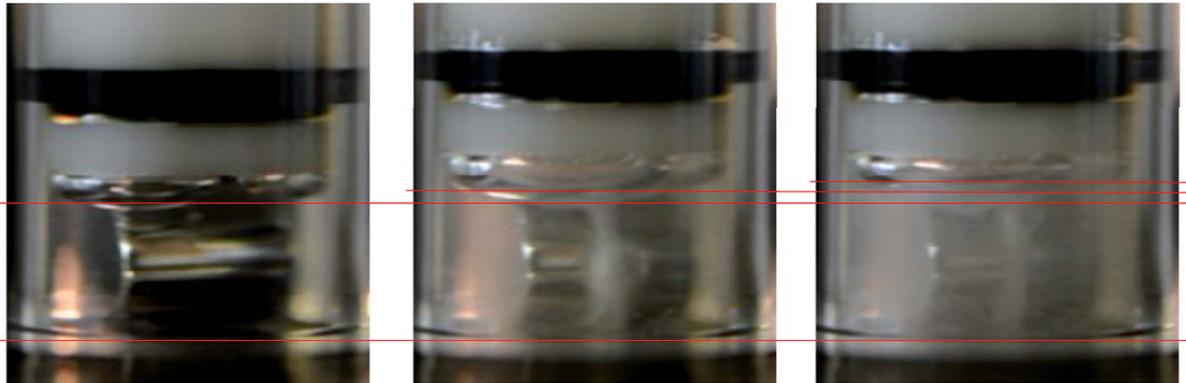


Abb. 5-26: Expansion der polyolhaltigen CO₂-Mikroemulsionen PU1431 / 20AP95 / Glycerin – CO₂ / *n*-Dekan – Q2-5211 bei $\gamma_a = 0.30$, $\psi_{PU1431} = 0.742$, $\psi_{Glycerin} = 0.158$ und $\psi_{20AP95} = 0.100$ bis zu den jeweils angegebenen Drücken. **Oben:** Das System ohne Dekan ($\beta = 0.00$) bei $w_B = 0.12$. **Unten:** Das System mit Dekan bei $\beta = 0.15$ und $w_B = 0.15$.

Besonders interessant ist der Beginn der Expansion in der Polyol-Mikroemulsion mit nahkritischer *n*-Dekan / CO₂-Fluid-Mischung. Ihr kritischer Druck liegt für die Temperatur $T = 50^\circ\text{C}$ bei $p_c = 102$ bar. In Abb. 5-27 entspricht das mittlere Bild dem Mikroemulsionszustand beim Druck $p = 100$ bar. Die Mikroemulsionströpfchen aus *n*-Dekan und noch fluidem CO₂ befinden sich also $\Delta p = 2$ bar unterhalb des kritischen Punktes im thermodynamisch instabilen Entmischungsbereich unter der Spinodalen. Ihre Phasentrennung sollte bei diesen Bedingungen durch die lokalen sinusförmigen Konzentrations-Fluktuationen der Komponenten ausgelöst werden.

Ein besseres Aufschäumverhalten mit *n*-Dekan / CO₂-Mischung der polyolhaltigen Mikroemulsion im Vergleich zur wässrigen Mikroemulsion kann möglicherweise aus den

Unterschieden in der Grenzflächenspannung resultieren. Das Silikontensid Q2-5211 senkt vermutlich die Grenzflächenspannung in der Polyol-Mikroemulsion mehr ab als Zonyl[®]FSN-100 / Emuldac[®]AS-25-Tensidmischung in der wässrigen Mikroemulsion.

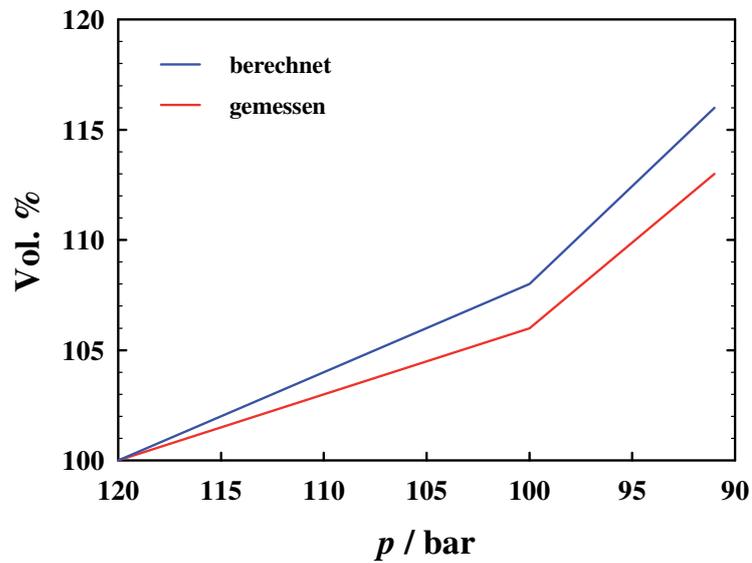


$p = 120$ bar

$p = 100$ bar

$p = 91$ bar

Abb. 5-27: Vergrößerung der drei linken unteren Bilder (siehe Abb. 5-26) mit der Markierung der Meniskushöhe (rote Linien).



Volumenzunahme, %	$p = 120$ bar	$p = 100$ bar	$p = 91$ bar
berechnet	100	108	116
gemessen	100	106	113

Abb. 5-28: Auswertung von Abb. 5-27. Graphische Darstellung der Volumenzunahme bei der Expansion der polyolreichen Mikroemulsion mit CO₂ / *n*-Dekan-Mischung als Öl-Komponente bei $\beta = 0.15$ und $T = 50^\circ\text{C}$ und die Daten in tabellarischer Form.

Der praktisch expandierbare Anteil der Mikroemulsion ist nur CO_2 . Beim Massenanteil der unpolaren Komponente in der Gesamtmischung $w_B = 0.15$ abzüglich des Massenanteils an *n*-Dekan bei $\beta = 0.15$ beträgt $w_{\text{CO}_2} = 0.13$ oder umgerechnet auf Volumenanteile* 0.23. Abb. 5-28 zeigt die gemessene Volumenzunahme der expandierten Mikroemulsion im Vergleich zu berechneten Werten. Die berechnete Erhöhung des Expansionsvolumens wurde aus dem Volumen von in der Probe eingesetztem CO_2 (23 Vol.%) bei $T = 50^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Druck für den Fall eines freien Gases ermittelt [193]. Der Unterschied von 2 – 3 % zwischen beiden Kurven kann mit der Messungenauigkeit erklärt werden.

Die Entwicklung der neuartigen Mikroemulsionen mit der treibenden „Öl“/ CO_2 -Mischung als unpolare Komponente öffnet den Weg zu sehr hohen Keimbildungsraten, die der Tröpfchenanzahldichte der Mikroemulsion von $N = 10^{16} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ entsprechen können.

* Die Gesamtdichte der Mikroemulsionskomponenten A + C bei 20°C beträgt $\rho = 1.18 \text{ g/ml}$. Für die Temperatur $T = 50^\circ\text{C}$ und *n*-Dekan-Zugabe ($w_B = 0.02$) wurde für die Volumenrechnung eine Dichte von $\rho = 1.2 \text{ g/ml}$ angenommen.

6 Diskussion und Schlussfolgerungen

Ziel dieser Arbeit war es, das POSME-Verfahren an polymerisierbaren Systemen zu realisieren. Die Verwirklichung dieser Idee, also Mikroemulsionen mit überkritischen Gasen zu expandieren, während der Expansion die Struktur zu fixieren, um anschließend einen Nanoschaum als Bulk-Produkt zu erhalten, begann mit der Formulierung und Optimierung von Mikroemulsionen mit überkritischen Komponenten. Die Formulierung von wässrigen und wasserfreien Mikroemulsionen mit unterschiedlichen Monomeren und überkritischen Komponenten, die eine große Herausforderung darstellt, erscheint im Vergleich zur Kontrolle des Aufschäumprozesses fast schon trivial. Die wasserfreien Mikroemulsionen wurden bereits in Kapitel 3.1.2 diskutiert. Im Weiteren wurden die ersten Aufschäum-Versuche durchgeführt und die Prozesse untersucht, die die Bildung und das Wachstum der Blasen im Schaum beeinflussen. Auf Basis dieser Untersuchungen wurden Strategien zur Kontrolle der Porengröße entwickelt und getestet. Erste Schäume zeigen bereits nanoskalige Poren. In diesem Kapitel werden Effekte diskutiert, die bei einzelnen Arbeitsschritten eine entscheidende Rolle spielen und die es zu berücksichtigen gilt, um einen Nanoschaum herzustellen.

6.1 Entwicklung eines Schaums aus Mikroemulsion

Im Laufe dieser Arbeit wurde das POSME-Verfahren auf polymerisierbare Systeme angewandt. Der Ausgangszustand für die Darstellung eines Nanoschaums nach dem POSME-Verfahren ist eine nanostrukturierte Gas-Mikroemulsion. Die Ursache für die Ausbildung von nanoskaligen Strukturen der Mikroemulsionen ist die sehr niedrige Grenzflächenspannung zwischen Wasser- und Öl-Domänen, die durch die Selbstorganisation von Tensidmolekülen an der Grenzfläche erreicht wird. Die Grenzflächenspannung erreicht ihr Minimum in dem ausbalancierten Zustand der bikontinuierlichen Struktur in der Nähe des Fischeschwanzpunktes, wo die mittlere Krümmung des

amphiphilen Films $H=0$ beträgt [194,195]. Die Tröpfchen-Strukturen haben im Gegensatz zur bikontinuierlichen Struktur eine höhere Grenzflächenspannung. Wenn die vorstrukturierten Gas-Tröpfchen einer unter Druck kondensierten Mikroemulsion entspannt werden, wachsen sie und der Tensidfilm reicht nicht mehr aus, um die Grenzfläche zu verkleiden. Die Grenzflächenspannung steigt. Da bei großer Grenzflächenspannung die gekrümmte Form günstiger ist, wird auch die bikontinuierliche Struktur bei der Expansion Kugelgestalt anstreben. Die Grenzflächenspannung spielt sowohl bei der Formulierung der optimalen Mikroemulsion, als auch bei dem Aufschäumprozess eine entscheidende Rolle.

Um einen Eindruck über die Vergrößerung der Mikroemulsionsstrukturen bei der Expansion zu bekommen, betrachten wir die Volumenzunahme des Gases beim Übergang vom überkritischen Zustand zu den Bedingungen bei Atmosphärendruck. Diese Betrachtung behandelt zunächst den idealen Fall einer Expansion ohne Alterungsphänomene wie Koaleszenz und Ostwald-Reifung. Abb. 6-1 zeigt die Änderung des Volumens von CO_2 bei $T = 50^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Druck. Bei Druckerhöhung von $p = 1$ bar auf $p = 100$ bar wird CO_2 um mehr als einen Faktor 100 komprimiert. Während bei niedrigen Drücken die Näherung des idealen Gases (d. h. keine intermolekularen Wechselwirkungen) gut erfüllt ist, beträgt bei 100 bar der Kompressibilitätsfaktor $Z \approx 0.5$ [196], d. h. dass aufgrund von überwiegend attraktiven Wechselwirkungen das Volumen des realen Gases $V_{\text{real}} = 0.5 \cdot V_{\text{ideal}}$ ist.*

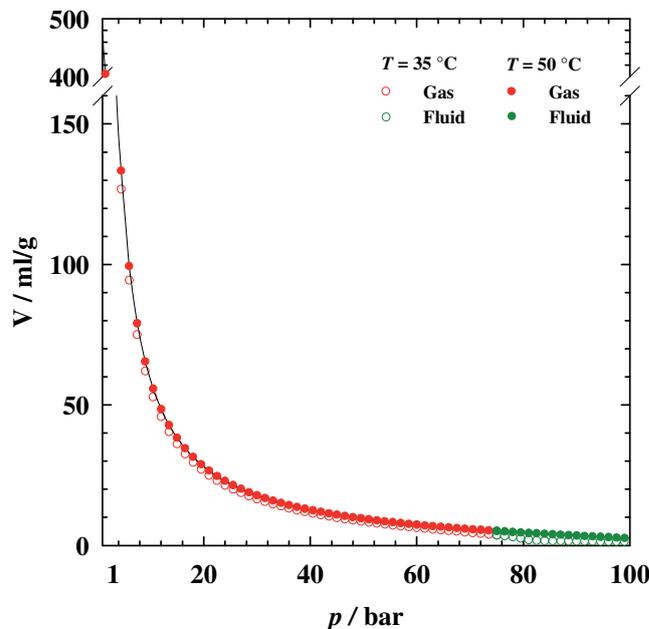


Abb. 6-1: Änderung des Volumens in Abhängigkeit vom Druck für CO_2 bei $T = 50^\circ\text{C}$ (berechnet mit [193]).

* Erst bei noch deutlich höheren Drücken überwiegen schließlich die repulsiven Wechselwirkungen ($V_{\text{real}} > V_{\text{ideal}}$).

Wie groß werden die Schaumblasen?

Für die Berechnung der Größe der Schaumblasen starten wir bei einer konstanten Temperatur $T = 308 \text{ K}$ und einem Radius der Tröpfchen r_0 . Für das Anfangsvolumen gilt:

$$V_0 = \frac{4\pi}{3} r_0^3. \tag{6-1}$$

Zur Vereinfachung wird im Folgenden ein ideales Gas betrachtet, das beim Anfangsdruck p_0 vorliegt. Der Effekt des benutzten nicht-idealen Gases, des überkritischen Fluides, kann nachträglich berücksichtigt werden. Er wird die Berechnung des Radius nicht dramatisch ändern, da das Volumen nur über die dritte Wurzel in den Radius eingeht.

Die Anzahl der Gas-Moleküle in Tröpfchen berechnet sich dann aus dem idealen Gasgesetz zu:

$$N = \frac{P_{0,int}}{kT} V_0. \tag{6-2}$$

Die Grenzflächenspannung der Mikroemulsionströpfchen beim Start der Expansion ist annähernd:

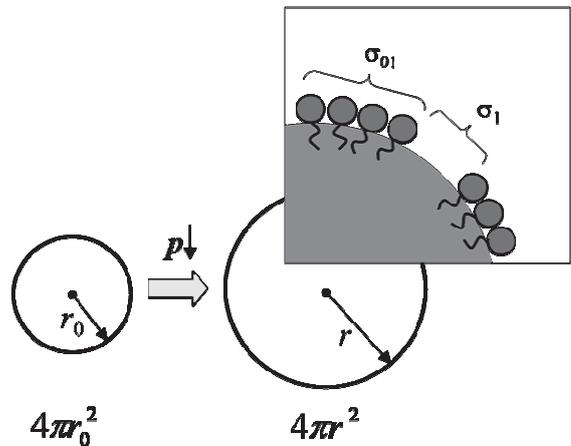
$$\sigma_0 \approx \frac{kT}{r_0^2}. \tag{6-3}$$

Mit der Druck-Reduzierung wächst der Radius der Tröpfchen und ihr Volumen:

$$V = \frac{4\pi}{3} r^3, \tag{6-4}$$

sowie die Grenzflächenspannung, die aus der Grenzflächenenergie in folgender Weise berechnet werden kann:

$$\sigma = [r^2(\sigma_0 + \sigma_{01}) + \sigma_1(r^2 - r_0^2)] / r^2. \tag{6-5}$$



Hier wurde modelliert, dass die Stellen der Tröpfchen-Grenzfläche, die mit Tensid belegt sind, eine niedrigere Grenzflächenspannung (σ_0) besitzen als die Stellen, wo die Grenzfläche freiliegt. Die Grenzflächenspannung der freiliegenden Grenzfläche entspricht der Oberflächenspannung der Matrix σ_1 .

Während der Expansion ändert sich die Dichte des Gases vom flüssigkeitsähnlichen zum gasähnlichen Zustand, und damit wird die Grenzflächenspannung der mit Tensid belegten Fläche größer. Zur Vereinfachung kann man einen linearen Verlauf entsprechend Abb. 6-2 annehmen.

$$\sigma_{01} \approx \sigma_1 - \frac{\sigma_1}{\rho_0} \rho_{01} = \sigma_1 - \sigma_1 \frac{V_0}{V}$$

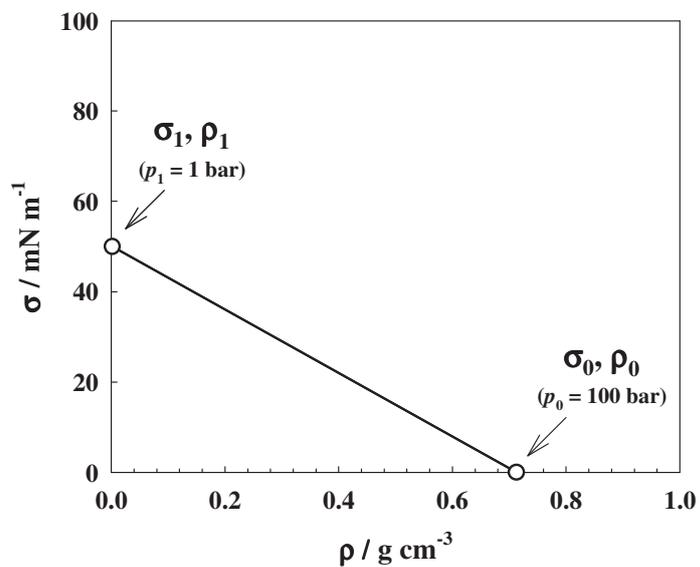


Abb. 6-2: Angenommene lineare Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Dichte für das System CO_2 – Polyol¹ – Tensid.

Mit Abnahme des externen Druckes und der Erhöhung des Volumens der Tröpfchen nimmt auch der interne Druck ab:

$$p_{\text{int}} = \frac{NkT}{V}. \quad (6-7)$$

¹ Der Wert für σ_1 wurde abgeschätzt aus der Grenzflächenspannung $\sigma = 59,9 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ von Glycerin gegen N_2 bei $T = 50,2 \text{ }^\circ\text{C}$ [83].

Der externe Druck unterscheidet sich vom internen Druck nach der Laplace-Bedingung:

$$p_{ext} = p_{int} - \frac{2\sigma}{r}. \quad (6-8)$$

Nach dieser Gleichung kann man für die Änderung der Radien r der Mizellen den externen Druck berechnen und übersichtlich darstellen (Abb. 6-3). Das Wachstum der Tröpfchen ist demnach von der Grenzflächenspannung abhängig und wie man dem Diagramm entnehmen kann, zeigen kleinere Tröpfchen wegen der höheren Grenzflächenspannung, die sie zusammenzieht, eine geringere Vergrößerung als die größeren Tröpfchen. Erst beim Radius $r = 50$ nm wurde eine doppelte Zunahme der Blasengröße berechnet.

