

**Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen
durch Schäumen von Blockcopolymeren
mit physikalischen Treibmitteln**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
an der Fakultät Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Chemie
Universität Hamburg

vorgelegt von
Maria Schulze
Hamburg, 2018

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von November 2013 bis Oktober 2018 am Institut für Polymerforschung des Helmholtz-Zentrums Geesthacht unter der Betreuung von Prof. Dr. Volker Abetz angefertigt.

Erstgutachter:	Prof. Dr. Volker Abetz
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra
Disputation:	18.01.2019

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract.....	III
Abkürzungsverzeichnis	IV
Symbolverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
2 Wissenschaftlicher Hintergrund.....	4
2.1 Blockcopolymere	4
2.1.1 Aufbau und Synthese von Blockcopolymeren.....	4
2.1.2 Phasenverhalten von Polymerblends	6
2.1.3 Phasenverhalten und Morphologien von Diblockcopolymeren	8
2.2 Schäumen.....	12
2.2.1 Einteilung der Schaumstoffe	12
2.2.2 Herstellung von Schaumstoffen	14
2.2.2.1 Chemisches Schäumen.....	14
2.2.2.2 Physikalisches Schäumen	16
2.2.3 Schaumbildungsmechanismus beim physikalischen Schäumen	20
2.2.3.1 Nukleierung	20
2.2.3.2 Zellwachstum.....	23
2.2.3.3 Zellstabilisierung	25
2.2.4 Einfluss des Treibmittels	26
2.3 Rheologie.....	28
2.3.1 Viskoelastisches Verhalten	28
2.3.2 Zeitabhängige Viskoelastizität	30
2.3.3 Linear-viskoelastisches Verhalten	36
2.3.4 Rotationsrheometer	38

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

2.3.4.1 Scherrheologische Versuche	40
2.3.4.2 Oszillationsversuche	41
2.3.4.3 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip und William-Landel-Ferry-Gleichung.....	45
2.3.5 Dehnrheologische Versuche	47
2.4 Stand der Forschung.....	48
3 Herstellung und Charakterisierung der Blockcopolymeren und deren Schäume	52
3.1 Verwendete Polymere und Treibmittel	52
3.2 Synthese der Blockcopolymeren.....	53
3.3 Schäumen der Blockcopolymeren.....	55
3.3.1 Schäumen mit dem Treibmittel CO ₂	56
3.3.2 Schäumen mit den Treibmitteln CO ₂ und Wasser.....	56
3.4 Charakterisierungsmethoden	57
3.4.1 Molekulare und morphologische Charakterisierung	58
3.4.1.1 Gelpermeationschromatografie.....	58
3.4.1.2 Kernspinresonanzspektroskopie	59
3.4.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie	61
3.4.2 Thermische Untersuchung und Sorptionsmessungen.....	63
3.4.2.1 Thermogravimetrische Analyse.....	63
3.4.2.2 Dynamische differenzielle Wärmeflusskalorimetrie – konventionell und unter Hochdruck.....	64
3.4.2.3 Gravimetrische Sorptionsmessung	67
3.4.2.4 Wasseraufnahme.....	69
3.4.3 Rheologische Messungen.....	69
3.4.3.1 Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse.....	69
3.4.3.2 Frequenz-Sweep.....	70

3.4.3.3 Scherrheologische Versuche	70
3.4.3.4 Dehnrheologische Versuche	70
3.4.4 Schaumcharakterisierung	71
3.4.4.1 Dichtemessung nach Archimedes	71
3.4.4.2 Rasterelektronenmikroskopie	72
3.4.4.3 Wasserflussmessungen	74
4 Schäumen von PS-<i>b</i>-P4VP-Blockcopolymeren mit dem Treibmittel CO₂	76
4.1 Molekulare und morphologische Charakterisierung der synthetisierten PS- <i>b</i> -P4VP-Blockcopolymeren	77
Thermische Eigenschaften und Sorptionsverhalten der PS- <i>b</i> -P4VP- Blockcopolymeren	81
4.2 Rheologische Eigenschaften der PS- <i>b</i> -P4VP-Blockcopolymeren	88
4.3 Einfluss der Schäumtemperatur auf die hergestellten Schäume	94
4.4 Einfluss des Beladungsdrucks auf die hergestellten Schäume	99
5 Offenzellige Schäume aus PS-<i>b</i>-P4VP- und P4mS-<i>b</i>-P4VP- Blockcopolymeren	102
5.1 Molekulare und morphologische Charakterisierung der Blockcopolymeren	103
5.2 Thermische Eigenschaften und Sorptionsverhalten der Blockcopolymeren	105
5.3 Rheologische Eigenschaften	108
5.4 Charakterisierung der hergestellten Schäume	118
6 Generierung einer porösen Schaumstruktur aus PS-<i>b</i>-P4VP- Blockcopolymerfilmen	126
6.1 Unterschied zum bisherigen Schäumprozess	127
6.2 Hochdruck-DSC zur Untersuchung des Treibmitteleinflusses	127
6.3 Untersuchung der generierten Schaumstruktur	132

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

6.4	Einfluss der Schäumtemperatur auf die Schaumstruktur	136
7	Zusammenfassung und Ausblick	143
8	Literaturverzeichnis	146
A	Anhang.....	157
B	Verwendete Gefahrenstoffe mit Sicherheitsdaten	182

Kurzfassung

Die Entwicklung neuer Herstellungsverfahren für poröse Polymermembranen vergrößert stetig deren mögliche Einsatzbereiche. Besonders lösemittelfrei hergestellte Membranen eignen sich für die Anwendung in strikt regulierten Bereichen wie Medizintechnik oder Lebensmittelindustrie. Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Entwicklung einer neuen Methode für die Herstellung lösemittelfreier poröser Membranen durch physikalisches Schäumen von mikrophasenseparierten Diblockcopolymeren mit einer Zylindermorphologie unter Einsatz der Treibmittel Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Wasser. Aufgabe der eingesetzten Treibmittel ist es, amphiphile Blockcopolymeren durch unterschiedliche Sorption in den jeweiligen Polymerblöcken aufzuschäumen. Dafür wurden zuerst Polymerschäume aus Polystyrol-*block*-Poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP)-Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Molekulargewichten bei verschiedenen Schäumtemperaturen ausschließlich mit CO₂ hergestellt. In einem zweiten Schritt wurden ein PS-*b*-P4VP- und ein Poly(4-methylstyrol)-*b*-Poly(4-vinylpyridin) (P4mS-*b*-P4VP)-Blockcopolymer unter Verwendung von CO₂ und Wasser geschäumt. Für die Auswertung wurden mithilfe von Sorptionsmessungen und differenziellen wärmeflusskalorimetrischen Messungen die thermischen Eigenschaften der ungeschäumten, reinen oder mit CO₂ und/oder Wasser gesättigten, Blockcopolymeren bestimmt. Durch rheologische Messungen wurde das viskoelastische Verhalten unter Scher- und Dehnbeanspruchung charakterisiert. Die hergestellten Polymerschäume wurden hinsichtlich ihrer Schaumstruktur, Zellgröße und Zelldichte raster-elektronenmikroskopisch untersucht. Die niedrigsten Dichten und gleichmäßigsten Schaumstrukturen erreichten PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren mit Molekulargewichten über 160 kg mol⁻¹, geschäumt mit CO₂ bei 110 °C. Die Kombination der beiden Treibmittel CO₂ und Wasser generierte offenzellige Strukturen im gesamten PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer und teilweise im P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer. CO₂ wurde sowohl im PS-Block als auch im P4VP-Block adsorbiert, wogegen das Wasser nahezu ausschließlich in den P4VP-Mikrodomänen adsorbiert wurde. Die aus diesen Versuchen erzielten Erkenntnisse wurden für die Prozessentwicklung zur Herstellung poröser, polymerer Membranen herangezogen und abschließend erfolgreich an dünnen Filmen aus einem PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer validiert.

Abstract

The development of new fabrication methods for porous, polymer membranes increases their possible application areas steadily. Especially solvent-free fabricated membranes are suited for strictly regulated areas such as medical technology or food industry. Aim of the present thesis is the development of a new method to fabricate solvent-free and porous membranes via physical foaming of microphase separated diblock copolymers with a cylindrical morphology using the blowing agents carbon dioxide (CO₂) and water. The use of the applied blowing agents causes foaming of amphiphilic diblock copolymers caused by different sorption in the respective polymer blocks. Therefore, polymer foams of polystyrene-*block*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) diblock copolymers with different molecular weights were primarily generated using only CO₂ with varying foaming temperatures. In a second step, one PS-*b*-P4VP and one poly(4-methylstyrene)-*b*-poly(4-vinylpyridine) (P4mS-*b*-P4VP) diblock copolymer were foamed with CO₂ and water. For analysis, thermal properties of the non-foamed, pristine or saturated with CO₂ and/or water, diblock copolymer were determined and by means of sorption measurements and differential scanning calorimetry the influence of the blowing agents CO₂ and water was determined. Rheological measurements characterized the viscoelastic behaviour in shear and elongation. The fabricated polymer foams were evaluated using scanning electron microscopy regarding foam morphology, cell size and cell density. The lowest densities and most homogeneous foam morphology were obtained with high molecular weight (number average above 160 kg mol⁻¹) PS-*b*-P4VP block copolymers, foamed with CO₂ at a foaming temperature of 110 °C. The combination of both blowing agents generated uniformly open structures in PS-*b*-P4VP block copolymers but only partially in P4mS-*b*-P4VP block copolymers. CO₂ was adsorbed both in the PS-block and in the P4VP-microdomains whereas water was solely adsorbed in the P4VP-microdomains. The obtained findings of the experiments were used for the process development to fabricate porous polymer membranes and successfully validated on thin PS-*b*-P4VP diblock copolymer films.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
$^1\text{H-NMR}$	Protonen-Kernspinresonanzspektroskopie (<i>engl.</i> proton nuclear magnetic resonance spectroscopy)
CaH_2	Calciumhydrid
CAL	Kalibrierung
CDCl_3	Deutertes Chloroform
CNT	Klassische Nukleierungstheorie (<i>engl.</i> classical nucleation theory)
CO_2	Kohlenstoffdioxid
DMAc	Dimethylacetamid
DMTA	Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse
DSC	Dynamische differenzielle Wärmeflusskalorimetrie (<i>engl.</i> differential scanning calorimetry)
EtAlCl_2	Ethylaluminiumdichlorid
FC-77	Perfluoro-Verbindung
GPC	Gelpermeationschromatografie
H_2O	Wasser
HP-DSC	Hochdruck-DSC (<i>engl.</i> high-pressure DSC)
LiCl	Lithiumchlorid
LVE	Linear-viskoelastisch
MeOH	Methanol
MgBu_2	Dibutylmagnesium
N_2	Stickstoff
ODT	Ordnungs-Unordnungs-Übergang (<i>engl.</i> order-disorder-transition)
PE	Primärelektronen
PDI	Polydispersitätsindex
PS	Polystyrol

Abkürzung	Bedeutung
PS-<i>b</i>-P4VP	Polystyrol- <i>block</i> -Poly(4-vinylpyridin)
P4mS	Poly(4-methylstyrol)
P4mS-<i>b</i>-P4VP	Poly(4-methylstyrol)- <i>block</i> -Poly(4-vinylpyridin)
PUR	Polyurethan
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
RE	Rückstreuелеktronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
sec-BuLi	sec-Butyllithium
SER	Sentmanat-Dehnrheometer
SSL	Starker Entmischungsbereich (<i>engl.</i> strong-segregation-limit)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TSG	Thermoplastisches Schaumspritzgießen
WLF	William-Landel-Ferry
WSL	Schwacher Entmischungsbereich (<i>engl.</i> weak-segregation-limit)
X	Röntgenstrahlung

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	μm^2
A_{1-2}	Differenz der Hansen-Löslichkeitsparameter	$\text{MPa}^{1/2}$
a_T	Verschiebungsfaktor, Shiftfaktor	
B	Magnetische Flussdichte	T
c	Konzentration	mg g^{-1}
c_0	Gaskonzentration	mg g^{-1}
c_1, c_2	WLF-Parameter	
D	Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
d	Durchmesser	mm
d_c	Mittlerer Zelldurchmesser	nm
E	Elastizitätsmodul, Young-Modul	Pa
ΔE	Energiedifferenz	J
f_0	Frequenzfaktor, Kontaktwahrscheinlichkeit	
G^*	Komplexer Schermodul, komplexer Schubmodul	Pa
G'	Speichermodul (Realteil von G^*)	Pa
G''	Verlustmodul (Imaginärteil von G^*)	Pa
G_{hom}^*	Gibbs-Energie der homogenen Nukleierung	J
G_{het}^*	Gibbs-Energie der heterogenen Nukleierung	J
G_m	Gibbs-Energie, freie Mischungsenthalpie	J
G_N^0	Plateaumodul	Pa
g	Normalfallbeschleunigung ($9,81 \text{ m s}^{-2}$)	m s^{-2}
H_m	Mischungsenthalpie	J
h	Plancksches Wirkungsquantum ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)	Js
\hbar	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum ($1,06 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)	Js
h_n	Relative Häufigkeit	%
I	Kernspin-Quantenzahl	
J	Nukleierungsrate	$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
J_e^0	Elastische Kriechnachgiebigkeit	Pa^{-1}

Symbol	Bedeutung	Einheit
K	Kompressionsmodul	Pa
k_B	Boltzmann-Konstante ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)	J K^{-1}
l	Dicke, Länge	mm, μm
m	(Relative) Masse	(%), g
m_L	Masse des Schaums in Luft	mg
m_0	Masse des Schaums in Hilfsflüssigkeit	mg
m_t	Masse des adsorbierten Gases zum Zeitpunkt t	g
m_∞	Masse des adsorbierten Gases im Gleichgewichtszustand	g
M_0	Molmasse	kg mol^{-1}
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts	kg mol^{-1}
M_{offset}	Vordrehmoment	μNm
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts	kg mol^{-1}
N	Polymerisationsgrad	
N_c	Zelldichte	Zellen cm^{-3}
n	Anzahl der Zellen	
p	Druck	bar
\dot{Q}	Wärmestrom	J s^{-1}
R	Universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
R_p	Radius, Partikelgröße	nm, μm
r	Zellradius	nm, μm
r^*	Kritischer Radius	nm
S_m	Mischungsentropie	J K^{-1}
$S(\theta)$	Formfaktor	
T	Temperatur	$^\circ\text{C}$, K
ΔT	Temperaturdifferenz	K
T_c	Kristallisationstemperatur	$^\circ\text{C}$
T_g	Glasübergangstemperatur	$^\circ\text{C}$
T_m	Schmelztemperatur	$^\circ\text{C}$
T_{ODT}	Ordnungs-Unordnungs-Übergangs-Temperatur	$^\circ\text{C}$
T_{ref}	Referenztemperatur	$^\circ\text{C}$
T_s	Schäumtemperatur	$^\circ\text{C}$

Symbol	Bedeutung	Einheit
T_{∞}	Vogel-Temperatur, „ideale“ Glasübergangstemperatur	°C
t	Zeit	s, h
t_{sat}	Sättigungszeit	h
$V_{0, 1-2}$	Mittleres Segmentvolumen	cm ³ mol ⁻¹
ΔV	Volumenänderung	m ³ , cm ³
ν_P	Präzessionsfrequenz, Resonanzfrequenz	MHz
ν_R	Radiofrequenz	MHz
w	Diffusionsgeschwindigkeit	cm ² s ⁻¹
W	Wasserbeladung	Gew.-%
γ	Gyromagnetisches Verhältnis	As kg ⁻¹
γ	Scherung	Pa
γ_0	Scheramplitude	%
$\dot{\gamma}, \dot{\gamma}_0$	Scherrate	s ⁻¹
γ_{gl}	Oberflächenspannung an der Grenzfläche	N m ⁻¹
δ	Phasenverschiebung, Phasenwinkel	rad
$\tan \delta$	Verlustfaktor	
ε	Dehnung	%
$\dot{\varepsilon}, \dot{\varepsilon}_0$	Dehnrage	s ⁻¹
ε_H	Hencky-Dehnung	
$\dot{\varepsilon}_H$	Hencky-Dehnrage	s ⁻¹
η	(Dynamische) Viskosität	Pas
η_0	Nullscherviskosität	Pas
η_e	Dehnviskosität	Pas
$\eta_{e, \text{app}}$	Scheinbare Dehnviskosität	Pas
η_s	Stationäre Scherviskosität	Pas
Θ	Kontaktwinkel	°
ν	Poisson-Zahl, Querkontraktionszahl	
ρ	Dichte	g cm ⁻³
ρ_0	Dichte von Hilfsflüssigkeit	g cm ⁻³
ρ_L	Dichte von Luft (0,0012 g cm ⁻³ bei 20 °C)	g cm ⁻³
ρ_s	Schaumdichte	g cm ⁻³

Symbol	Bedeutung	Einheit
σ	Zugspannung	Pa
τ	Schubspannung	Pa
τ_0	Mittlere Relaxationszeit	s
ϕ	Volumenbruch, Volumenanteil	
χ	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter	
ω	Kreisfrequenz	rad s ⁻¹

1 Einleitung

Die Technologie zur Herstellung von Membranen erfährt in jüngster Zeit immer mehr Zuspruch und wird auch in Zukunft weiter an Bedeutung gewinnen durch eine große Anwendbarkeit der sukzessiv entwickelten Membranherstellungsverfahren und durch den Einsatz dieser Membranen in weitverbreiteten Prozessen wie der Dialyse und der Meerwasserentsalzung. Diese beiden Prozesse sind die Wachstumstreiber und die umsatzstärksten Einsatzgebiete von Membranen: Hämofiltration und Hämodialyse mit mehr als 4 Mrd. € Umsatz pro Jahr und die Umkehrosmose zur Meerwasserentsalzung mit mehr als 3 Mrd. € Umsatz pro Jahr.^[1] Der Trend ist auch erkennbar an der bereits steigenden Nachfrage und der damit verbundenen wirtschaftlichen Bedeutung für Membranmodule auf dem Weltmarkt.^[2] Der Einsatz von Membranen in der Industrie wächst aufgrund der einfachen Handhabbarkeit, der geringen Kosten in Herstellung und Instandhaltung, des niedrigen Energieverbrauchs und der schlichten Kompaktheit der Anlage stetig.

Eine wichtige Unterscheidung von Membranen für das spätere Einsatzgebiet ist die Unterteilung in dichte und poröse Membranen. Letztere sind unter wirtschaftlichen Aspekten hochattraktiv bei der Entwicklung neuer lösemittelfreier Herstellungsprozesse, da diese Membranen in prosperierenden Bereichen wie der Lebensmittelindustrie, der Medizintechnik und der pharmazeutischen Industrie Anwendung finden können. Die dort eingesetzten Membranen kommen entweder mit dem menschlichen Körper direkt in Kontakt (z.B. Dialyse) oder mit Produkten (z.B. Meerwasserentsalzung), die später mit dem menschlichen Körper in Kontakt treten. Um gesundheitsschädliche Auswirkungen auf den menschlichen Organismus zu verringern bzw. auszuschließen, werden von staatlichen Einrichtungen Reglementierungen aufgestellt, z.B. das Medizinproduktegesetz oder die Medizinprodukteverordnungen.^[3] Neben staatlichen Einrichtungen wie der US-amerikanischen Behörde für Lebens- und Arzneimittel (FDA, *engl.* Food and Drug Administration) fordern auch Organisationen wie die Weltgesundheitsorganisation (WHO, *engl.* World Health Organisation) strengere Regeln für bspw. den Einsatz von Lösemitteln bei der Herstellung von Produkten für die Lebensmittelindustrie oder Medizintechnik.^[4] Die derzeit existierenden Prozesse zur Herstellung von Membranen inkludieren den Einsatz von Lösemitteln. Bei einer Anwendung in der

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Lebensmittelindustrie oder im medizinischen Bereich müssen die Membranen daher vom Lösemittel gereinigt werden, was ein zusätzlicher zeit- und kostenintensiver Produktionsschritt ist. Deshalb rücken lösemittelfreie und nachhaltige Prozesse wie das physikalische Schäumen mehr in den Fokus der Entwicklungsarbeit, bei denen eine Reduktion oder sogar eine vollständige Entfernung der organischen Lösemittel aus dem Membranherstellungsprozess angestrebt wird. Neben dem Aspekt eines größeren Anwendungsgebiets der lösemittelfrei hergestellten Membranen sind letztendlich die ökonomischen und ökologischen Vorteile die treibenden Kräfte für die Entwicklung neuer Herstellungswege. Mit dem Einsparen des Reinigungsschritts zur Entfernung des Lösemittels werden sowohl die erforderliche Energie für die Herstellung, Rückgewinnung und Reinigung des Lösemittels als auch die erforderliche Energie für die Nachbehandlung der Membranen und für die Abwasseraufbereitung eingespart.

Bereits jetzt beschäftigen sich Forschungsgruppen damit, alternative Prozesse zur Einhaltung der medizinischen, lebensmitteltechnischen und umweltspezifischen Vorschriften zu entwickeln, in denen die Membranleistungsfähigkeit mindestens so hoch ist wie die Leistungsfähigkeit von derzeitig eingesetzten Membranen. In den momentan wichtigsten Membranherstellungsverfahren und -technologien, z.B. dem lösemittelinduzierten Phasenseparationsprozess, werden organische Lösemittel zur Generierung einer porösen Struktur verwendet.^[5, 6] Durch eine Kombination zweier verschiedener Phaseninversionsprozesse ist eine Optimierung der bestehenden Prozesse bezogen auf die Membranleistungsfähigkeit möglich, und der Einsatz von Lösemitteln kann verringert werden. Somit erreicht man eine Verknüpfung der Vorteile beider Technologien.^[7, 8] Aber auch bei dieser Form der Membranherstellung ist noch ein Einsatz von organischen Lösemitteln notwendig.

