Michael Schwan (Autor)

Überkritische Mikroemulsion zur Herstellung nanozellulärer Schäume - Principle of Supercritical Microemulsion Expansion

https://cuvillier.de/de/shop/publications/2696

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

Phase. Somit lässt sich im Idealfall durch die Zahl der dispergierten Partikel direkt die Zahl der sich bildenden Gasblasen festlegen. Während es wissenschaftliche Arbeiten zum Mechanismus der heterogenen Keimbildung gibt [4,25], sind die genauen Mechanismen, die hinter den industriell eingesetzten Verfahren stehen, selten ausführlich untersucht worden. Für die Generierung von Schaumstoffen mit weniger als 1 µm Zelldurchmesser sind die heutzutage eingesetzten Partikel jedoch im Allgemeinen zu groß [26-29].

In einer Kooperation mit der BASF AG wurde von RATHKE die homogene Blasenbildung aus gasgesättigten Fluiden detailliert untersucht [30]. Es stellte sich heraus, dass die apparativen Anforderungen zur Erzeugung extrem hoher Keimbildungsraten, wie sie für die Herstellung eines nanozellulären Schaums benötigt werden, sehr groß sind. Zur Erzeugung der notwendigen, hohen Übersättigungen sind extrem schnelle Expansionsraten erforderlich, die im großtechnischen Maßstab zur Herstellung von Schaumstoffen nicht realisierbar sind.

1.3 Mikroemulsionen

Ein wesentlicher Parameter bei der Auswahl von geeigneten Materialien für heterogene Keimbildung ist die Anzahl an Partikeln, die im aufzuschäumenden Material dispergiert werden können. Im Idealfall ist die Anzahl der entstehenden Blasen gleich der Anzahl der dispergierten Partikel. Unter dem Aspekt der hohen Anzahldichte bietet es sich an, Mikroemulsionen als geeignete Materialien zur Herstellung von nanozellulären Schäumen einzusetzen. Diese thermodynamisch stabilen Mischungen aus mindestens den drei Komponenten Wasser, Öl und Amphiphil liegen als makroskopisch einphasige Lösung vor. Auf mikroskopischer Ebene handelt es sich nicht um Lösungen im klassischen Sinne, sondern um eine fein verteilte Anordnung von Wasser- und Öl-Domänen, die durch eine Tensidschicht voneinander getrennt sind. Eine der vielen dabei vorkommenden Strukturen sind geschwollene Mizellen, bei denen das Wasser oder das Öl in Form von Tröpfchen vorliegt. Diese Mizellen sind nur wenige Nanometer groß und kommen in Anzahldichten von bis zu $10^{18}\,cm^{-3}$ vor. Ihre Größe und Anzahldichte können mit Parametern, wie Zusammensetzung und Temperatur der Mischung sowie Wahl des Tensids, in weiten Grenzen gezielt variiert werden [31-34]. Das Phasenverhalten solcher Systeme wird seit Mitte des 20. Jahrhunderts untersucht. Erste Arbeiten erschienen von WINDSOR [35] und SCHULMAN ET AL. [36] sowie PRINCE [37]. In den vergangenen Jahrzehnten sind zahlreiche Arbeiten zum

Phasenverhalten, zur Strukturaufklärung und zur praktischen Anwendbarkeit von Mikroemulsionen entstanden [32,34,38-43].

1.4 Aufgabenstellung

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit war die Suche nach einem Weg, um nanozelluläre Schäume mit Blasendurchmessern von wenigen hundert Nanometern und Blasenanzahldichten von mindestens 10^{12} cm^{-3} herzustellen. Auf Basis der Arbeit von RATHKE [30], die sich mit der homogenen Keimbildung aus gasgesättigten Fluiden befasste, sollte zunächst geklärt werden, ob sich die Keimbildung von Gasblasen auch durch das Einbringen von sehr kleinen Partikeln steuern lässt. Es sollte untersucht werden, ob mit Kohlendioxid gesättigte Suspensionen von Siliziumdioxid- und Titandioxid-Nanopartikeln in Wasser bei Expansion ein anderes Keimbildungsverhalten zeigen als das reine System Wasser – Kohlendioxid.