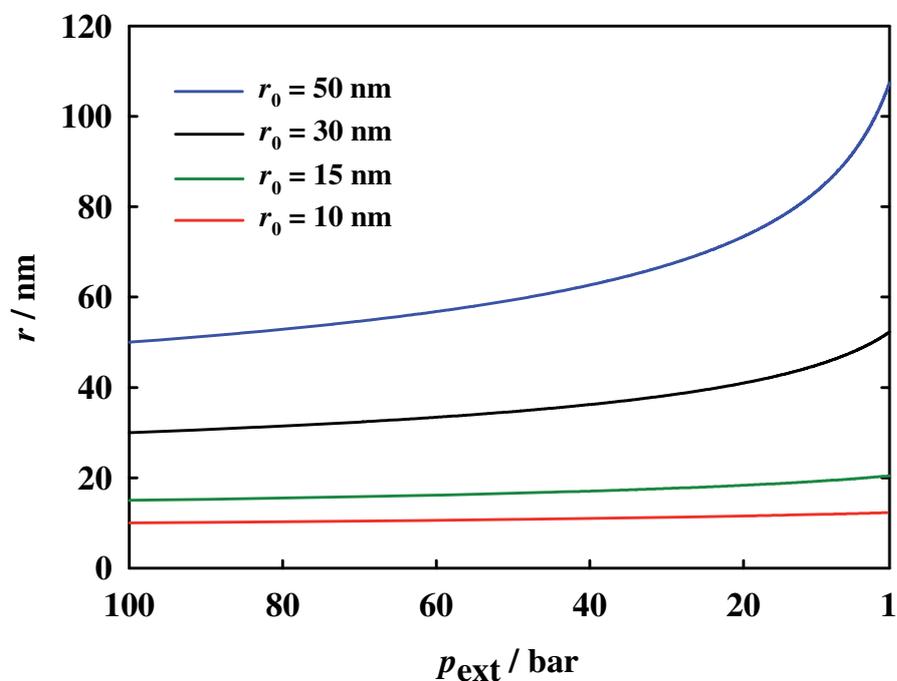


Abb. 6-3: Berechnete Abhängigkeit des Blasenradius r vom externen Druck p_{ext} . Der Verlauf der Kurven zeigt wie groß die Blasen bei der Expansion der nanometerkleinen Tröpfchen werden können, wenn ein ideales Gas angenommen wird und Alterungsphänomene ausgeschlossen werden. CO_2 nimmt bei $p = 100$ bar als reales Gas aufgrund attraktiver Wechselwirkungen im Vergleich zum idealen Gas ein Volumen $V_{\text{real}} = 0.5 \cdot V_{\text{ideal}}$ ein (s.o.), was $r_{\text{real}} \approx 0.8 \cdot r_{\text{ideal}}$ entspricht, während bei Normaldruck $r_{\text{real}} \approx r_{\text{ideal}}$ ist.

Das in Abb. 6-3 zusammengefasste Ergebnis macht deutlich, welches großes Potenzial Mikroemulsionen als Ausgangspunkt zur Herstellung gerade auch von sehr feinen Nanoschäumen besitzen – wenn es gelingt Alterungsphänomene auszuschließen.

6.2 Alterung von Mikroemulsionen mit reaktionsfähigen Komponenten

Erste Aufschäumexperimente wurden von der Fa. Bayer MaterialScience AG durch die Umsetzung von formulierter Polyol-CO₂-Mikroemulsion mit Isocyanat zu Polyurethan nach dem POSME-Verfahren durchgeführt (Kapitel 4.2.2). Bei den Versuchen mit direkter Expansion der Reaktionsmischung wurde ein bimodaler Schaum hergestellt, der im Zwickelbereich 30 nm kleine Poren in einer hohen Anzahldichte $N = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ besitzt. Die Blasen selbst waren jedoch über 150 μm groß (Abb. 4-14). Diese Ergebnisse unterstreichen die Notwendigkeit der Kontrolle des Aufschäumprozesses, um insgesamt einen feineren Schaum zu erhalten. Daraufhin wurde der Einfluss von unterschiedlichen Parametern auf die Schaumbildung untersucht, zum Beispiel wurden Aufschäumexperimente mit einer verzögerten Expansion durchgeführt, so dass die Reaktionsmischung einige Zeit unter Druck umgesetzt und erst dann expandiert wurde.

Nach der detaillierten Betrachtung in Kapitel 4.2.2 lässt sich der Polymerisations- und Aufschäumprozess in mehrere Schritte unterteilen (siehe Tabelle 6-1). Insbesondere ist dabei zu beachten, dass durch die rasch fortschreitende Polymerisation die Temperatur T und Viskosität η starken Änderungen unterliegen.

Tabelle 6-1: Schritte der Schaumherstellung nach dem POSME-Verfahren mit wichtigen Arbeitsparametern und dabei ablaufenden Prozessen.

Verfahrensschritte	t / s	p / bar	$T / ^\circ\text{C}$	$\eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$	Bemerkung
1. Vorbereitung	2	170	35	≈ 1	Polyol-CO ₂ -Mikroemulsion
2. Vermischung	2	170	35	≈ 10	Mit MDI verdünnte Polyol-CO ₂ -Mikroemulsion
3. Polymerisation unter Gegendruck	0-10 min	100	35 + Reaktionswärme ($T = 75$ bis 150 [43])	10^4 [43]	Zerstörung der Mikroemulsion. Alterung: Koaleszenz, Umlösung Reologische Entwicklung der Matrix [43]: ~ 3 min: flüssiger Schaum ~ 1-2 min: Gelierung (ca. 50 % des Reaktionsumsatz, T -abhängig)
4. Expansion	10-15	100 \rightarrow 1	>35	-	Koaleszenz

Nach dem Vermischen der Polyol-Mikroemulsion mit dem Isocyanat bleibt der entstehende Zustand noch einige Zeit thermodynamisch stabil. Mit fortschreitender Reaktion wächst die Grenzflächenspannung, was zum Verlust der thermodynamischen Stabilität führt. Die bei diesen ersten Versuchen verwendeten Tenside mit endständigen

Hydroxygruppen verschlechtern durch die Reaktion mit dem Isocyanat die Situation zusätzlich. Mit der steigenden Grenzflächenspannung wird die Grenzflächenenergie größer. Im Bestreben die Energie zu minimieren, beginnt das System zu altern. Die Mikroemulsion wird zerstört. Dadurch können die Gas-Tröpfchen koagulieren, also sich zusammenlagern, und koaleszieren. Die Größenverteilung der Tröpfchen wird polydisperser. Koaleszenz bewirkt somit zwar eine Vergrößerung, kann aber nicht eine bimodale Verteilung mit kleinen neben sehr großen Poren erklären. Außerdem wird Koaleszenz vermutlich wegen der starken Erhöhung der Viskosität rasch ausgeschlossen.

Um die durch die Mikroemulsion unter Druck in der großen Anzahldichte $N \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ erzeugten CO_2 -Tröpfchen nach Möglichkeit ohne Koaleszenz alle gleichzeitig zu (moderatem) Wachstum zu zwingen, wurde zunächst in unter Druck ausgehärteten Probenkörpern untersucht bei welchen Bedingungen (p , T , α , $\psi_{\text{Kat.}}$) der unaufgeschäumte Zustand möglichst fein fixiert werden kann. Auch hier wurden bimodale Verteilungen gefunden. Die Erklärung dafür ist ganz offenbar in der Ostwald-Reifung (Umlösung) zu suchen. Große Blasen wachsen auf Kosten kleiner und verringern damit die in der Grenzfläche gespeicherte Energie.

Die Voraussetzung für die Umlösung ist nach WAGNER [96] ein diffusionsbestimmter Stoffübergang. Interessant ist, dass die Diffusion von CO_2 sowohl in der Ausgangsmischung (siehe nächster Absatz) als auch im endgültigen Polymer relativ hohe Werte annimmt. Der Diffusionskoeffizient von CO_2 in Polyurethan ist in der Größenordnung von $D \approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [197]. Im Vergleich dazu beträgt der Diffusionskoeffizient von CO_2 in H_2O $D(25^\circ\text{C}) = 1.95 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [198].

Der Diffusionskoeffizient des CO_2 in der Ausgangsmischung, der Mikroemulsion, kann wie folgt abgeschätzt werden. Wenn wir das Volumen eines CO_2 -Moleküls ausgehend von der Dichte von CO_2 bei den vorgegebenen Bedingungen z. B. bei $\rho(\text{CO}_2, 60^\circ\text{C}, 80 \text{ bar}) = 0.1916 \text{ g/cm}^3$ berechnen, dann ergibt sich als apparenter Radius eines Moleküls $r = 0.45 \text{ nm}$. Bei der Annahme der Viskosität von Polyol/Tensid-MDI-Mischung bei 60°C von etwa $\eta = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 1 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$, ist der Diffusionskoeffizient nach der STOKES-EINSTEIN-Gleichung:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (6-9)$$

Aus der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Beziehung kann man die Geschwindigkeit der CO₂-Diffusion berechnen:

$$t = \frac{\langle x^2 \rangle}{2D} \quad (6-10)$$

Für eine Strecke von $x = 1 \mu\text{m}$ benötigt ein CO₂-Molekül $t = 1 \text{ s}$. In der Entformzeit 10 min legt ein diffundierendes CO₂ im Mittel eine Entfernung von $\langle x^2 \rangle^{0.5} = 24 \mu\text{m}$ zurück. Damit kann die Diffusion von CO₂-Molekülen der bestimmende Faktor für die Reifung der Tröpfchen sein.

Für die Löslichkeit c_r eines Tropfens vom Radius r kann man die bekannte GIBBS-THOMSONSche Gleichung (vgl. Kapitel 2.2.2, Gleichung 2-15) in folgender Form* darstellen:

$$c_r = c_\infty \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{rRT} \right) = c_\infty \left(1 + \frac{\Gamma}{r} \right) \quad (6-11)$$

worin Γ eine Kapillarlänge ist, mit einer typischen Größe von 1-3 nm.

WAGNER [96] bemerkte zwar, dass diese Näherung bei sehr kleinen Teilchen mit dem Radius $r \leq 3 \text{ nm}$ versagt, da für die $2\sigma V_m / rRT \geq 0.3$ ist. Bei der Überführung des Systems in die Form einer Mikroemulsion verringert sich jedoch die Grenzflächenspannung σ um einen Faktor 100 oder sogar 1000, so dass die Gleichung (6-11) für Mikroemulsionströpfchen wieder gültig ist.

Nehmen wir an, dass die Blasen mit Radien größer dem mittleren Radius ($r > \bar{r}$) wachsen, die anderen mit $r < \bar{r}$ schrumpfen. Durch aus den schrumpfenden Blasen austretendes Gas wird in der umliegenden Phase (Matrix) eine gewisse Übersättigung aufgebaut. Dadurch wächst der mittlere Radius \bar{r} , wie LIFSHITZ, SLYOZOV [97,98] und unabhängig WAGNER [96] mit ihrer Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)-Theorie gezeigt haben, nach einem einfachen $t^{1/3}$ -Zeitgesetz (siehe auch Kapitel 2.2.2):

$$r_n^3 = \frac{t}{\tau}, \text{ wobei } \frac{1}{\tau} = \frac{8 \cdot \sigma \cdot D \cdot c_\infty \cdot V_m^2}{9 \cdot v \cdot R \cdot T} \quad (6-12)$$

Der Radius wächst also mit der dritten Wurzel der Zeit, die Vergrößerung ist folglich ein sehr langsamer Prozess. In einer doppellogarithmischen Auftragung (Abb. 6-4) ist die Funktion $r_n^3(t)$ eine Gerade mit der Steigung 1. Die Zeit t_1 , nach der der Reifungsprozess

* Im allgemein ist der Exponent klein gegen 1 und man kann daher die Exponentialfunktion als Reihe entwickeln.

eigentlich beginnt, ist abhängig vom Abszissen-Abschnitt $\lg(\tau)$. So wird der Alterungsprozess mit einem größeren Wert τ gebremst (siehe die Gerade b in Abb. 6-4).

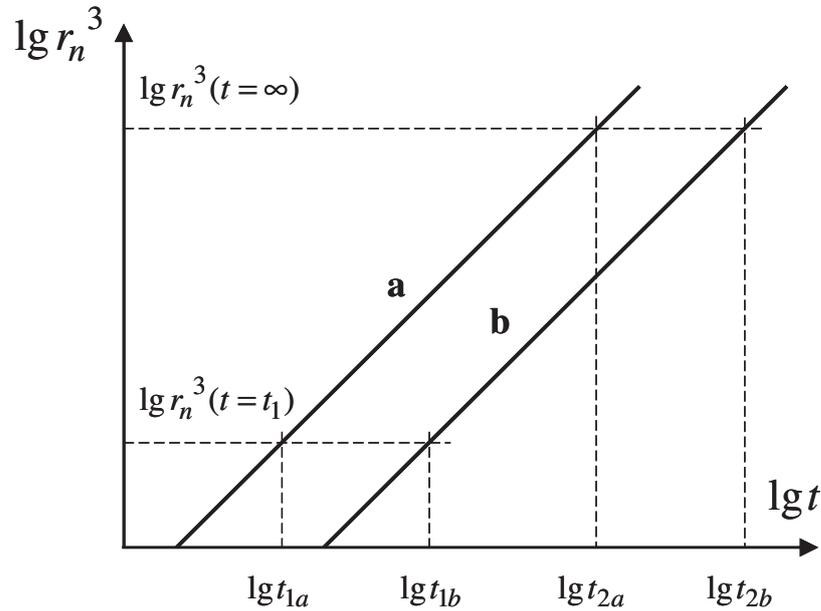


Abb. 6-4: Schematische Darstellung der Funktionen der Gleichung (6-12), die sich der realen Funktion der Radiusänderung im Bereich großer t -Werte asymptotisch annähert [199], in dem Zeitintervall t zwischen der oberen Grenze t_2 und der unteren Grenze t_1 für zwei unterschiedliche Werte τ . Für die Gerade a ist $(1/\tau)_a$ größer als $(1/\tau)_b$ für die Gerade b.

KAHLWEIT und Koautoren [199] haben in ihren Rechnungen allgemein angenommen, dass bei der Ostwald-Reifung die Grenzflächenspannung σ konstant bleibt und deshalb keinen Einfluss auf die Alterungsdauer hat. Die Grenzflächenspannung spielt jedoch bei der Alterung der Gas-Blasen eine wichtige Rolle. Der nach gegebener Alterungszeit erreichte mittlere Radius der Tröpfchen ist umso kleiner, je kleiner die Löslichkeit c_∞ , der Diffusionskoeffizient D und die Grenzflächenspannung σ sind.

Die Alterungsdauer t_2 wird berechnet [199] als:

$$t_2 = \tau r_n^3(t = \infty) = \frac{27}{32\pi} \cdot \frac{\nu RT}{D \sigma V_m} \cdot (S_0 - 1)V, \quad (6-13)$$

wobei $S_0 = c/c_\infty$ die monomere Löslichkeit in der Matrix am Anfang der Alterung ist.

Wenn wir annehmen, dass $T = 333 \text{ K}$, $S_0 = 2$, $\sigma = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mN/m}$, $V_m (\text{CO}_2, T = 333 \text{ K}, p = 80 \text{ bar}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ und $v = 1$ sind, berechnet sich die Alterungsdauer zu:

$$t_2 \approx 4 \cdot 10^7 \cdot \frac{V}{D}. \quad (6-14)$$

Wie WAGNER [96] bereits 1961 gezeigt hat, entspricht der Vorgang des Umlösens als Ursache für die Abnahme der Anzahldichte dem gleichen formalen Zeitgesetz einer Reaktion zweiter Ordnung, das SMOLUCHOWSKI für die Verminderung der Teilchenzahl durch Aggregation zusammenstoßender Teilchen bei der sogenannten raschen Koagulation erhalten hat [93]:

$$\frac{N(t)}{N_0} = \left(1 + \frac{t}{\tau'}\right)^{-1} \quad (6-15)$$

In der Formel von SMOLUCHOWSKI (siehe Kapitel 2.2.2) ist die Zeitkonstante τ' umgekehrt proportional zu N_0 ($t = 0$), während die Konstante τ gemäß Gleichung (6-12) proportional \bar{r}_0^3 , aber unabhängig von N_0 ist.

Nimmt man für die Polyol/Tensid-MDI-Mischung eine Viskosität von $\eta = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei 60°C an, kann man für den Alterungsprozess durch Koagulation für die Zeiten $t \gg \tau'$ mit der Anfangsanzahldichte $N_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3} = 10^{24} \text{ m}^{-3}$ die Zeitkonstante berechnen:

$$\tau' = \frac{3 \eta}{4 k T N_0}, \quad (6-16)$$

dann ergibt sich die Zeitkonstante zu $\tau' = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}$. Für $t \gg \tau'$ ändert sich die Anzahldichte und lässt sich berechnen zu:

$$N = \tau' N_0 \cdot t^{-1} = 2 \cdot 10^{20} \cdot t^{-1}. \quad (6-17)$$

Bei der Umlösung wird die Anzahldichte nach [199] für $t \gg t_1$ auf folgende Weise berechnet:

$$N = t_1 N_0 \cdot t^{-1} = 10^{24} \cdot t^{-1} \quad (6-18)$$

und genauer als:

$$N = \frac{27}{32\pi} \cdot \frac{v R T}{D \sigma V_m} \cdot (S_0 - 1) \cdot t^{-1} = 7 \cdot 10^{23} \cdot t^{-1} \quad (6-19)$$

dabei wurde der oben berechnete Diffusionskoeffizient $D = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ und die Daten wie zur Abschätzung der Gleichung (6-13) genommen.

STREY hat bereits in [199] bemerkt, dass es schwierig zu bestimmen ist, ob die Vergrößerung nach der Ostwald-Reifung oder nach der raschen Koagulation abläuft, mit Ausnahme der Situation, in der die Löslichkeit des Ausscheidungsprodukts so niedrig ist, dass die Ostwald-Reifung aus physikalischen Gründen ausgeschlossen wird. Letzteres ist bei CO_2 in Polyurethan nicht gegeben. Entsprechend dem Vergleich der Gleichungen 6-17 und 6-18 kann nur festgestellt werden, dass die Koagulation ein um einen Faktor 3500 schnellerer Prozess als die Umlösung ist. Das bedeutet, dass zu Beginn Koagulation mit anschließender Koaleszenz überwiegt. Da jedoch infolge der Polymerisation, die Viskosität schnell ansteigt, wird die Abnahme der Abzahldichte durch die Koaleszenz gehemmt, so dass nun nur noch die langsamere Ostwald-Reifung abläuft.

Um die Zellgröße noch besser kontrollieren zu können, sollten folgende Maßnahmen untersucht werden:

1. Mit der fortschreitenden Polymerisation steigt die Viskosität des Systems. Wird der Zeitpunkt der Expansion richtig ausgewählt, kann die Koaleszenz der Blasen durch hohe Viskosität der Matrix verhindert werden. Tipp für Forscher: Mit kleineren Mengen an Katalysator wird es wahrscheinlich leichter sein, den richtigen Zeitpunkt der Expansion zu wählen. Der Katalysator kann mit dem Gas zugegeben werden, damit die Polymerisation an der Grenzfläche schneller abläuft.
2. Damit die Umlösung stattfindet muss ein Gleichgewicht zwischen c und c_∞ herrschen. Eine Reduzierung der Diffusion ist schwierig zu realisieren. Aber das Sättigungsniveau ist stark vom Druck abhängig. Um die Ostwald-Reifung zu vermeiden, sollte man deswegen schnell expandieren, so dass sich kein Gleichgewicht einstellen kann. Tipp für Forscher: Die Vorexpanion mit verschiedenen Δp sollte untersucht werden.
3. Beim Aufschäumen ist das Ziel, jede einzelne Blase zum Wachstum zu zwingen. Die treibende Kraft für die Umlösung ist die Minimierung der gesamten Grenzflächenenergie. Deshalb ist es sinnvoll, die Grenzflächenspannung klein zu halten. Hierzu wurde die Idee der physikalischen Stabilisierung durch spinodale Entmischung entwickelt, z.B. durch Zugabe von Pentan oder anderen Additiven zum CO_2 , die während der Expansion an der Grenzfläche auskondensiert werden und somit die hydrophoben Seiten der Tensidmoleküle sowie

die Grenzfläche stabilisieren. Die Additive sollten einen höheren Dampfdruck aufweisen und damit einen unterstützenden Treibeffekt auf das Blasenwachstum ausüben und damit dem Schrumpfen des Schaums entgegenwirken.