Die sogenannten grünen Lösemittel bieten in speziellen Verfahren eine Alternative zu organischen Lösemitteln. Zu den grünen Lösemitteln zählen Wasser, überkritisches CO₂ und ionische Flüssigkeiten.^[9, 10] Die stärkste Aufmerksamkeit als Ersatz für organische Lösemittel erweckte in diesem Zuge CO₂, da es sich um eine ungiftige, nicht brennbare und preiswerte Verbindung handelt. Der Einsatz von CO₂ im überkritischen Zustand als Nichtlösemittel (anorganisches Lösemittel) führt zu einer Verringerung der eingesetzten Menge eines organischen Lösemittels in phaseninduzierten Prozessen. Jedoch ist die Einstellung von

Membraneigenschaften für spezielle Anwendungen schwieriger.^[11] Aus den oben genannten Gründen ergibt sich die Notwendigkeit der Entwicklung eines neuen umweltfreundlichen und nachhaltigen Membranherstellungsverfahrens mit einer Reduktion oder sogar Eliminierung von organischen Lösemitteln und Vermeidung von kosten- und zeitintensiven Nachbehandlungen.

Ziel dieser Dissertation ist die ohne Einsatz von organischen Lösemitteln freie Bildung einer porösen Schaumstruktur mit einer offenporigen Außenhaut, die in der Weiterentwicklung als Membran eingesetzt werden kann. Der Ansatz basiert auf dem physikalischen Schäumen von amphiphilen Blockcopolymeren mit einem hydrophoben und einem hydrophilen Block. Dabei liegt der Schwerpunkt auf Polystyrol-*block*-Poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP)-Diblockcopolymeren. Die vorwiegend untersuchte Gleichgewichtsmorphologie aufgrund der Mikrophasenseparation des PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren sind hexagonal angeordnete Zylinder des P4VP-Blocks in einer PS-Matrix. Synthetisiert werden die PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren über eine sequenzielle anionische Polymerisation mit anschließender Charakterisierung in Bezug auf Architektur und Morphologie. Zusätzliche Informationen über strukturelle Eigenschaften und viskoelastisches Verhalten sowohl in Scherung als auch in Dehnung werden mit den hergestellten Schäumen in Bezug gesetzt.

Zuerst wird nur der Einfluss von CO₂ auf das Schäumverhalten von PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren untersucht. Diese Versuche dienen der Bestimmung der optimalen Schäumtemperatur zur Herstellung gleichmäßiger Schaumstrukturen. Zudem wird gezeigt, welchen Einfluss das Molekulargewicht des Blockcopolymeren auf die erhaltene Schaumstruktur hat. Zur Generierung der porösen Struktur wird eine Kombination aus den beiden Treibmitteln CO₂ und Wasser eingesetzt. Diese beiden Treibmittel werden aufgrund ihres unterschiedlichen Sorptionsverhaltens sowohl in der hydrophoberen PS-Matrix (bzw. Poly(4-methylstyrol)-Matrix) als auch in den hydrophileren Zylindern des P4VP-Blocks ausgewählt. Untersuchungen des Sorptionsverhaltens der Treibmittel in das Blockcopolymer und dynamisch differenzielle Wärmeflusskalorimetrie sollen diesen Ansatz belegen.

2 Wissenschaftlicher Hintergrund

Für das Verständnis des Herstellungsprozesses poröser Polymermembranen mittels physikalischen Schäumens sind theoretische Grundlagen aus verschiedenen Gebieten notwendig. Dazu gehören Kenntnisse über Blockcopolymerer im Allgemeinen und über Mikrophasenseparation amphiphiler Blockcopolymerer im Speziellen, Hintergründe zu Schäumprozessen, insbesondere der Einfluss von Treibmitteln und die Entstehung der Schaumstruktur, sowie Wissen über das rheologische Verhalten der zu schäumenden Materialien. Diese zur Komplexität des Prozesses beitragenden Aspekte werden in den folgenden Kapiteln näher betrachtet. Abgeschlossen wird dieses Kapitel mit einem Überblick über den Stand der Forschung.

2.1 Blockcopolymerer

2.1.1 Aufbau und Synthese von Blockcopolymeren

Keine andere Materialklasse hat so rasant Einzug in den menschlichen Alltag gehalten wie die der polymeren Werkstoffe. Materialien aus synthetischen Polymeren sind aus vielen Bereichen des Lebens und auch aus der Industrie nicht mehr wegzudenken. Für den Erfolg der synthetisch hergestellten Polymere sind drei Gesichtspunkte verantwortlich. Zum einen ist es die Einstellbarkeit bestimmter Eigenschaften durch Variation von bspw. eingesetztem Monomer, Molekulargewicht oder Anzahl der Verzweigungen. Zum anderen war die Entwicklung neuer Verarbeitungsprozesse wie Extrusion oder Spritzguss möglich. Und zum dritten können die Monomere zeitnah und preiswert beschafft werden.^[12]

Eine besondere Art der Steuerung von Eigenschaften ist die Verwendung von z.B. zwei Monomeren innerhalb einer Polymerkette. Die daraus resultierenden Copolymerer unterscheiden sich in der Reihenfolge der aufeinanderfolgenden Monomereinheiten entlang der Polymerkette. Bei statistischen Copolymeren sind die Monomereinheiten zufällig über die Polymerkette verteilt. Bei Blockcopolymeren sind mindestens zwei Polymerblöcke kovalent miteinander verbunden, wodurch ein völlig neues Eigenschaftsprofil entsteht. So können bspw. harte und weiche Polymere miteinander verbunden werden, hydrophobe und hydrophile Polymere ergeben amphiphile Blockcopolymerer. Man unterscheidet Blockcopolymerer überwiegend nach linearen und verzweigten Blockcopolymeren

und auch nach der Anzahl der Blöcke. Zwei Polymerblöcke bilden Diblockcopolymer, drei Polymerblöcke Triblockcopolymer und mehrere Polymerblöcke Multiblockcopolymer (Abb. 2.1).^[13]

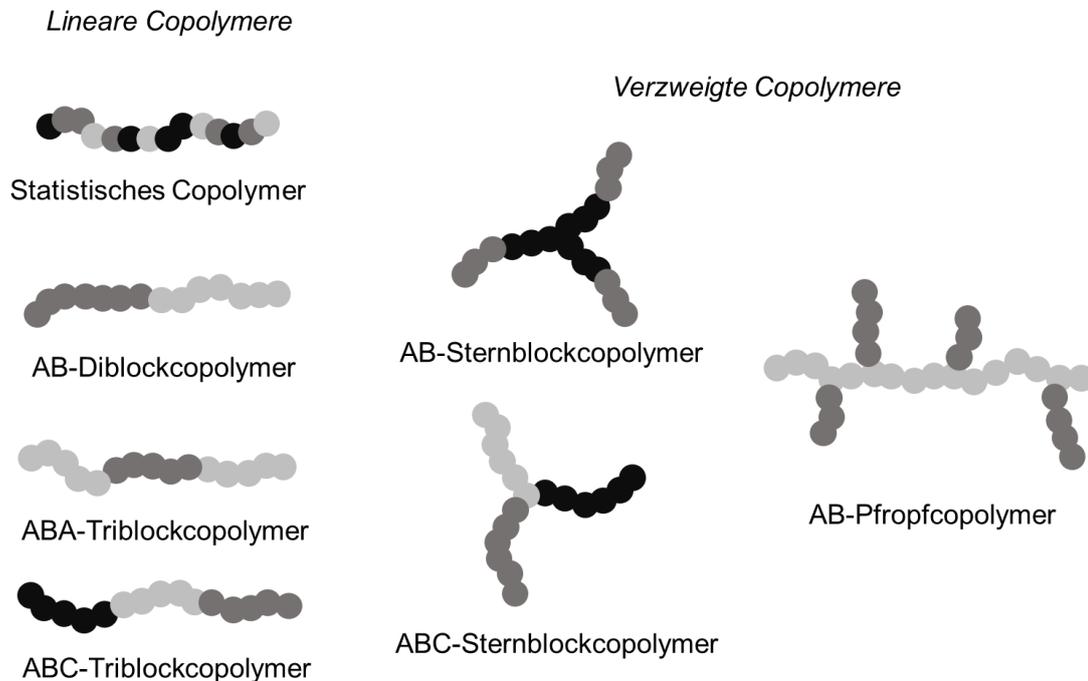


Abb. 2.1: Beispiele für Copolymer-Konfigurationen.

Die älteste und in der Praxis am häufigsten durchgeführte Methode zur Synthese von Blockcopolymeren ist die anionische „lebende“ Polymerisation, bei der das aktive Zentrum keine Terminierung erfährt. Erstmals beschrieben wurde die anionische Polymerisation Mitte der 1950er Jahre durch SWARCZ et al.^[14] Es existieren drei bekannte Synthesewege der „lebenden“ Polymerisation: die sequenzielle Monomeraddition, die Kopplung und die Transformation. Die Bedeutendste der drei Methoden ist die sequenzielle Monomeraddition. Wichtig für diese Polymerisation ist, dass Kettenabbruch- und Kettentransferreaktionen vernachlässigbar sind und dass der im Zwischenschritt entstandene erste Polymerblock A den zweiten Polymerisationsschritt schnell initiieren kann. Dazu müssen die Blöcke in einer definierten Reihenfolge polymerisiert werden.^[15] Der Kettenstart wird über eine organometallische Verbindung wie *sec*-Butyllithium initiiert. Wie der Name sequenzielle Monomeraddition besagt, wird in einer ersten Sequenz Block A und anschließend, in einer zweiten Sequenz, Block B polymerisiert.

Bei Einhaltung der Voraussetzungen erlaubt diese Art der Synthese eine gezielte Einstellung der Polymerstruktur in Bezug auf Molekulargewicht und prozentuale Zusammensetzung der Blöcke, sodass man auch von maßgeschneiderten Blockcopolymeren oder „macromolecular engineering“ spricht.^[16] Des Weiteren ist die Breite der Molekulargewichtsverteilung sehr klein bzw. die Polydispersität sehr gering. Häufig wird die Methode in Kombination mit einer speziellen Hochvakuumtechnologie angewendet, um sehr hohe, für die Reaktion notwendige Reinheitsgrade zu erlangen.^[17, 18] Verunreinigungen in der Reaktionsmischung würden zur Terminierung der aktiven Zentren führen.

2.1.2 Phasenverhalten von Polymerblends

Um das Phasenverhalten von Blockcopolymeren und damit einhergehend die Mikrophasenseparation zu erklären, wird zuerst das Phasenverhalten von Polymerblends, bestehend aus zwei Homopolymeren (binäre Polymermischung), betrachtet.

Die Mischbarkeit zweier Polymere ist von zwei physikalischen Größen abhängig, der Mischungsenthalpie H_m und der Mischungsentropie S_m , die beide u.a. von der absoluten Temperatur T abhängig sind. Die Mischungsenthalpie ergibt sich aus der Wechselwirkung der beiden Polymere, welche attraktiv (anziehend) oder repulsiv (abstoßend) sein kann. Hingegen wird das Bestreben, so viele Anordnungen wie möglich anzunehmen, durch die Mischungsentropie beschrieben und durch den Mischprozess begünstigt. Die Gibbs-Energie bzw. freie Mischungsenthalpie G_m setzt sich aus den Beiträgen der Mischungsenthalpie ΔH_m und der Mischungsentropie ΔS_m zusammen. Die Änderung der Gibbs-Energie ΔG_m ist wie folgt definiert:^[19]

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m. \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Bei einer negativen Differenz der Gibbs-Energie kommt es zu einer Mischung der beiden Polymerphasen.^[20] Basierend auf dieser thermodynamischen Überlegung entwickelten FLORY und HUGGINS eine Beschreibung des Mischungsverhaltens zweier Polymere.^[21, 22] Aus der Flory-Huggins-Theorie ergeben sich folgende Ausdrücke für die Änderung der Mischungsentropie ΔS_m und die Änderung der Mischungsenthalpie ΔH_m :

$$\Delta S_m = -R \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right) \quad (\text{Gl. 2.2})$$

und

$$\Delta H_m = RT \phi_A \phi_B \chi_{A,B}. \quad (\text{Gl. 2.3})$$

R	Allgemeine Gaskonstante
ϕ_A, ϕ_B	Volumenbruch/Volumenanteil des Polymers A bzw. B
N_A, N_B	Polymerisationsgrad des Polymers A bzw. B
$\chi_{A,B}$	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

Der zur Kettenlänge äquivalente Polymerisationsgrad und der Volumenbruch (hier äquivalent zum Volumenanteil) beider Polymere haben starken Einfluss auf die Mischungsentropie. Mit steigender Kettenlänge, d.h. mit steigendem Molekulargewicht, verringert sich der Beitrag der Mischungsentropie zur Gibbs-Energie. Daraus lässt sich ableiten, dass bei niedrigmolekularen Systemen überwiegend die Mischungsentropie für eine Mischung bzw. Entmischung verantwortlich ist und bei hochmolekularen Systemen überwiegend die Mischungsenthalpie (Gl. 2.1 bis 2.3). Auch dabei spielt der Volumenbruch der beiden Polymere eine Rolle. Zusätzlich entscheidend für das Mischungsverhalten zweier Polymere ist der Einfluss des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters $\chi_{A,B}$. Dieser charakterisiert die Wechselwirkungen zwischen den Polymersegmenten (Wiederholungseinheit der Polymere) und ist temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur nimmt der Wert des Wechselwirkungsparameters im Allgemeinen ab und eine Mischung des Systems wird begünstigt. Die Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Segmenten sind meist repulsiv, da die Polaritäten zweier Polymere meist auch verschieden sind. In dem Fall ist der Wert des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters positiv. Wechselwirkungen zwischen gleichen Segmenten sind überwiegend attraktiv.^[23] Im Falle von gleichen Segmenten wird der Wert des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters null. Nimmt die Gibbs-Energie ΔG_m einen positiven Wert an, dann kommt es zu einer Entmischung des Systems, der Phasenseparation. Die vorherrschenden enthalpischen, repulsiven Wechselwirkungen zwischen den beiden Polymeren erzwingen eine Ausbildung von Domänen auf makroskopischer Ebene, der sogenannten Makrophasenseparation, mit Domänengrößen im Mikrometerbereich. Die beiden Polymere

ordnen sich so zueinander an, dass die thermodynamisch günstigste, d.h. möglichst kleinste, Grenzfläche zwischen den Polymeren gebildet wird.

2.1.3 Phasenverhalten und Morphologien von Diblockcopolymeren

Die in dieser Arbeit verwendeten Copolymere sind ausschließlich lineare, amorphe Diblockcopolymere, die in der Schmelze verarbeitet werden. Deshalb werden im Verlauf der theoretischen Betrachtung die anderen Formen der Copolymere und das Verhalten in Lösung nicht weiter behandelt.

Eine Entmischung erfolgt bei Polymerblends auf makroskopischer Ebene. Da bei Blockcopolymeren die Blöcke kovalent miteinander verbunden sind, findet die Entmischung bei diesen in der Größenordnung der Polymerkettenlänge statt. Dieser Effekt nennt sich Mikrophasenseparation und beinhaltet eine Selbstorganisation des Systems in komplexe Morphologien. Die Polymerblöcke ordnen sich so zueinander an, dass sie ebenfalls den thermodynamisch günstigsten Zustand, mit kleinstmöglicher Grenzfläche zwischen den Polymerblöcken, einnehmen. Die ausgebildeten Mikrodomänen liegen in einer Größenordnung von 10 nm bis 100 nm.^[24, 25]

Ausgehend vom Phasenverhalten der Polymerblends können zusammenfassend drei Parameter zur Beschreibung des Phasenverhaltens von Blockcopolymeren aufgeführt werden: der Volumenanteil ϕ des Polymerblocks A bzw. des Polymerblocks B, der Polymerisationsgrad N des Blockcopolymeren und der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{A,B}$. Sowohl eine Zunahme des Polymerisationsgrads N als auch ein höherer Wert des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters $\chi_{A,B}$ führt zu einer bevorzugten Entmischung des Systems. Dementsprechend ist das Produkt χN der beiden Größen ein wichtiger Parameter, um Aussagen über das Mischungsverhalten zu treffen, und kann als allgemeines Maß für die Unverträglichkeit zweier Polymere betrachtet werden.^[26] Durch Auftragen des Produkts χN über dem Volumenanteil ϕ_A (bzw. $\phi_B = 1 - \phi_A$) lassen sich thermodynamische Gleichgewichtsmorphologien in einem Phasendiagramm veranschaulichen.^[27] Zu den bekanntesten Phasendiagrammen von Blockcopolymeren zählt das sogenannte Mean-Field-Phasendiagramm, das von MATSEN und BATES auf Grundlage der Self-Consistent-Field-Theory (SCFT-Theory) entwickelt wurde (Abb. 2.2).^[28]

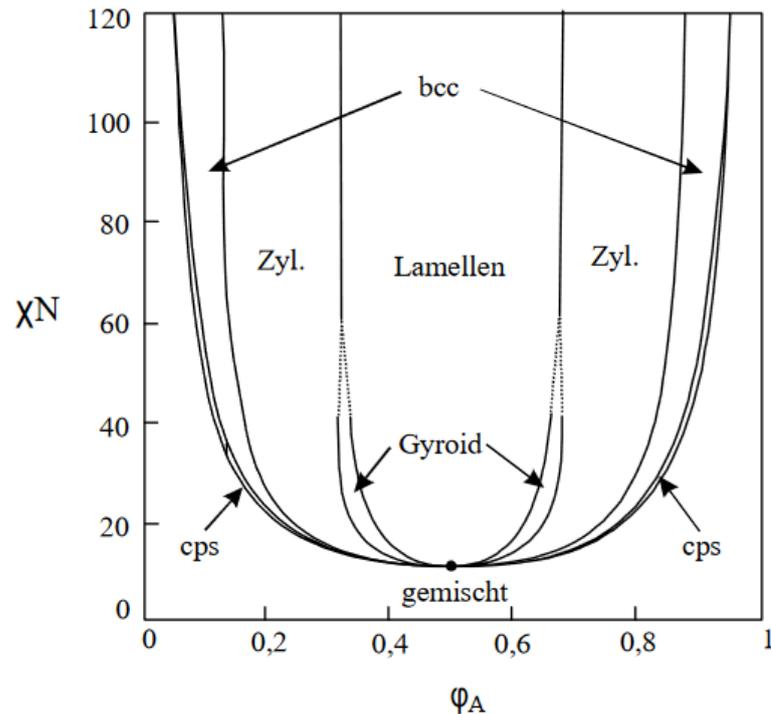


Abb. 2.2: Phasendiagramm eines Diblockcopolymeren nach MATSEN und BATES. Dargestellt sind der ungeordnete Bereich im unteren Abschnitt sowie die geordneten Bereiche der Mikrophasenseparation mit Lamellen, Doppelgyroiden, hexagonal angeordneten Zylindern (Zyl.) und Kugeln im kubisch-innenzentrierten Gitter (bcc) und mit kubisch dichtester Packung (cps).^[29]

Wie in Abbildung 2.2 gezeigt, ist die Ausbildung der Gleichgewichtsmorphologien abhängig vom Volumenanteil ϕ eines Polymeren und vom Produkt aus Polymerisationsgrad N und Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{A,B}$. Das Phasendiagramm wird in zwei Bereiche unterteilt: die ungeordnete Phase und die geordnete Phase. Die ungeordnete Phase bildet sich bei Werten von $\chi N < 10$, in der der entropische Beitrag bei der Berechnung der Gibbs-Energie dominiert. Bei Werten von $\chi N > 10$ überwiegt der enthalpische Anteil in der Gleichung und es kommt zum Übergang in die geordnete Phase, in den Bereich der Mikrophasenseparation. Dieser Übergang wird Ordnungs-Unordnungs-Übergang (ODT, engl. order-disorder-transition) genannt. Die Temperatur, bei der dieser Übergang stattfindet, wird als ODT-Temperatur T_{ODT} bezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters χ und die daraus resultierende Änderung des Produkts χN führen zu einer vertikalen Verschiebung des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs im Phasendiagramm. Dadurch kann die Mischbarkeit eines Blockcopolymeren durch Änderung der Temperatur beeinflusst

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

werden. Für ein symmetrisches Blockcopolymer ($\Phi_A = \Phi_B$) liegt der Ordnungs-Unordnungs-Übergang bei einem Wert von $\chi N = 10,5$.^[30, 31]

Innerhalb der geordneten Phase erfolgt eine weitere Unterteilung der Mikrophasenseparation in zwei Bereiche. Im schwachen Entmischungsbereich (WSL, *engl.* weak-segregation-limit) liegt der Wert von χN zwischen 10 und 15. In diesem Bereich existiert eine breite Grenzfläche zwischen den Mikrodomänen. Die geringe Unverträglichkeit der Polymerblöcke verursacht eine lokale Vermischung der beiden Polymerphasen. Bei χN -Werten oberhalb von 15 spricht man vom starken Entmischungsbereich (SSL, *engl.* strong-segregation-limit). Es kommt zu einer Verkleinerung der Grenzflächenschicht, um die Grenzflächenspannung zwischen den Polymerphasen zu verringern, bis hin zu einer scharfen Abtrennung der Polymerphasen zueinander. Der Konzentrationsverlauf senkrecht zur Grenzfläche entspricht im WSL dem Verlauf einer Sinuskurve, während der Konzentrationsverlauf im SSL eher durch scharfe An- und Abstiege gekennzeichnet ist und größere Abschnitte mit nur einem Polymerblock aufweist (Abb. 2.3). Diesen Sachverhalt kann man wie folgt grafisch darstellen:^[32]