Im Weiteren sollten Möglichkeiten gefunden werden, um die hohen Anzahldichten von Mikroemulsionsstrukturen für Aufschäumprozesse nutzbar zu machen. Die hohen Anzahldichten von Mikroemulsionsstrukturen sollten dabei als Ursprung für hohe Keimbildungsraten beim Prozess der Blasenbildung dienen. Ein zu untersuchender Ansatz war in diesem Zusammenhang, ob sich eine unterschiedliche Löslichkeit des Treibgases in der wässrigen und nicht-wässrigen Phase einer Mikroemulsion zu diesem Zwecke einsetzen lässt. Ein anderer Ansatz ist der direkte Einsatz eines komprimierten Treibmittels als Mikroemulsionskomponente.

Der aus einer wässrigen Mikroemulsion entstehende Schaum ist zunächst instabil, da die Stege und Lamellen der Schaumblasen lediglich aus Wasser und den im Wasser gelösten Komponenten der Mikroemulsion bestehen. Um einen solchen Schaum fixieren zu können, muss demnach mindestens eine zusätzliche, wasserlösliche Komponente hinzugegeben werden, die vernetzbar ist. Ein mögliches Polymer ist der Duroplast-Kunststoff *Melaminharz*, der aus wasserlöslichen Präpolymeren durch pH-induzierte Vernetzung aufgebaut wird. Es sollte geklärt werden, wie sich das Präpolymer *Melamin* auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionen auswirkt und wie sich die Vernetzung des Melamins bei einem Aufschäumvorgang steuern lässt.

Die Untersuchung von Mikroemulsionen erfolgt im Allgemeinen durch direkte Beobachtung der Mischung. Um dies auch an Systemen mit Treibgas vornehmen zu können, musste zunächst eine neue Messzelle konstruiert werden. Diese Messzelle sollte eine vollständige Sicht auf die gesamte Mischung bieten, dabei temperierbar sein und eine Variation des Innendrucks von 1-300 bar ermöglichen. Für Experimente mit vernetzbaren

Polymeren kommt als weitere Anforderung hinzu, dass ein Vernetzer zu einer unter Druck stehenden Mischung hinzugegeben werden kann. Weiterhin muss eine solche Zelle einfach von vernetztem Polymer zu reinigen sein. Es sollte daher zusätzlich zu der ersten Zelle, die auf das Ausmessen von Phasendiagrammen von Mikroemulsionen optimiert ist, eine weitere Zelle gebaut werden, die gezielt zur Vernetzung von Polymerlösungen unter Druck ausgelegt ist.

Für den Aufbau der vorliegenden Arbeit wurde eine Aufteilung in neun Kapitel gewählt. Die Kapitel stehen dabei in der chronologischen Reihenfolge der durchgeführten Experimente. Die Ergebnisse eines Kapitels werden jeweils am Ende des Abschnitts diskutiert. So wird der Leser schrittweise an das in dieser Arbeit zu entwickelnde Verfahren zur Herstellung nanozellulärer Schäume herangeführt. In der Zusammenfassung am Ende der Arbeit werden die gesammelten Erkenntnisse der Arbeit komprimiert dargestellt. Um eine bessere Lesbarkeit zu gewährleisten, werden in den einzelnen Kapiteln nur die Grundlagen erklärt, die zum direkten Verständnis der gezeigten Messungen notwendig sind. Ausführliche Erläuterungen der Grundlagen zu den Themen homogene Keimbildung und Mikroemulsionen sowie der Aufbau der verwendeten Apparaturen befinden sich in gesonderten Abschnitten im Anhang der Arbeit.