4. Damit die Größe der Blasen im Nanometerbereich bleibt, muss man die Expansion bei etwa 10 bar stoppen. Aus diesem Grund ist es sinnvoll um einen Faktor 10 mehr CO₂ einzusetzen. Das entspricht einem größeren Verhältnis $\alpha = 0.50$ für das Polyol/Isocyanat-System. Übertragend auf die ursprüngliche Polyol-Mikroemulsion soll das $\alpha = 0.65$ sein. Tipp für Forscher: Polyol-CO₂-Mikroemulsion mit kleinerem α mit einer Mischung aus MDI mit dem restlichen CO₂ und Tensid zusammengeben.

Die Herstellung der ersten Schäume nach dem POSME-Verfahren ausgehend von den noch nicht optimierten Systemen und Aufschäumparametern führt zur Entwicklung von nanoporösen Bereichen in der Matrix. Die entwickelten, durch die Berechnungen und Experimente belegten Strategien ebnet den Weg zum nanoporösen Bulkmaterial.

6.3 Schaumstabilisierung durch spinodale Entmischung

Wie in den vorstehenden Kapiteln gezeigt wurde, ist im Nanobereich die Porengröße in polymeren Systemen wegen Alterungsprozessen schwierig zu kontrollieren. Dafür wurde in dieser Arbeit ein „*Anti-aging*“-Programm entwickelt. Die Idee der Schaumstabilisierung durch spinodale Entmischung wurde am Beispiel von CO₂ und *n*-Dekan als Öl-Komponente in den Mikroemulsionen untersucht (siehe Kapitel 5.2). Als Ergebnis zeigte sich ein viel feineres Aufschäumen (siehe Abb. 5-27), was mit der Stabilisierung der Grenzflächenspannung durch *n*-Dekan erklärt werden kann.

Wie schnell sich *n*-Dekan-Moleküle durch die spinodale Entmischung an der Grenzfläche der Blasen niederschlagen, lässt sich nach der Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)-Theorie [97,96] abschätzen. Die Alterungsdauer t_2 wird dabei berechnet [199] als:

$$t_2 = \tau r_n^3(t = \infty) = \frac{27}{32\pi} \cdot \frac{\nu RT}{D \sigma V_m} \cdot (S_0 - 1)V, \quad (6-20)$$

mit $S_0 = c/c_\infty$ als monomere Löslichkeit in der Matrix am Anfang der Alterung.

Wenn wir annehmen, dass $T = 323 \text{ K}$, $S_0 = 0.94/0.85 = 1.1$, $\sigma = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mN/m}$, $V_m(\text{CO}_2, T = 323 \text{ K}, p = 100 \text{ bar}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ und $v = 1$, resultiert für die Alterungsdauer:

$$t_2 \approx 7 \cdot 10^8 \cdot \frac{V}{D}, \quad (6-21)$$

mit $D = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und $V = 3.7 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3$ für Tröpfchen mit einem von Radius $r = 100 \text{ nm}$ ($V = 4.2 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3$) und einem Molanteil an CO_2 $x = 0.94$ bzw. einem Volumenanteil $v = 0.89$ wird die spinodale Entmischung nur $t_2 \approx 0.03 \text{ s}$ dauern.

Man sieht eine homogene feine Eintrübung der Probe mit einer bläulichen Streuung des Lichtes. Man kann noch diskutieren, wie klein die erhaltenen Strukturen sind. Die Gesamtstreuintensität I eines monodispersen Systems ist gleich der Summe der Einzelintensitäten I_1 . Man erhält deshalb

$$I = N \cdot v \cdot I_1, \quad (6-22)$$

mit der Anzahldichte N und dem Streuvolumen v der dispergierten Phase.

Die Streuintensität eines dispergierten Teilchens ist direkt proportional dem Volumen des dispergierten Teilchens im Quadrat [200], also

$$I_1 \propto v_d^2. \quad (6-23)$$

Deshalb kann die Stärke der Streuung bei einer hohen Anzahldichte der nanometerkleinen dispergierten Öl-Tröpfchen relativ groß werden.

Obwohl die CAHN-Theory die spinodale Entmischung in makroskopischen Systemen beschreibt (siehe Kapitel 2.3.3) und nicht direkt auf die Nanometer-Skala übertragen werden kann, wurde in den Mikroemulsionströpfchen trotz ihrer nanometerfeinen Geometrie keine deutliche Verzögerung der spinodalen Entmischung beobachtet.

Die dieser neuartigen Mikroemulsionen mit einer „Öl“/ CO_2 -Mischung als unpolare Komponente und Treibmittel bahnen den Weg zu sehr hohen Keimbildungsraten, die der Tröpfchenanzahldichte von Mikroemulsionen ($N = 10^{16} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) entsprechen können.

7 Zusammenfassung

Nanoschäume sind von großem Interesse, insbesondere als Dämmmaterialien und in der Mikroelektronik. Dabei besteht die Herausforderung vor allem darin, die aufschäumende Struktur auf der Nanoskala zu stabilisieren. Naheliegender ist, dass ein nanoskaliger Endzustand nur ausgehend von einem nanoskaligen Ausgangszustand erreicht werden kann. So haben STREY, SOTTMANN und SCHWAN das POSME-Verfahren (Kapitel 1.2) zur Herstellung eines Nanoschaums entwickelt. POSME geht von wässrigen Mikroemulsionen mit nanometerkleinen überkritischen Gas-Tröpfchen als Öl-Komponente aus. Die Fixierung einer solchen Mikroemulsion durch Polymerisation ist während des Expandierens vorgesehen, wurde aber nicht weiter entwickelt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von Konzepten, die unterschiedliche Wege zur Kontrolle der Polymerisation/Fixierung der nanozellulären Schaumstruktur aufzeigen. Dabei wurden Ansätze auf Basis von unterschiedlichen Polymerisationsprozessen verfolgt. Des Weiteren wurde unter Berücksichtigung der thermodynamischen Aspekte der Grenzflächenchemie detailliert auf die Problematik der Schaumalterung eingegangen.

Für die Schaumstabilisierung wurden drei verschiedene Varianten von Mikroemulsionen überlegt: polares Monomer mit reinem Gas (Variante 1 per **POSME**), polares Monomer mit unpolarer Monomer-Gas-Mischung (Variante 2, **VIP** – oder für Polyurethane **IPU**) und unpolare Monomer-Gas-Mischung mit Wasser (Variante 3, **Nanoballon-Schaum**). Als Optimierung für alle drei Verfahren wurde die **physikalische Schaumstabilisierung durch spinodale Entmischung** der Gaskomponente eingeführt.

Mikroemulsionen für POSME. Für Variante 1, konventionelles POSME-Verfahren mit polymerisierbarer polarer Komponente, wurden Mikroemulsionen mit Monomeren aus unterschiedlichen Polymerisationsklassen formuliert: Für die Melamin-Formaldehyd(MF)-Mikroemulsionen wurde N_2O als überkritisches Gas verwendet, da CO_2 die MF-Polymerisation frühzeitig startet. Mit diesem, für Mikroemulsionen neuen „Öl“, sind

Systeme des Typs $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2\text{O} - \text{Zonyl}^{\text{®}}\text{FSN-100} / \text{Zonyl}^{\text{®}}\text{FSO-100}$ formulierbar, die ein CO_2 -haltigen Mikroemulsionen ähnliches Phasenverhalten aufweisen. Die für POSME erforderliche Gaströpfchen-Mikroemulsion konnte auch für die neue N_2O -MF-Mikroemulsion erfolgreich in einem $T(w_B)$ -Schnitt an der *oil emulsification failure boundary* gefunden werden (Abb. 3-31).

Wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit war eine Kooperation mit der Fa. Bayer MaterialScience, in dessen Rahmen zum ersten Mal wasserfreie Mikroemulsionen aus den Polyurethan-Komponenten Polyol und Isocyanat mit langkettigen nichtionischen $\text{C}_{16/18}$ -Tensiden des Typs Emuldac[®]1618/j mit einer hohen Anzahl an Ethoxygruppen formuliert wurden. Darüber hinaus wurde der Einfluss von verschiedenen Polyolen und Schaumadditiven (Tabelle 3-2) auf das Phasenverhalten der Basissysteme untersucht und aus den Standard-Polyolkomponenten PU26HB42 / PU23HS81 / TCPP und dem Diphenylmethan (DPM) als Isocyanat-Modellverbindung wurden Mikroemulsionen bei 220 bar formuliert.

Der Übergang zu Gas-Mikroemulsionen gelang in einer Reihe von Messungen mit systematischer Variation der Öl-Komponente von *n*-Oktan über Cyclopentan und *n*-Pentan bis hin zu Propan (Abb. 3-10, 3-11, 3-12, 3-13). Die erste Polyol-Mikroemulsion mit überkritischem CO_2 als Treibmittel enthielt eine Mischung aus nichtionischen Amphiphilen, fluoriertem Zonyl[®]FSN-100 und nichtfluoriertem Emuldac[®]AS-80 und konnte mit Silikontensid Q2-5211 auf eine optimierte Polyol-Formulierung PU1431 / Glycerin / TCPP umgestellt werden (Abb. 3-21). Weiterhin wurde der Treibmittelgehalt für das spätere Aufschäumen in allen Polyol-Mikroemulsionen auf das gewünschte $\alpha = 0.15$ reduziert.

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss des Isocyanats auf die Polyol-Mikroemulsion mit Cyclopentan als Ölkomponente untersucht. Eine direkte Zugabe des Isocyanates MDI zur Polyol-Mikroemulsion zeigte eine starke, reaktionsbedingte Phasenverschiebung (Abb. 3-23). Auch mit urethanmodifizierten, d. h. teilweise mit Isocyanat umgesetzten Polyol-Präpolymeren verkomplizieren sich die Messungen noch durch die rasch ansteigende Viskosität des Systems (Abb. 3-24). Über den Umweg, an Stelle eines reaktionsfähigen Polyols ein geschütztes Polyol für Polyol / Isocyanat-Mikroemulsion zu nehmen, ließ sich aber schließlich das Phasenverhalten des reaktionsfähigen Systems sehr gut vorhersagen (Abb. 3-30).

Im Rahmen des BMBF-Projekts „NAPOLI“ sollten außerdem dünne nanozelluläre Schichten durch Polymerisation des Oxetan-haltigen OTPD nach POSME hergestellt werden. Da die kationische Polymerisation der Oxetangruppen wasserempfindlich ist, wurden wasserfreie OTPD-Mikroemulsionen mit Sulfolan untersucht und durch systematische Verringerung der Alkankettenlänge von *n*-Oktan über Cyclopentan auf Propan umgestellt. Indem schließlich 40% des Sulfolans erfolgreich durch DMF ersetzt wurden, konnte die Löslichkeit von OTPD in der Endformulierung der Mikroemulsion auf mindestens 15% erhöht werden (Abb. 3-37).

Mikroemulsionen für IPU. Für Variante 2, mit den jeweils in unterschiedlicher Subphase gelösten Reaktionspartnern Polyol und Isocyanat zur Grenzflächenpolymerisation nach IPU, wurden Polyurethan-Systeme mit Cyclopentan, Propan bzw. überkritischem CO₂ als Treibmittel formuliert. IPU-fähige, d. h. im Öl lösliche, Isocyanate sind für Cyclopentan-Mikroemulsionen das MDI PU1806 (Abb. 5-1) und für Propan- und CO₂-Mikroemulsionen TDI (Abb. 5-2, 5-4). Es wurde gezeigt, dass die Verbindungen mit ähnlichen Verteilungskoeffizienten auch einen ähnlichen Einfluss auf das Phasenverhalten haben.

Mikroemulsionen für Nanoballon-Schäume. Für Variante 3 der Mikroemulsion, in Gas gelöstes, unpolares Monomer für die Darstellung des Nanoballon-Schaums, wurde eine überkritische MMA/CO₂-Mikroemulsion formuliert (Abb. 5-24). Es stellte sich heraus, dass wegen der relativ niedrigen Polarität von OTPD und seiner Verteilung zwischen polarer und unpolarer Mikroemulsionskomponente auch die formulierte OTPD-Mikroemulsion zur Darstellung eines Nanoballon-Schaums dienen kann (Abb. 4-8, 4-10).

Schaumstabilisierung durch spinodale Entmischung. Für die Entwicklung der Idee physikalischer Schaumstabilisierung durch spinodale Entmischung als Optimierung des POSME-Verfahrens wurde das Phasenverhalten verschiedener Mischungen aus überkritischem CO₂ und einem darin gelösten niedermolekularen organischen Stoff charakterisiert. Bei einer Reihe von binären CO₂-Systemen konnte die Lage des kritischen Druckes bei konstanter Temperatur $T = 50^{\circ}\text{C}$ genau ermittelt werden, wobei CO₂ mit *n*-Dekan, MMA, fluoriertem Schaumadditiv FA-188 und Silikonöl D₂ oder D₃ eine bessere gegenseitige Mischbarkeit zeigt als die CO₂-Systeme mit TDI oder HDI (Abb. 5-16, Tabelle 5-1).

Aufschäumversuche. Zur Durchführung der Schäumversuche mit vernetzbaren Polymeren wurde im Laufe dieser Arbeit eine Schäumapparatur für Drücke bis 300 bar und Temperaturen von 10°C bis 70°C konstruiert (Abb. 4-1). Die Schäumzelle bietet die Möglichkeit Nanoschäume in dünnen Schichten herzustellen und direkt per REM zu untersuchen. Bei unterschiedlichen Typen von Polymerisationen lassen sich die Aufschäumbedingungen gut variieren. Es wurden MF- und OTPD-Mikroemulsionen als dünne Schichten aufgeschäumt. Schon bei den ersten Versuchen mit MF-Präpolymer und in überkritischem N₂O gelöstem Adipinsäurechlorid als elegantem Initiator wurde ein Schaum mit dem mittleren Radius $\bar{r} = 75 \text{ nm}$ und der Anzahldichte $N = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ hergestellt (Abb. 4-3). Dies zeigt, dass sich fixierte nanoskalige Schaumstrukturen nach dem POSME-Verfahren realisieren lassen. Es wurde außerdem festgestellt, dass die OTPD-Mikroemulsionen mit dem OLED-Herstellungsprozess kompatibel sind. Darüberhinaus deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die ersten dabei erhaltenen Nanostrukturen die Auskoppelleffizienz der OLEDs erhöhen (Abb. 4-7).

Für die Herstellung von Nanoschäumen als Bulkmaterial wurde eine weitere Schäumzelle entwickelt (Abb. 4-11), die die Realisierung der in dieser Arbeit vorgestellten Strategien zur Kontrolle der Porengröße ermöglichen soll. Derweil wurden in der Schäumenanlage der Fa. Bayer MaterialScience die Polyol-Mikroemulsionen unter Zugabe von Isocyanat als Bulkmaterial aufgeschäumt. Dabei wurden verschiedene Parameter wie CO₂-Menge, Isocyanat-Polyol Verhältnis, Temperatur, Gegendruck, Entformzeit und Expansionszeit variiert. Die ersten Ergebnisse zeigen beim Aushärten der Mikroemulsion im entstehenden Probenkörper monodisperse Blasen mit dem Radius $\bar{r} = 200 \text{ nm}$ und der Anzahldichte $N = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Viel kleinere Blasen ($\bar{r} = 40 \text{ nm}$) entstehen bei Erhöhung des CO₂-Anteils und Erniedrigung der Temperatur (Abb. 4-20). Der deutliche Unterschied des Probenkörpers zum Mikroemulsion-Ausgangszustand mit dem Tröpfchenradius $\bar{r} = 5 \text{ nm}$ und der Anzahldichte $N \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wurde mit Alterungsprozessen, Koaleszenz und Ostwald-Reifung in der Polyurethan-Matrix, erklärt. Die durch die Vergrößerung entstehenden bimodalen Porengröße-Verteilungen lassen sich in guter Näherung durch eine polydisperse Schultz-Verteilung für die koaleszierende Mikroemulsionsstruktur bzw. durch eine für Ostwald-Reifung charakteristische quasistationäre Verteilung beschreiben. Bei Expansion ohne Entformzeit entsteht ein Schaum mit $\bar{r} = 15 \text{ nm}$ kleinen Blasen, die sich bei einer Anzahldichte von $N = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ in den Plateau-Zwickeln großer Blasen befinden (Abb. 4-14).

Die Quintessenz dieser Arbeit ist die Realisierung und Optimierung des POSME-Verfahrens durch Entwicklung der Schaumstabilisierung für eine Vielzahl von Polymerisationsklassen. Hierdurch werden der Verfahrenstechnik Wege aufgezeigt, die industrielle Produktion von Nanoschäumen verschiedener Kunststoffe nach POSME anzugehen.

A Anhang

A.1 Verwendete Substanzen

In diesem Kapitel sind die in der Arbeit verwendeten Substanzen aufgelistet.

A.1.1 Tenside

ac.Emuldac[®] AS-11 (= acetyliertes Emuldac[®] AS-11)

ac.Emuldac[®] AS-25 (= acetyliertes Emuldac[®] AS-25)

Emuldac[®] AS-3.5, Fa. Sasol

Emuldac[®] AS-6, Fa. Sasol

Emuldac[®] AS-11 (= Marlipal[®] 1618/11), Fa. Sasol

Emuldac[®] AS-25 (= Marlipal[®] 1618/25), Fa. Sasol

Emuldac[®] AS-80, Fa. Sasol

Forafac[®] 1187, Fa. DuPont

Lutensol XL60, Fa. BASF SE

Lutensol XL100, Fa. BASF SE

Lutensol[®] TO5, Fa. BASF SE

Lutensol[®] TO6, Fa. BASF SE

Lutensol[®] TO8, Fa. BASF SE

Q2-5211 (= M(DE_{10.3})M), Fa. Dow Corning

Sorbitanmonooleat (SMO), Fa. Evonik

Tegostab[®] B8421, Fa. Evonik

Tego[®] SMO 80 V, Fa. Evonik

Walloxen NO 60, Fa. Wall Chemie GmbH

Walloxen NO 90, Fa. Wall Chemie GmbH

Walloxen TR 60, Fa. Wall Chemie GmbH

Zonyl FSN-100, Fa. DuPont

Zonyl FSO-100, Fa. DuPont

A.1.2 Monomere

Adipinsäurechlorid ($\geq 97\%$), Fa. Alfa Aesar

Desmodur[®]44V20L (= polymeres MDI), Fa. Bayer MaterialScience AG

Desmodur[®]44V40L (= polymeres MDI), Fa. Bayer MaterialScience AG

Desmodur[®]44V70L (= polymeres MDI), Fa. Bayer MaterialScience AG

Desmodur[®]N3200 (= polymeres HDI), Fa. Bayer MaterialScience AG

Desmodur[®]PU1806 (= monomeres MDI), Fa. Bayer MaterialScience AG

Desmophen[®]VP.PU1431 (= PU 1431), Fa. Bayer MaterialScience AG

HDI (Hexamethylendiisocyanat, $\geq 99\%$), Fa. Sigma

HDI N3200, Fa. Bayer MaterialScience AG

Desmodur[®]85/25, Fa. Bayer MaterialScience AG

MF-Präpolymer, Fa. BASF

Methylmethacrylat (MMA, $\geq 99\%$), Fa. Merck

NFZ 4184 (= ac.PU23HS81), Fa. Bayer MaterialScience AG

OTPD, AK Meerholz, Universität zu Köln

PU1431 (= Desmophen VP.PU 1431), Fa. Bayer MaterialScience AG

20AP95 (= Desmophen 20AP95), Fa. Bayer MaterialScience AG

PU23HS81 (= Desmophen VP.PU 23HS81), Fa. Bayer MaterialScience AG

PU26HB42 (= Baymer VP.PU 26HB42), Fa. Bayer MaterialScience AG

TDI (Toluol-2,4-diisocyanat, $\geq 90\%$ (GS)), Fa. Fluka

WXH 261 (= Polyolpräpolymer), Fa. Bayer MaterialScience AG

A.1.3 Gase und Lösungsmittel

Cyclopentan ($>97\%$), Fa. Fluka

DMF (Dimethylformamid, $\geq 99\%$ GC), Fa. Merck

n-Dekan ($\geq 99\%$), Fa. Sigma-Aldrich

Glycerin, Fa. Cognis,

Kohlendioxid, Fa. Linde AG, techn. rein

n-Oktan, Fa. Merck KGaA, S36829 311, $>99.5\%$

n-Pentan, Fa. Merck KGaA, K25133377 817, $>99\%$

Propan ($>99.5\%$), Fa. Praxair

Stickstoffdioxid (Lachgas, $>98\%$), Fa. Linde AG

Sulfolan ($\geq 99\%$), Fa. Merck

Wasser, bidestilliert.