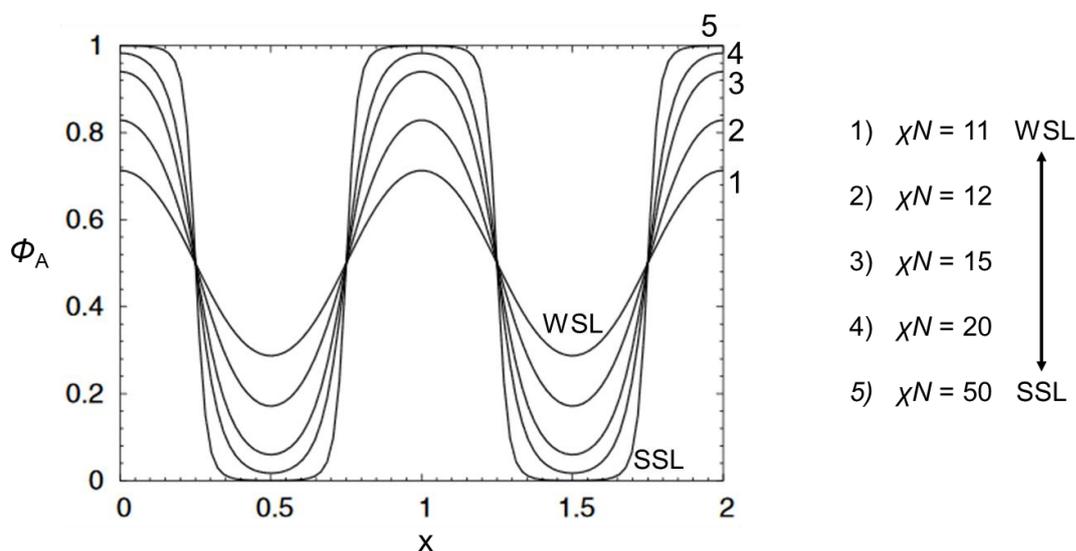


Abb. 2.3: Konzentrationsverlauf eines lamellaren Blockcopolymer mit dem Volumenanteil Φ_A des Polymers A entlang einer angenommenen Schnittkante x . Die Kurvenverläufe zeigen bei 1) $\chi N = 11$ eine schwache Entmischung in Form einer sinusförmigen Kurve und bei 5) $\chi N = 50$ eine starke Entmischung mit scharfen An- und Abstiegen und Bereichen ausschließlich eines Polymerblocks.^[32]

Das Produkt aus Polymerisationsgrad und Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter bestimmt überwiegend, ob ein Blockcopolymer ungeordnet oder geordnet in der Schmelze vorliegt, d.h. ob es Mikrophasen ausbildet. Entscheidend für die letztendlich ausgeprägte Morphologie ist jedoch der Volumenanteil des jeweiligen Polymers im Blockcopolymer (Abb 2.4). Je nach Volumenanteil der Polymerblöcke, welcher der prozentualen Zusammensetzung entspricht, ergeben sich unterschiedliche Gleichgewichtsmorphologien aus der Mikrophasenseparation.^[33] Aufsteigend nach dem Volumenanteil des Polymers A weisen Blockcopolymerer folgende Mikrodomänen auf: Kugeln, hexagonal angeordnete Zylinder, Doppelgyroide und Lamellen.^[34] Dies gilt jedoch nur bis zu einem Volumenanteil des Polymers A von 0,5. Danach dreht sich das Verhältnis der beiden Polymere im Blockcopolymer um und Polymer B bildet die Mikrodomänen aus. Kugeln, hexagonal angeordnete Zylinder und Lamellen zählen zu den klassischen Mikrostrukturen, während Doppelgyroide ebenso wie perforierte Lamellen und geordnete bikontinuierliche Doppeldiamanten als komplexe Mikrostrukturen angesehen werden.^[29] PS-*b*-P4VP-Blockcopolymerer bilden je nach Zusammensetzung lamellare, zylindrische oder sphärische Strukturen aus.

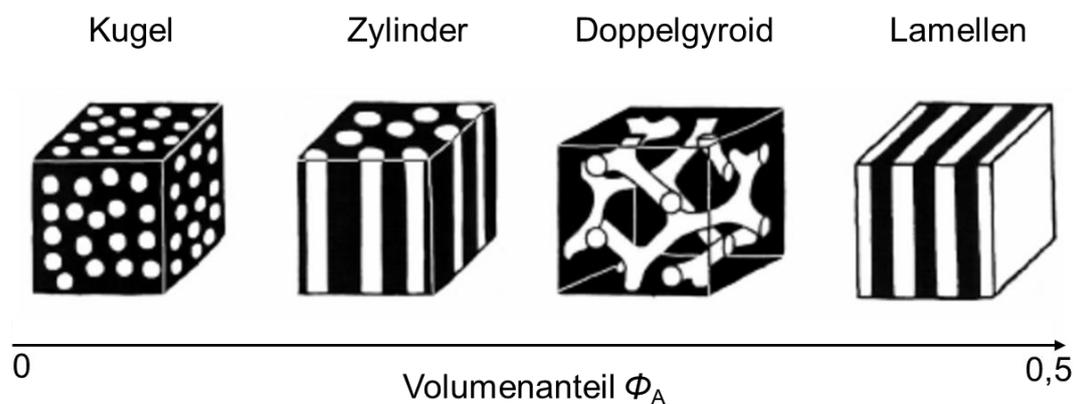


Abb. 2.4: Morphologien von Diblockcopolymeren. Mit steigendem Volumenanteil eines Polymers A ändert sich die Morphologie von sphärisch zu zylindrisch zu doppelgyroidal zu lamellar. Ab einem Volumenanteil Φ_A von 0,5 verhält sich Polymer B wie zuvor Polymer A.^[34]

2.2 Schäumen

Definiert wird ein Schaum als fein oder kolloidal verteilte Gasbläschen (dispersive Phase), die von festen oder flüssigen Wänden umgeben sind.^[35] Befindet sich die disperse Phase in einem Festkörper, spricht man von festen Schaumstoffen, welche nachfolgend als Schaumstoffe bezeichnet werden. Viele Werkstoffe wie Metall, Keramik, Glas, Kautschuk oder Kunststoffe lassen sich schäumen. Häufig kommen Kunststoffschäume zur Anwendung, da diese preiswert und leicht zu bearbeiten sind. Voraussetzung ist, dass das zu schäumende Material zu Beginn des Schäumprozesses in einem fließfähigen Zustand ist, wodurch die Schaumbildung erst möglich wird. Nach dem Schäumprozess muss das Material verfestigt sein, um die gebildete Schaumstruktur zu stabilisieren.^[36] Schaumstoffe zeichnen sich durch eine Vielzahl einstellbarer Eigenschaften aus, z.B. mechanische Stabilität, Dämpfung, geringe Wärmeleitfähigkeit und vielseitige Formgebung und Bearbeitbarkeit. Ihre Eigenschaften bieten wirtschaftliche Vorteile gegenüber homogenen Werkstoffen. Im Vergleich zu homogenen Werkstoffen verringert sich der Materialeinsatz und/oder das Gesamtgewicht des Bauteils, da Schaumstoffe geringere Raumgewichte (synonym für Dichte) aufweisen. Dies führt z.B. zu einer Verringerung der Kosten durch Einsparung von Material.

2.2.1 Einteilung der Schaumstoffe

Schaumstoffe lassen sich nach drei Eigenschaften einteilen: Verformbarkeit, Zellstruktur und Dichteverteilung innerhalb des Schaumstoffs (Abb. 2.5).^[37, 38]

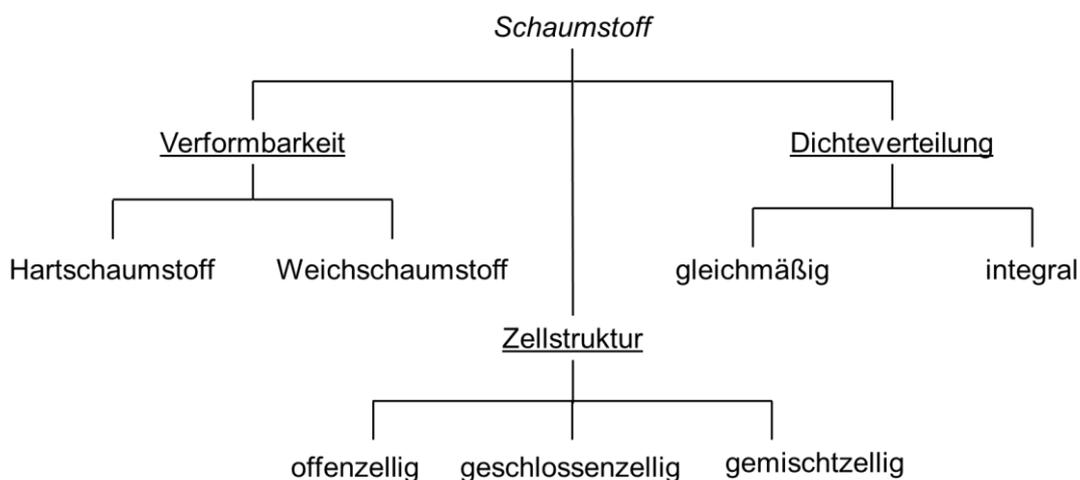


Abb. 2.5: Einteilung der Schaumstoffe nach charakteristischen Eigenschaften.

Bei der Verformbarkeit werden zwei Schaumstoffarten unterschieden. Hartschaumstoffe weisen in der Regel einen höheren Verformungswiderstand auf und sind bruchempfindlicher. Dagegen zeigen Weichschaumstoffe eine höhere Bruchdehnung bei geringerem Verformungswiderstand, woraus eine geringere Formstabilität resultiert. Hartschaumstoffe werden z.B. aus Polystyrol, Weichschaumstoffe z.B. aus Kautschuk hergestellt. Das bedeutendste Material zur Herstellung von geschäumten Produkten, Polyurethan (PUR), kommt sowohl als Hart- als auch als Weichschaumstoff zur Anwendung.

Ein weiteres wichtiges Unterteilungskriterium ist die Zellstruktur. Beim Schäumprozess können offen-, geschlossen- oder gemischtzellige Strukturen entstehen. Offenzellige Schaumstoffe bestehen aus miteinander verbundenen Zellen und werden besonders bei akustischen Aufgabenstellungen eingesetzt, da eintreffende Schallwellen gut absorbiert werden. Zudem sind sie durch die Fähigkeit, unter Komprimierung Luft freizulassen und bei Entlastung Luft aufzunehmen, als Polstermöbelfüllung geeignet. Geschlossenzellige Schaumstoffe sind charakterisiert durch Zellen abtrennende, durchgängige Wände, wodurch kein Gasaustausch stattfindet. Je nach Basismaterial sind sie für Anwendungen im direkten Kontakt mit Wasser geeignet, z.B. für Außenanwendungen. Auch in der Verpackungsindustrie werden geschlossenzellige Schaumstoffe eingesetzt. Einige gemischtzellige Schaumstoffe, z.B. Moosgummischäume, haben offenzellige Bereiche innerhalb einer überwiegend geschlossenzelligen Struktur. Dagegen weisen gemischtzellige Ethylen-Propylen-Dien-Schäume perforierte Zellwände auf. Eine Definition von gemischtzelligen Schaumsystemen ist wegen der starken Abhängigkeit vom verwendeten Basismaterial schwierig.

Die Dichteverteilung innerhalb eines Schaumstoffs ist ein weiteres Charakterisierungskriterium (Abb. 2.6). Die Dichteverteilung ist abhängig vom jeweils verwendeten Schäumverfahren. Bei der Herstellung von Schaumstoffen entsteht bis auf wenige Ausnahmen immer eine geschlossene Außenhaut, die garantiert, dass das zur Zellbildung benötigte Gas größtenteils im Material bleibt, da das Gas durch eine geschlossene Schicht langsamer diffundiert. Bei der Konfektionierung eines Schaumstoffs wird diese Außenhaut oft weggeschnitten, um einen Schaumstoff mit durchgängig gleicher Dichte zu erhalten. Die Außenhaut kann aber auch erhalten bleiben, sodass an dieser Stelle die Dichte des Schaumstoffs nah an die Dichte des Vollwerkstoffs (homogener Werkstoff) herankommt. Durch gezielt aus-

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

gewählte Prozessparameter ist eine integrale Dichteverteilung realisierbar. In diesem Fall besitzt der Schaumstoff einen Dichtegradienten mit der niedrigsten Dichte im Inneren und einer Zunahme der Dichte in Richtung Außenwand, bis die Dichte der Außenwand sich der Dichte des Vollwerkstoffs annähert.

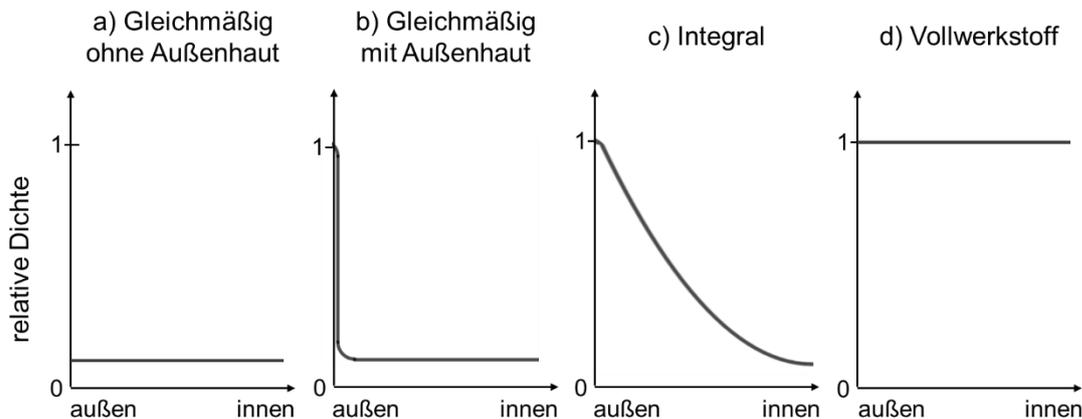


Abb. 2.6: Relative Dichteverteilung von außen nach innen bei Schaumstoffen mit a) gleichmäßiger Dichteverteilung, konfektioniert, b) gleichmäßiger Dichteverteilung, unkonfektioniert und c) integraler Dichteverteilung sowie d) bei einem Vollwerkstoff.

2.2.2 Herstellung von Schaumstoffen

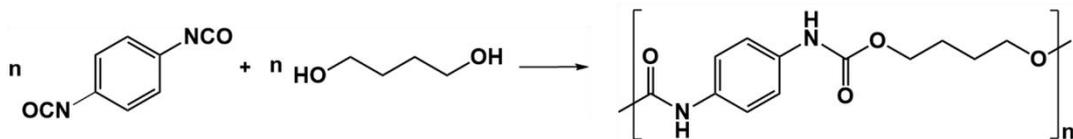
Zur Generierung von Schaumstrukturen werden drei Verfahren eingesetzt: chemisches, physikalisches und mechanisches Schäumen. Ein Sonderfall sind die mechanischen Verfahren, die ohne Treibmittel auskommen. Dazu zählt das sogenannte Schlagsahneverfahren, bei dem Luft in das zu schäumende System hineingeschlagen wird.^[37] Weitaus wichtiger und weiter verbreitet ist die Schaumherstellung mittels chemischen oder physikalischen Schäumens. Gemein ist beiden Prozessen der Einsatz von Treibmitteln für die Schaumbildung.

2.2.2.1 Chemisches Schäumen

Beim chemischen Schäumen unterscheidet man zwei Arten der Treibmittelerzeugung. Im ersten Fall wird die Treibmittelmenge durch eine chemische Reaktion des zu schäumenden Materials selbst erzeugt oder das Treibmittel spaltet sich durch eine geringe Zugabe einer reaktiven Komponente unter Bildung eines instabilen Zwischenprodukts ab. Das geschieht z.B. bei Polymerisations-

reaktionen wie Polyaddition oder Polykondensation. Ein Beispiel ist die Herstellung von Polyurethanschäumen (Abb. 2.7) über eine Polyaddition aus Diisocyanat und Diol unter Zugabe von Wasser. Das zugesetzte Wasser reagiert mit dem Diisocyanat zu einer instabilen Carbaminsäure. Dieses Intermediat zerfällt zu einem Diamin unter Abspaltung von CO_2 , dem Treibmittel zur Polyurethanschäumherstellung.

Polyaddition von Diisocyanat und Diol zu Polyurethan:



CO_2 -Abspaltung durch H_2O -Zugabe:

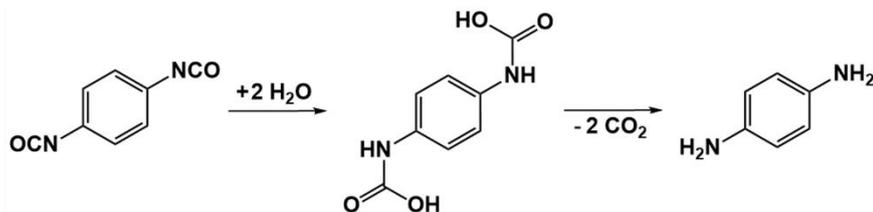


Abb. 2.7: Reaktionsschema zur Herstellung eines Polyurethanschaums am Beispiel der Polyaddition von *p*-Phenylendiisocyanat und 1,4-Butandiol unter Zugabe von Wasser.

Im zweiten Fall wird das Treibmittel durch thermischen Zerfall zugegebener, meist niedermolekularer Verbindungen generiert. Es wird zwischen endothermen Treibmitteln und exothermen Treibmitteln unterschieden. Endotherme Treibmittel verbrauchen bei ihrer Zersetzungsreaktion Energie, die üblicherweise durch Wärme eingebracht wird. Sie zersetzen sich in der Regel in ungefährliche Bestandteile wie CO_2 und Wasserdampf, sodass endotherme Treibmittel in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden können. Ein Anwendungsbeispiel sind die Backwaren, in denen dem Teig Backpulver als endothermes Treibmittel zugesetzt wird und der Teig durch die Bildung von CO_2 aufgeht. Bei den exothermen Treibmitteln wird bei der Zersetzungsreaktion Wärme freigesetzt. In der Industrie weit verbreitete exotherme Treibmittel sind *p*′,*p*-Oxybis(benzolsulfonylhydrazid) oder Azodicarbonamid. Sie werden z.B. bei der Herstellung von Zellkautschuk oder von

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

thermoplastischen Schäumen eingesetzt. Die Zersetzungsprodukte dieser exothermen Treibmittel sind Stickstoff, Ammoniak und Wasser. Zur Stabilisierung der gebildeten Schaumstruktur findet während der Schaumbildung parallel eine Vulkanisation durch Zugabe von Schwefel oder eine Vernetzung durch Zugabe von Peroxiden statt. Chemisch geschäumte Produkte besitzen eine Zellgröße über einen weit einstellbaren Bereich abhängig vom Anwendungsgebiet.

2.2.2.2 Physikalisches Schäumen

Das physikalische Schäumen beruht ausschließlich auf dem thermodynamischen Vorgang der Zellnukleierung, induziert durch ein im übersättigten Zustand vorliegendes Treibmittel, dessen Löslichkeit in der Polymerschmelze bei einem Druckabfall unvermittelt abnimmt. Dieses Prinzip wird überwiegend bei thermoplastischen Polymeren angewandt. In Abbildung 2.8 sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Polymer und Treibmittel sowie die für Sättigung und Schaumbildung relevanten Prozessparameter dargestellt.

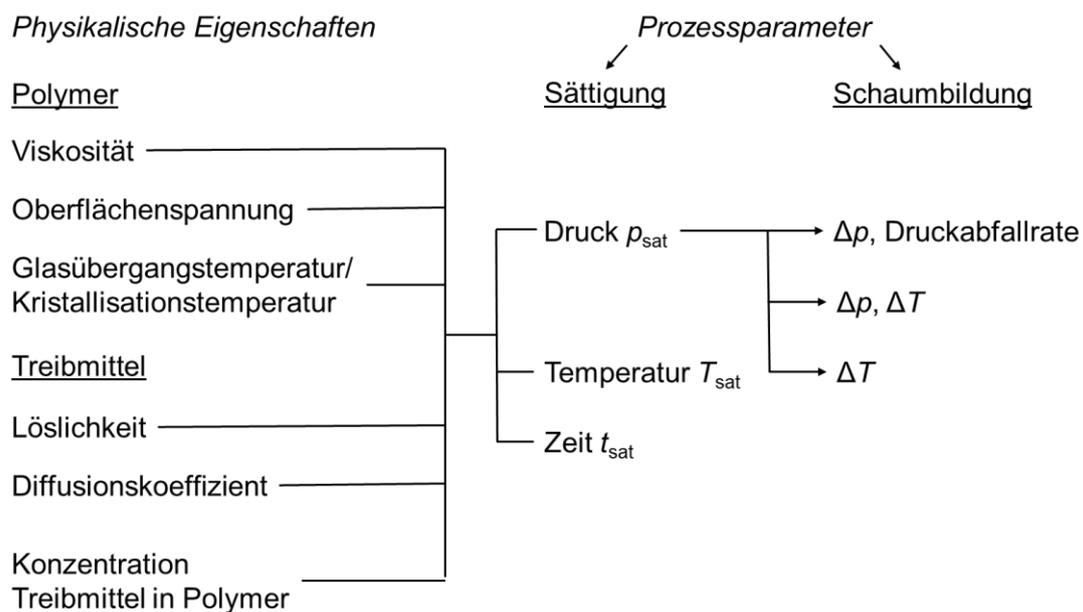


Abb. 2.8: Physikalische Eigenschaften von Polymer und Treibmittel und die Prozessparameter während Sättigung und Schaumbildung.

Die Vorteile gegenüber dem chemischen Schäumprozess sind eine gute Prozesskontrolle und Prozessstabilität, die Ausbildung gleichmäßiger Schaumstrukturen und geringe Treibmittelkosten. Im Gegensatz zum chemischen

Schäumen können kleinere Zellgrößen erreicht werden, z.T. bis in den Nanometerbereich. Generell sind mit dem physikalischen Schäumen Schaumzellengrößen vom Nanometer- bis Millimeterbereich einstellbar. Die beiden am stärksten etablierten Prozessverfahren des physikalischen Schäumens werden im Folgenden erläutert.