2 Heterogene Keimbildung in Nanopartikel-Suspensionen

Hohe Keimbildungsraten, sprich Blasenbildungen pro Zeiteinheit, sind der Schlüssel zu feinporigen Schäumen. Zwar lassen sich hohe Blasenanzahlen auch bei niedrigeren Keimbildungsraten durch einen längeren Keimbildungsprozess erzeugen, jedoch führt dies zu einer polydispersen Blasenverteilung. Als Folge davon entstehen inhomogene Schaumstoffe mit unerwünschten Materialeigenschaften. Weiterhin bewirkt das Wachstum der zuerst gebildeten Blasen einen Abbau der Übersättigung, sodass weitere Keimbildung erschwert oder verhindert wird.

Die Keimbildung aus gasgesättigten Flüssigkeiten wurde bereits von Rathke ausgiebig am Modelsystem Hexadekan – CO_2 studiert [30]. Um den Prozess der Blasenbildung genauer untersuchen zu können, entwickelte er im Rahmen seiner Doktorarbeit und in Zusammenarbeit mit der BASF eine hochkomplizierte Nukleationspulstechnik. Mit dieser gelang es, Keimbildungsraten von bis zu 10^{11} cm^{-3} s^{-1} zu erzielen. Mit der entwickelten Methode können prinzipiell auch höhere Keimbildungsraten generiert werden, jedoch entziehen sich diese den derzeitigen Detektionsmöglichkeiten. Der für eine angestrebte industrielle Anwendung wohl wichtigste Punkt ist jedoch, dass der apparative Aufwand zur Erzeugung der erforderlichen, extrem schnellen Expansionsraten immens ist und im großtechnischen Maßstab nicht realisiert werden kann.

Die Erzeugung hoher Keimbildungsraten durch homogen Keimbildung stellt demnach ein großes Problem dar. Daher wurde nach anderen Wegen gesucht, um die Zahl der gebildeten Keime zu beeinflussen. Es ist bekannt, dass Keimbildung an Oberflächen oft schon bei geringeren Übersättigungen stattfindet als in homogenen Phasen. Diese Keimbildung an Oberflächen wird als heterogene Keimbildung bezeichnet [4,25]. Dieser Effekt ist bereits beim Öffnen einer Flasche Sprudelwasser einfach zu beobachten. Öffnet man die Flasche vorsichtig, was dem langsamen Aufbau einer Übersättigung mit dem gelösten Kohlendioxid entspricht, so bilden sich die Gasblasen zunächst an den Wänden der Flasche. Die heterogene Keimbildung findet also schon bei kleinen Druckentlastungen und somit kleinen Übersättigungen statt. Nur bei sehr schnellem Öffnen der Flasche baut sich die Übersättigung so weit auf, dass durch homogene Keimbildung auch in der freien Wasserphase Blasen entstehen. Beim Aufschäumen von Polymeren werden schon seit langem Partikel in Mikrometergröße eingesetzt, um die Blasenbildung zu steuern [23,24,26-29,44]. Für die

Generierung von nanozellulären Schäumen sind diese Partikel jedoch zu groß. Es sollte daher untersucht werden, ob eine Dispersion von Teilchen in der Größenordung von unter 100 nm ebenfalls in der Lage ist, die Keimbildungsrate zu beeinflussen.

Die hierzu durchgeführten Experimente wurden nicht in der Anlage von RATHKE durchgeführt, sondern in einem einfacheren Aufbau, der sogenannten *onset*-Messzelle, die detailliert auf Seite 127 beschrieben ist. Die Anlage von RATHKE ist in der Lage, direkt Keimbildungsraten zu liefern. Sie ist jedoch sehr anfällig gegen Verschmutzung mit Partikeln, weshalb sie für die Untersuchung von Nanopartikel-Suspensionen nicht verwendet werden konnte. Die verwendete *onset*-Messzelle liefert keine Keimbildungsraten, sondern nur die notwendige Druckentlastung bis zum Einsetzen der Keimbildung, dem sogenannten *onset*. Da zunächst geklärt werden sollte, ob Partikel die Keimbildung überhaupt erleichtern und bei geringerer Übersättigung stattfinden lassen, sind *onset*-Experimente für diese Untersuchungen gut geeignet.