A.1.4 Additive und Hilfsstoffe

DBTDL, Fa. Air Products

Desmorapid[®]726b, Fa. Bayer MaterialScience AG

Dinatriumhydrogenphosphatdekahydrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), Fa. Merck

Diphenylmethan (DPM), Fa. Fluka, Lot: 1340556, $\geq 99\%$ (GC)

Hexafluorpropylen-Dimer (FA-188), Fa. 3M

Hexamethylcyclotrisiloxan (D3), Fa. Fluka

Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4), Fa. Riedel-De Haën

Levagard[®]PP (TCPP), Fa. LANXESS AG

NaCl ($\geq 99,5\%$), Fa. Fluka

Oktamethylcyclotetrasiloxan (D4, $\geq 99\%$), Fa. Fluka

OPPI, Fa. Organica, Wolfen

PEDOT, Fa. H.C. Starck.

A.2 Messmethoden

A.2.1 Charakterisierung des Phasenverhaltens

Messungen unter Atmosphärendruck

Die Messung des Phasenverhaltens wird experimentell wie folgt durchgeführt. In ein graduiertes Reagenzglas mit flachem Boden und einem Fassungsvermögen von ca. 15 cm³ werden die Substanzen eingewogen und ein Rührmagnet hineingegeben. Nach dem Verschließen des Reagenzglases mit einem Polyethylenstopfen werden die Phasenübergänge des Systems als Funktion der Temperatur in einem temperierbaren, durchsichtigen Wasserbad (Becken) optisch untersucht (Abb. A-1). Die Mischung kann wenn nötig auch durch gekreuzte Polarisatoren angeschaut werden. Dadurch können anisotrope Phasen von isotropen Phasen unterschieden werden.

Das Becken ist mit einem Einhängethermostaten (DC3, Firma Haake) versehen. Die Temperaturanzeige erfolgt über einen Messfühler (Typ: Quat 100 und Quat 200, Firma: Heraeus), der in das Wasserbad eintaucht. Die Temperatur kann zwischen 0 und 95°C variiert und auf $\pm 0.02^\circ\text{C}$ genau eingestellt werden. Die Messung der temperaturabhängigen Phasenübergänge des Systems ist dadurch mit einer Genauigkeit von typischerweise $\pm 0.05^\circ\text{C}$ möglich.

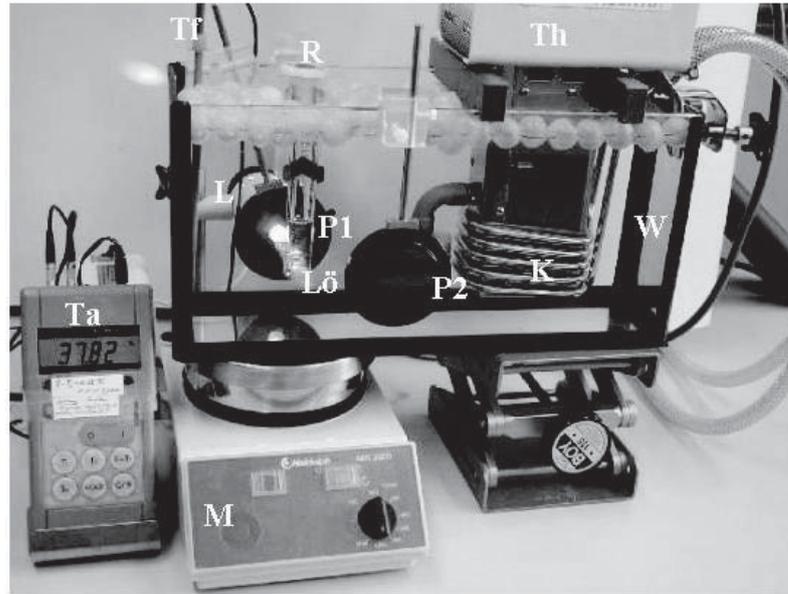


Abb. A-1: Messzelle im Wasserbecken. Zu sehen ist ebenfalls das Reagenzglas R mit Wasser/Öl-Tensid-Lösung Lö im Wasserbecken W mit Einhängethermostat Th und Kühlschlange K. Die mit einem Kältethermostaten (nicht im Bild) verbundene Kühlschlange K dient der schnellen Ab- bzw. Gegenkühlen. Die Lösung Lö kann mit einer Mikroskopierlampe L beleuchtet und mit dem Magnetrührer M gerührt werden. Die Temperatur wird mit dem Temperaturfühler Tf bestimmt und auf der Anzeige Ta angegeben. Bei Bedarf kann mit den Polarisatoren P1 und P2 die Anisotropie der Lösung Lö untersucht werden.

Messungen unter Hochdruck

Alle Phasendiagramme wurden mit einer von *Schwan* entworfenen Hochdruckmesszelle untersucht [85]. Diese Messzelle ist so konstruiert, dass durch einen Saphirringzylinder die gesamte zu untersuchende Mischung beobachtet werden kann. Somit ist eine Detektion kleiner Exzessphasen oder anisotrop streuender Phasen möglich.

In die Messzelle wurde zunächst die hydrophile Komponente gefüllt, zu dieser Komponente wurde anschließend das Tensid hinzugefügt. Die Einwaage der amphiphilen Komponente ergab sich hierbei aus der Einwaage der hydrophilen Phase, dem gewünschten Öl-Volumenbruch in der Öl/Wasser-Mischung ϕ bei 220bar und 40°C. Die angesetzte Mischung wurde unter Erwärmen homogenisiert. Anschließend wurde die Messzelle in die Befüllanlage eingespannt und das noch in der Apparatur existierende Luftvolumen mit Propan mehrmals gespült. Die Menge an Propan wurde durch das in der Zelle vorhandene Gasvolumen eingestellt. Die Einstellung erfolgte durch das Drehen des Stempels und somit durch die Regulierung der Füllhöhe. Die Befüllung erfolgte stets bei Raumtemperatur und einem Druck von 50 bar.

Alle Messungen des Phasenverhaltens unter hohem Druck wurden in einem mit Wasser gefüllten, mit einem Einhängethermostaten der (DC 30, Fa. Thermo Haake) versehenen Becken durchgeführt (vgl. Abb. A-2). Die Temperatur kann hierbei mit Hilfe eines Temperaturfühlers (Quat 100 und Quat 200, Fa. Heraeus), welcher in das Wasserbad eintaucht, mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02^\circ\text{C}$ gemessen werden. Die Messzelle wird in das Messbecken gestellt und im Durchlicht einer hinter dem Becken aufgestellten Mikroskopierlampe (Belani, Fa. Gerhard Optik) betrachtet. Zusätzlich kann die Probe durch zwei gekreuzte Polarisatoren betrachtet werden, wodurch optisch anisotrope Phasen detektiert werden können. Um die Mischungen rühren zu können, steht das Messbecken auf einer Magnetrührplatte. Mit dieser Anordnung kann das Phasenverhalten der Mikroemulsion druck- und temperaturabhängig untersucht werden. Dabei können die Phasengrenzen durch Variation der Temperatur mit einer Genauigkeit von bis zu $\pm 0,05^\circ\text{C}$ bestimmt werden.

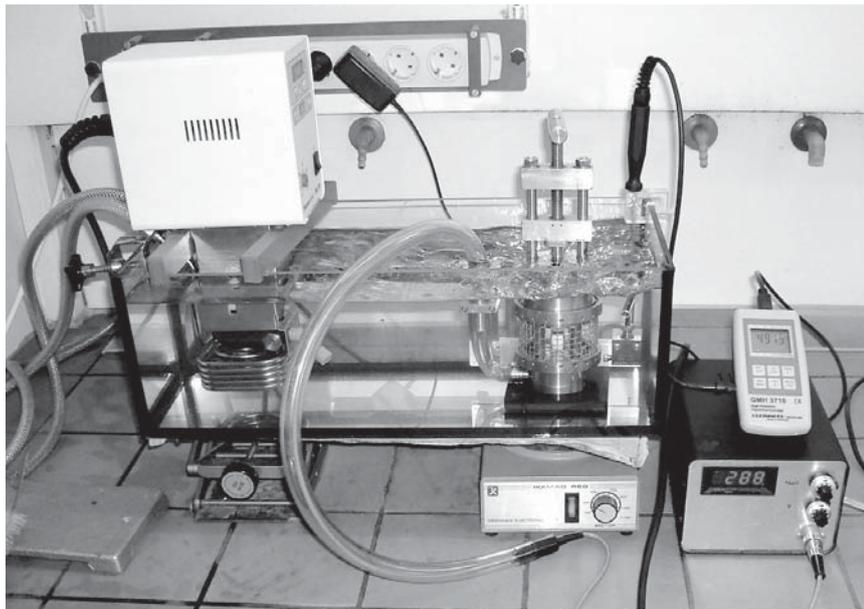


Abb. A-2: Zum Messen des Phasenverhaltens verwendeter Versuchsaufbau. Die Messzelle befindet sich in einem mit Wasser gefüllten Becken, welches mit einem Einhängethermostaten ausgestattet ist. Ebenfalls abgebildet sind der Magnetrührer, die digitale Druckanzeige sowie das Thermometer samt Temperaturfühler.

A.2.2 Temperaturverlauf der Reaktion

Da die Polyurethan-Reaktion eine exotherme Reaktion ist, kann man die Reaktionskinetik anhand des Temperatur-Verlaufs untersuchen. Für ein korrektes Ergebnis des Experimentes, das nicht von der eingesetzten Menge der Reaktionskomponenten abhängig

ist, wurden annähernd adiabatische Bedingungen erzeugt. Die beiden Reaktionspartner Polyol und Isocyanat wurden in einem Plastikbecher schnell miteinander verrührt und in ein mit Styropormantel isoliertes doppelwandiges per Thermostat temperiertes Gefäß eingeschlossen. Integriert in den Stopfen wurde ein Termofühler eingebaut, der die Temperatur in der Mitte der Reaktionsmischung detektiert. Die Temperatur wurde durch ein von Dipl. Ing. RÖHL geschriebenes Programm entsprechend dem Temperaturanstieg der Reaktionsmischung erhöht, um die adiabatische Reaktionsführung zu gewährleisten.

A.2.3 Rasterelektronen-Mikroskopie (REM)

Die Aluminium-Probenhalter (Perkin Elmer) wurden auf eine *conducting disk* aufgebracht und in einer Emiteck K950X Sputteranlage mit Gold beschichtet (K350X Typ, 30 mA, 20 s). Je nach Vakuumqualität wurde eine 10-20 nm dünne Goldschicht erhalten. Die REM-Aufnahmen wurden anschließend auf einem NEON 40 der Fa. Zeiss mit einem 5 kV Strahl durchgeführt. Alle Proben wurden an mehreren unterschiedlichen Stellen untersucht, um ein repräsentatives Bild der Probenmorphologie zu erhalten.

A.3 Experimenteller Aufbau

A.3.1 Hochdruckmeßzelle

Für die Messungen des Phasenverhaltens von Gas-Mikroemulsionen und Gas-Mischungen wurde eine optische Hochdruckmesszelle benutzt, deren Konstruktion bereits beschrieben wurde [85,41].

Die Messzelle ist so ausgelegt, dass sie bei Drücken von bis 350 bar eingesetzt werden kann. Die zu untersuchende Mischung befindet sich hierbei in einem Saphirringzylinder (Maße: $h = 50$ mm, $\varnothing_{\text{innen}} = 10$ mm, $\varnothing_{\text{außen}} = 40$ mm), welcher unten auf einem O-Ring (14x3 mm, P427/NBR90, Fa. Cog) am Boden der Messzelle aufliegt. Um den Druck in der Zelle regulieren zu können, wird von oben ein höhenverstellbarer Stempel in den Zylinder eingesetzt, der mit einem O-Ring (6x2 mm, P427/NBR90, Fa. Cog) gegen den Ringzylinder abdichtet. Der Druck in der Zelle kann hierbei durch Drehen des Stempels eingestellt werden. Alle Metallteile der Zelle sind aus vernickeltem Messing gefertigt (vgl. Abb. A-3).

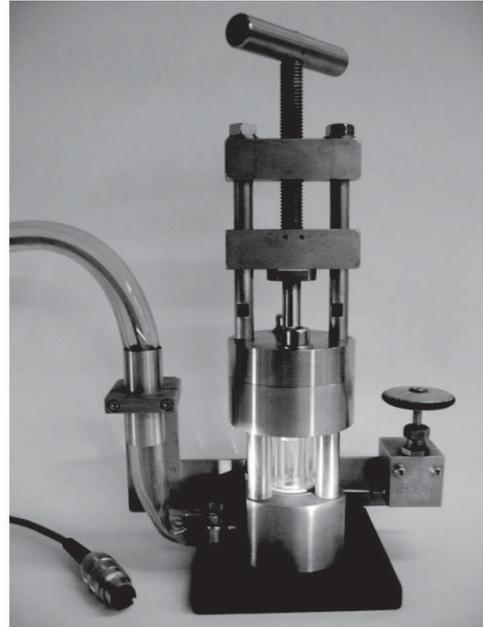
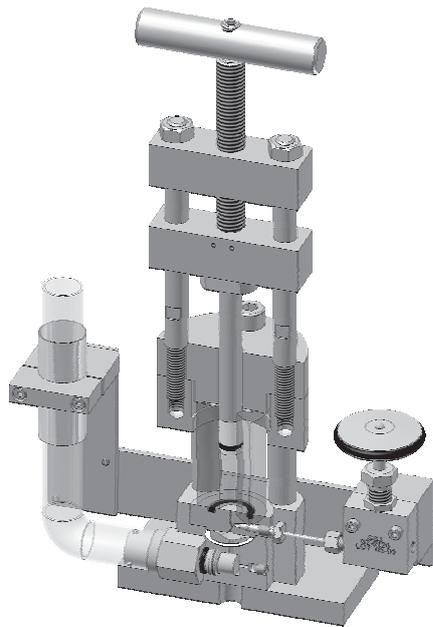


Abb. A-3, Links: Technische Zeichnung der verwendeten Messzelle. Oben erkennt man die Spindel zum Einstellen des Druckes. Blau eingezeichnet ist der Saphirzylinder. Über ein in den Boden der Zelle eingearbeitetes Gaseinlassventil wird die Zelle mit Gas befüllt. **Rechts:** Foto der Messzelle.

Im Boden der Messzelle befindet sich eine feine Bohrung (\varnothing 0,3 mm). Durch diese Bohrung wird zum einen das Propan in die Messzelle gefüllt und zum anderen auch der Druck in der Zelle über eine Metallmembran auf einen Druckmesskopf (81530-500, Fa. Burster) übertragen. Dieser Druckmesskopf gibt eine Spannung in Abhängigkeit vom Druck aus, welche an eine digitale Druckanzeige weitergegeben wird. Diese Anzeige rechnet nach erfolgter Kalibrierung die Spannung (mV) in den entsprechenden Druck (bar) um. Die Messung des in der Zelle herrschenden Drucks nach der Kalibrierung ist mit einer Genauigkeit von ± 5 bar möglich.

A.3.2 Aufbau der Thin-film Expansion Cell (TEC)

Die Expansionsanlage besteht aus drei Zellen, die Drücken bis 300 bar standhalten. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. A-4 dargestellt. Um den Druck regulieren zu können, besteht jede Zelle aus einem Zylinder, in den von oben ein Kolben mit Spindel eingesetzt wird, der durch zwei runde Führungsstangen geführt wird. Alle Metallteile sind aus Messing bzw. Edelstahl gefertigt. Für das Gas befindet sich seitlich ein Hochdruckanschluss. Alle Kolben, die in Kontakt mit Gas oder einer reaktionsfähigen Gas-Mischung kommen, sind aus sehr gut chemikalienbeständigem PEEK

(Polyetheretherketon, Fa. R&S) gefertigt. Ein O-Ring (6×2 mm, Viton, Fa. Gehrckens) dichtet als Kolbenring die Zylinderbohrung ab. Eine konstante Temperatur mit einem Fehler von $\Delta T \leq \pm 1.5^\circ\text{C}$ ist durch einen Mantelheizleiter mit einem regelbaren Heizungssteuerungsgerät einstellbar. Der Druckmesskopf ist auf max. 80°C ausgelegt.

Für die Durchführung einer Photopolymerisation wurde in den Kolben eine LED-Lampe ($\lambda = 365 \text{ nm}$) Fa. Roithner Laser Technik GmbH montiert. Die LED ist mit einem O-Ring (3×1 mm, Viton, Fa. Gehrckens) abgedichtet. Das Kabel der LED-Lampe wird durch den Kolben herausgeführt.

Die Höheneinstellung des Stempels und somit die Einstellung des Drucks kann durch Drehen an der Spindel vorgenommen werden. Im Boden der Messzelle befindet sich eine feine Bohrung ($\varnothing 0.5 \text{ mm}$). Durch diese Bohrung wird der Druck in der Zelle über eine Metallmembran auf einen Druckmesskopf (0-400 bar, Fa. Gefran) übertragen. Der Raum hinter der Metallmembran wurde mit entgastem Wasser befüllt. Damit sich das Wasser durch eine höhere Temperatur nicht ausdehnt, ist Temperierung nur vorgesehen, wenn ein Druck auf die Membran wirkt.

Die ganze Anlage ist so konstruiert, dass das Totvolumen möglichst minimiert ist. Das Totvolumen beträgt 0.2 ml. Der Druckmesskopf gibt eine elektrische Spannung in Abhängigkeit des Drucks an. Diese Spannung wird an die digitale Druckanzeige weitergegeben, die die Spannung (mV) in den entsprechenden Druck (bar) umrechnet. Der Druckmesskopf mit Anzeigeeinheit wurde im eingebauten Zustand mittels einer Druckwaage (BL2H, CP2H-1250B, Fa. Bourdon Sedeme) bis zu einem Druck von 250 bar kalibriert. Die Genauigkeit beträgt $\Delta p \leq \pm 5 \text{ bar}$. Die zwei Zellen können von einem Nadelventil (ausgelegt bis $p = 500 \text{ bar}$, Fa. Latek) verschlossen werden. Die mittlere Zelle (Zelle 2) ist geschlossen, wenn alle drei Verbindungen mit Hilfe von Nadelventilen zu sind. Für das Evakuieren und den Gasablass bei der Expansion ist Zelle 2 mit einem Kugelhahn versehen.