Im ersten Prozess werden niedrigsiedende Verbindungen durch thermische Energiezugabe verdampft. Die Volumenänderung durch die Zustandsänderung von flüssig zu gasförmig führt zum Aufschäumen des Polymers. Dafür muss das Polymer im fließfähigen Zustand sein und nach der Expansion genügend stabilisiert werden. Vorteil dieser Verfahrensart ist das Erreichen geringer Dichten bei vergleichsweise niedrigen Prozesstemperaturen.

Beim zweiten Prozess wird das Treibmittel dem Polymer unter hohem Druck zugeführt. Die eingesetzten Treibmittel sind Verbindungen, die im gasförmigen, flüssigen oder überkritischen Zustand in das Polymer eingebracht werden und sich dadurch gut dispergieren lassen. Durch das Treibmittel wird die Viskosität des Polymer-Treibmittel-Gemisches herabgesetzt und dieses in einen fließfähigen Zustand gebracht. Das Thema Treibmittel und dessen Einfluss auf das Polymer wird im Kapitel 2.2.4 weiterführend diskutiert. Die Zuführung des Treibmittels bewirkt eine Sättigung des Polymers mit dem Treibmittel. Die aufgenommene Menge an Treibmittel ist abhängig von Temperatur, Zeit, Druck und dem Löslichkeitsprodukt aus Polymer und Treibmittel. Dabei ist die aufgenommene Menge materialspezifisch und hängt vom verwendeten Polymer und eingesetzten Treibmittel ab. Je nach Art des Treibmittels verändert sich die Löslichkeit mit der Temperatur. So verringert sich bspw. die CO₂-Löslichkeit mit steigender Temperatur, währenddessen sich die N₂-Löslichkeit mit steigender Temperatur erhöht. Die Zeit unter Druckbelastung richtet sich nach der Sättigungszeit t_{sat} und wird im weiteren Verlauf für das Batch-Schäumen als Beladungszeit bezeichnet. Nach Erreichen der Sättigungszeit ändert sich die Konzentration des gelösten Treibmittels im Polymer nicht mehr, da der Partialdruck des Treibmittels außerhalb des Polymers gleich dem Partialdruck des Treibmittels innerhalb des Polymers ist. Die theoretische Sättigungszeit ist unendlich. Für den praktischen Ansatz beim Batch-Schäumen zylindrischer Proben existiert folgende Näherungsgleichung für die Sättigungszeit:^[39]

$$t_{\text{sat}} = 0,202 \frac{l^2}{D} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

- l Probendicke
 D Diffusionskoeffizient

Um eine praktisch vollständige Sättigung des Polymers mit dem Treibmittel zu garantieren, wird die Beladungszeit länger gewählt als die mit Gleichung 2.4 berechnete Sättigungszeit.

Mit steigender Druckbeaufschlagung erhöht sich die Menge an Treibmittel im Polymer. Außerdem steigt mit höherem Druck und daraus resultierend mit einer höheren Druckdifferenz die Zahl an Nukleierungspunkten, respektive die Anzahl der generierten Zellen. Durch die Veränderung der Prozessparameter Temperatur, Beladungszeit, Druck und Druckablassrate kann eine angestrebte Schaumstruktur erreicht werden.^[40, 41] Um die Schaumbildung zu initiieren, wird der Druck schlagartig abgelassen, meist auf Umgebungsdruck. Das kann durch Öffnen eines Ventils oder durch den Austritt aus der Düse umgesetzt werden. Durch den starken Druckabfall ändert sich der Partialdruck des Treibmittels außerhalb des Polymers und die Löslichkeit des Treibmittels innerhalb des Polymers wird herabgesetzt. Es kommt zur Schaumbildung. Die Schaumbildung erfolgt in drei Schritten: Nukleierung der Schaumzelle, Wachstum der Schaumzelle und Stabilisierung der Schaumzelle (siehe Kapitel 2.2.3). Aufgrund des Joule-Thomson-Effekts, verursacht durch eine isenthalpe Druckminderung, verringert sich bei den meisten eingesetzten Treibmitteln die Temperatur des Systems sehr stark. Das kann zu einer Verfestigung des Polymers führen. Um dem entgegenzusteuern und um die Fließfähigkeit des Polymers beizubehalten, wird häufig Energie in Form von Wärme oder UV-Strahlung zugeführt.

Der physikalische Schäumprozess kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen.^[42] Wichtig bei beiden Prozessen ist eine Überwachung von Druck und Temperatur.^[43] Vorteil des diskontinuierlichen Verfahrens sind die geringen Anschaffungskosten der Maschinen, weswegen dieses Verfahren besonders geeignet für die Forschung und Entwicklung ist, um das Schäumverhalten neuer Materialien zu analysieren und bestehende Prozesse zu optimieren. Nachteil ist die geringe Produktionsmenge, sodass überwiegend Produkte mit

wenig Jahresvolumen damit hergestellt werden. Ein wichtiger Bereich des diskontinuierlichen Schäumens ist die Herstellung von Blockschäumen für die Verpackungs- und Bauindustrie. Bei einem hohen Jahresvolumen an Schaumprodukten werden in der Industrie bevorzugt kontinuierliche Prozesse wie das Extrusionsverfahren angewendet.^[44, 45] Die Herausforderungen bei der Extrusion bestehen darin, die Treibmittelzufuhr messtechnisch zu kontrollieren und die schnelle Eintragung des Treibmittels in die Polymerschmelze zu gewährleisten, damit sich dieses gleichmäßig und homogen im Polymer verteilt. Der Druck im Extruder muss an jedem Punkt aufrechterhalten werden, damit das Treibmittel zu jedem Zeitpunkt in gelöster Form vorliegt. Zudem muss ein starker Druckabfall an der Extruderdüse garantiert sein, um eine Schaumbildung zu initiieren.^[46]

Ein anderer diskontinuierlicher, aber in der Industrie häufig angewandeter Prozess ist der Spritzguss. Eine Variante des Spritzgusses ist die schlagartige Injektion des Treibmittels in die Polymerschmelze unter hohem Druck. Nach Wegnahme des Einspritzdrucks beginnt die Zellnukleierung und die Schaumstruktur bildet sich aus. Eine weitere Variante ist das Thermoplastische Schaumspritzgießen (TSG). Hierbei wird in einem vorgeschalteten Extruder das Treibmittel in der Polymerschmelze gelöst und anschließend in ein mit Gegendruck beaufschlagtes, atmendes Werkzeug gespritzt, sodass das Polymer kontrolliert im Werkzeug geschäumt werden kann. Besondere Formen des TSG-Verfahrens sind das MuCell[®]-Verfahren und das ErgoCell[®]-Verfahren.^[47]

Wie bereits erwähnt, wird in der Forschung überwiegend diskontinuierlich geschäumt, da es für die benötigten Mengen die kostengünstigste Variante ist. Dies geschieht in der Regel mit dem Batch-Schäumverfahren (Abb. 2.9).^[48, 49] Hierfür wird das Polymer in einen Hochdruckreaktor vorgelegt und dieser mit dem Treibmittel bis zum gewünschten Beladungsgrad gefüllt. Während der Beladungszeit, in der das Treibmittel im Polymer gelöst wird und zur Viskositätserniedrigung des Polymer-Treibmittel-Gemischs bzw. zur Plastifizierung der Matrix führt, werden Druck und Temperatur stetig kontrolliert. Zur Initiierung der Schaumbildung wird der Druck schlagartig über ein Ventil abgelassen und der Reaktor gegebenenfalls rapide erwärmt.

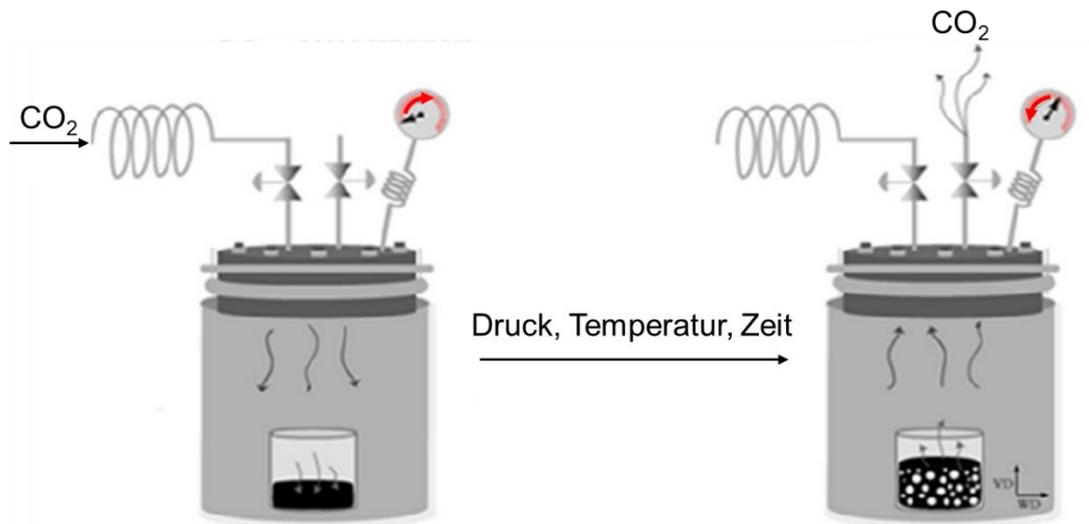


Abb. 2.9: Schematische Darstellung des Batch-Schäumverfahrens.^[50]

2.2.3 Schaumbildungsmechanismus beim physikalischen Schäumen

Zur Ausbildung einer Schaumstruktur sind drei Schritte notwendig:

1. Generierung der Zellen durch Nukleierung,
2. Zellwachstum und
3. Stabilisierung der Zellen.^[42, 51-53]

Sowohl die Nukleierung als auch das Zellwachstum folgen sehr komplexen Mechanismen. Durch die Anzahl der Variablen zur Beschreibung der Schaumbildung ergeben sich partielle Differenzialgleichungen, deren numerische Lösung mithilfe von computergestützten Programmen möglich ist.

2.2.3.1 Nukleierung

Im ersten Schritt findet die Nukleierung statt. Sie ist eine erste, zufällige Entstehung von Zellkeimen, die später die Schaumzellen ergeben. Voraussetzung ist, dass das Polymer im fließfähigen Zustand ist. Erreicht wird dieser Zustand entweder durch eine Plastifizierung der Matrix aufgrund des gelösten Treibmittels oder durch Einstellung der Prozesstemperatur oberhalb des Glasübergangs. Es wird zwischen der homogenen und der heterogenen Nukleierung unterschieden. Zur Erklärung der Nukleierung wird oftmals die klassische Nukleierungstheorie (CNT, *engl.* Classical Nucleation Theory) herangezogen, auch wenn diese Abweichungen zum Nukleierungsverhalten gasförmiger Stoffe in Polymerschmelzen aufweist.^[52-56] Die homogene Nukleierung findet ohne Zugabe von Nukleierungs-

helfern statt und wird durch einen Druckabfall oder Temperaturanstieg initiiert, der zu einer thermischen Destabilisierung des homogenen Polymer-Gas-Gemischs führt. Die Ausbildung der Keimzelle durch eine Übersättigung des gelösten Gases im Polymer beginnt. Die homogene Nukleierungsrate J wird nach COLTON wie folgt berechnet:^[57]

$$J = f_0 c_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{k_B T}\right). \quad (\text{Gl. 2.5})$$

f_0	Frequenzfaktor
c_0	Gaskonzentration, Treibmittelkonzentration
ΔG_{hom}^*	Gibbs-Energie der homogenen Nukleierung
k_B	Boltzmann-Konstante
T	absolute Temperatur

Für die Ausbildung einer metastabilen Zelle ist eine Zunahme der Gibbs-Energie ΔG_{hom}^* bis zum Überschreiten einer Energiebarriere zur homogenen Nukleierung notwendig:

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi}{3(\Delta p)^2} \gamma_{\text{gl}}^3. \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Δp	Druckdifferenz bei Druckentlastung
γ_{gl}	Oberflächenspannung an der Grenzfläche

Oberhalb der Energiebarriere ist die Keimzelle so weit gewachsen, dass ihr Radius R_P größer als der kritische Radius r^* ist. Bei einem kleineren Radius kollabiert die entstandene Keimzelle wieder:

$$r^* = \frac{\gamma_{\text{gl}}}{\Delta p}. \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Aus den oben eingeführten Gleichungen lässt sich ableiten, dass eine Erhöhung der Gaskonzentration die Keimbildung positiv beeinflusst. Durch eine Konzentrationszunahme verringert sich die Oberflächenspannung an der Grenzfläche und

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

die Nukleierungsrate nimmt zu. Auch eine höhere Druckdifferenz begünstigt die Nukleierung durch Herabsetzen der Energiebarriere, die durch ΔG_{hom}^* beschrieben wird.

Bei der homogenen Nukleierung wird vorausgesetzt, dass keine störenden Partikel wie z.B. Verunreinigungen oder raue Oberflächen an Werkzeugen im System vorhanden sind. Da das in der Praxis schwer umsetzbar ist, bestehen die Schaumbildungsprozesse in der industriellen Verarbeitung aus einer Kombination von homogener und heterogener Nukleierung oder basieren sogar ausschließlich auf dem Prinzip der heterogenen Nukleierung, wenn z.B. Füllstoffe in der Matrix sind. Im Gegensatz zur homogenen Nukleierung entsteht dabei die Keimzelle an einer heterogenen Grenzfläche, die überwiegend aus z.T. gezielt eingebrachten Nukleierungsmitteln besteht. Das setzt die zu überschreitende Energiebarriere herab, so dass eine Stabilisierung der Keimzelle mit einer geringeren Gibbs-Energie ΔG_{het}^* erreicht wird. Dabei hat die Oberflächentopografie des Nukleierungsmittels einen entscheidenden Einfluss auf die Verringerung der Gibbs-Energie. Das wird mit der Einführung eines Formfaktors $S(\Theta)$ berücksichtigt und ergibt folgenden Zusammenhang:

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \Delta G_{\text{het}}^* S(\Theta). \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Der Formfaktor $S(\Theta)$ ist eine Funktion des Kontaktwinkels Θ (Benetzungswinkel) zwischen der Keimzellenwand und der Oberfläche des Nukleierungsmittels und wird durch eine Cosinus-Funktion beschrieben. Somit gilt in diesem Falle für den Formfaktor $0 \leq S(\Theta) \leq 1$. Daraus und aus Gleichung 2.8 ergibt sich, dass die homogene Nukleierung immer energetisch höher liegt als die heterogene Nukleierung (Abb. 2.10). Die Wirkungsweise der Nukleierungsmittel wird bestätigt. Im Falle, dass beide Nukleierungen auftreten, läuft bevorzugt die heterogene Nukleierung ab.

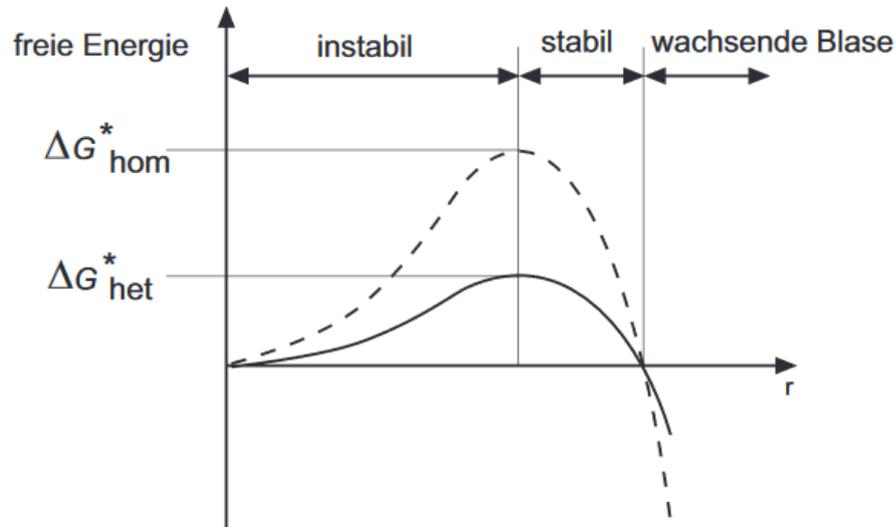


Abb. 2.10: Verlauf der Gibbs-Energie ΔG^* für die homogene und heterogene Nukleierung mit dem Maximum bei der zu überschreitenden Energiebarriere zur Keimzellenstabilisierung.^[53]

2.2.3.2 Zellwachstum

Das Zellwachstum schließt sich an die Nukleierungsphase an, nachdem genügend Keimzellen generiert wurden.^[58, 59] Dabei diffundiert das in der Polymerschmelze gelöste Treibmittel gasförmig in die Keimzelle und bildet eine Schaumzelle. Am vereinfachten Modell einer Keimzelle in einer homogenen Polymermatrix soll das Prinzip beschrieben werden, das auf alle anderen Zellen angewendet werden kann (Abb. 2.11):^[53] Die Keimzelle ist von dem homogenen Polymer-Gas-Gemisch umgeben. Zu Beginn des Zellwachstums beträgt die Konzentration der endlichen Menge an Treibmittel in jedem Punkt des Gemischs c_0 . Dagegen ist die Konzentration des Treibmittels innerhalb der Keimzelle sehr gering. Der Konzentrationsunterschied zwischen dem Polymer-Gas-Gemisch und der Keimzelle ist die treibende Kraft zur Diffusion des gasförmigen Treibmittels in die Keimzelle. Der in der Zelle entstehende Gasdruck verdrängt die umgebende Polymerschmelze, woraus sich eine Vergrößerung des Zellvolumens ergibt. Durch die Diffusion des Treibmittels aus der Polymerschmelze verringert sich der Plastifizierungseffekt und die dynamische Viskosität erhöht sich. Auf der Grundlage des Stokesschen Gesetzes kann der Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit w und dynamischer Viskosität η der Polymererschmelze durch folgende Gleichung dargestellt werden:^[53]

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

$$w = \frac{2}{9} \frac{g r^2}{\eta} \Delta\rho. \quad (\text{Gl. 2.9})$$

g Normalfallbeschleunigung

r Zellradius

$\Delta\rho$ Dichtedifferenz zwischen Treibmittel und Polymerschmelze

Aus Gleichung 2.9 lässt sich schlussfolgern, dass eine Vergrößerung des Zellradius die Diffusionsgeschwindigkeit w erhöht. Durch die Volumenzunahme verringert sich die relative Treibmittelkonzentration in der Zelle. Der aufrechterhaltene Konzentrationsunterschied fördert zu Anfang das weitere Diffundieren in die Zelle. Dieser Vorgang ist zeitlich begrenzt, da die Konzentration an Treibmittel in der Polymerschmelze abnimmt und sich über die Zeit gesehen die Konzentrationen ausgleichen. Mit der Reduktion der Treibmittelkonzentration in der Polymerschmelze geht eine Zunahme der dynamischen Viskosität einher. Wie in Gleichung 2.9 beschrieben, wirkt eine Zunahme der dynamischen Viskosität der Diffusionsgeschwindigkeit entgegen. Im Idealfall endet das Zellwachstum bei Erreichen des Konzentrationsausgleichs und gleichzeitiger Stabilisierung der polymeren Zellwand.

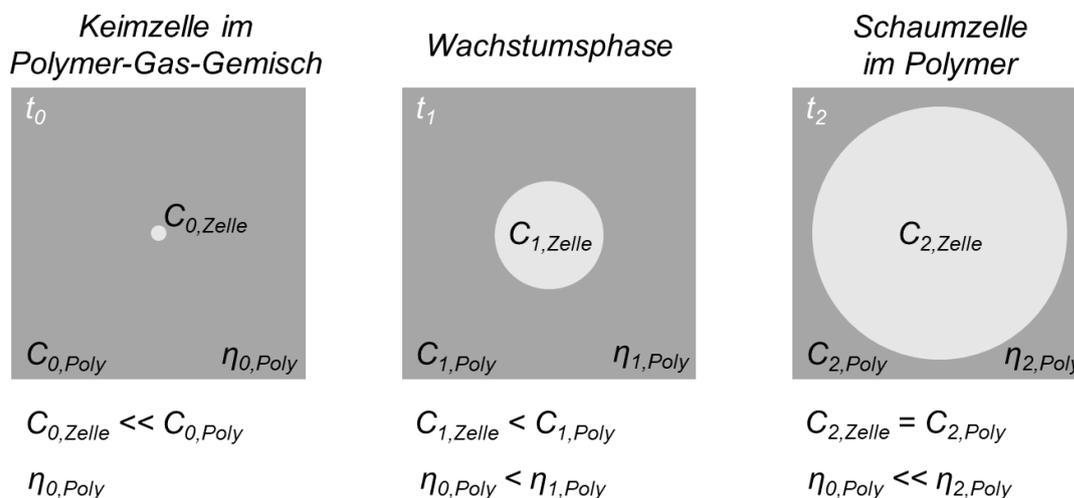


Abb. 2.11: Zeitlicher Ablauf des Zellwachstums mit den Änderungen der Treibmittelkonzentration in der Polymerschmelze c_{Poly} und in der Zelle c_{Zelle} sowie mit der Änderung der dynamischen Viskosität η_{Poly} , dargestellt am vereinfachten Modell.