Durchführung der *onset*-Experimente

Für die *onset*-Experimente wurde ein Versuchsaufbau der Firma BASF AG verwendet. Ein temperierbarer Edelstahlzylinder mit einem Drucksensor und Saphirfenstern an den Kopfseiten des Zylinders ist das Kernstück dieses Aufbaus. Das Befüllen mit flüssigen und gasförmigen Komponenten sowie der Druckaufbau finden mit zwei Spindelpressen durch zwei Ventile im Boden der Messzelle statt. Die Komponenten können mittels eines Magnetrührers durchmischt werden. Zur Expansion der Mischung dient ein drittes Ventil auf der Oberseite der Zelle. An den Saphirfenstern befindet sich auf der einen Seite ein mit einer Kaltlichtquelle verbundener Lichtleiter, der einen stark gebündelten Lichtstrahl durch die Messzelle strahlt, und auf der anderen Seite ein Lichtleiter, der das transmittierte Licht zu einer Photodiode leitet. Während eines Experimentes werden der Druck p und die Intensität des transmittierten Lichts I_{trans} von einem Computer aufgezeichnet. Bilden sich nach Expansion einer gasgesättigten Flüssigkeit in der Messzelle Gas-Keime, so wachsen diese innerhalb weniger Millisekunden zu makroskopischen Blasen an. Diese Blasen streuen ab einem Durchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge von sichtbarem Licht ($\lambda \approx 400$-600 nm) das Licht so stark, dass die Transmission immer weiter abnimmt. Zur Auswertung der Experimente werden Druck p und transmittierte Lichtintensität I_{trans} gegen die Zeit t aufgetragen. Wenn I_{trans} auf 95% des Startwertes abgesunken ist, wurde dies als *onset* der Blasenbildung zur Zeit t_{onset} definiert. Durch die in Abbildung 2-1 gezeigte graphische Auswertung wird der *onset*-Druck p_{onset} ermittelt.

Die Differenz aus Ausgangsdruck p_0 vor der Expansion und dem *onset*-Druck p_{onset} zeigt, wie groß die Druckentlastung Δp sein muss, damit Keimbildung einsetzt. Die so berechnete Druckentlastung ist ein Maß für die Übersättigung der Lösung zum Zeitpunkt der Keimbildung.