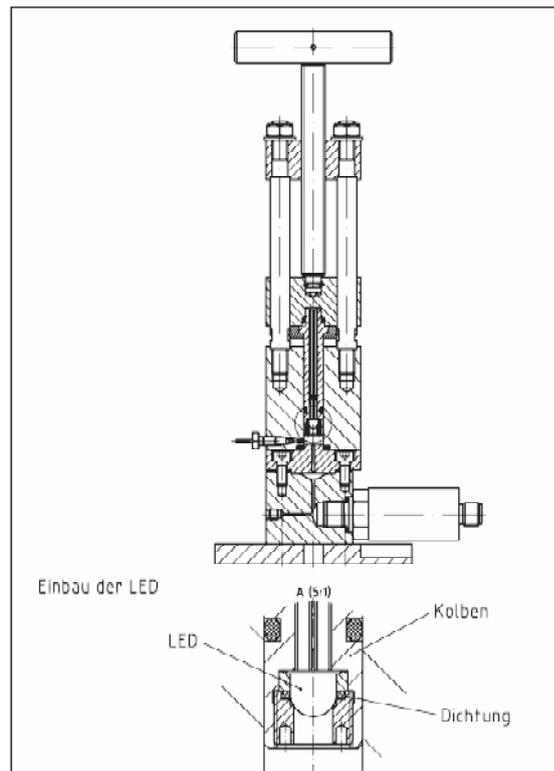
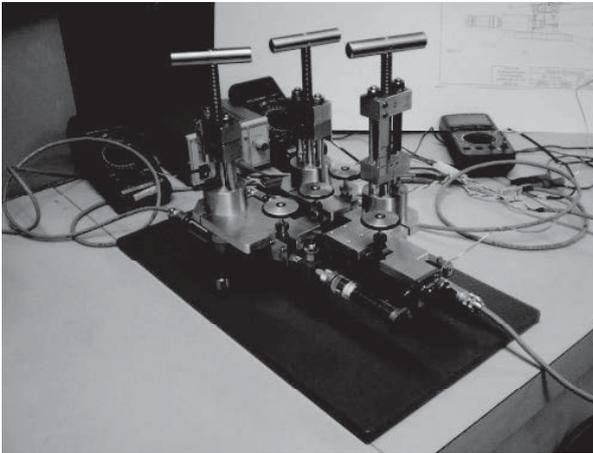


Abb. A-4: Thin-Film Expansion Cell (TEC) zur Herstellung von Nanoschaumfilmen, inklusive UV-LED für photoinitierte Polymerisationen. Beschreibung siehe Text.

Aufbau der Peripherie

Zur Peripherie der Anlage gehören alle Bauteile, die zur Befüllung und für die eigentliche Messung benötigt werden. Zum Befüllen der Messzelle mit einem Gas wird eine Befüllanlage benutzt. Die Befüllanlage besteht aus einer Reihe von Nadelventilen und Kugelhähnen, verbunden durch Metallkapillaren, die es ermöglichen Gase unter einem Druck von bis zu $p = 100$ bar in die Messzelle zu füllen. Der wichtigste Teil der Befüllanlage ist der Membranspeicher (SBO 250-2A6/346A-180 AK, Fa. Hydac). In den unteren Teil des Membranspeichers kann flüssiges Gas über das Kapillarsystem geleitet werden. Bei ungenügendem Eigendruck des einzufüllenden Gases wird dieses über den Membranspeicher mit gasförmigem Stickstoff (die N_2 -Flasche ist an den oberen Teil des Membranspeichers angeschlossen) unter höherem Druck in die Messzelle gepumpt. Der Druckaufbau kann mit Hilfe eines Manometers am Membranspeicher überwacht werden. Durch die Hähne und das Nadelventil an der Messzelle wird dann das Gas in die Messzelle gefüllt und durch Erhöhung des Drucks verflüssigt. Die Menge des Gases wird dabei über die Füllhöhe in der Apparatur abgemessen. Zu diesem Zweck ist an der Spindel eine Skala für die genaue Bestimmung der Position des Kolbens angebracht. An die Peripherie

können verschiedene Gase angeschlossen werden, wie zum Beispiel CO₂ oder Propan. Zum Schutz vor einem Überdruck sind an den Anschlüssen der einzelnen Gasflaschen Überdruckventile angebracht.

A.3.3 Aufbau der 3D Expansion Cell (3DEC)

Der experimentelle Aufbau der Schäumzelle zur Herstellung von Bulk-Nanoschaum ist in Abb. A-5 dargestellt. Die zwei Mikroemulsions-Mischungen, die erst nach dem Zusammenmischen die reaktionsfähige Mischung bilden, werden in separaten Hochdruckzellen (Zelle 1 und Zelle 2) vorbereitet. Der Inhalt der beiden Zellen wird über eine Mischdüse M durch eine seitliche Einführung in die Schäumzelle gespritzt. Alle Metallteile sind aus Messing bzw. Edelstahl gefertigt. Der Expansionsraum wird von der Reaktionsmischung zuerst mit Hilfe eines Kolbens K abgetrennt. Für eine beständige Durchflussregelung wurde eine zuverlässige Kolbenrückführung eingebaut. Durch Verdrehen der Stellmutter S wird der Kolben axial bis zum Anschlag eingestellt. Dreht man den Kolben hoch, fließt die Reaktionsmischung in den Expansionsraum, der durch eine elastische Membran EM in zwei Volumina geteilt ist: den Reaktionsraum und den Raum zur Erzeugung des Gegendruckes. Die Reaktionsmischung kann dann durch den Gegendruck kontrolliert in alle drei Dimensionen expandiert werden. Zur Reinigung werden die Wege mit einem chemisch neutralen Silikonfett eingefettet. Durch Lösen der Befestigungsschrauben kann die Schäumzelle demontiert und gereinigt werden.

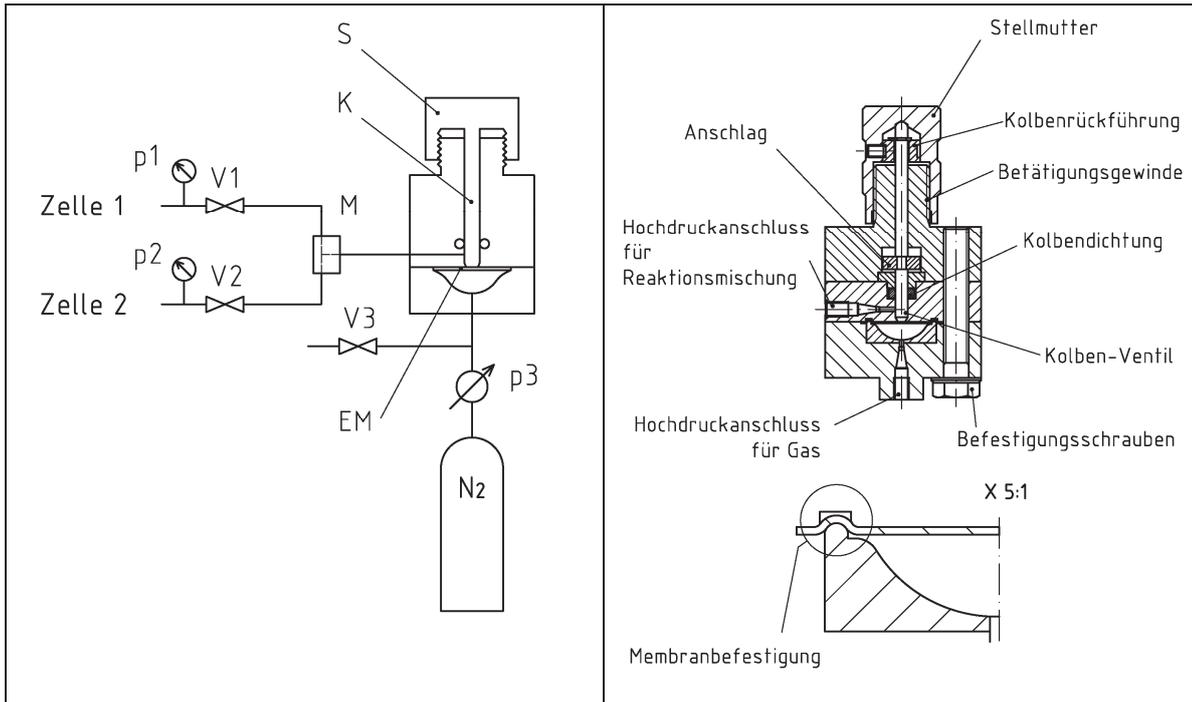


Abb. A-5: 3D Expansion Cell (3DEC) zur Herstellung von Nanoschäumen als Bulk-Material. Beschreibung siehe Text. Links: Schematische Darstellung der gesamten Schäumenanlage. Rechts: Aufbau der Schäumzelle.

A.4 Bestimmung des kritischen Punktes

Der kritische Punkt von binären Systemen kann durch die Lage der Qualitätskurve 0.5 bestimmt werden. Fluid-Phasengleichgewichte bei einer Mischung aus zwei Substanzen werden durch ein konstantes Verhältnis zwischen zwei Phasen mit einer höheren und niedrigeren Dichte, der sogenannten Qualitätskurve, bestimmt [201]. Qualität 1 bedeutet, dass alles gasförmig ist. Qualität 0 bedeutet, dass alles flüssig ist. Die Qualitätskurve 0.5 für binäre Mischungen entspricht dem Zustand, bei dem die zwei Phasen im Verhältnis 1:1 vorliegen. Die Qualitätskurve 0.5 entspricht dem sogenannten geradlinigen Durchmesser bei reinen Substanzen und wird analog nach dem Cailletet-Mathias-Gesetz [202] bestimmt. Der Schnittpunkt der Qualitätskurve 0.5 bzw. des geradlinigen Durchmessers mit der Binodale sollte der kritischen Punkt sein. Am kritischen Punkt wird eine kritische Opaleszenz beobachtet (siehe Kapitel 2.3). Bei der Auftragung des Volumenverhältnisses der unteren Phase zum Gesamtvolumen V_u/V (Abb. A-6) bei konstanten Drücken für Proben mit verschiedenen Molenbrüchen x_1 werden die Molenbrüche x_1 bei $V_u/V = 0.5$ in Abhängigkeit vom Druck den Verlauf der Qualitätskurve 0.5 zeigen.

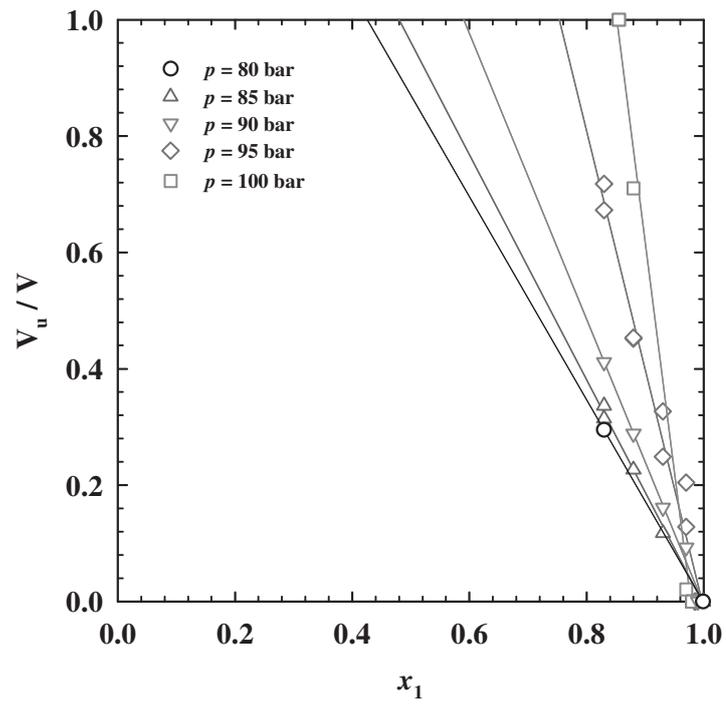


Abb. A-6: Bestimmung der Koordinaten $p(x_1)$ der Qualitätskurve 0.5 für das System CO₂ – *n*-Dekan bei $T = 50^\circ\text{C}$.

A.5 Aufschäumexperimente mit Polyurethan

A.5.1 CO₂-Mikroemulsion mit einer neuen Tensid-Charge

Um sicher zu stellen, in welchem Phasenzustand sich das Mikroemulsionssystem befindet, ist es insbesondere bei Verwendung technischer Komponenten wichtig, das Phasenverhalten für jede Charge von neuem zu überprüfen. Daher wurde vor Durchführung der Aufschäumexperimente (vgl. Abb.3-21, Kapitel 3.1.4) das Phasenverhalten des Polyol-Systems mit überkritischem CO₂ und einer neuen Charge des Silikontensid Q2-5211 überprüft (siehe Abb. A-7).

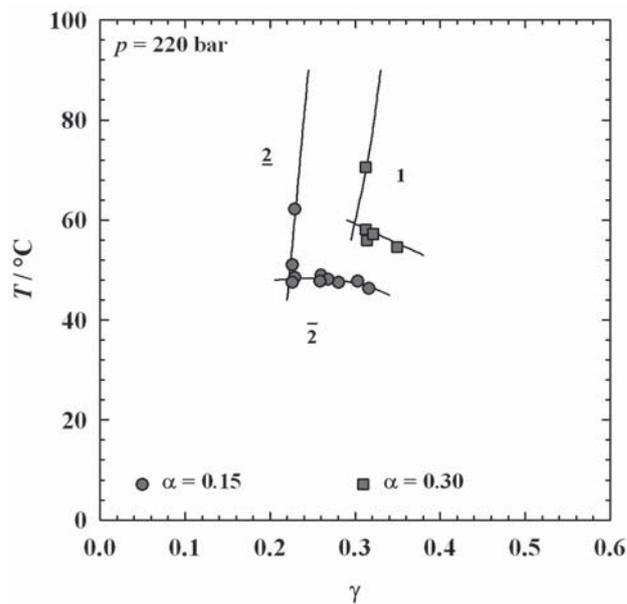


Abb. A-7: $T(\gamma)$ -Schnitte bei $\alpha = 0.15$ und $\alpha = 0.30$ für das System PU1431 / Glycerin / TCPP – CO₂ – Q2-5211 (neue Charge) bei $p = 220 \text{ bar}$, $\psi_{\text{PU1431}} = 0.728$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$ und $\psi_{\text{TCPP}} = 0.136$ [147].

Tabelle A-1 vergleicht die alte und die neue Charge von Q2-5211. Die Phasengrenzen liegen mit der neuen Charge bei dem für das Aufschäumen relevante System mit $\alpha = 0.15$ bei etwas niedrigerer Temperatur ($\Delta\tilde{T} = -2^\circ\text{C}$) und die Tensideffizienz ist deutlich kleiner ($\Delta\tilde{\gamma} = +0.10$). Interessant und unerwartet fällt der Vergleich beim Übergang zu höherem $\alpha = 0.30$ aus. Hier wurde kein Effizienzunterschied, aber eine deutlich stärkere Temperaturverschiebung der Phasengrenzen um $\Delta\tilde{T} = -10^\circ\text{C}$ beobachtet.

Tabelle A-1: Vergleich der \tilde{X} -Punkte für unterschiedliche Chargen des Tensides Q2-5211 im System PU1431 / Glycerin / TCP - CO₂ - Q2-5211 bei $p = 220$ bar, $\psi_{\text{PU1431}} = 0.728$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$ und $\psi_{\text{TCP}} = 0.136$.

	$\alpha = 0.15$		$\alpha = 0.30$	
	$\tilde{\gamma}$	$\tilde{T} / ^\circ\text{C}$	$\tilde{\gamma}$	$\tilde{T} / ^\circ\text{C}$
Alte Charge	0.12	50	0.30	69
Neue Charge	0.22	48	0.30	59

A.5.2 Aufschäumbedingungen

Die variierten Aufschäumparameter sind unten in tabellarischer Form (Tabellen A-3, A-4, A-5, A-6) zusammengefasst. Dabei entspricht die **Entformzeit** dem Zeitintervall, in dem die Probe für die Aushärtung in der Form verbleibt. Die **Entspannung** dauert ca. 10-15 s. Die **Kennzahl** wird nach [130] berechnet als

$$KZ = \frac{\% \text{NCO} \cdot M_{\text{Isocyanat}} \cdot 1336}{\text{OHZ} \cdot M_{\text{Polyol}}} \quad (\text{A-1})$$

Tabelle A-2: OHZ und die Menge an NCO-Gruppen in den verwendeten Substanzen

Komponenten	OHZ	% NCO
PU 1431	310	-
Glycerin	1827	-
Q2-5211	65.80	-
MDI 44V40L	-	30.87
Desmodur [®] 85/25	-	32.61

Die aus der Kennzahl berechnete Menge des Isocyanats wird nach der Nomenklatur der Mikroemulsionen als

$$\psi_{\text{MDI/P}} = \frac{m_{\text{MDI}}}{m_{\text{MDI}} + m_{\text{PU1431}} + m_{\text{Glycerin}}} \quad (\text{A-2})$$

angegeben.

A.5.3 Auswertung

Ausgangszustand

Polyol – CO₂ – Tensid Mikroemulsion und das Diisocyanat MDI werden vor dem Zusammenbringen in der Mischkammer der Aufschäumapparatur bei einem konstanten Druck von 170 bar und konstantem vorgegebenen Temperaturwert gehalten. Die Zusammenführung in der Mischkammer und somit der Beginn der Polymerisation erfolgen unter einem Druckabfall, wobei jedoch die überkritischen Bedingungen des Gases eingehalten werden. Die Änderung des Druckes während des Zusammenströmens der Reaktionskomponenten ist nur schwer abschätzbar. Daher erfolgt die Berechnung der Verteilung von CO₂-Tröpfchen in der Mikroemulsion bei definierten Randbedingungen, die in den Zuleitungen zur Mischkammer herrschen, genau bei 170 bar und unter den Annahmen, dass die Mikroemulsion bereits aus Polyol, CO₂ und Isocyanat besteht und ihre Struktur eine Polydispersität von $p = 0.2$ aufweist. Bei der Berechnung des Tröpfchenradius wurde außerdem angenommen, dass sich die gesamte Tensidmenge an der Grenzfläche zwischen polaren und unpolaren Komponenten befindet. Die für die Berechnung benötigten Werte des Volumens der Tensidmoleküle, $v_s = 1.20 \text{ nm}^3$, und der Fläche, die die Tensidkopfgruppe an der Grenzfläche einnimmt, $a_s = 0.91 \text{ nm}^2$, wurden nach [166] ermittelt. Der **Radius** r_0 ist für das Volumen der CO₂-Tröpfchen ohne die umgebende Tensidschicht angegeben.

Endzustand

Mit Hilfe von REM wurden die Bruchkanten der ausgehärteten Proben aufgenommen.

Das Ausmessen der Porengröße wurde per Hand mit dem Programm IsiVision Pro (2003) der Fa. Soft Imaging System GmbH, Münster durchgeführt.

Die **Anzahldichte** $N = A^3(\text{cm}^{-3})$ wurde aus der Zahl der Poren $X (\mu\text{m}^{-2})$ auf dem Bild und der daraus abgeleiteten Zahl der Poren pro Raumrichtung $A = (X^{0.5}) * 10^4(\text{cm}^{-1})$ berechnet.

Die **Abweichung des Radius** der Blasen von mittlerem Radius wurde aus der Verteilungsfunktion ermittelt. Für die quasistationäre Verteilung ist diese Abweichung als Halbwertbreite FWHH (*Full Width at Half Height*) angegeben.