2.2.3.3 Zellstabilisierung

Die Stabilisierung der gewachsenen Zelle erfolgt über ein Einfrieren der gebildeten Zellwand.^[54] Im eingefrorenen Zustand befindet sich das Polymer im glasartigen Zustand und ist nicht mehr fließfähig. Dadurch reicht der in der Zelle aufgebaute Gasdruck und damit die geleistete Volumenarbeit der Zelle nicht mehr aus, um die benötigte Energie zum Vergrößern der Zelle zu generieren. Der Übergang vom fließfähigen zum glasartigen Zustand wird häufig schon allein durch das Ablassen des Drucks erreicht. Die schnelle Volumenausdehnung des Treibmittels entspricht einer isenthalpischen Entspannung. Die isenthalpische Druckminderung führt zum Joule-Thomson-Effekt, wodurch sich die Temperatur im System stark verringert und das Polymer in den glasartigen Zustand versetzt wird. Viele Polymere werden mit einem Treibmittel beladen, das als Weichmacher fungiert. Dadurch wird das Polymer durch die Sättigung mit Treibmittel plastifiziert und die Glasübergangstemperatur so weit herabgesetzt, dass sie unterhalb der Prozessstemperatur liegt und sich das Polymer im fließfähigen Zustand befindet. Während der Diffusion des Treibmittels aus dem Polymer in die Schaumzellen sinkt dessen Konzentration im Polymer, die Glasübergangstemperatur des Polymers nimmt wieder ihren über der Prozessstemperatur liegenden Ausgangswert an und das Polymer befindet sich wieder im ursprünglich glasartigen Zustand. Zudem weisen einige Polymere beim Dehnvorgang den Effekt auf, dass sich die Dehnviskosität im Vergleich zur Viskosität im linear-viskoelastischen Bereich stark erhöht. In dem Fall spricht man vom dehnverfestigenden Verhalten des Systems, was ebenfalls zur Stabilisierung des Schaums beiträgt. Durch Einstellung der Prozessparameter ist es möglich, den optimalen Übergang von Zellwachstum zu Zellstabilisierung zu erhalten und damit den maximalen Aufschäumgrad des Polymers zu erreichen. Die wichtigsten Größen hierfür sind die Treibmittelkonzentration im Polymer, welche über Beladungsdruck und Sättigungstemperatur eingestellt werden kann, und die Schäumtemperatur.

Bei zu geringen Treibmittelkonzentrationen findet der Konzentrationsausgleich statt, wenn das Polymer noch im fließfähigen Zustand ist. Das führt zu einem Kollabieren der Zellen. Bei zu hoher Treibmittelkonzentration ist der in der Zelle aufgebaute Gasdruck zu hoch, sodass die unstabilisierte polymere Zellwand reißt. Dieser Effekt führt zu offenporigen Schäumen und ist in einigen Anwendungen ge-

wünscht. Jedoch ist die so generierte offenporige Schaumstruktur sehr unregelmäßig und schlecht kontrollierbar.

Der gesamte Prozess der Schaumbildung – Nukleierung, Zellwachstum und Zellstabilisation – läuft in der Praxis in einem Zeitfenster von nur wenigen Millisekunden ab.

2.2.4 Einfluss des Treibmittels

Die mit Abstand am meisten verwendeten Inertgase zum Schäumen sind Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Stickstoff (N₂).^[60] Beide sind schnell und einfach verfügbar, preiswert und umweltfreundlich. Zudem erreichen beide Gase den überkritischen Zustand unter moderaten und leicht realisierbaren Bedingungen. Im überkritischen Zustand besitzt die Substanz eine Dichte wie im flüssigen Zustand, behält jedoch Eigenschaften des Gases bei, wie eine sehr geringe Viskosität oder Oberflächenspannung. Auch wenn CO₂ im Gegensatz zu N₂ als Treibhausgas gilt, wird es als umweltfreundlich treibhausneutral eingestuft. Das in der Industrie eingesetzte CO₂ ist entweder ein Nebenprodukt aus technischen Prozessen, z.B. aus der Ammoniakherstellung oder aus Gärprozessen, oder wird direkt aus der Luft extrahiert.^[61]

Die große Verfügbarkeit und die besonderen physikalischen Eigenschaften des CO₂ führen zu einem hohen Forschungsinteresse auf diesem Gebiet. Viel Aufwand wird auf die Suche nach alternativen, grünen Lösemitteln betrieben, mit denen nachhaltige und umweltfreundliche Prozesse entwickelt werden können. Vor allem die Reduktion oder sogar komplette Substituierung von organischen Lösemitteln steht dabei im Fokus. Voraussetzung dafür ist das Meistern von vier Herausforderungen:^[62] Austausch von nicht-grünen Lösemitteln durch grüne Lösemittel (z.B. unter Nutzung des Kamlet-Taft-Diagramms), Identifizierung eines grünen Lösemittels, Suche nach einfach ersetzbaren polaren aprotischen Lösemitteln und Abschaffung der Destillation. Durch diese Strategie können alternative Produkte in hochsensiblen Bereichen Anwendung finden, wobei sich CO₂ als eine gute Alternative zu organischen Lösemitteln herausgestellt hat.^[63, 64]

Die Vorteile des Treibmittels CO₂ zum Schäumen von Polymeren bestehen in der einstellbaren Menge an gelöstem Treibmittel über die ausgewählten Prozessparameter, in der Plastifizierung der Polymermatrix und in der schnellen Diffusionsrate. Für den Schäumprozess spielen die Diffusion des CO₂ in das Polymer, die

Löslichkeit des Polymers und das viskoelastische Verhalten des Polymers eine wichtige Rolle.^[65] Letzteres wird während der CO₂-Sättigung aufgrund des Weichmachereffekts des CO₂ sehr stark verändert. Das Herabsenken der Glasübergangstemperatur durch gelöstes Treibmittel und dessen Auswirkung auf den Schäumprozess ist Thema vieler Forschungsarbeiten.^[66-68] Gelöstes CO₂ kann Polystyrol so stark plastifizieren, dass die Glasübergangstemperatur der PS-Matrix fast auf Raumtemperatur reduziert wird.^[61] Eine von CHIOU et al. entwickelte und bewährte Methode zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur ist die dynamische Hochdruck-Differenzialkalorimetrie (HP-DSC).^[69, 70] Bei der HP-DSC können die Glasübergangstemperatur einer Polymermatrix, oder auch die Glasübergänge beider Polymere eines Blockcopolymers, in Abhängigkeit vom CO₂-Druck evaluiert werden.^[71] Das Prinzip entspricht dem einer konventionellen DSC, nur dass die Messkammer in einen Autoklav eingebaut ist und eine vollständige Sättigung der Probe mit dem Treibmittel garantiert sein muss. Auch eine Untersuchung des Einflusses zweier Treibmittel auf das Polymer ist möglich.

Von der Kombination zweier Treibmittel zur Herstellung nanoporöser Strukturen in Blockcopolymersystemen wird in der Literatur berichtet (siehe Kapitel 2.4). Das erste Prinzip beruht auf der Erhöhung der Polarität und demzufolge der Erhöhung der Löslichkeit von CO₂ in polaren Polymerblöcken durch ein polares Lösemittel. Dafür wird komprimiertes CO₂ im Lösemittel gelöst und anschließend das Blockcopolymer mit dieser CO₂-expandierten Flüssigkeit gesättigt, wo sie bevorzugt den polaren Block quillt. Danach wird die poröse Struktur durch schnelles Druckablassen generiert. Das zweite Prinzip beruht auf der Plastifizierung der Polymermatrix durch das CO₂. Anschließend diffundiert das polare Lösemittel durch die Polymermatrix in die polaren Mikrodomänen des Blockcopolymers. Die Mikrodomänen quellen durch das Lösemittel und dehnen sich aus. Zur Generierung der nanoporösen Struktur wird das CO₂ langsam aus der Polymermatrix entfernt und sie erreicht wieder den glasartigen Zustand. Durch Anlegen eines hohen Vakuums wird das Lösemittel aus den gequollenen Mikrodomänen entfernt und es entstehen Nanoporen. Die Selektivität der Treibmittel wird im vorliegenden Schäumprozess ausgenutzt. Das amphiphile PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer mit einer hydrophoberen PS-Matrix und mit hydrophileren, hexagonal angeordneten P4VP-Zylindern wird mit CO₂ und Wasser geschäumt. In der Theorie wird das CO₂ in beiden Polymerblöcken gelöst und plastifiziert die Blöcke, währenddessen Wasser aufgrund seiner

Polarität nur im hydrophileren P4VP-Block gelöst wird. Bei der Druckentlastung bildet sich im gesamten Blockcopolymer eine Schaumstruktur aus. Nach der Stabilisierung der aus PS bestehenden Schaumzellen sind die P4VP-Mikrodomänen aufgrund des enthaltenen Wassers weiterhin plastifiziert und können sich weiterhin ausdehnen, wodurch Poren in den Wänden der Schaumzellen entstehen. Dieser theoretische Ansatz soll durch Versuche belegt werden.

2.3 Rheologie

Die Rheologie bezeichnet die Lehre des Deformations- und Fließverhaltens von Körpern. Die Informationen aus rheologischen Messungen geben Auskunft über die Wahl der Prozessparameter, wie z.B. die Düsentemperatur bei Extrusionsprozessen. Ebenso lassen sich dadurch Aussagen über die Morphologie von Blockcopolymeren treffen und Ordnungs-Unordnungs-Übergänge darstellen. Für die Herstellung von porösen Polymerschäumen spielen die rheologischen Eigenschaften der eingesetzten Blockcopolymeren eine wichtige Rolle zur Ausbildung der angestrebten Schaummorphologie. Deswegen ist es notwendig, die physikalischen Eigenschaften tiefgründig zu analysieren und zu verstehen.

Die folgenden Kapitel erläutern die grundlegenden Aspekte der Rheologie sowie spezielle rheologische Mess- und Analysemethoden.

2.3.1 Viskoelastisches Verhalten

Das rheologische Verhalten von Körpern wird in drei Klassifizierungen zusammengefasst: ideal elastische Körper, ideal viskose Flüssigkeiten und viskoelastische Festkörper.

Einen ideal elastischen Körper zeichnet aus, dass er nach einer Krafteinwirkung in Form einer Deformation (z.B. Scherung, Dehnung oder Kompression) wieder vollständig in seinen Ausgangszustand zurückgeht, d.h. die zur Deformation des Körpers notwendige Energie wird bei Entlastung komplett wieder freigesetzt. Die Deformation ist bei elastischen Körpern unabhängig von der Belastungsdauer.

Amorphe homogene Polymere und auch Polymerschmelzen werden im Allgemeinen als isotrop angesehen und besitzen dementsprechend richtungsunabhängige physikalische Eigenschaften.^[72]

Für isotrope homogene Festkörper lautet das Hookesche Gesetz für senkrecht zur Fläche angreifende Kräfte:

$$\sigma = E \varepsilon, \quad (\text{Gl. 2.10})$$

bzw. für parallel zur Fläche angreifende Kräfte:

$$\tau = G \gamma. \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Bei linear-elastischen Festkörpern ist die Kraft direkt proportional zur Deformation, d.h. die Zugspannung σ bzw. Schubspannung τ ist direkt proportional zur Dehnung ε bzw. zur Scherung γ . Der Zusammenhang zwischen Kraft und Deformation wird über unabhängige Proportionalitätsfaktoren hergestellt und als Elastizitätsmodul (auch Young-Modul) E bzw. Schubmodul (auch Schermodul) G definiert. Die Moduln sind ein Maß des elastischen Widerstands gegen die aufgezogene Deformation. Der dritte wichtige Modul ist der Kompressionsmodul K , der den Zusammenhang zwischen Druckspannung und Volumenänderung beschreibt. Tabelle 2.1 veranschaulicht die drei Moduln und deren Art der Krafteinwirkung und Deformation.

Tabelle 2.1: Übersicht der Moduln mit dazugehöriger einwirkender Kraft und Art der Deformation.^[73]

Kraft	Deformation	Modul
Zugspannung σ	Dehnung ε	Elastizitätsmodul/Young-Modul E
Schubspannung τ	Scherung γ	Schermodul/Schubmodul G
Druck p	Volumenänderung ΔV	Kompressionsmodul K

Die als Querkontraktionszahl bezeichnete materialspezifische Poissonzahl ν verknüpft die drei Moduln über folgende Beziehungen:

$$E = 2G(1 + \nu) = 3K(1 - 2\nu). \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Vereinfacht darstellen lässt sich das ideal elastische Verhalten eines Körpers am Modell einer Feder, die unter Krafteinwirkung um eine bestimmte Länge deformiert wird und nach der Belastung durch die Kraft wieder ihre Ausgangslänge einnimmt.

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Dabei entspricht im linearen Deformationsbereich die Federkonstante dem Elastizitätsmodul.

Bei einer ideal viskosen Flüssigkeit ist das Verhalten bei einer Krafteinwirkung im Gegensatz zu elastischen Körpern nicht von der Art der Deformation, sondern von der Deformationsgeschwindigkeit abhängig, aber weiterhin zeitunabhängig. Zur Beschreibung amorpher homogener Polymere wird wieder von Isotropie und Inkompressibilität des Materials ausgegangen. Analog dem elastischen Verhalten amorpher Polymere bei kleinen Deformationen ist das viskose Verhalten amorpher Polymere bei kleinen Deformationsgeschwindigkeiten. Setzt man die Schubspannung τ oder Zugspannung σ ins Verhältnis zur Scherrate $\dot{\gamma}$ bzw. Dehnrate $\dot{\epsilon}_H$, ergibt sich die Scherviskosität η bzw. Dehnviskosität η_e . Der Zusammenhang von gemessener Schubspannung τ und Scherrate $\dot{\gamma}$ sowie der Zusammenhang von gemessener Zugspannung σ und Dehnrate $\dot{\epsilon}_H$ werden durch das Newtonsche Gesetz formuliert:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{bzw.} \quad \sigma = \eta_e \dot{\epsilon}_H. \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Dieses Verhalten wird mithilfe des Dämpfermodells veranschaulicht. Auf eine im Dämpfer befindliche Flüssigkeit wird durch einen Stempel eine Kraft ausgeübt. Der Widerstand der Flüssigkeit gegen die Krafteinwirkung entspricht der Viskosität.

Zwischen den beiden Extremfällen des elastischen Verhaltens von Festkörpern und dem viskosen Verhalten der Flüssigkeiten existiert das viskoelastische Verhalten, was u.a. bei Polymerschmelzen beobachtet wird. Bei diesem Verhalten besitzt das Material eine elastische und eine viskose Komponente, die sich überlagern. In diesem Fall sind entsprechend dem Deformationsverhalten Spannung und Dehnung zeitabhängige Größen, ebenso wie die dazugehörigen Moduln:

$$\sigma(t) = E(t) \varepsilon \quad \text{bzw.} \quad \sigma(t) = G(t) \gamma. \quad (\text{Gl. 2.14})$$

2.3.2 Zeitabhängige Viskoelastizität

Zur Charakterisierung des viskoelastischen Verhaltens werden u.a. zwei rheologische Messmethoden angewendet.^[74] Spannungsrelaxationsmessungen finden bei konstanter Deformation nach einem Deformationssprung statt, dabei ist die Änderung der Spannung eine Funktion der Zeit. Die Spannung fällt ab, was als

Relaxation bezeichnet wird. Das Kriechverhalten wird bei konstanter Spannung gemessen, wobei die Deformation eine Funktion der Zeit ist. Die Deformationsrate ist zu Beginn sehr hoch und nimmt im Verlauf der Zeit ab. Das Konvergieren der Deformationsrate gegen einen konstanten Wert wird als Kriechen bezeichnet.

Mithilfe von Modellen werden die oben genannten Eigenschaften erläutert. Für die Beschreibung des linear-viskoelastischen Verhaltens von Polymerschmelzen kann eine Kombination aus dem Verhalten von ideal elastischen Festkörpern und dem Verhalten von ideal viskosen Flüssigkeiten genutzt werden. Dafür werden die Modelle der Feder (Hooke-Element) und des Dämpfers (Newton-Element) der beiden Spezialfälle miteinander verknüpft. Wichtige Beispiele für einfache Modellbeschreibungen sind die Zweiparameter-Modelle: das Maxwell-Modell und das Kelvin-Voigt-Modell, welche im Folgenden näher erklärt werden.^[37, 73, 75]

Beim Maxwell-Modell sind Feder und Dämpfer in Reihe geschaltet (Abb. 2.12). Wird eine Zugspannung σ aufgebracht, dehnt sich die elastische Feder sofort aus und der Dämpfer wird mit einer konstanten Deformationsrate gedehnt. Eine Entlastung führt zur sofortigen Entspannung der Feder, aber auch diese Entspannung wird durch die Viskosität des Newton-Elements gedämpft, die Energiedissipation. Das elastische Verhalten wird nur kurz nach Be- bzw. Entlastung sichtbar.

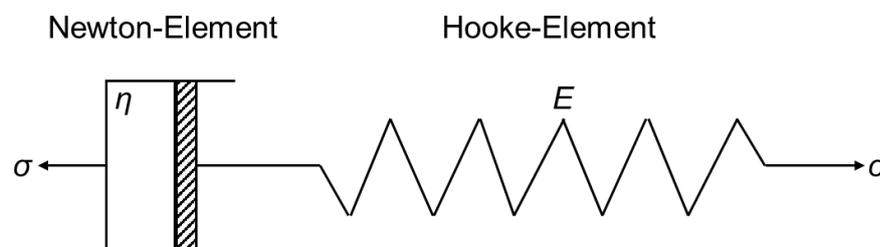


Abb. 2.12: Maxwell-Modell mit Feder und Dämpfer in Reihe geschaltet.

Durch die Reihenschaltung ergibt sich, dass die angelegte Zugspannung der Spannung in der Feder und der Spannung im Dämpfer entspricht. Zudem ist die Gesamtdehnung ε die Summe aus der Dehnung der Feder und der Dehnung des Dämpfers zu einem Zeitpunkt t . Unter Berücksichtigung der Zeitabhängigkeit der Dehnungsänderung ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}. \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Beim Anlegen einer konstanten Zugspannung entfällt für $t > 0$ der erste Term der Summe aus Gleichung 2.15. Daraus ergibt sich der lineare Zusammenhang zwischen der Dehnung und der Zeit für $t > 0$:

$$d\varepsilon = \frac{\sigma}{\eta} dt. \quad (\text{Gl. 2.16})$$

Das hergeleitete Verhalten entspricht dem einer Newtonschen Flüssigkeit und spiegelt nicht das viskoelastische Verhalten einer Polymerschmelze wider (Abb. 2.13), was einem zeitabhängigen Verhalten der Dehngeschwindigkeit entspräche, bei dem die nach der Zeit abgeleitete Dehnung mit der Zeit abnimmt. Daraus folgt: Die Darstellung einer abnehmenden Dehngeschwindigkeit und der damit einhergehenden Erholung, d.h. die Beschreibung des Kriechverhaltens, ist nicht über das Maxwell-Modell möglich.

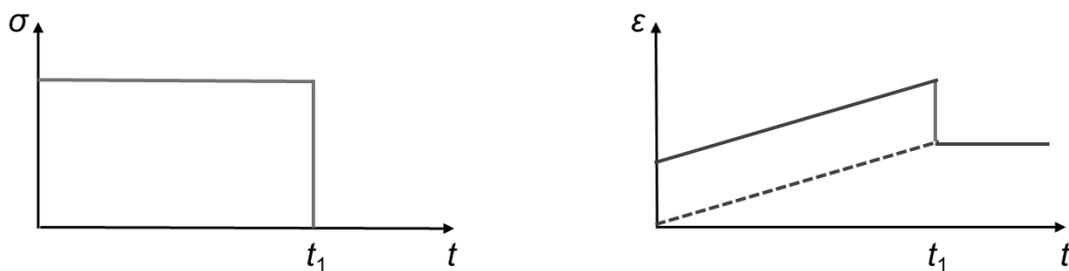


Abb. 2.13: Zeitabhängige Darstellung der Zugspannung σ und der Dehnung ε beim Maxwell-Modell mit t_1 als Entlastungszeit.

Bei einer konstanten Dehnung bekommt Gleichung 2.15 folgende Form:

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta} dt. \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Mit der Annahme, dass die Zugspannung σ zum Zeitpunkt $t = 0$ der Anfangsspannung σ_0 entspricht und eine Integration durchgeführt wird, erhält man nach Umwandlung in eine Exponentialfunktion den Ausdruck

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right). \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Anhand von Gleichung 2.18 ist die entsprechende exponentielle Abnahme der Zugspannung erkennbar (Relaxation).

Beim Kelvin-Voigt-Modell ist die Anordnung der Elemente Feder und Dämpfer parallel zueinander (Abb. 2.14). Das Anlegen einer Zugspannung σ führt nicht wie zuvor beim Maxwell-Modell zu einer sofortigen Dehnung der Feder, sondern durch die Parallelschaltung mit dem Dämpfer zu einer gleichzeitigen und gleichmäßigen Dehnung von Feder und Dämpfer. Nach Entlastung ist die sofortige Entspannung durch den parallel geschalteten Dämpfer gehemmt. Dieser Vorgang wird Retardation genannt.

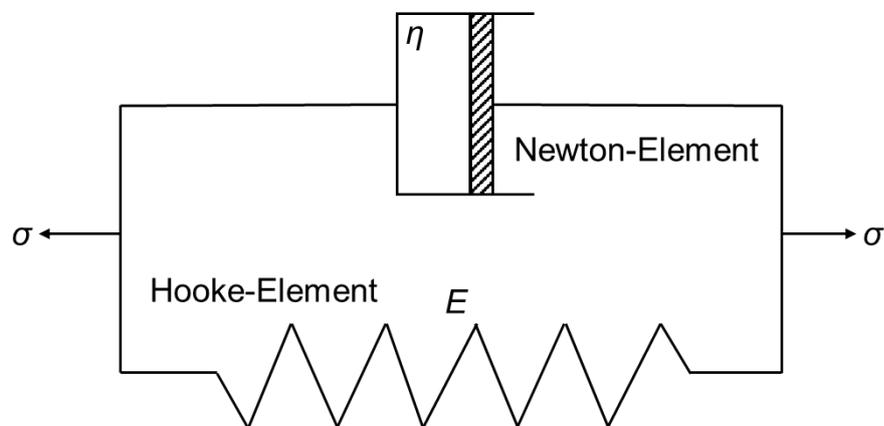


Abb. 2.14: Kelvin-Voigt-Modell mit Feder und Dämpfer parallelgeschaltet.