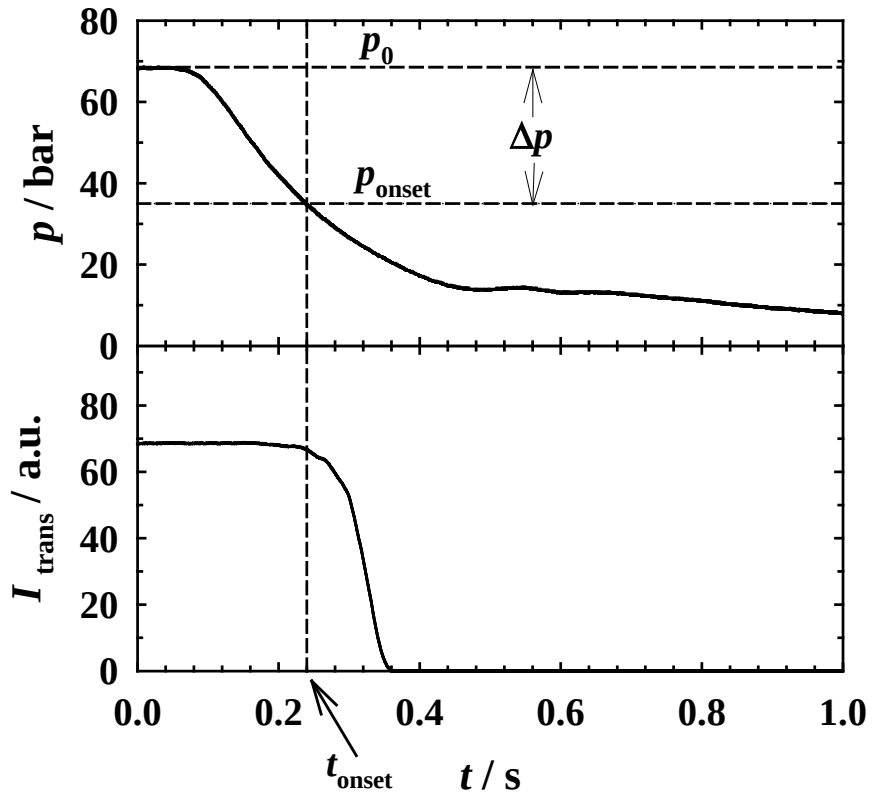

Abbildung 2-1: Die Abbildung zeigt den Druckverlauf p (oben) und die Transmission I_{trans} (unten) während einer *onset*-Messung. Die gestrichelten Hilfslinien dienen zur Bestimmung des Drucks p_{onset} zum Zeitpunkt t_{onset} , bei dem die Transmission auf 95% ihres Startwertes abgesunken ist. Die Differenz aus Sättigungsdruck p_0 und *onset*-Druck p_{onset} ergibt die Druckabsenkung Δp bis zur Blasenbildung.

Zu den theoretischen Grundlagen der Keimbildung sei auf das Kapitel 8.1 im Anhang verwiesen. Die technischen Details der *onset*-Messzelle befinden sich in Kapitel 8.3.1.

2.1 Schlüsselexperiment

An den Systemen Wasser und Wasser plus Nanopartikel sollte der Einfluss von Nanopartikeln auf die Keimbildung überprüft werden. Dazu wurden zum einen reines Wasser und zum anderen wässrige Nanopartikel-Suspensionen unter Druck mit Kohlendioxid gesättigt und anschließend expandiert. Mit Hilfe von *onset*-Messungen wird das Einsetzen der

Keimbildung bei Absenkung des Drucks detektiert. Dieses Verfahren liefert nicht die Keimbildungsrate, sondern nur ein Maß für die Übersättigung, bei der die Keimbildung mit hohen Raten einsetzt. Es ist dafür jedoch einfach im Aufbau und liefert schnell Ergebnisse. Es wurde untersucht, wie weit der Druck einer gasgesättigten Lösung abgesenkt werden muss, bis die Keimbildung einsetzt. Die Ergebnisse der Kohlendioxid-Blasenbildung in Nanopartikel-Suspensionen wurden dabei mit den Ergebnissen der Kohlendioxid-Blasenbildung aus reinem Wasser verglichen. Es kamen Suspensionen von Siliziumdioxid (Levasil® 200S, Bayer AG sowie verschiedene Aerosile®, Degussa AG) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 15 nm bzw. 20 nm zum Einsatz. Die Teilchendurchmesser stammen aus Datenblättern der Hersteller und wurden teilweise mit eigenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen überprüft.

2.2 Ergebnisse

Grundlage für die Untersuchung der Keimbildung von Kohlendioxid in Wasser ist das druckabhängigen Phasendiagramm von Wasser und Kohlendioxid. In Abbildung 2-2 ist ein Ausschnitt dieses Phasendiagramms abgebildet. Es zeigt die wasserreiche Seite bei einer konstanten Temperatur von 60 °C. Die eingetragenen schwarzen Punkte stellen experimentelle Daten von RATHKE dar [45]. Die daran angepasste Linie gibt den Verlauf der Binodalen wieder. Links der Binodalen befindet sich eine wasserreiche Phase, rechts der Binodalen liegt die Mischungslücke zwischen wasserreicher und kohlendioxidreicher Phase.