A.5.4 Quasistationäre Verteilung

Die Größenverteilungsfunktion und ihre zeitliche diffusionsbestimmte Änderung in einem polydispersen System kann als Produkt einer reinen Zeitfunktion $h(t)$ und einer Funktion des Radienverhältnisses $g(\hat{r})$, wobei $\hat{r} = \frac{r(t)}{\bar{r}(t)}$

$$f(r, t) = h(t) \cdot g(\hat{r}) = A \cdot \exp(-\tau_L) \cdot g(\hat{r}) \quad \text{für } \hat{r} \leq \frac{3}{2} \quad (\text{A-3})$$

$$\tau_L = 3 \log x(t)$$

$$x(t) = \frac{\bar{r}(t)}{\bar{r}(t=0)} = (4t/9)^{1/3}$$

$$g(\hat{r}) = \frac{3^4 e \cdot \hat{r}^2 \exp\left[-1/\left(1 - \frac{2}{3}\hat{r}\right)\right]}{2^{5/3} (\hat{r} + 3)^{7/3} \left(\frac{3}{2} - \hat{r}\right)^{11/3}}$$

$$f(r, t) = 0 \quad \text{für } \hat{r} \geq \frac{3}{2} \quad (\text{A-4})$$

dargestellt werden [98].

A.5.5 Tabellen

Tabelle A-3: Auswertung der auf der Hochdruckanlage (Fa. Bayer MaterialScience) hergestellten unaufgeschäumten und aufgeschäumten Probenkörper. Mischen des Isocyanates MDI 44V70L mit dem Mikroemulsionssystem PU1431 / Glycerin / TCPP / Desmorapid®726b – CO₂ – Q2-5211 bei $\psi_{\text{PU1431}} = 0.727$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.136$, $\psi_{\text{Kat/A}} = 0.003$.

Bezeichnung	Unaufgeschäumter Block	Schaum
	662-C	659
Ausgangszustand (aus der Zusammensetzung)		
Radius der Tröpfchen r_0 , nm	4 ± 1	6 ± 1
Anzahldichte der Tröpfchen N_0 , cm^{-3}	$6.3 \cdot 10^{17}$	$9.6 \cdot 10^{17}$
Volumenbruch der Gasphase	0.112	0.097
Endzustand (aus der Verteilung)		
Radius der Blasen r , nm	240 ± 79 (oben) 200 ± 66 (unten)	15 ± 7 (Plateau Zwickel)
Anzahldichte der Blasen N , cm^{-3}	$2.2 \cdot 10^{11}$ (oben) $1.4 \cdot 10^{11}$ (unten)	$4.7 \cdot 10^{14}$ (Plateau Zwickel)
Volumenbruch der Gasphase	0.019 (oben) 0.007 (unten)	0.011 (Plateau Zwickel)
Anstieg der Gasblasen entlang der Höhe	Faktor 3	-

Tabelle A-4: Auswertung der auf der Hochdruckanlage (Fa. Bayer MaterialScience) hergestellten unaufgeschäumten Probenkörper und Laborschäume. Mischen des Isocyanates Desmodur®85/25 mit dem Mikroemulsionssystem PU1431 / Glycerin / TCPP / Desmorapid®726b / DBTDL – Q2-5211 bei $\psi_{\text{PU1431}} = 0.727$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$, $\psi_{\text{TCPP}} = 0.136$, $\psi_{\text{Kat 726b/A}} = 0.003$ und $\psi_{\text{Kat DBTDL/A}} = 0.0005$.

Bezeichnung	667-J	667-M	671	667-Q
Kommentar	wie 667 ohne CO ₂ , Polyol nicht entwässert, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2\%$	Polyol nicht entwässert, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2\%$	wie 667-M ohne Tensid	Polyol entwässert/entgast, MDI entgast, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02\%$
Endzustand (aus der Verteilung)				
Radius der Blasen r , nm	45 ± 18 150 ± 18	210 ± 65	-	200 ± 80
Anzahldichte der Blasen N , cm^{-3}	$7.8 \cdot 10^{11}$	$7.7 \cdot 10^{11}$	-	$2.4 \cdot 10^{10}$
Volumenbruch der Gasphase	0.011	0.387	-	0.0008

Tabelle A-5: α - und T -Variation von den auf der Hochdruckanlage (Fa. Bayer MaterialScience) hergestellten unaufgeschäumten und aufgeschäumten Probenkörper. Mischen des Isocyanates Desmodur[®]85/25 mit dem Mikroemulsionssystem PU1431 / Glycerin / TCP / Desmorapid[®]726b / DBTDL – CO₂ – Q2-5211 bei $\psi_{\text{PU1431}} = 0.727$, $\psi_{\text{Glycerin}} = 0.136$, $\psi_{\text{TCP}} = 0.136$, $\psi_{\text{Kat 726b/A}} = 0.003$ und $\psi_{\text{Kat DBTDL/A}} = 0.0005$.

Bezeichnung	Unaufgeschäumter Block			Schaumansatz
	667	667-K1	667-L	667-K
Kommentar		wie 667 mit mehr CO ₂ , längere Entformzeit	wie 667 bei der $T = 60^\circ\text{C}$	wie 667-K1
Ausgangszustand (aus der Zusammensetzung)				
Radius der Tröpfchen r_0 , nm	3 ± 1	4 ± 1	3 ± 1	4 ± 1
Anzahldichte der Tröpfchen N_0 , cm ⁻³	$1.0 \cdot 10^{18}$	$4.5 \cdot 10^{17}$	$7.1 \cdot 10^{17}$	$4.5 \cdot 10^{17}$
Volumenbruch der Gasphase	0.098	0.157	0.122	0.157
Endzustand (aus der Verteilung)				
Radius der Blasen r , nm	75 ± 38 280 (FWHH=100)	40 ± 16 250 (FWHH=120)	120 ± 60	$(30 \pm 10) \cdot 10^3$ $(1 \pm 0.5) \cdot 10^3$
Anzahldichte der Blasen N , cm ⁻³	$6.3 \cdot 10^{11}$	$4.9 \cdot 10^{11}$	$9.9 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^6$
Volumenbruch der Gasphase	0.047	0.018	0.015	-

Tabelle A-6: α -Variation sowie Variation der Zeit vor der Entspannung und einer schnelleren Expansion von den auf der Hochdruckanlage (Fa. Bayer MaterialScience AG) hergestellten Schäumen beim Mischen des Isocyanates Desmodur[®] 85/25 mit der Mikroemulsionsystem PU1431 / Glycerin / TCPP / Desmorapid[®] 726b / DBTDL – CO₂ – Q2-5211 bei $\psi_{PU1431} = 0.727$, $\psi_{Glycerin} = 0.136$, $\psi_{TCPP} = 0.136$, $\psi_{Kat 726b/A} = 0.003$ und $\psi_{Kat DBTDL/A} = 0.0005$.

Bezeichnung	674	674-A	674-B	674-D	674-F	674-H	674-I	675
Modifizierung		wie 674, aber Entspannung nach 3 min	wie 674-A, aber längere Entformzeit	wie 674 minus 10% CO ₂	wie 674 minus 30% CO ₂	wie 674-D, aber Entspannung nach 3 min	wie 674-H mit schnellere Expansion (Gleiter nach vorne gezogen)	wie 674 mit mehr CO ₂
Radius der Blasen r , nm	$(35 \pm 5) \cdot 10^3$	$(25 \pm 5) \cdot 10^3$	$(15 \pm 5) \cdot 10^3$	$(25 \pm 5) \cdot 10^3$ mit undiffundierter Unterstruktur	Unterstruktur $(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^3$	Unterstruktur $(1 \pm 0.3) \cdot 10^3$	Unterstruktur $(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^3$	$(54 \pm 12) \cdot 10^3$ $(9 \pm 4) \cdot 10^3$

A.6 Für VIP geeignete Monomere

Einen Überblick über die Polymere, die aus hydrophilen und hydrophoben Reaktionspartnern hergestellt werden, und damit für die Grenzflächenpolymerisation geeignet wären, ist in der Tabelle C-1 gegeben.

Tabelle A-7: Reaktionspartner der Grenzflächenpolymerisation (bearbeitet und ergänzt, nach Tabelle 2 in [203]).

Hydrophobe Verbindungen		Hydrophile Verbindungen	
Polyurethane			
Diisocyanate		Dirole	
A	Toluol-Diisocyanat /CO ₂ Hexamethylen-Diisocyanat Triphenylmethan-Triisocyanat Diphenylmethan-Diisocyanat Polyurethan-Präpolymere usw.		Ethylenglycol 1,4-Butandiol Polyole
Dichloralkylformiat		Diamine	
	Ethylen-bis-chlorformiat Tetramethylen-bis-chlorformiat Hexamethylen-bis-chlorformiat 2,2'-Dimethyl-1,3-propan- bis-chlorformiat p-Phenylen- bis-chlorformiat	B	Ethylendiamin Trimethylendiamin Tetramethylendiamin Hexamethylendiamin (HDA) o-, m-, p-Phenylendiamin Piperazin 2-methylpiperazin 2,5-dimethylpiperazin 2-hydroxytrimethylendiamin Diethylentriamin (DETA) Triethylentetramin (TETA) Diethylaminopropylamin Tetraethylenpentamin Epoxidharz-Amin-Kompositum Polyamide (als Härter für Epoxidharze) usw.
Polyharnstoffe [204]			
Diisocyanate		Diamine	
A	Polymethylen polyphenyl Isocyanat [205]	B	
Polythioharnstoffe			
Diisothiocyanate		Diamine	
	Tetramethylendiisothiocyanat Hexamethylendiisothiocyanat p-Phenylendiisothiocyanat	B	
Polyamide			
Dicarbonsäurechloride		Diamine	
C	Oxalylchlorid	B	

	Succionylchlorid Adipinsäurechlorid Sebacinsäurechlorid Phthalsäurechlorid Isophthalsäurechlorid Terephthalsäurechlorid Fumarylchlorid 1,4-Cyclohexandicarbonyl-chlorid 4,4'-Biphenyldicarbonylchlorid Phosgen 4,4'-Sulfonyldibenzoylchlorid 1,6-Hexyldisulfonylchlorid Polyester, die Acylchlorid-Gruppen enthalten Polyamide, die Acylchlorid-Gruppen enthalten usw.		
Polysulfonamide			
Disulfonsäurechloride		Diamine	
	1,3- (oder 1,4-) Benzoldisulfonsäurechlorid 1,5- (oder 2,7-, 1,3,6-) Naphthalindisulfonsäurechlorid 4, 4'-Biphenyldisulfonylchlorid 1, 6-Hexandisulfonylchlorid usw.	B	
Polyestern			
Dicarbonsäurechloride		Dirole	
C		D	Ethylenglycol 1,4-Butandiol Hexamethylenglykol Hydrochinon Resorcin Salze der Alkalimetallen von 4-Chlororesorcin Glycerin Pentaerythrit Salze der Alkalimetallen von 2,2'-Bis (4-hydroxyphenyl)propan (<i>Bisphenol A</i>) Salze der Alkalimetallen von 1,5-Dihydroxynaphthalin Salze der Alkalimetallen von Phenolphthalein Salze der Alkalimetallen von Phenol- Formaldehyd-Präpolymer Melamin-Formaldehyd-Präpolymer Harnstoff-Präpolymer Polyvinylalkohol usw.
Polycarbonate (aus der Familie Polyester)			
Phosgen		Dirole	
		D	
Polyetherketone			
Dicarbonsäurechloride		Derivate der Cellulose	
C			Methylcellulose Carboxymethylcellulose usw.

Polysulfide	
Dichloralkane	Alkalisalze der Thiole
Dichlorethan 1,4-Dichlorbutan Dibromethan Dichlorbenzol usw.	E Natriumpolysulfid Alkalisalz des Dithioethylenglycol Alkalisalz des Dithiohydrochinon usw.
Dicarbonsäurechloride	Alkalisalze der Thiole
C	E
Epoxidharze	
Halogenepoxide	Diole
F Epichlorhydrin usw.	D
Polyepichlorhydrinamine	
Halogenepoxide	Diamine
F	B
Härten von Epoxidharzen	
Epoxidgruppen enthaltende Polyester Epoxidharz	Diamine
	B
	Alkalisalze der Thiole
	E

Tipps für Forscher: Bei der Formulierung von Mikroemulsionen mit solchen reaktionsfähigen Komponenten (Säurechloride, Isocyanate, Amin) sollen inerte Tenside wie z.B. methylierte nichtionische Tenside verwendet werden.

Literatur

- [1] W. Drenckhan, *Physik für Schaumschläger*, Physik Journal, **8**, 29 (2009).
- [2] N. Haug, H. U. Pfensig, E. Schutt and U. Wiesmann, *Diffusion of Binary Gas Mixtures in Catalysts*, Chemie Ingenieur Technik, **42** (16), 1023 (1970).
- [3] K. Raed and U. Gross, *Review on Gas Thermal Conductivity in Porous Materials and Knudsen Effect*, Thermal Conductivity 29: Thermal Expansion 17, 356, 614 (2008).
- [4] *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, 1999-2000).
- [5] K.-E. Wagner, *Simulation und Optimierung des Wärmedämmvermögens von PUR-Hartschaum. Wärme- und Stoff-transport sowie mechanische Verformung*, Dissertation, (Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde der Universität Stuttgart, Stuttgart, 2002).
- [6] K. Raed, G. Barth, R. Wulf and U. Gross, *Gas Atmosphere and Pore Size Distribution Effects on the Effective Thermal Conductivity of Nano-Scaled Insulations*, 17th European Conference on Thermophysical Properties, Bratislava, September 5-8, (2005).
- [7] S. Holzer, S. Kohn and D. K. Patchala, *Kältegerät*, DE 10 2007 050 403 A1 (2009).
- [8] B. E. Yoldas, M. J. Annen and J. Bostaph, *Chemical engineering of aerogel morphology formed under nonsupercritical conditions for thermal insulation*, Chemistry of Materials, **12** (8), 2475 (2000).
- [9] *Aerogels - Proceedings of the First International Symposium in Springer Proceedings in Physics, Vol. 6* (ed. Fricke, J.) (Springer, Berlin, 1986).
- [10] H. Becker, R. Strey, K. Meerholz and D. Müller, *Elektronische Vorrichtungen enthaltend organische Halbleiter*, DE 10 2004 021 567 A1 (2005).
- [11] N. Husing and U. Schubert, *Aerogels airy materials: Chemistry, structure, and properties*, Angewandte Chemie-International Edition, **37** (1-2), 23 (1998).
- [12] A. C. Pierre and G. M. Pajonk, *Chemistry of aerogels and their applications*, Chemical Reviews, **102** (11), 4243 (2002).
- [13] R. Butler, I. Hopkinson and A. I. Cooper, *Synthesis of porous emulsion-templated polymers using high internal phase CO₂-in-water emulsions*, Journal of the American Chemical Society, **125** (47), 14473 (2003).

- [14] A. Cooper and R. Butler, *Porous material and method of production thereof*, WO 2005/014704 A1 (2005).
- [15] 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*, **34** (25), 8792 (2001).
- [16] J. M. DeSimone, S. Siripurapu, S. A. Khan, R. J. Spontak and J. Royer, *Nano- and micro-cellular foamed thin-walled material, and processes and apparatuses for making the same*, US 2002/0168509 A1 (2002).
- [17] B. Krause, K. Diekmann, N. F. A. van der Vegt and M. Wessling, *Open nanoporous morphologies from polymeric blends by carbon dioxide foaming*, *Macromolecules*, **35**(5), 1738 (2002).
- [18] L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama and H. Yokoyama, *CO₂ foaming in thin films of block copolymer containing fluorinated blocks*, *Macromolecules*, **39** (14), 4746 (2006).
- [19] S. Merlet, C. Marestin, O. Romeyer and R. Mercier, *"Self-Foaming" poly-(phenylquinoxaline)s for the designing of macro and nanoporous materials*, *Macromolecules*, **41** (12), 4205 (2008).
- [20] S. Kumar Rajendran, V. Kumar Sinha, R. Sriraman, C. Thiagarajan and R. Vetrivel, *Polymeric foams with nanocellular morphology and methods for making them*, US 2009/0247654 A1 (2009).
- [21] C. Thiagarajan, G. Chatterjee, R. Sriraman, S. Kumar Rajendran and A. Vaidyalingam, *Polymeric foams with nanocellular morphology and methods for making them*, US 2009/0130420 A1 (2009).
- [22] C. Thiagarajan, R. Sriraman, T. D. Chaudhari, M. Kumar, V. Kumar Sinha and A. Pattanayak, *Nano-cellular polymer foam and methods for making them*, US 2009/0148665 A1 (2009).
- [23] S. S. Kistler, *Coherent Expanded Aerogels and Jellies*, *Nature*, **127**, 1 (1931).
- [24] R. W. Pekala, *Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde*, *Journal of Materials Science*, **24**, 3221 (1989).
- [25] R. W. Pekala, *Melamine-formaldehyde aerogels*, US 5,086,085 (1992).
- [26] G. C. Ruben and R. W. Pekala, *High-Resolution Transmission Electron-Microscopy of the Nanostructure of Melamine-Formaldehyde Aerogels*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **186**, 219 (1995).

- [27] G. Biesmans, D. Randall, E. Francais and M. Perrut, *Polyurethane-based organic aerogels' thermal performance*, Journal of Non-Crystalline Solids, **225** (1), 36 (1998).
- [28] R. De Vos and G. Biesmans, *Organic aerogels*, US 5,484,818 (1996).
- [29] G. Biesmans, A. Mertens, L. Duffours, T. Woignier and J. Phalippou, *Polyurethane based organic aerogels and their transformation into carbon aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids, **225** (1), 64 (1998).
- [30] O. Klems, E. Khazova and R. Strey, *Foamable microemulsions for polymeric nanofoams*, Poster, 108. Bunsentagung, Köln, "Physical Chemistry of Solids: the Science behind Materials Engineering" (21-23 Mai, 2009).
- [31] L. M. Prince. *Microemulsions: Theory and Practice* (Academic Press, New York, 1977).
- [32] I. D. Robb (ed.) *Microemulsions* (Plenum Press, New York, London, 1982).
- [33] H.-D. Dörfler. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie.* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2002).
- [34] V. Schädler, M. Ehrenstein and C. du Fresne von Hohenesche, *Nanoporöse Polymerschaumstoffe durch Aushärten von Reaktivharzen in Mikroemulsion*, DE 103 53 745 A1 (2005).
- [35] C. C. Egger, C. du Fresne, D. Schmidt, J. Yang and V. Schädler, *Design of highly porous melamine-based networks through a bicontinuous microemulsion templating strategy*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, **48** (1-2), 86 (2008).
- [36] R. Strey, T. Sottmann and M. Schwan, *Aufgeschäumtes Material und Herstellverfahren für das aufgeschäumte Material*, DE 102 60 815 B4 (2008).
- [37] H. Stone, S. Lichvar, C. W. Bredbenner, R. Rupp and E. Minnich, *Treibmittel für Polyurethanschäume*, DE 68924504 T2 (1996).
- [38] R. Strey, E. Khazova, A. Chalbi, T. Sottmann, V. Posselt and L. Kramer, *NanoPUG – Verfahren zur Stabilisierung von Polyurethan-Nanoschäumen*, Erfindungsmeldung an das Rektorat der Universität zu Köln.
- [39] R. Strey, E. Khazova, A. Chalbi, T. Sottmann, V. Posselt and L. Kramer, *NanoPU2 – Verfahren zur Stabilisierung von Polyurethan-Nanoschäumen*, Erfindungsmeldung an das Rektorat der Universität zu Köln.