Aufgrund der Parallelschaltung entspricht die Gesamtdehnung ε der Dehnung des Hooke-Elements (siehe Gl. 2.10) und der Dehnung des Newton-Elements (siehe Gl. 2.13). Zudem ist die Gesamtspannung σ die Summe aus der Zugspannung auf die Feder und der Zugspannung auf den Dämpfer. Mit der Einbeziehung der Zeitabhängigkeit folgt für die Gesamtspannung:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} - \frac{E\varepsilon}{\eta}. \quad (\text{Gl. 2.19})$$

Beim Anlegen einer konstanten Zugspannung σ_0 und nach Umstellung von Gleichung 2.19 gilt:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{E\varepsilon}{\eta} = \frac{\sigma_0}{\eta}. \quad (\text{Gl. 2.20})$$

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Die Lösung der Differenzialgleichung mit der Anfangsbedingung $\varepsilon(t=0) = 0$ führt zu folgender Exponentialfunktion:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E} \left(1 - \exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right)\right). \quad (\text{Gl. 2.21})$$

Wenn die Zeit unendlich groß gewählt wird, dann konvergiert die Dehnung gegen den Quotienten aus konstanter Zugspannung σ_0 und Elastizitätsmodul E . Dadurch erhält man die Gleichung nach dem Hookeschen Gesetz, und das Verhalten der Polymerschmelze ist in diesem Fall vergleichbar mit dem Verhalten eines elastischen Körpers. Zudem nimmt bei konstanter Zugspannung die Dehnrade $\dot{\varepsilon}$ mit der Zeit kontinuierlich ab, was dem Kurvenverlauf beim Kriechvorgang entspricht. Beim Kriechvorgang verringert sich die Dehnrade kontinuierlich in Abhängigkeit von der Zeit.^[37]

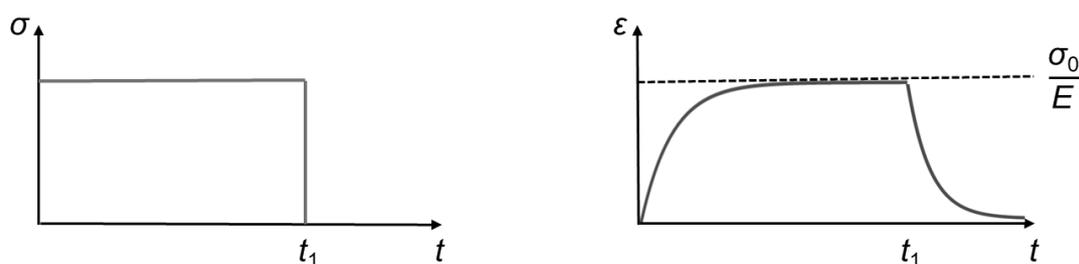


Abb. 2.15: Zeitabhängige Darstellung der Zugspannung σ und der Dehnung ε beim Kelvin-Voigt-Modell mit t_1 als Entlastungszeit.

Bei einer konstanten Dehnung entfällt in Gleichung 2.19 der zeitabhängige Term, wodurch auch die Zugspannung nicht mehr von der Zeit abhängig ist. Das widerspricht experimentellen Ergebnissen. Das Relaxationsverhalten kann dementsprechend nicht mit dem Kelvin-Voigt-Modell beschrieben werden.

Mithilfe des Maxwell-Modells und des Kelvin-Voigt-Modells können erste Erkenntnisse über das viskoelastische Verhalten gewonnen werden. Sie sind jedoch ungeeignet, die gesamte Komplexität der Vorgänge zu beschreiben. Durch eine geeignete Kombination aus den Grundelementen Dämpfer und Feder kann das reale viskoelastische Verhalten von Polymeren annäherungsweise simuliert werden. Dafür werden Dreiparameter-Modelle oder sogar Vierparameter-Modelle

angewendet. Das bekannteste Vierparametermodell ist das Burger-Modell, bei dem ein Kelvin-Voigt-Modell mit einem Maxwell-Modell kombiniert wird (Abb. 2.16).

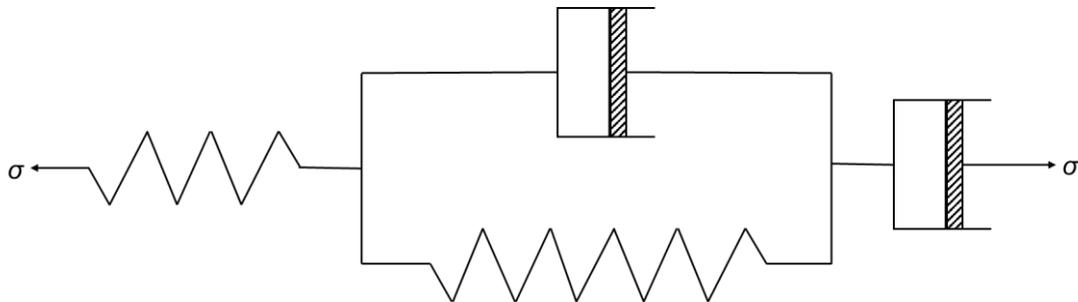


Abb. 2.16: Burger-Modell mit einer Kombination aus Maxwell-Modell und Kelvin-Voigt-Modell.

Abbildung 2.17 zeigt den Verlauf eines Kriechvorgangs mit anschließender Kriecherholung. Der Kurvenverlauf kann genau berechnet werden.^[76] Beim Aufbringen einer Zugspannung σ erfolgt eine sprunghafte Dehnung ϵ des Federelements (A-B). Diese unmittelbare Deformation verhält sich indirekt proportional zum Elastizitätsmodul und beschreibt das elastische Verhalten des Polymers. Polymere mit einem geringen Elastizitätsmodul, z.B. im gummiartigen Zustand, werden stärker gedehnt als Polymere im glasartigen Zustand mit einem hohen Elastizitätsmodul. Anschließend folgt das primäre Kriechen (B-C), das durch eine veränderliche Dehnrate charakterisiert ist. Dieser Abschnitt wird durch das Kelvin-Voigt-Modell beschrieben. Die Dehnrate nimmt mit der Zeit stetig ab, bis sie einen konstanten Wert erreicht (C-D). Der Bereich der zeitunabhängigen Dehnrate wird als sekundäres Kriechen bezeichnet. Eine Entlastung des Systems führt zu einer sofortigen Erholung um den Wert der anfänglichen sprunghaften Dehnung (D-E) und repräsentiert den elastischen Anteil des viskoelastischen Verhaltens. Anschließend folgt eine langsame Erholungsphase (E-F), die jedoch den Ausgangswert nicht wieder erreicht. Die Differenz zwischen Ausgangswert und erreichtem Endwert spiegelt den viskosen Anteil des viskoelastischen Verhaltens wider und ist eine dauerhaft bestehende Deformation, der sogenannte stationäre Deformationszustand.^[77]

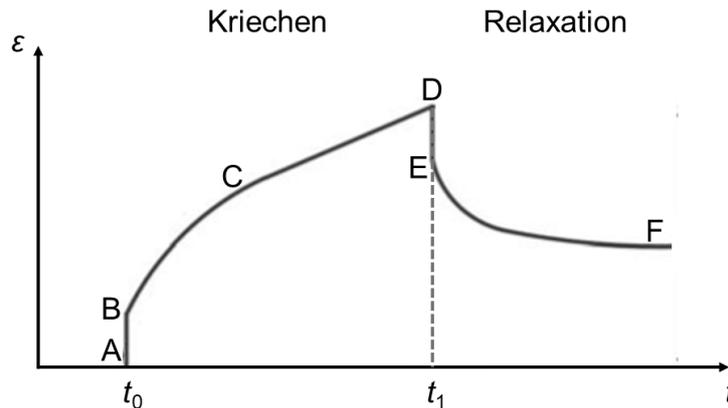


Abb. 2.17: Kriechkurve (A-D) mit anschließender Kriecherholungskurve (D-F).

2.3.3 Linear-viskoelastisches Verhalten

Das Verhalten von Polymerschmelzen unterscheidet sich dahingehend von ideal viskosen Flüssigkeiten und ideal elastischen Festkörpern, dass die Polymerschmelze beim Anlegen einer Kraft eine zeitabhängige Deformation zeigt. Es gibt drei Fälle dieser besonderen Form der verzögerten Antwort auf eine Ursache, die charakteristisch für Polymere sind.^[78]

Kriechen:

Das Polymer reagiert zeitverzögert, nachdem eine Spannung angelegt und aufrechterhalten wird.

Spannungsrelaxation:

Nach einer Deformation klingt die Spannung mit der Zeit ab.

Dynamisch-mechanisches Experiment:

Beim Anlegen einer sinusförmigen Spannung antwortet das Polymer mit einer oszillierenden, phasenverschobenen Deformation der gleichen Frequenz wie die aufgebrachte Spannung.

Mithilfe rheologischer Untersuchungen werden Speichermodul G' und Verlustmodul G'' ermittelt, die den Real- bzw. Imaginärteil des komplexen Schubmoduls G^* bilden. Sie beschreiben die viskoelastischen Eigenschaften einer Polymerschmelze.^[79] Der Speichermodul G' spiegelt das elastische Verhalten wider. Er

entspricht der reversibel gespeicherten Deformationsenergie, die nach der Entlastung wieder freigegeben wird. Der Speichermodul G' wird wie folgt berechnet:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta. \quad (\text{Gl. 2.22})$$

τ_0 Scherspannung
 γ_0 Scheramplitude
 δ Phasenwinkel

Der Verlustmodul G'' ist ein Ausdruck für das viskose Verhalten der Polymer-schmelze und beschreibt die dissipierte Energie in Form von z.B. Wärmeenergie. Er wird formuliert als:

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta. \quad (\text{Gl. 2.23})$$

Zusammenfassen lassen sich die beiden Größen über den komplexen Schubmodul G^* :

$$G^* = G' + iG''. \quad (\text{Gl. 2.24})$$

Um diesen zu erhalten, wird der Verlustmodul G'' als Imaginärteil über dem Speichermodul G' als Realanteil in einem Diagramm aufgetragen (Abb. 2.18).

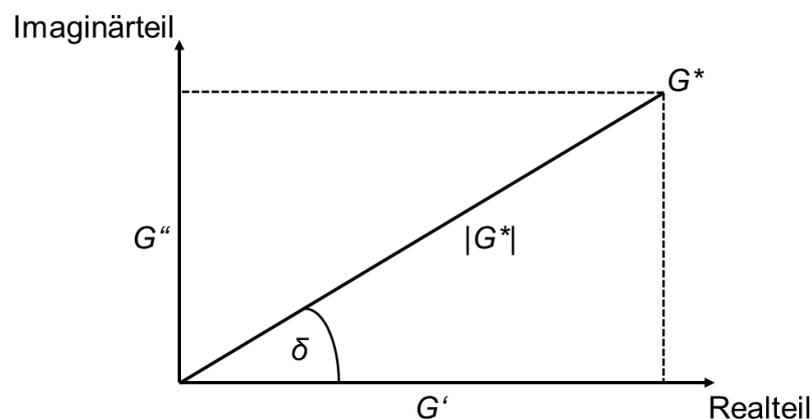


Abb. 2.18: Vektorielle Darstellung des komplexen Schubmoduls G^* mit dem realen Anteil Speichermodul G' und dem imaginären Anteil Verlustmodul G'' .

Daraus ergeben sich die folgenden mathematischen Zusammenhänge für den komplexen Schubmodul G^* und den Phasenwinkel δ :

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (\text{Gl. 2.25})$$

und

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}. \quad (\text{Gl. 2.26})$$

Durch Gleichung 2.25 lassen sich die dynamischen Moduln in einer Gleichung zusammenfassen. Der Quotient aus Verlustmodul G'' und Speichermodul G' wird als Verlustfaktor $\tan \delta$ bezeichnet und ist der Tangens des Phasenwinkels δ (Gl. 2.26).

Zum Verständnis der verzögerten Antwort in Polymerschmelzen werden oszillatorische Messungen in Scherung oder Dehnung durchgeführt. Dabei ist es üblich, die Experimente im linear-viskoelastischen (LVE-)Bereich durchzuführen. In diesem Bereich sind die elastischen und viskosen Eigenschaften des Polymers, d.h. der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' , nur zeit- bzw. frequenzabhängig, aber nicht belastungsabhängig.^[80] Um zu gewährleisten, dass die Messungen im LVE-Bereich stattfinden, werden Vortests, sogenannte Amplitudensweeps, durchgeführt, um die LVE-Bedingungen für die eigentlichen Versuche festzulegen.

2.3.4 Rotationsrheometer

Zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Polymerschmelzen werden vorzugsweise Rheometer verwendet. Im Gegensatz zu z.B. Viskosimetern, wie Kapillarviskosimeter, können neben der dynamischen Viskosität auch elastische Eigenschaften strukturviskoser Materialien bei einer großen Auswahl an Bedingungen geprüft werden. Dazu zählen u.a. die Viskoelastizität, Dehnviskosität und das Kriech- und Fließverhalten von Polymerschmelzen. Zur Bestimmung dieser Eigenschaften bieten sich Rotationsrheometer an. Neben Informationen über rheologische Eigenschaften können auch Informationen über strukturelle Eigenschaften des Materials erhalten werden. Rotationsrheometer werden für scher- und dehnrheologische Untersuchungen eingesetzt.

Rotationsrheometer sind in zwei Ausführungen erhältlich (Abb. 2.19): Aufbau nach der Searle-Methode und Aufbau nach der Couette-Methode.

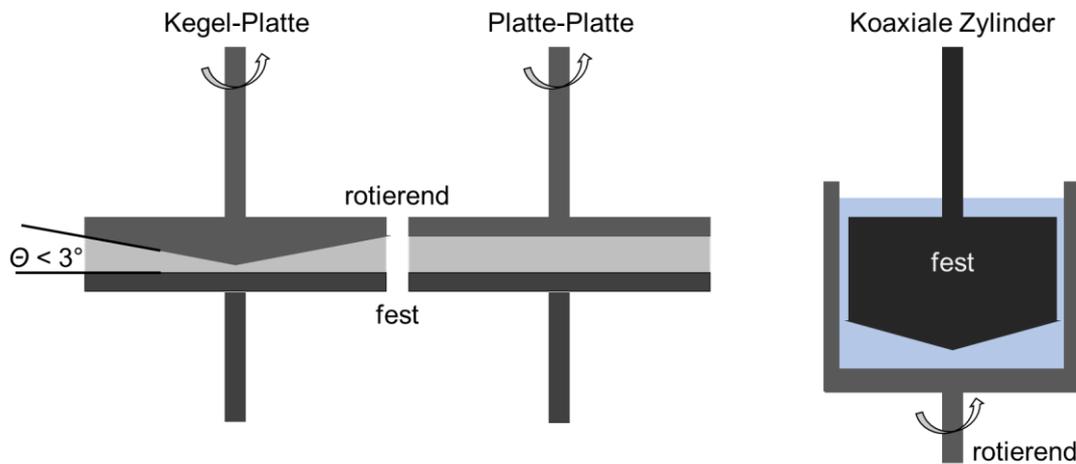


Abb. 2.19: Hauptsächlich eingesetzte Geometrien von Rotationsrheometern zur Untersuchung von Polymerschmelzen.

Rotationsrheometer nach der Searle-Methode bestehen aus einem rotierenden oberen Körper und einem stationären unteren Körper, Rotationsrheometer nach der Couette-Methode aus einem rotierenden unteren Körper und einem davon getrennten stationären oberen Körper. Die Geometrien der rotationssymmetrischen Körper variieren je nach Versuchsaufbau zwischen Kegel-Platte und Platte-Platte (häufig nach Searle) oder koaxialen Zylindern (häufig nach Couette). Bei hochviskosen Polymerschmelzen wird aufgrund des Fließverhaltens häufig eine Platte-Platte-Geometrie verwendet, da eine Kegel-Platte-Geometrie nicht tief genug in das hochviskose Material eindringen kann.

Bei scherrheologischen Versuchen im Rotationsmodus wird die Polymerschmelze mit einem definierten Drehmoment belastet und die daraus resultierende Drehgeschwindigkeit (Drehzahl) bestimmt, oder die Drehgeschwindigkeit (Drehzahl) wird vorgegeben und das daraus resultierende Drehmoment gemessen. Je nach gewählter Versuchsmethode ist eine Steuerung sowohl über das Drehmoment (z.B. Kriechversuche) als auch über die Drehzahl (z.B. Spannversuche) möglich. Zur Auswertung wird unter Einbeziehung der verwendeten Messgeometrie das Drehmoment in eine Schubspannung τ und die Deformationsrate in eine Scherrate $\dot{\gamma}$ umgerechnet und daraus die Viskosität η abgeleitet. Bei dynamisch-mechanischen Oszillationsversuchen erfolgt die Deformation (Winkel-

auslenkung) über ein auf die Probe sinusförmig aufgebrachtes Drehmoment. Bei einem viskoelastischen Verhalten reagiert die Probe zeitversetzt, d.h. mit einer Phasenverschiebung zwischen Drehmoment und Deformation.^[81]

In der Regel werden rheologische Messergebnisse in doppelt-logarithmischen Diagrammen aufgetragen, da die relevanten Größen in vielen Fällen über mehrere Dekaden untersucht werden.

2.3.4.1 Scherrheologische Versuche

Scherrheologische Untersuchungen mit konstanter Scherrate eignen sich zum Determinieren von scherratenunabhängigen Nullscherviskositäten und von scherratenabhängigen stationären Scherviskositäten von Polymerschmelzen. Dafür wird das Material mit einer konstanten Drehzahl in einem bestimmten Scherratenbereich (z.B. von $0,1 \text{ s}^{-1}$ bis 1000 s^{-1}) deformiert und das resultierende Drehmoment aufgenommen. Durch Umrechnung erhält man die Schubspannung τ oder die Viskosität η , die aufgetragen über der Zeit t Scheranlaufkurven ergeben (Abb. 2.20).

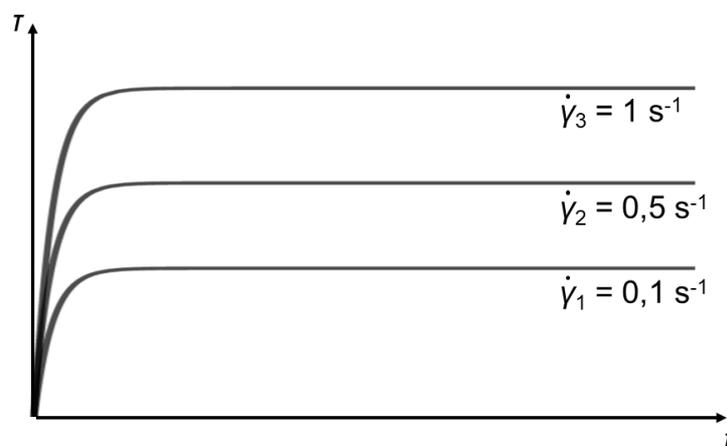


Abb. 2.20: Beispiele für Scheranlaufkurven als Auftragung der Schubspannung τ über der Zeit t mit drei unterschiedlichen Scherraten $\dot{\gamma}$.

Zu Beginn der Belastung nimmt die Viskosität rapide zu und erreicht im Verlauf der Zeit ein Plateau. Das Plateau zeigt den Bereich des stationären Fließens, in dem die Scherrate und die Scherspannung zeitunabhängig sind. Die Scherviskosität lässt sich aus dem Newtonschen Gesetz mit Gleichung 2.13 berechnen. Bei Messungen im LVE-Bereich werden die erhaltenen konstanten Viskositäts-

werte als Nullscherviskosität η_0 definiert.^[82] Bei Messungen im Nicht-LVE-Bereich wird die zeitunabhängige Viskosität als stationäre Viskosität η_s bezeichnet.

2.3.4.2 Oszillationsversuche

Im Gegensatz zu den scherrheologischen Versuchen mit einer konstanten Scherrate sind die dynamischen Oszillationsversuche in Scherung durch eine Veränderung der aufgetragenen Kreisfrequenz charakterisiert. Der Vorteil des Messprinzips ist, dass trotz einer nur geringen Belastung des Materials Informationen über physikalische und morphologische Eigenschaften der Polymerschmelze zu erhalten sind. Die kleinen Belastungsänderungen werden durch Oszillation der bewegten Platte erreicht. Die Rotation ist eine Kreisbewegung und die Oszillation eine schwingende Kreisbewegung. Beim Aufbringen eines sinusförmigen Drehmoments mit der Kreisfrequenz ω reagiert die Polymerschmelze mit einer zeitverzögerten Antwort, die eine Phasenverschiebung mit dem Phasenwinkel δ zur Folge hat.

Durch Oszillationsversuche können der Betrag des komplexen Schubmoduls G^* , der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und der Verlustfaktor δ gemessen werden. Je nach angewendetem Versuchsmodus erhält man unterschiedliche Aussagen über die untersuchte Polymerschmelze. Beim Zeit-Sweep bestimmt man die Zeitabhängigkeit der dynamischen Moduln, wobei die Scheramplitude γ_0 und Kreisfrequenz ω konstant gehalten werden. Messungen mit konstanter Scheramplitude γ_0 , aber veränderlicher Kreisfrequenz ω werden als Frequenz-Sweep bezeichnet. Sie geben Auskunft über das elastische und viskose Verhalten der Polymerschmelze und auch über deren molekulare Struktur und Morphologie. Auch die dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA) liefert Informationen über die molekulare Struktur und Morphologie durch Messung der dynamischen Moduln in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω und der Zeit t .

Charakteristische frequenzabhängige Kurvenverläufe des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' eines amorphen Homopolymers und eines mikrophasenseparierten Blockcopolymers sind in Abbildung 2.21 dargestellt.