- [40] R. Strey, E. Khazova, T. Sottmann, V. Posselt and L. Kramer, *Nano-PU - Verfahren zur Stabilisierung von Polyurethan-Nanoschäumen*, Erfindungsmeldung an das Rektorat der Universität zu Köln.
- [41] L. Kramer, *Überkritische CO₂-Mikroemulsionen als Vorstufen für Nanoschäume. Darstellung, Charakterisierung und Nanostruktur*, Dissertation (Universität zu Köln, 2008).
- [42] R. Strey, T. Sottmann, L. Kramer, R. Schwerring and M. Klostermann, *Zuckermikro-/Nanoschäume*, DE 10 2008 033 583.5 (2010).
- [43] M. J. Elwell, A. J. Ryan, H. J. M. Grunbauer and H. C. VanLieshout, *In-situ studies of structure development during the reactive processing of model flexible polyurethane foam systems using FT-IR spectroscopy, synchrotron SAXS, and rheology*, *Macromolecules*, **29** (8), 2960 (1996).
- [44] R. Strey, E. Khazova, T. Sottmann and L. Kramer, *VIP – Verfahren zur Grenzflächenpolymerisation von polymeren Nanoschäumen*, Erfindungsmeldung an das Rektorat der Universität zu Köln.
- [45] R. Strey, E. Khazova, T. Sottmann, V. Posselt and L. Kramer, *IPU-Verfahren zur Grenzflächenpolymerisation von Polyurethan-Nanoschäumen*, Erfindungsmeldung an das Rektorat der Universität zu Köln.
- [46] P. W. Morgan and S. L. Kwolek, *Interfacial Polycondensation. II. Fundamentals of Polymer Formation at Liquid Interfaces*, *Journal of Polymer Science*, **XL**, 299 (1959).
- [47] F. W. Billmeyer. *Textbook of polymer science*. (John Wiley & Sons, New York, 1984).
- [48] V. V. Yashin and A. C. Balazs, *Theoretical model of interfacial polymerization*, *Journal of Chemical Physics*, **121** (22), 11440 (2004).
- [49] R. G. Beaman, P. W. Morgan, C. R. Koller, E. L. Wittbecker and E. E. Magat, *Interfacial Polycondensation. III. Polyamides.*, *Journal of Polymer Science*, **XL**, 329 (1959).
- [50] M. Katz, *Interfacial Polycondensation .4. Polyphthalamides*, *J Polym Sci*, **40** (137), 337 (1959).
- [51] E. L. Wittbecker and M. Katz, *Interfacial Polycondensation. VII. Polyurethanes.*, *Journal of Polymer Science*, **XL**, 367 (1959).
- [52] S. L. Kwolek and P. W. Morgan, *Preparation of Polyamides Polyurethanes Polysulfonamides + Polyesters by Low Temperature Solution Polycondensation*, *Journal of Polymer Science, Part A*, **2** (6PA), 2693 (1964).

- [53] D. J. Lyman and S. L. Jung, *Interfacial Polycondensation .11. Ordered Copolymers*, J Polym Sci, **40** (137), 407 (1959).
- [54] B. J. Trushinski, J. M. Dickson, R. F. Childs and B. E. McCarry, *Photochemically Modified Thin-Film Composite Membranes. I. Acid and Ester Membranes.*, Journal of Applied Polymer Science, **48**, 187 (1993).
- [55] B. J. Trushinski, J. M. Dickson, R. F. Childs, B. E. McCarry and D. R. Gagnon, *Photochemically Modified Thin-Film Composite Membranes. II. Bromoethyl Ester, Dioxolan, and Hydroxyethyl Ester Membranes.*, Journal of Applied Polymer Science, **54**, 1233 (1994).
- [56] I. Cabasso and M. Levy, *Preparation of porous substrates having well defined morphology*, US 4,954, 381 (1990).
- [57] C. Lee and K. L. Hoy, *Chemical reaktion suppression system*, US 5,387,619 (1995).
- [58] J.-P. Benoit and H. Rolland, *Method of coating particles*, EP 0706821A1 (1996).
- [59] G. B. Springfellow, *Immiscibility and Spinodal Decomposition in III / V Alloys*, Journal of Crystal Growth, **65**, 454 (1983).
- [60] O. Olabisi, L. M. Robeson and M. T. Shaw. *Polymer-Polymer Miscibility* (Academic Press, New York, 1979).
- [61] W. Li, A. J. Ryan and I. K. Meier, *Morphology Development via Reaction-Induced Phase Separation in Flexible Polyurethane Foam*, Macromolecules, **35**, 5034 (2002).
- [62] M. C. Porter. *Handbook of Industrial Membrane Technology* (Noyes Publications, Westwood, NJ, 1990).
- [63] F.-J. Tsai and J. M. Torkelson, *Roles of Phase Separation Mechanism and Coarsening in the Formation of Poly(methyl methacrylate) Asymmetric Membranes*, Macromolecules, **23**, 775 (1990).
- [64] Y. S. Nam and T. G. Park, *Biodegradable polymeric microcellular foams by modified thermally induced phase separation method*, Biomaterials, **20**, 1783 (1999).
- [65] M. Hatanaka and H. Saito, *In-Situ Investigation of Liquid-Liquid Phase Separation in Polycarbonate/Carbon Dioxide System*, Macromolecules, **37**, 7358 (2004).
- [66] A. B. Holmes and A. Cooper, *Manufacturing porous cross-linked polymer monoliths*, EP 1 144 488 B1 (2003).

- [67] S. J. Breusch and K.-D. Kühn, *Knochenzemente auf Basis von Polymethylmethacrylat*, *Orthopäde*, **32**, 41 (2003).
- [68] E. Khazova, *Melamin-Mikroemulsionen zur Darstellung von Nanoschäumen*, Praktikumsbericht (Universität zu Köln, 2005).
- [69] R. Strey, *Microemulsion Microstructure and Interfacial Curvature*, *Colloid and Polymer Science*, **272** (8), 1005 (1994).
- [70] M. Kahlweit and R. Strey, *Phase-Behavior of Ternary-Systems of the Type H₂O-Oil-Nonionic Amphiphile (Microemulsions)*, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **24** (8), 654 (1985).
- [71] M. Kahlweit and H. Reiss, *On the Stability of Microemulsions*, *Langmuir*, **7** (12), 2928 (1991).
- [72] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen and R. Schomacker, *General Patterns of the Phase-Behavior of Mixtures of H₂O, Nonpolar-Solvents, Amphiphiles, and Electrolytes .I.*, *Langmuir*, **4** (3), 499 (1988).
- [73] S. Burauer, T. Sachert, T. Sottmann and R. Strey, *On microemulsion phase behavior and the monomeric solubility of surfactant*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1** (18), 4299 (1999).
- [74] M. Kahlweit, R. Strey and G. Busse, *Weakly to Strongly Structured Mixtures*, *Physical Review E*, **47** (6), 4197 (1993).
- [75] T. Sottmann and R. Strey, *Evidence of corresponding states in ternary microemulsions of water-alkane-C(i)E(j)*, *Journal of Physics-Condensed Matter*, **8** (25A), A39 (1996).
- [76] M. Kahlweit, R. Strey and P. Firman, *Search for Tricritical Points in Ternary-Systems - Water Oil Nonionic Amphiphile*, *Journal of Physical Chemistry*, **90** (4), 671 (1986).
- [77] M. Kahlweit, R. Strey, M. Aratono, G. Busse, J. Jen and K. V. Schubert, *Tricritical Points in H₂O-Oil-Amphiphile Mixtures*, *Journal of Chemical Physics*, **95** (4), 2842 (1991).
- [78] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman and D. Haase, *Phase-Behavior of Ternary-Systems - H₂O-Oil-Nonionic Surfactant as a near-Tricritical Phenomenon*, *Langmuir*, **1** (3), 281 (1985).
- [79] M. Kotlarchyk, S. H. Chen and J. S. Huang, *Critical-Behavior of a Microemulsion Studied by Small-Angle Neutron-Scattering*, *Physical Review A*, **28** (1), 508 (1983).

- [80] 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*, **100** (3), 323 (1996).
- [81] A. Zilman, S. A. Safran, T. Sottmann and R. Strey, *Temperature Dependence of the Thermodynamics and Kinetics of Micellar Solutions*, *Langmuir*, **20** (6), 2199 (2004).
- [82] P. G. Jessop and W. Leitner. *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids* (WILEY-VCH, Weinheim, 1999).
- [83] *Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Auflage, I. Band* (Springer Verlag, Berlin, 1923).
- [84] E. S. J. Rudolph, M. J. Bovendeert, T. W. de Loos and J. D. Arons, *Influence of methane on the phase behavior of oil plus water plus nonionic surfactant systems*, *Journal of Physical Chemistry B*, **102** (1), 200 (1998).
- [85] M. Schwan, *Überkritische Mikroemulsionen zur Herstellung nanozellulärer Schäume. Principle of Supercritical Microemulsion Expansion*, Dissertation, (Universität zu Köln, 2005).
- [86] G. J. Mcfann and K. P. Johnston, *Phase-Behavior of Nonionic Surfactant / Oil / Water Systems Containing Light Alkanes*, *Langmuir*, **9** (11), 2942 (1993).
- [87] K. Kosswig and H. Stache. *Die Tenside* (Hanser, München, 1993).
- [88] X. Li, R. M. Washenberger, L. E. Scriven, H. T. Davis and R. M. Hill, *Phase behavior and microstructure of water/trisiloxane E₆ and E₁₀ polyoxyethylene surfactant/silicone oil systems*, *Langmuir*, **15** (7), 2278 (1999).
- [89] T. Sottmann, M. Lade, M. Stolz and R. Schomäcker, *Phase behavior of non-ionic microemulsions prepared from technical-grade surfactants*, *Tenside Surfactants Detergents*, **39** (1), 20 (2002).
- [90] M. Volmer, *Zur Theorie der lyophilen Kolloide.*, *Z. phys. Chem.*, **125**, 151 (1927).
- [91] M. Volmer, *Die kolloidale Natur von Flüssigkeitsgemischen in der Umgebung des kritischen Lösungspunktes I.*, *Z. phys. Chem.*, **206**, 181 (1957).
- [92] T. Sottmann and R. Strey, *Shape Similarities of Ultra-Low Interfacial Tension Curves in Ternary Microemulsion Systems of the Water-Alkane-C_iE_j Type*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100** (3), 237 (1996).
- [93] M. von Smoluchowski, *Z. phys. Chem.*, **92**, 129 (1918).

- [94] D. L. Swift and S. K. Friedlander, *Coagulation of Hydrosols by Brownian Motion + Laminar Shear Flow*, Journal of Colloid Science, **19** (7), 621 (1964).
- [95] R. Kampmann and R. Wagner, *Kinetics of precipitation in metastable binary alloys-theory and application to Cu-1.9 at % Ti and Ni-14 at % Al in "Decomposition of Alloys: the Early Stages". 2nd Acta-Scripta Metall. Conference Pergamon (Oxford, 61, 1984).*
- [96] C. Wagner, *Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)*, Zeitschrift für Elektrochemie, **65** (7-8), 581 (1961).
- [97] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **19** (1-2), 35 (1961).
- [98] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Physical kinetics in Course of theoretical physics* (eds. Lifshitz, E. M. and Pitaevskij, L. P.) (Pergamon Press, Oxford, 1981).
- [99] W. Gebhardt and G. Krey. *Phasenübergänge und kritische Phänomene* (Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1980).
- [100] G. W. Mulholland, J. A. Zollweg and J. M. H. L. Sengers, *Liquid-Vapor Asymmetries in Pure Fluids*, Journal of Chemical Physics, **62** (7), 2535 (1975).
- [101] U. K. Deiters, M. Bluma, G. Hintzen and T. Kraska. *Phänomenologie und Berechnung von Fluid-Phasengleichgewichten* (unpublizierte Arbeit, 1995).
- [102] P. H. van Konynenburg and R. L. Scott, *Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures*, Phil. Trans. R. Soc. London, **298**, 495 (1980).
- [103] H. H. Reamer and B. H. Sage, *Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the n-Decane-CO₂ System*, Journal of Chemical and Engineering Data, **8** (4), 508 (1963).
- [104] U. K. Deiters, *Ein modulares Programmsystem zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von Fluiden*, Chemie Ingenieur Technik, **71**, 1179 (1999).
- [105] U. Deiters, *A New Semi-Empirical Equation of State for Fluids .1. Derivation*, Chemical Engineering Science, **36** (7), 1139 (1981).
- [106] U. Deiters, *A New Semi-Empirical Equation of State for Fluids .3. Application to Phase-Equilibria in Binary-Mixtures*, Chemical Engineering Science, **37** (6), 855 (1982).
- [107] J. W. Gibbs. *The Collected Works of J. W. Gibbs. Vol.1: Thermodynamics* (Yale University Press, New Haven, Connecticut, 1948).

- [108] J. W. Cahn, *Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems*, Journal of Chemical Physics, **42** (1), 93 (1965).
- [109] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *Free Energy of a Nonuniform System .I. Interfacial Free Energy*, Journal of Chemical Physics, **28** (2), 258 (1958).
- [110] J. Z. 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, **60** (4), 3564 (1999).
- [111] C. Varea, J. CamposTeran and A. Robledo, *Spinodal decomposition under confinement*, Physica A, **244** (1-4), 440 (1997).
- [112] D. Woywod, S. Schemmel, G. Rother, G. H. Findenegg and M. Schoen, *Phase behavior and local structure of a binary mixture in pores: Mean-field lattice model calculations for analyzing neutron scattering data*, Journal of Chemical Physics, **122** (12), (2005).
- [113] B. Widom, *Equation of State in Neighborhood of Critical Point*, Journal of Chemical Physics, **43** (11), 3898 (1965).
- [114] R. B. Griffith, *Thermodynamic Functions for Fluids and Ferromagnets near Critical Point*, Physical Review, **158** (1), 176 (1967).
- [115] J. M. H. Levelt Sengers and J. V. Sengers, *How Close is "Close to the Critical Point"?* in *Perspectives in Statistical Physics* (ed. Raveché, H. J.) 239 (North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1981).
- [116] J. S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity* (Oxford, 1982).
- [117] R. B. Griffiths and J. C. Wheeler, *Critical Points in Multicomponent Systems*, Physical Review A, **2** (3), 1047 (1970).
- [118] D. Jasnow, *Critical Phenomena at Interfaces*, Reports on Progress in Physics, **47** (9), 1059 (1984).
- [119] B. Widom, *Centenary Lecture - Phase-Equilibrium and Interfacial Structure*, Chemical Society Reviews, **14** (2), 121 (1985).
- [120] J. S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity. Chap. 9.4* (Oxford, 1982).
- [121] M. R. Moldover, *Interfacial tension of fluids near critical points and two-scale-factor universality*, Physical Review A, **31** (2), 1022 (1985).

- [122] J. P. Rakotoniaina, L. Belkoura and D. Woermann, *Static and dynamic light scattering experiments with a binary liquid mixture with a miscibility gap: Study of the system diethylene glycol diethylether/water*, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*, **196**, 237 (1996).
- [123] T. Sottmann and R. Strey, *Ultralow interfacial tensions in water-n-alkane-surfactant systems*, *Journal of Chemical Physics*, **106** (20), 8606 (1997).
- [124] B. Widom, *Theories of Surface Tension in 5th International Symposium on Surfactants in Solution* (Bordeaux, July 9-13, 1984).
- [125] *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6. Auflage, II. Band, 3. Teil* (Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956).
- [126] O. Bayer, **Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane)*, *Angewandte Chemie*, **59** (9), 257 (1947).
- [127] W. Becker and B. Braun [Hrsg.]. *Kunststoff-Handbuch. 7. Polyurethane* (Hanser, München Wien, 1993).
- [128] R. Herrington and K. Hock. *Flexible Polyurethane Foams* (Dow Plastics, 1991).
- [129] S. Buschkamp, *Technische Information*, Bayer AG, **17** (2001).
- [130] M. Kapps and S. Buschkamp, *Technische Information*, Bayer AG, **12** (2000).
- [131] L. Born, D. Wendisch, H. Reiff and D. Dieterich, *Contributions to the Configurative Distinction of Isophorondiamine and - Diisocyanate as Well as Derivatives*, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **171**, 213 (1989).
- [132] V. Posselt, *Schäumbare Mikroemulsionen*, Diplomarbeit, (Universität zu Köln, 2006).
- [133] E. Khazova, *Mikroemulsionen zur Darstellung von Polyurethan-Nanoschäumen*, Diplomarbeit, (Universität zu Köln, 2006).
- [134] K.-V. Schubert, Dissertation, (Georg-August-Universität zu Göttingen, 1992).
- [135] T. Wielpütz, *Mikroemulsionen als smarte Reaktionsmedien*, Dissertation, (Universität zu Köln, 2006).
- [136] M. Kahlweit, E. Lessner and R. Strey, *The Phase-Diagram of Ternary-Systems of the H₂O-Oil-Nonionic Surfactant Type*, *Colloid and Polymer Science*, **261** (11), 954 (1983).

- [137] T. Ackermann. *Physikalische Biochemie*. (Springer, Berlin, 1992).
- [138] J. Eastoe, A. Paul, A. Downer, D. C. Steytler and E. Rumsey, *Effects of fluorocarbon surfactant chain structure on stability of water-in-carbon dioxide microemulsions. Links between aqueous surface tension and microemulsion stability*, *Langmuir*, **18** (8), 3014 (2002).
- [139] J.-Y. Park, J. S. Lim, Y. W. Lee and K.-P. Yoo, *Phase behavior of water-in-supercritical carbon dioxide microemulsion with sodium salt of bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol) sulfosuccinate*, *Fluid Phase Equilibria*, **240**, 101 (2006).
- [140] M. Sagisaka, T. Fujii, D. Koike, S. Yoda, Y. Takebayashi, T. Furuya, A. Yoshizawa, H. Sakai, M. Abe and K. Otake, *Surfactant-mixing effects on the interfacial tension and the microemulsion formation in water/supercritical CO₂ system*, *Langmuir*, **23** (5), 2369 (2007).
- [141] R. von Hagen, *Mikroemulsionen mit überkritischen Fluiden für die technische Anwendung*, Diplomarbeit (Universität zu Köln, 2009).
- [142] P. A. Psathas, M. L. Janowiak, L. H. Garcia-Rubio and K. P. Johnston, *Formation of carbon dioxide in water miniemulsions using the phase inversion temperature method*, *Langmuir*, **18** (8), 3039 (2002).
- [143] S. R. P. da Rocha, J. Dickson, D. Cho, P. J. Rossky and K. P. Johnston, *Stubby Surfactants for Stabilization of Water and CO₂ Emulsions: Trisiloxanes*, *Langmuir*, **19**, 3114 (2003).
- [144] S. Kilic, S. Michalik, Y. Wang, J. K. Johnson, R. M. Enick and E. J. Beckman, *Effect of grafted Lewis base groups on the phase behavior of model poly(dimethyl siloxanes) in CO₂*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42** (25), 6415 (2003).
- [145] M. A. McHugh and V. J. Krukoni. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice* (Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1993).
- [146] 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*, **5** (2), 305 (1989).
- [147] A. Chalbi, *Formulierung von Mikroemulsionen für Nanoschäume aus Polyurethankomponenten*, Diplomarbeit (Universität zu Köln, 2009).
- [148] P. D. I. Fletcher, A. M. Howe and B. H. Robinson, *The Kinetics of Solubilisation Exchange between Water Droplets of a Water-in-Oil Microemulsion*, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **83**, 985 (1987).

- [149] P. D. I. Fletcher and D. I. Horsup, *Droplet Dynamics in Water-in-Oil Microemulsions and Macroemulsions Stabilized by Nonionic Surfactants - Correlation of Measured Rates with Monolayer Bending Elasticity*, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, **88** (6), 855 (1992).
- [150] H. Mays and G. Ilgenfritz, *Intercluster exchange rates in AOT water-in-oil microemulsions: Percolation, material transport mechanism and activation energy*, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, **92** (17), 3145 (1996).
- [151] J. Zhang, J. L. Fulton and R. D. Smith, *A Luminescence Quenching Study of a Percolation Transition in a Propane Didodecyldimethylammonium Bromide Water Microemulsion*, Journal of Physical Chemistry, **97** (47), 12331 (1993).
- [152] L. Vanopstal, R. Koningsveld and L. A. Kleintjens, *Description of Partial Miscibility in Chain Molecule Mixtures*, Macromolecules, **24** (1), 161 (1991).
- [153] A. R. Imre, G. Melnichenko, W. A. Van Hook and B. A. Wolf, *On the effect of pressure on the phase transition of polymer blends and polymer solutions: Oligostyrene-n-alkane systems (vol 3, pg 1063, 2001)*, Physical Chemistry Chemical Physics, **3** (11), 2190 (2001).
- [154] V. Posselt, unveröffentliche Daten (Universität zu Köln, 2007).
- [155] M. Schwan, L. Kramer, G. A., T. Sottmann and R. Strey, *Nanofoams via POSME: scCO₂-Microemulsions*, submitted (2009).
- [156] O. Klems, *Hochviskose, vernetzbare Melamin-Formaldehydharz-Mikroemulsionen als Template für Nanomaterialien*, Diplomarbeit (Universität zu Köln, 2008).
- [157] E. Khazova, O. Klems, M. Kaiser, K. Meerholz and R. Strey, *The first nanofoams from melamine formaldehyde resin using the "Principle of Supercritical Microemulsion Expansion"*, zur Veröffentlichung eingereicht bei Coll.Polym.Sci.
- [158] M. Kahlweit, R. Strey and G. Busse, *Microemulsions - a Qualitative Thermodynamic Approach*, Journal of Physical Chemistry, **94** (10), 3881 (1990).
- [159] R. Brückner. *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*. (Elsevier GmbH, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 3. Auflage, 2004).
- [160] J. Reimer, O. Soderman, T. Sottmann, K. Kluge and R. Strey, *Microstructure of alkyl glucoside microemulsions: Control of curvature by interfacial composition*, Langmuir, **19** (26), 10692 (2003).
- [161] O. Klems, unveröffentliche Daten (Universität zu Köln, 2009).

- [162] A. Gams, G. Widmer and W. Fisch, *Über Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte*, Helvetica Chimica Acta, **24**, 302E (1941).
- [163] A. Berge and T. Mejdell, *Melamine formaldehyde compounds. The active species in acid catalyzed reactions*, Polymer, **47** (9), 3249 (2006).
- [164] V. Mishra, S. M. Kresta and J. H. Masliyah, *Self-Preservation of the Drop Size Distribution Function and Variation in the Stability Ratio for Rapid Coalescence of a Polydisperse Emulsion in a Simple Shear Field*, J. Colloid Interface Sci., **197**, 57 (1998).
- [165] G. L. Thomas, R. M. C. de Almeida and F. Graner, *Coarsening of three-dimensional grains in crystals, or bubbles in dry foams, tends towards a universal, statistically scale-invariant regime*, Physical Review E, **74** (2), 021407 (2006).
- [166] T. Sottmann and R. Strey, *Microemulsions*, Fundamentals in Interface and Colloid Science, **5** (2005).
- [167] S. H. Chen, S. L. Chang and R. Strey, *Structural Evolution within the One-Phase Region of a 3-Component Microemulsion System - Water-*n*-Decane-Sodium-Bis-Ethylhexylsulfosuccinate (AOT)*, Journal of Chemical Physics, **93** (3), 1907 (1990).
- [168] N. C. Greenham, R. H. Friend and D. D. C. Bradley, *Angular-Dependence of the Emission from a Conjugated Polymer Light-Emitting Diode - Implications for Efficiency Calculations*, Advanced Materials, **6** (6), 491 (1994).
- [169] M. Deußen and H. Bässler, *Organische Leuchtdioden*, Chemie in unserer Zeit, **2** (1997).
- [170] K. Meerholz, C. D. Müller and O. Nuyken, *Crosslinkable Organic Semiconductors for Use in Organic Light-Emitting Diodes (OLED) in Organic light emitting devices* (ed. Mullen, K., Scherf, U.) (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).
- [171] E. A. Śliwińska, unveröffentliche Daten (Universität zu Köln, 2009).
- [172] C. E. Brennen. *Cavitation and Bubble Dynamics* (Oxford University Press, New York, 1995).
- [173] C. Parra, G. Gonzalez and C. Albano, *Synthesis and characterization of poly methyl methacrylate) obtained by ultrasonic irradiation*, E-Polymers (2005).
- [174] N. K. Morya, P. K. Iyer and V. S. Moholkar, *A physical insight into sonochemical emulsion polymerization with cavitation bubble dynamics*, Polymer, **49** (7), 1910 (2008).

- [175] R. Strey, E. Khazova, A. Chalbi, T. Sottmann, V. Posselt and L. Kramer, *NanoPUG - Verfahren zur Stabilisierung von Polyurethan-Nanoschäumen*, Erfindungsmeldung an das Rektorat der Universität zu Köln.
- [176] R. Strey, E. Khazova, A. Chalbi, T. Sottmann, V. Posselt and L. Kramer, *NanoPU2 - Verfahren zur Stabilisierung von Polyurethan-Nanoschäumen*, Erfindungsmeldung an das Rektorat der Universität zu Köln.
- [177] K. V. Nadella, D. Miller, V. Kumar, W. F. Kuykendall and S. Probert, *Foaming methods for making cellular thermoplastic materials*, US 2009/0065136 A1 (2009).
- [178] R. Strey, E. Khazova, T. Sottmann, V. Posselt and L. Kramer, *IPU-Verfahren zur Grenzflächenpolymerisation von Polyurethan-Nanoschäumen*, Erfindungsmeldung an das Rektorat der Universität zu Köln.
- [179] A. Leo, C. Hansch and D. Elkins, *Partition coefficients and their uses*, Chemical Reviews, **71** (6), 525 (1971).
- [180] E. J. Baum. *Chemical Property Estimation: Theory and Application* (CRC-Press, 1997).
- [181] U. Deiters, *A New Semi-Empirical Equation of State for Fluids .2. Application to Pure Substances*, Chemical Engineering Science, **36** (7), 1147 (1981).
- [182] U. K. Deiters, T. Kraska und G. M. Schneider, *High-Pressure Fluid Phase Equilibria*, Serie "Überkritische Fluide" (zur Veröffentlichung eingereicht bei Elsevier).
- [183] C. R. Coan and A. D. King, *Solubility of Water in Compressed Carbon Dioxide, Nitrous Oxide, and Ethane - Evidence for Hydration of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Gas Phase*, Journal of the American Chemical Society, **93** (8), 1857 (1971).
- [184] A. N. Sabirzyanov, A. P. Il'in, A. R. Akhunov and F. M. Gumerov, *Solubility of water in Supercritical carbon dioxide*, High Temperature, **40** (2), 203 (2002).
- [185] *Siloxane in der Umwelt und im Klärgas. Bericht* (Baudirektion Kanton Zürich, AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Oktober, 2009).
- [186] *Fluoro-olefine additives to reduce thermal conductivity of rigid foams in Blowing Agents and Foaming Processes 2007. The 9th International Conference 22nd-23rd May, Frankfurt, Germany* (Smithers Rapra Ltd.).
- [187] J. W. Chen, W. Z. Wu, B. X. Han, L. Gao, T. C. Mu, Z. M. Liu, T. Jiang and J. M. Du, *Phase behavior, densities, and isothermal compressibility of CO₂ plus pentane and CO₂ plus acetone systems in various phase regions*, Journal of Chemical and Engineering Data, **48** (6), 1544 (2003).

- [188] D. Peng and D. B. Robinson, *New Two-Constant Equation of State*, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **15** (1), 59 (1976).
- [189] B. Rathke, *Blasenbildung in gasgesättigten Flüssigkeiten: Der Nachweis homogener Keimbildung*, Dissertation (Universität zu Köln, 2003).
- [190] N. Becker, *Einfluss der Flammenschutzmittel TCPP, TEP und des Vernetzers DEG auf das Phasenverhalten von Polyolmikroemulsionen*, Spezialbericht (Universität zu Köln, 2009).
- [191] A. Chalbi, unveröffentlichte Daten (Universität zu Köln, 2009).
- [192] E. Hempel, G. Hempel, A. Hensel, C. Schick and E. Donth, *Characteristic length of dynamic glass transition near T_g for a wide assortment of glass-forming substances*, *Journal of Physical Chemistry B*, **104** (11), 2460 (2000).
- [193] E. W. Lemmon, M. O. McLinden and D. G. Friend, *Thermophysical Properties of Fluid Systems in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* (eds. Linstrom, P. J. and Mallard, W. G.) (National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov>, Gaithersburg, 2008).
- [194] R. Strey, *Zur Mikrostruktur von Mikroemulsionen*, Habilitationsschrift (Georg-August-Universität zu Göttingen, 1992).
- [195] D. F. Evans and H. Wennerström. *The Colloidal Domain, Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet* (VCH, New York, Weinheim, Cambridge, 1994).
- [196] Gouq-Jen Su, *Modified Law of Corresponding States for Real Gases*, *Industrial & Engineering Chemistry*, **38** (8), 803 (1946).
- [197] J. S. McBride, T. A. Massaro and S. L. Cooper, *Diffusion of Gases through Polyurethane Block Polymers*, *Journal of Applied Polymer Science*, **23** (1), 201 (1979).
- [198] W. J. Thomas and M. J. Adams, *Measurement of Diffusion Coefficients of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Water and Aqueous Solutions of Glycerol*, *Transactions of the Faraday Society*, **61** (508P), 668 (1965).
- [199] M. Kahlweit, F. Lichterfeld, R. Strey and J. Jen, *Ostwald ripening of precipitates in "Decomposition of Alloys: the Early Stages"*. *2nd Acta-Scripta Metall. Conference Pergamon* (Oxford, 61, 1984).
- [200] G. Brezesinski and H.-J. Mögel. *Grenzflächen und Kolloide. Physikalisch-chemische Grundlagen* (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1993).

- [201] T. W. Loos. (Delft University of Technology, Department Process & Energy/Engineering Thermodynamics, 2009).
- [202] J. Bareš, Č. Černý, V. Fried and J. Pick. *Collection of problems in physical chemistry* (Pergamon Press, Oxford, 1961).
- [203] M. Kan, H. Hyodo, A. Watanabe and S. Enami, *Pressure sensitive copying sheet and the production thereof*, US 3,432,327 (1969).
- [204] H. B. Scher and M. Calif, *Encapsulation process employing phase transfer catalysts*, US 4,140,516 (1979).
- [205] F.-T. H. Lee, P. Nicholson, J. Szamosi and W. T. Sommer, *Microencapsulation formulations of cadusafos*, US 6,440,443 B1 (2002).

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2006 bis Dezember 2009 am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von Prof. Dr. Reinhard Strey angefertigt. An dieser Stelle möchte ich meinem lieben Doktorvater sehr herzlich für das durch die Vergabe des sehr anspruchsvollen und spannenden Themas ausgesprochene Vertrauen sowie seine ständige Diskussionsbereitschaft danken. Ich bedanke mich bei ihm für seine Unterstützung bei allen Ideen, für das zusammen Forschen und dafür, dass ich soviel von ihm gelernt habe.

Prof. Dr. Klaus Meerholz danke ich für die Übernahme des Koreferats, sein Interesse an meiner Arbeit, die Kooperation im Rahmen des NAPOLI-Projektes und dafür, dass das Raster-Elektronen-Mikroskop zur Verfügung stand.

Prof. Dr. Ulrich Deiters danke ich herzlich für mehrere interessante Diskussionen über Gasmischungen.

Dr. Lada Bemert und Dr. Philipp Zacharias gilt mein Dank für zahlreiche Fachgespräche und das konstruktive Korrekturlesen dieser Arbeit.

Herrn Herbert Metzner und Dipl.-Ing. Wolfgang Röhl danke ich für die Entwicklung der Messzellen und Aufschäumapparaturen und Dr. Lhoussaine Belkoura für mehrere interessante Vorschläge sowie für die Hilfe beim Auswerten von REM-Aufnahmen. Dem gesamten Team der feinmechanischen Werkstatt danke ich für die Realisierung der Apparaturen. Außerdem bedanke ich mich für die Hilfe bei allen technischen Problemen.

Dr. Heike Klesper danke ich für ihre Unterstützung. Markus Kaiser gilt mein besonderer Dank für die vielen perfekten REM-Bilder. Auch Frau Ruth Bruker und Sebastian Sahler danke ich für einige REM-Aufnahmen.

Dr. Ewa Śliwińska danke ich für die Herstellung und Charakterisierung der Organischen Leuchtdioden, die Einführung in die OLED-Technik und die gute Zusammenarbeit, Dr. Jürgen Schelter für die Synthese des OTPDs, außerdem auch Herrn Peter Müller.

Dr. Thomas Sottmann, Dr. Lorenz Kramer, Verena Posselt, Robin von Hagen und Agnes Chalbi danke ich für die gute Zusammenarbeit in dem Projekt „Polyurethan-Nanoschaum“. Für eine fruchtbare Kooperation und viele interessante Diskussionen möchte ich Dr. Wolfgang Friederichs und Dr. Stefan Lindner von Fa. Bayer MaterialScience danken.

Oleg Klems danke ich für die gute Zusammenarbeit bei den Melamin-Formaldehyd-Systemen und zusammen mit Michael Klostermann beim NAPOLI-Projekt.

Diana Engelen danke ich für zahlreiche Messungen zur Realisierung des „*Anti-Aging*“-Programms. Roland Oberhoffer danke ich speziell für die Durchführung der Messungen an den Systemen mit Methacrylaten.

Ich danke dem Arbeitskreis Meerholz für die freundliche Atmosphäre, besonders Dr. Michael Salvador, Dr. Malte Gather, Sofie Khalil, Angela Pitarch Gil und Tamara Alfere-Vanfört.

Für die gute Zusammenarbeit, den fachlichen Austausch und die stets freundliche Atmosphäre danke ich dem gesamten Arbeitskreis Strey. Besonders erwähnen möchte ich in diesem Zusammenhang Dr. Lada Bemert und Oleg Klems.

Für ihre ganze Unterstützung danke ich meiner Mutter und meiner „zweiten“ Mutter Anna Reichert-Kustov sowie Prof. Lubov M. Yao, Prof. Maria Leptin, Prof. Jonathan Howard und Herrn Joachim Zacharias.

Philipp danke ich von Herzen für das stets offene Ohr bei allen Problemen und für seine große Unterstützung.

Erklärung (Statement)

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 dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Reinhard Strey betreut worden.

Köln, den 15.12.2009

Elena Khazova

Curriculum Vitae

Elena KHAZOVA

geb. am 11. August 1974 in Kazan (Russland)

STUDIUM

10.2006 – 02.2010 Doktorarbeit am Lehrstuhl Prof. R. Strey, Universität zu Köln

Thema: *Polymer-Nanoschäume aus Mikroemulsionen*
(Note: sehr gut)

09.2002 – 09.2006 Abschluss Diplom-Chemikerin an der Universität zu Köln,
Schwerpunkt: Physikalische Chemie (Note: sehr gut)

Thema der Diplomarbeit: *Mikroemulsionen zur Darstellung von Polyurethan-Nanoschäumen* (Note: sehr gut)

09.1991 – 01.1997 Abschluss Diplom-Ingenieur/Chemikerin und Diplom-Managerin
an der Staatlichen Technologischen Universität (STU) Kazan
Schwerpunkte: Chemische Technologie von Makromolekularen
Verbindungen und Management in der chemischen Industrie
(Note: sehr gut)

Thema der Diplomarbeit: *Unterdrückung der katalytischen
Aktivität des Eisens in Isoprenkautschuk durch Dicarbonsäuren*
(Note: sehr gut)

VERANTWORTETE PROJEKTE

07.2005 – 08.2010 „Polyurethan-Nanoschäume“
Kooperation zwischen Bayer MaterialScience AG und
Prof. R. Strey, Universität zu Köln

07.2007 – 08.2010 „NAPOLI – Nanoporöse polymere Netzwerke in Organischen
Leuchtdioden“
Kooperation zwischen Philips Technologie GmbH, Aachen,
Prof. K. Meerholz und Prof. R. Strey, Universität zu Köln

PUBLIKATIONEN

Khazova, E., Klems, O., Kaiser, M., Meerholz, K., Strey, R.,
*The first nanofoams from melamine formaldehyde resin using the
„Principle of Supercritical Microemulsion Expansion“*,
Coll.Polym.Sci. (2011), eingereicht.

KONFERENZBEITRÄGE

Khazova, E., Klems, O., Strey, R.,
Foamable microemulsions for polymeric nanofoams, Vortrag,
237th ACS National Meeting & Exposition, Salt Lake City, USA
(22.-26. März, 2009).

Klems, O., Khazova, E., Strey, R., *Foamable microemulsions for polymeric nanofoams*, Poster, 108. Bunsentagung, "Physical Chemistry of Solids: the Science behind Materials Engineering", Köln (21.-23. Mai, 2009).

Khazova, E., Kramer, L., Friederichs, W., Sottmann, T., Strey, R.,
Auf dem Weg zum PUR-Nanoschaum, Vortrag,
107. Bunsentagung, „Analyse, Manipulation und Simulation auf der Nanometerskala“, Industrie-Symposium, Saarbrücken (1.-3. Mai, 2008).

ERFINDUNGSMELDUNGEN

AN DAS REKTORAT DER UNIVERSITÄT ZU KÖLN

Strey, R., Khazova, E., Sottmann, T., Engelen, D., Chalbi, A.
SPUR-AAA – Spinodale Entmischung in Polyurethan-Nanoschäumen mit Hilfe von Anti-Aging Agents.
Daraus resultierte die Patentanmeldung
der Fa. Bayer MaterialScience AG.

Strey, R., Khazova, E., Chalbi, A., Sottmann, T., Posselt, V.,
Kramer, L.,
NanoPU2 – Verfahren zur Stabilisierung von Polyurethan-Nanoschäumen. Daraus resultierte die Patentanmeldung
der Fa. Bayer MaterialScience AG.

Strey, R., Khazova, E., Chalbi, A., Sottmann, T., Posselt, V.,
Kramer, L.,
NanoPUG – Verfahren zur Stabilisierung von Polyurethan-Nanoschäumen. Daraus resultierte die Patentanmeldung
der Fa. Bayer MaterialScience AG.

Strey, R., Khazova, E., Sottmann, T., Posselt, V., Kramer, L.,
IPU – Verfahren zur Grenzflächenpolymerisation von Polyurethan-Nanoschäumen.

Strey, R., Khazova, E., Sottmann, T., Posselt, V., Kramer, L.,
Nano-PU – Verfahren zur Stabilisierung von Polyurethan-Nanoschäumen.

Strey, R., Khazova, E., Sottmann, T., Kramer, L.,
VIP – Verfahren zur Grenzflächenpolymerisation von polymeren Nanoschäumen.