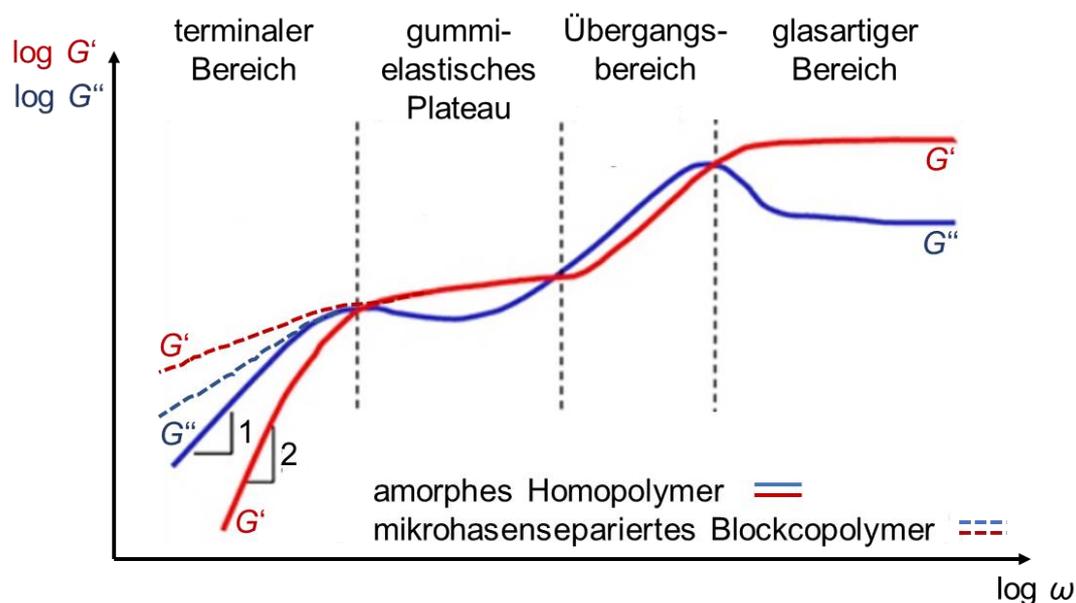


Abb. 2.21: Darstellung des viskoelastischen Verhaltens anhand des Speicher- und Verlustmoduls G' und G'' über der Kreisfrequenz ω für ein amorphes Polymer (durchgezogene Linie) und ein mikrophasensepariertes Blockcopolymer (gestrichelte Linie).^[83] Es wird angenommen, dass beide Polymere linear aufgebaut sind und gleiche, hohe Molekulargewichte mit einer engen Verteilung besitzen.

Zum Vergleich der beiden Polymere wird davon ausgegangen, dass sie linear aufgebaut sind und gleiche, hohe Molekulargewichte mit einer engen Verteilung besitzen. Die Kurven zeigen die vier wichtigsten Regionen des viskoelastischen Verhaltens von niedrigen zu hohen Temperaturen: glasartiger Bereich, Übergangsbereich, gummielastisches Plateau und terminaler Bereich.^[84, 85]

Hohe Frequenzen, die niedrigen Temperaturen entsprechen, geben Auskunft über das Verhalten auf molekularer Ebene. Im glasartigen Bereich sind die Polymerketten noch unbeweglich. Frei beweglich sind nur die Monomereinheiten und mit abnehmender Frequenz bzw. steigender Temperatur auch die kurzen Polymersegmente. Die Kettenlänge und damit das Molekulargewicht haben dabei noch keinen Einfluss auf das Verhalten des Polymers. Mit abnehmender Frequenz wird der Übergangsbereich erreicht. Die Beweglichkeit des Polymers nimmt weiter zu, bis die gesamte Polymerkette frei beweglich ist. Der Bereich ist gekennzeichnet durch einen starken Abfall des Speichermoduls G' über mehrere Dekaden hinweg und ein Maximum der Kurve des Verlustmoduls G'' , das ab einem kritischen

Molekulargewicht der Glasübergangstemperatur T_g des Polymers entspricht. Das kritische Molekulargewicht von Polystyrol liegt bspw. bei etwa 35 kg mol^{-1} .^[19]

Bei mikrophasenseparierten Blockcopolymeren können z.T. beide Glasübergänge durch Auswertung von zwei Maxima des Verlustmoduls G'' bestimmt werden, wenn die Gewichtsverhältnisse beider Polymerblöcke ähnlich sind. Im Übergangsbereich verändern sich die Eigenschaften des Polymers von glasartig und hart zu gummielastisch und weich.

Dem Übergangsbereich schließt sich mit Verringerung der Frequenz das gummielastische Plateau an. Voraussetzung für das Auftreten des gummielastischen Plateaus ist, dass das Polymer ein Molekulargewicht besitzt, ab dem Verschlaufungen auftreten. Charakteristisch für den Bereich ist der annähernd konstante Wert des Speichermoduls G' , der als Plateaumodul G_N^0 bezeichnet wird. In dem Bereich verhält sich das Polymer quasielastisch aufgrund einer vorübergehenden Netzwerkbildung durch Verschlaufungen der Polymerketten und deren Entropieelastizität. Der Wert des Plateaumoduls ist unabhängig vom Molekulargewicht, aber abhängig von der chemischen Struktur der Monomereinheiten. Je höher die Kettenbeweglichkeit des Polymers ist, desto höher ist auch der Plateaumodul. Die Breite des gummielastischen Plateaus ist dagegen abhängig vom Molekulargewicht. Je länger die Polymerketten sind, desto breiter wird das gummielastische Plateau. Zu noch höheren Temperaturen hin beginnt der terminale Bereich. Die Polymerketten sind komplett frei beweglich und können vollständig relaxieren. Bei amorphen Homopolymeren gilt im terminalen Bereich folgende Proportionalität zwischen dem Speichermodul G' bzw. dem Verlustmodul G'' und der Frequenz ω :^[86]

$$G' \sim \omega^2 \quad \text{bzw.} \quad G'' \sim \omega. \quad (\text{Gl. 2.27})$$

Dieses Verhalten entspricht dem eines Maxwell-Fluids und wird als terminales Fließen bezeichnet.^[87] Aus dem terminalen Bereich lassen sich für amorphe Homopolymere zudem die Nullscherviskosität η_0 , die elastische Kriechnachgiebigkeit J_e^0 und die mittlere Relaxationszeit τ_0 ableiten. Das Verhalten von mikrophasenseparierten Blockcopolymeren hängt von deren Morphologie ab. Bei lamellaren Blockcopolymeren wurde experimentell der Anstieg 0,5 sowohl für den

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Speichermodul G' als auch für den Verlustmodul G'' ermittelt.^[88] Bei anderen Morphologien des Blockcopolymers geht der Speichermodul G' in vielen Fällen in ein Plateau über.^[89] Mikrophasenseparierte Blockcopolymere zeigen im Gegensatz zu amorphen Homopolymeren kein terminales Fließen.

Frequenzabhängige Messungen (Frequenz-Sweeps) liefern Informationen über das Phasenverhalten der Polymerschmelze. Aufgrund der geringen Scherbeanspruchung der Polymerschmelze bleiben morphologische Strukturen erhalten und werden nicht durch innermolekulare Spannungen zerstört. Der Verlustmodul G'' und der Verlustfaktor $\tan \delta$ weisen während der frequenzabhängigen Untersuchung charakteristische Kurvenverläufe auf, z.B. Maxima bei Glasübergängen.^[78]

Für DMTA-Messungen ist es bei hochviskosen Polymerschmelzen und bei Platte-Platte-Geometrien empfehlenswert, von der höchsten zur niedrigsten Temperatur zu messen, da bei niedrigen Temperaturen die Adhäsion von Polymer und Platte nicht mehr ausreichend ist und die Kraftübertragung ungenügend wird. Beim Glasübergang ist ein Maximum des Verlustmoduls G'' erkennbar, wodurch dieser eindeutig bestimmt werden kann. Bei Blockcopolymeren ist es mit der DMTA ebenfalls möglich, die Glasübergangstemperaturen beider Polymerblöcke anhand von zwei auftretenden Maxima des Verlustmoduls G'' zu determinieren. Bei hohen Temperaturen verdeutlicht die DMTA den Unterschied zwischen terminalem und nicht-terminalem Fließen.

Bei Oszillationsversuchen ist zu beachten, dass die Messungen üblicherweise im LVE-Bereich durchgeführt werden. Dadurch wird eine Zerstörung des Polymers auf molekularer Ebene verhindert und die Moduln sind unabhängig von der Amplitude. Um die Messungen im LVE-Bereich zu garantieren, werden Amplituden-Sweeps durchgeführt, bei denen die Scheramplitude γ_0 verändert und die Kreisfrequenz ω konstant gehalten wird. Sowohl der Speichermodul G' als auch der Verlustmodul G'' sind bei geringer Scherung oder Dehnung amplitudenunabhängig, was als der LVE-Bereich definiert ist. Bei zu großer Scherung oder Dehnung bzw. außerhalb des LVE-Bereichs reduzieren sich die Werte für die Moduln mit steigender Amplitude.

2.3.4.3 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip und William-Landel-Ferry-Gleichung

Frequenz-Sweeps erlauben eine Messung über circa vier Dekaden eines Frequenzbereichs. Dieser durch den Frequenz-Sweep abgedeckte Bereich umfasst nicht den gesamten benötigten Frequenzbereich von mehreren Dekaden, um das komplexe dynamisch-mechanische Verhalten von Polymerschmelzen zu charakterisieren. Dafür wird der Effekt genutzt, dass sich bei thermorheologisch einfachen Polymeren, z.B. linearen Polymeren, eine Änderung der Temperatur ähnlich auf das viskoelastische Verhalten eines Polymers auswirkt wie eine Änderung der Frequenz. Dieser Effekt wird als Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip bezeichnet. Hierfür werden einzelne frequenzabhängige Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Durch ein Verschieben der Messkurven in Relation zu einer Referenzkurve parallel zur Abszisse, dem sogenannten horizontalen Shift, erhält man eine Masterkurve, die einen breiten Frequenzbereich von mehreren Dekaden wiedergibt (Abb. 2.22).^[86, 90] Darüber hinaus ist ein zusätzlicher vertikaler Shift zur Dichtekorrektur notwendig, ein Verschieben entlang der Ordinate.

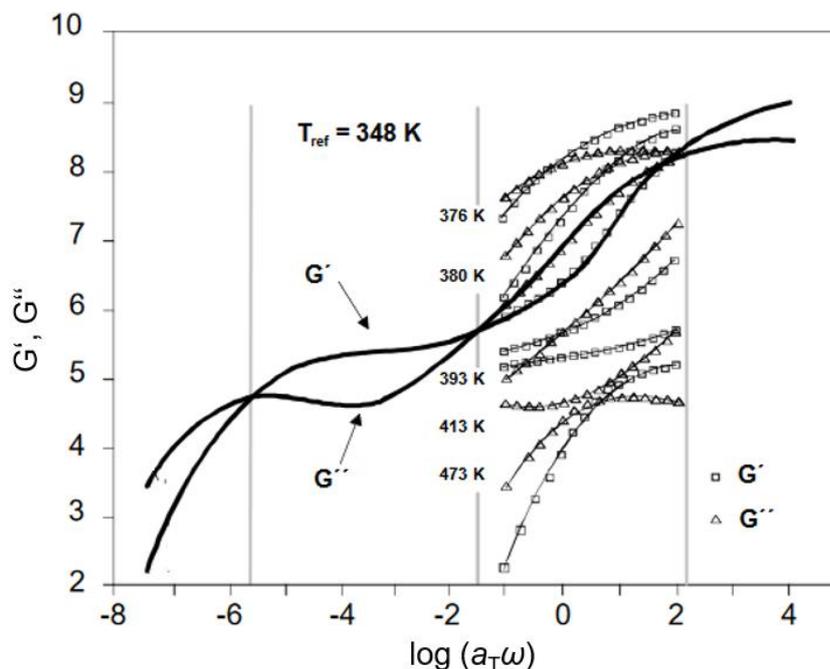


Abb. 2.22: Masterkurve eines Polystyrol-Homopolymers mit der Referenzkurve bei 75 °C. Kurven mit offenen Symbolen sind die Einzelmessungen, durchgezogene stärkere Kurven sind die Masterkurven.^[86]

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Die Verschiebung der einzelnen Frequenz-Kurven zueinander wird mithilfe eines horizontalen Verschiebungsfaktors a_T (auch Shiftfaktor) definiert, welcher mit der Kreisfrequenz ω multipliziert wird ($a_T\omega$). Für die Referenzkurve gilt ein horizontaler Verschiebungsfaktor von $a_T = 1$. Für die Berechnung der Masterkurve und des Shiftfaktors kann die von HONERKAMP und WEESE entwickelte Software LSSHIFT angewendet werden.^[91]

Den Zusammenhang, dass Polymere dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip unterliegen, fanden WILLIAMS, LANDEL und FERRY (WLF) heraus.^[92, 93] In der gleichnamigen empirisch hergeleiteten WLF-Gleichung für amorphe Homopolymere wird der Zusammenhang zwischen der Temperatur T und dem Shiftfaktor a_T betrachtet:

$$\log a_T = - \frac{c_1 (T - T_{\text{Ref}})}{c_2 + (T - T_{\text{Ref}})} \quad (\text{Gl. 2.28})$$

c_1, c_2	WLF-Konstanten
T_{Ref}	Temperatur der Referenzkurve

Durch Anwendung der Gleichung 2.28 auf die experimentellen Werten ist es möglich, die WLF-Konstanten c_1 und c_2 zu bestimmen. Bei amorphen Homopolymeren wird oftmals die Glasübergangstemperatur als Referenztemperatur eingesetzt.^[37] Für bereits gut untersuchte Polymere wie Polystyrol können die WLF-Konstanten nahezu als Universalkonstanten mit den Werten $c_1 = 17,44$ und $c_2 = 51,6$ eingesetzt werden.^[39, 94] Auf neuere und komplexere Polymere trifft diese Aussage nicht mehr zu. Aus der Konstanten c_2 kann die Vogel-Temperatur T_∞ berechnet werden, auch als „ideale“ Glasübergangstemperatur bezeichnet und wie folgt berechnet:^[95]

$$T_\infty = T_{\text{Ref}} - c_2 \quad (\text{Gl. 2.29})$$

Diblockcopolymeren sind aus zwei verschiedenen Monomereinheiten aufgebaut, die zwei unterschiedliche Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktoren aufweisen. Deswegen ist generell das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip für Blockcopolymeren nicht anwendbar. Eine Ausnahme bilden Blockcopolymeren, bei denen die Homopolymere der beiden blockbildenden Monomereinheiten vergleichbare

Eigenschaften besitzen, wie ähnliche Glasübergangstemperaturen der zwei Homopolymere. In diesem Fall können genäherte Masterkurven generiert werden.

2.3.5 Dehnrheologische Versuche

Bei der Scherbeanspruchung wirkt die angreifende Kraft parallel zur Probenoberfläche der Polymerschmelze. Dagegen greift die Kraft bei der Dehnbeanspruchung senkrecht an die Polymerschmelze an. Eine uniaxiale Dehnung, d.h. eine „einfache Dehnung“^[96], bewirkt eine Deformation der Polymerschmelze längs der aufgetragenen Kraft σ . Das führt zu einer Verstreckung der Ausgangslänge l_0 auf die Länge l (Abb. 2.23).^[97, 98]

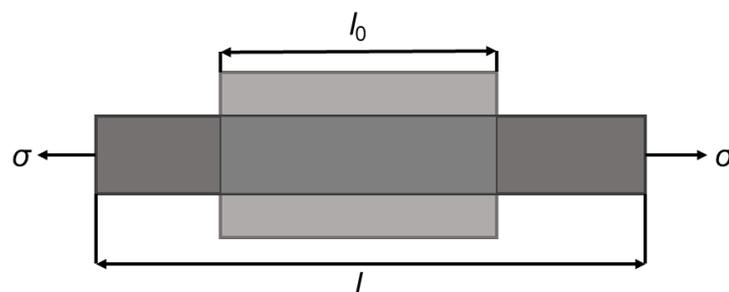


Abb. 2.23: Dehnung auf die Länge l unter uniaxialer Belastung eines Zylinders mit der Spannung σ und der Ausgangslänge l_0 .

Der Quotient aus der Länge l nach der Deformation und der Ausgangslänge l_0 wird als Verstreckungsgrad bezeichnet. In der Dehnrheologie wird für die Beschreibung der Verstreckung üblicherweise der Ausdruck Hencky-Dehnung verwendet.^[99] Die Hencky-Dehnung ε_H ist definiert als der natürliche Logarithmus des Verstreckungsverhältnisses:.

$$\varepsilon_H = \ln \frac{l}{l_0}. \quad (\text{Gl. 2.30})$$

Die dazugehörige Hencky-Dehnrates $\dot{\varepsilon}_H$ spiegelt die zeitliche Änderung dt der Länge wider und wird wie folgt berechnet:

$$\dot{\varepsilon}_H = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{l} \frac{dl}{dt}. \quad (\text{Gl. 2.31})$$

Der Quotient aus der Zugspannung σ und der Hencky-Dehnrates $\dot{\epsilon}_H$ ergibt die Dehnviskosität:

$$\eta_\epsilon = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}_H}. \quad (\text{Gl. 2.32})$$

Dehnrheologische Untersuchungen werden durchgeführt, um Informationen über das Verhalten der Polymerschmelze beim Aufschäumen zu erhalten. Da der Schäumprozess ein biaxialer Dehnungsvorgang ist im Gegensatz zur einfachen Dehnung bei den rheologischen Messungen, können nur Tendenzen vorhergesagt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Sentmanat-Dehnrheometer-(SER-)Werkzeug verwendet.^[100] Zwei rotierende Trommeln erzeugen eine Verstreckung der Polymerschmelze. Diese hält die Probe durch adhäsive Kräfte zwischen temperierter Trommel und Polymer. Um ein Absinken des aufschmelzenden Polymers zu verhindern, wird häufig ein Vordrehmoment aufgebracht. Zum Vergleich des scher- und des dehnrheologischen Verhaltens wird die Scherviskosität mit dem Trouton-Verhältnis 3 multipliziert. Dazu wird der im linearen Bereich gültige Zusammenhang zwischen Scher- und Dehnviskosität genutzt. Das Trouton-Verhältnis 3 gilt für uniaxiale Dehnexperimente. Linear-viskoelastische Vorhersagen über Dehnviskositäten können mithilfe der Software NLREG theoretisch berechnet werden.^[91, 101, 102] Dafür wird ein Relaxationszeit-Spektrum an die Daten der dynamischen Moduln gefittet.

2.4 Stand der Forschung

Durch das breite Einsatzgebiet poröser Polymermaterialien steigt das Interesse an der Entwicklung neuer Herstellungsverfahren.^[103, 104] Ein vielversprechender Ansatz zur Herstellung von Polymermembranen sind Blockcopolymer. Durch die kovalente Bindung zweier Polymerblöcke können Polymereigenschaften miteinander kombiniert werden. MACOSKO et al. erhöhten die Kompatibilität von Polymethylmethacrylat (PMMA) mit unpolaren Polymeren wie Polystyrol durch eine in-situ-Copolymerisation von anhydrid-funktionalisiertem Polymethylmethacrylat und komplementär dazu amin-funktionalisiertem Polystyrol.^[105] Eine Kontrolle von mechanischen Eigenschaften, z.B. die Erhöhung des Bruchwiderstands, wurde durch gezielte Modifizierung der strukturellen Architektur und

Grenzflächen von Blends aus Sternblockcopolymeren und Homopolymeren erreicht.^[106, 107] Zudem schafft die Ausbildung einer Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren u.a. die Voraussetzung zur Entstehung von isoporösen Schichten in Membranen.^[108] XU et al. schäumten Polyethylen-*b*-Polyethylenoxid-Blockcopolymerer unterschiedlicher Morphologien mit CO₂ und generierten offene zellige Strukturen bei lamellar ausgerichteten Polyethylen-Mikrodomänen.^[109]

Die wichtigsten Methoden zur Herstellung von Polymermembranen aus Blockcopolymeren sind momentan die Flüssig-Flüssig- und Fest-Flüssig-Phasenseparation.^[110, 111] Die daraus erzeugten Membranen können speziell für den Proteintransport eingesetzt werden.^[112] Darüber hinaus zeigen Polymermembranen ein großes Potenzial für Anwendungen im medizinischen Bereich.^[113] Durch den Einsatz von organischen Lösemitteln bei den Phasenseparationsprozessen erhöht sich das Interesse für lösemittelfreie, alternative Herstellungsprozesse. Eine Möglichkeit eröffnen Polymerschäume aus Copolymeren mit offenen Zellstrukturen. Bereits jetzt existieren besonders im Bereich der Membrantechnologie und der Gewebezüchtung gute Ansätze zur Herstellung von porösen Polymermaterialien ohne Lösemittel.^[114-116] PINTO et al. generierten nanoporöse Strukturen durch Schäumen eines Blends aus PMMA und einem PMMA-co-Polybutylacrylat-co-PMMA-Triblockcopolymer mit CO₂ für Tiefenfilteranwendungen.^[117] Anti-Fouling-Membranen wurden durch eine mit überkritischem CO₂ induzierte Phaseninversion eines Polyacrylnitril-*graft*-Polyethylenoxid-Copolymers hergestellt und können als Ultrafiltrationsmembranen zur Abtrennung von Biomakromolekülen eingesetzt werden.^[118] In der Gewebezüchtung untersuchten LIAO et al. biologisch abbaubare Polymere mit dem Fokus auf Poly(α -hydroxysäuren) und Poly(D,L-Milchsäure-co-Glykolsäure) Copolymerer und stellten daraus durch Schäumen mit überkritischem CO₂ poröse Strukturen her.^[119]

Wie bereits erwähnt, wird CO₂ aufgrund seines Weichmachereffekts bevorzugt als Treibmittel zum Schäumen von Polymeren eingesetzt. Dabei sind die Sorptionseigenschaften abhängig vom Polymer, d.h. CO₂ diffundiert überwiegend oder sogar selektiv in nur einen Block des Blockcopolymerer. SHINKAI et al. fanden heraus, dass in einem Polystyrol-*b*-Poly(perfluorooctylethylmethacrylat) (PS-*b*-PFMA) sowie in einem Blend aus Polystyrol-*b*-Poly(perfluorooctylethylmethacrylat) und Polystyrol das CO₂ überwiegend die PFMA-Domänen quillt, wodurch ein Mikrophasenübergang von hexagonal angeordnet zylindrisch zu lamellar induziert

wurde.^[120] Den gleichen selektiven Effekt nutzten YOKOYAMA und SUGIYAMA bei der Herstellung nanozellulärer Strukturen innerhalb von PS-*b*-PFMA- und Polystyrol-*b*-Poly-4-(perfluorooctylpropyloxy)styrol-Blockcopolymeren, bei denen das CO₂ bevorzugt die fluorinierten Blöcke quoll.^[121] Auch der Einsatz von Hilfslösemitteln zur Verbesserung der Sorptionseigenschaften von Treibmitteln bzw. Lösemitteln ist in der Literatur bekannt. A. ZHANG et al. berichteten, dass die Löslichkeit von CO₂ in polaren Polymeren erhöht wird, indem komprimiertes CO₂ in einem organischen Lösemittel wie Alkohol oder Aceton gelöst wurde. Das Blockcopolymer wurde anschließend mit der CO₂-expandierten Flüssigkeit gesättigt, und durch schnelles Druckablassen wurde eine poröse Zellstruktur generiert.^[122] Zur Herstellung biologisch abbaubarer Polymerschäume wurde das gleiche Prinzip einer Kombination aus CO₂ und Ethanol angewendet.^[123]

R. ZHANG et al. verwendeten eine Kombination aus CO₂ und Methanol zur Herstellung nanoporöser Schäume aus PS-*b*-P2VP-Blockcopolymeren. Im Gegensatz zum vorherigen Prinzip wurde aus dem mit CO₂ und Methanol gesättigten Blockcopolymer das CO₂ langsam entfernt, danach das noch im polaren P4VP-Block gelöste Methanol unter Vakuum.^[124]

Nur wenige Forschungsgruppen berichten von Wasser als alleinigem Schäumungsmittel. BOISSARD et al. schäumten mit Wasser ein Komposit aus Polymilchsäure und funktionalisierter mikrofibrillierter Cellulose mit jedoch schlechten Schäumergebnissen bezüglich der erreichten Dichten.^[125] Dagegen führte die Anwendung von CO₂ als Treibmittel und Wasser als Co-Treibmittel beim Schäumen eines Komposits aus Polyvinylalkohol und mikrofibrillierter Cellulose zu gleichmäßigen Zellstrukturen mit einer hohen Zelldichte.^[126]

Zum Verständnis des Einflusses von CO₂ auf die viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren nutzten Forschergruppen rheologische Messungen. Daraus leiteten sie Informationen über das Schäumverhalten ab. So wurde bspw. Polypropylen hinsichtlich seines scher- und dehnreologischen Verhaltens auf die Schäumbarkeit erforscht. Die auftretende Verfestigung des Polypropylens unter Scher- und Dehnbeanspruchung verbesserte die Schäumbarkeit und führte zu gleichförmigeren Zellstrukturen.^[127, 128] Der gleiche Effekt der Verfestigung von Polypropylen wurde durch die Zugabe von modifiziertem Montmorillonit erreicht.^[129] Die Anzahl von offenen Zellen konnte durch die Zugabe eines Polyethers zu einem Polyurethanschaum erhöht werden, wobei die elastischen

Eigenschaften und die Viskosität der Schmelze während der Verarbeitung verringert wurden.^[130, 131] Der Weichmachereffekt von CO₂ und die Reduktion der scheinbaren Scherviskosität von Polystyrol wurden ebenfalls von mehreren Forschungsgruppen untersucht.^[39, 132] Generell wurden rheologische Eigenschaften von Homopolymeren im Vergleich zu Blockcopolymeren intensiver erforscht. Besonders der Einfluss der molekularen Struktur, z.B. des Molekulargewichts, auf das Schäumverhalten bedürfen weiterer Forschungsarbeit. Einige Arbeitsgruppen verdeutlichten bereits den Einfluss der Morphologie auf die viskoelastischen Eigenschaften von Blockcopolymeren wie PS-*b*-PMMA, PS-*b*-P2VP oder PS-*b*-PI-*b*-PS.^[88, 133, 134]

3 Herstellung und Charakterisierung der Blockcopolymeren und deren Schäume

3.1 Verwendete Polymere und Treibmittel

Für die Schäumversuche mit dem Treibmittel CO₂ (99,995% Reinheit, Steigrohrflasche, Linde Gas, Pullingen, Deutschland) wurden Blockcopolymeren aus Polystyrol-*block*-Poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP) mit variierenden Molmassen eingesetzt. Die angestrebte Morphologie der synthetisierten amphiphilen PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren war eine hexagonal angeordnete zylindrische Struktur. Dabei bildete das hydrophobere Polystyrol (PS) die Matrix aus und das hydrophilere Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) die hexagonal angeordneten Zylinder. Die PS-Matrix sollte beim Schäumen mit den beiden Treibmitteln CO₂ und Wasser die Schaumstruktur ausbilden und die hexagonal angeordneten P4VP-Zylinder die Verbindung zwischen den Schaumzellen schaffen, sodass eine poröse Membran entsteht.

Zur Untersuchung des Schäumverhaltens mit den Treibmitteln CO₂ und Wasser (Reinstwasser, Millipore, 0,055 µS cm⁻¹ bei 25 °C) wurden die oben beschriebenen PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren verwendet. Zusätzlich wurde der Einfluss einer Matrix aus Poly(4-methylstyrol) (P4mS) auf die entstehende Schaummorphologie analysiert. Für die Synthese der Blockcopolymeren wurde neben Styrol auch 4-Methylstyrol polymerisiert. Der zweite Block wurde nicht verändert und bestand bei allen Blockcopolymeren aus P4VP. In Abbildung 3.1 sind die eingesetzten Monomeren gezeigt.

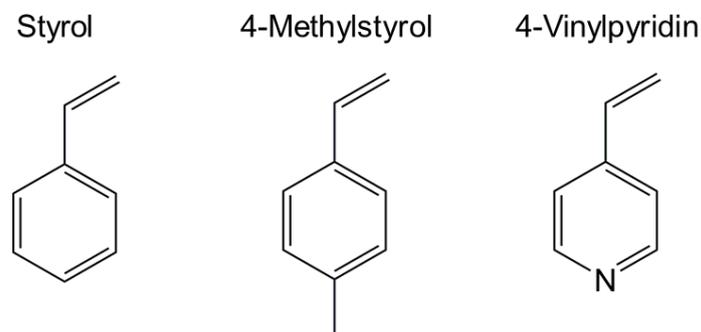


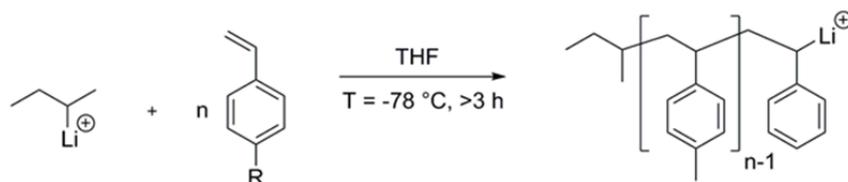
Abb. 3.1: Eingesetzte Monomere Styrol, 4-Methylstyrol und 4-Vinylpyridin zur Synthese der Blockcopolymeren.

Des Weiteren wurden Homopolymere aus Polystyrol, Poly(4-methylstyrol) und Poly(4-vinylpyridin) untersucht, um die experimentellen Ergebnisse des Schäumverhaltens der Blockcopolymeren mit dem Schäumverhalten der reinen Homopolymere zu vergleichen. Die Homopolymere sind kommerziell erhältlich: PS 158K von BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland), P4mS P1349-4MeS von Polymer Source Inc. (Quebec, Kanada) und P4VP von Sigma Aldrich (München, Deutschland).

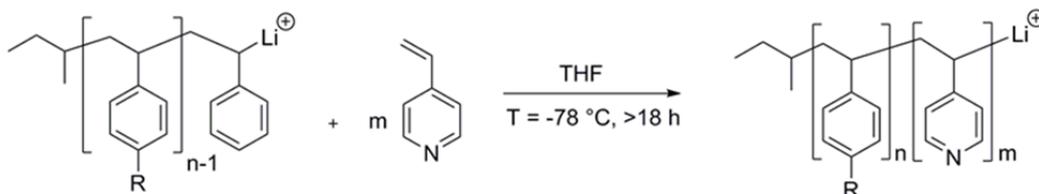
3.2 Synthese der Blockcopolymeren

Die Herstellung der amphiphilen Blockcopolymeren erfolgte über sequenzielle, anionische Polymerisation. In Abbildung 3.2 ist das Reaktionsschema der Synthese der in der Arbeit verwendeten Blockcopolymeren dargestellt.

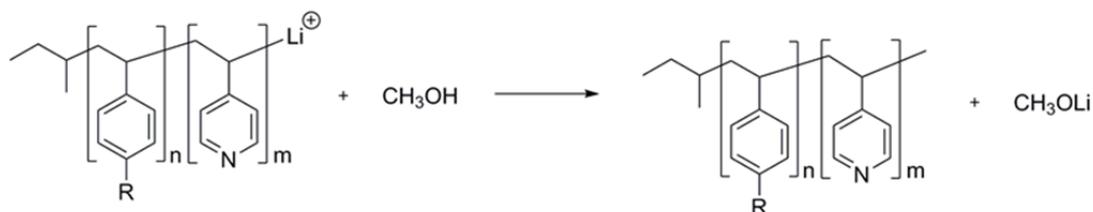
Polymerisation des Polystyrolblocks:



Polymerisation des Poly(4-vinylpyridin)-Blocks:



Terminierung:



R = H für Styrol
R = CH₃ für 4-Methylstyrol

Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Blockcopolymerensynthese mittels sequenzieller, anionischer Polymerisation.

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Mithilfe der anionischen Polymerisation konnte gezielt ein zuvor festgelegtes Molekulargewicht mit einer engen Molekulargewichtsverteilung bzw. Polydispersität erreicht werden. Zudem war durch die schrittweise Polymerisation eine definierte Zusammensetzung der Polymerblöcke realisierbar, um eine hexagonal angeordnete zylindrische Morphologie des Blockcopolymers zu erhalten.^[135] Dafür wurde im ersten Schritt das Polystyrol bzw. dessen Derivat und im zweiten Schritt das Poly(4-vinylpyridin) polymerisiert.

Bevor die eigentliche Synthese initiiert wurde, erfolgte eine Reinigung der eingesetzten Reagenzien nach dem für die anionische Polymerisation notwendigen Standard. Dieser Schritt verhinderte die ungewollte Terminierung aktiver Zentren durch Verunreinigungen der eingesetzten Chemikalien. Das Lösemittel Tetrahydrofuran (THF) wurde mehrstufig über Calciumhydrid (CaH_2) destilliert. Der Initiator *sec*-Butyllithium (*sec*-BuLi) wurde zur besseren Handhabung in Hexan gelöst und in der Glove-Box unter Argon-Atmosphäre in spezielle Ampullen überführt. Styrol und dessen Derivate wurden mit Dibutylmagnesium (MgBu_2) gereinigt und kurz vor der Polymerisation in vorkalibrierte Ampullen destilliert. 4-Vinylpyridin wurde destilliert und über CaH_2 gelagert, bevor es zweimal mit Ethylaluminiumdichlorid (EtAlCl_2) gereinigt wurde. Das gereinigte P4VP wurde ebenfalls in vorkalibrierte Ampullen überführt. Das für die Terminierung benötigte Methanol (MeOH) wurde destilliert und in geeignete Ampullen gefüllt. Die Reinigungsschritte fanden unter Argon-Atmosphäre statt und die Destillationsschritte unter Hochvakuum. Vor jedem Destillationsschritt wurden die Reagenzien durch Einfrieren und Aufschmelzen entgast.

Die anionische Polymerisation fand bei -78 °C statt. Das gereinigte Lösemittel THF wurde zusammen mit Lithiumchlorid (LiCl) über Nacht gerührt, um noch eventuell vorhandene Verunreinigungen abreagieren zu lassen. Nach Zugabe des Styrols bzw. der Styrolerivate wurde die Polymerisation des ersten Blocks mit der Zugabe des *sec*-BuLi initiiert. Das spiegelte sich auch in einer Orangefärbung der Reaktionslösung wider, die durch die „lebenden“ Enden, bestehend aus PS-Anionen (respektive deren Derivate) und Li-Kationen, verursacht wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mindestens drei Stunden gerührt, bevor der zweite Block mit der Zugabe von 4-Vinylpyridin polymerisiert wurde. Durch die Polymerisation von 4-Vinylpyridin zu Poly(4-vinylpyridin) erfolgte ein Farbwechsel von Orange zu einem kräftigen Gelb. Die Reaktionslösung wurde weitere 18 h gerührt. Eine kleine

Menge MeOH führte zum Abbruch der Reaktion. Abschließend wurde ein Teil des Lösemittels THF unter verringertem Druck entfernt und das synthetisierte Blockcopolymer in Wasser ausgefällt. Um ein pulverförmiges Blockcopolymer zu erhalten, wurde das gefällte Blockcopolymer gefiltert und in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet und gelagert.

3.3 Schäumen der Blockcopolymer

Die Probenvorbereitung der zu schäumenden Blockcopolymer war unabhängig von der Wahl des eingesetzten Treibmittels. Geschäumt wurden heißgepresste, zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von 2 mm. Dafür wurde vorgetrocknetes Blockcopolymer bei Raumtemperatur in einem definierten zylindrischen Formwerkzeug vorgepresst und anschließend in einer Heißpresse PW 10 H (W/O/ Weber) bei 180 °C in die gewünschte Tablettenform gebracht. Zuerst wurde dabei die Probe unter leichtem Druck 180 s lang aufgeschmolzen, 90 s unter Vakuum entgast und dann weitere 300 s unter Vakuum mit einer Kraft von 45 kN gepresst. Zur Abkühlung blieb die Probe 0,5 h unter Vakuum in der Presse, bevor sie entnommen wurde. Durch die hohe Temperatur und das Vakuum wurden eventuelle Rückstände von Lösemittel und Wasser entfernt, um eine blasenfreie Probe zu gewährleisten. Diese wurde dann im Vakuumtrockenschrank gelagert. Die gepressten Proben waren transparent und leicht gelblich durch den P4VP-Anteil.

Der Diffusionskoeffizient von CO₂ für die verschiedenen Blockcopolymer, der für die Berechnung der Sättigungszeit notwendig ist, wurde über gravimetrische Sorptionsmessungen (siehe Kap. 3.4.2.3) bestimmt. Da erste Schäumversuche nur mit dem Treibmittel CO₂ durchgeführt wurden, richtete sich die Beladungszeit nach der Sättigungszeit von CO₂. Die Beladungszeit des Reaktors wurde so gewählt, dass eine vollständige Sättigung des Blockcopolymer mit den Treibmitteln gewährleistet war. Sie wurde mit Gleichung 2.4 berechnet.

Der zweistufige Prozess des Batch-Schäumens wird bei der Untersuchung neuer Materialien verwendet, da die Versuche im Vergleich zu einstufigen Schäumprozessen wie der Schaumextrusion schneller und einfacher durchführbar sind. Trotzdem müssen die für den Prozess notwendigen Parameter genau eingestellt werden, um eine durchgängige und gleichmäßige Schaumstruktur zu generieren.

3.3.1 Schäumen mit dem Treibmittel CO₂

Zum Schäumen der Proben wurde der in Kapitel 2.2.2 beschriebene, aus Sättigung der Probe und Druckentlastung bestehende Batch-Schäumprozess angewendet (siehe Abb. 3.3, Prozess a)). Für die Sättigung der Probe wurde diese in den Hochdruckreaktor highpreactor BHM-500 (Berghof) gegeben.

Zur Bestimmung des Einflusses der Schäumtemperatur wurde folgendermaßen vorgegangen: Die Probe wurde fünf Tage lang mit einem CO₂-Druck von 40 bar gesättigt. Während der Sättigungszeit wurden mit einem BTC-3000 (Berghof) sowohl der Sättigungsdruck von 40 bar als auch die Sättigungstemperatur von 30 °C überwacht. Nach vollständiger Sättigung der Probe wurde der Druck im Reaktorinneren schnellstmöglich auf Umgebungsdruck abgesenkt, um eine hohe Druckentlastung zu erzeugen. Die Proben wurden nach der Entnahme aus dem Reaktor unverzüglich 90 s lang in einem vorgewärmten Ofen mit definierter Temperatur (entspricht der Schäumtemperatur T_s) nachbehandelt, um die Fließfähigkeit der Polymermatrix beizubehalten. Die Schäumtemperatur variierte zwischen 90 °C und 110 °C.

Der Einfluss des Beladungsdrucks wurde folgendermaßen bestimmt: Die Probe wurde fünf Tage bei einer Sättigungstemperatur von 30 °C mit unterschiedlichen Drücken im Reaktor gesättigt. Die Drücke variierten zwischen 40 bar und 120 bar. Nach der Sättigung wurden der Druck erneut schnell auf Umgebungsdruck abgelassen und die Proben bei 110 °C geschäumt. Durch den auftretenden Joule-Thomson-Effekt kühlt sich das entspannende CO₂ stark ab. Beim Druckablassen musste darauf geachtet werden, dass das entweichende CO₂ nicht resublimiert und das Ventil verschließt, damit kein Restdruck auf dem Reaktor verbleibt und dieser drucklos geöffnet werden konnte. Die Druckablassrate betrug etwa 2,66 bar s⁻¹.

3.3.2 Schäumen mit den Treibmitteln CO₂ und Wasser

Das Prinzip der Schaumherstellung mit zwei Treibmitteln entsprach dem Prinzip der Schaumherstellung nur mit CO₂. Der schematische Ablauf des Experiments mit den Treibmitteln CO₂ und Wasser ist in Abbildung 3.3, Prozess b) abgebildet. Die Probe wurde ebenfalls in den Hochdruckreaktor highpreactor BHM-500 (Berghof) gelegt. Jedoch war dieser jetzt mit etwa 250 mL Reinstwasser gefüllt und

die Probe vollständig von Wasser umgeben. Nach dem Verschließen des Hochdruckreaktors wurde so viel CO_2 eingelassen, dass der Druck auf 120 bar stieg. Dann wurde der Druck drei Tage konstant gehalten. Wie zuvor wurden sowohl 120 bar Sättigungsdruck als auch $30\text{ }^\circ\text{C}$ Sättigungstemperatur durch den BTC-3000 (Berghof) kontrolliert. Die Druckentlastungszeit von 120 bar zu Umgebungsdruck betrug etwa 15 s, was einer Druckablassrate von 8 bar s^{-1} entspricht. Die Proben wurden wieder unverzüglich vom Reaktor in einen auf die Schäumtemperatur vorgewärmten Ofen transportiert. Die Nachbehandlung im Ofen dauerte 90 s.

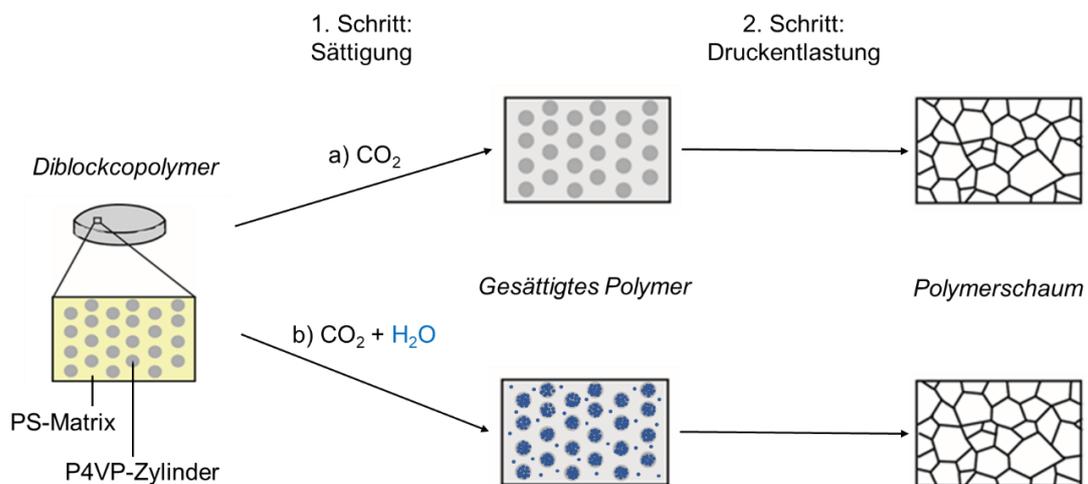


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des Schäumprozesses der Blockcopolymeren nach dem Batch-Schäumverfahren mit a) dem Treibmittel CO_2 und b) den Treibmitteln CO_2 und Wasser.

3.4 Charakterisierungsmethoden

Durch die Komplexität des Schäumprozesses – zusammengesetzt aus thermischen Eigenschaften des Blockcopolymeren, viskoelastischem Verhalten des Blockcopolymer-Treibmittel-Gemischs und Diffusionsverhalten des Systems – war es notwendig, eine umfassende Charakterisierung der Blockcopolymeren durchzuführen, um möglichst viele Informationen über ihr physikalisches Verhalten in Gegenwart von Treibmitteln wie CO_2 und Wasser zu erhalten. Eine Untersuchung der thermo-mechanischen und rheologischen Eigenschaften der Blockcopolymeren in Verbindung mit mikroskopischen Betrachtungen gab Aufschluss über den Zusammenhang zwischen Polymerstruktur und Schäumfähigkeit des Block-

copolymers. In den folgenden Kapiteln sind überblicksweise die Grundlagen und die experimentellen Beschreibungen der angewandten Messmethoden aufgeführt, soweit nicht schon in vorherigen Kapiteln darauf eingegangen wurde. Zudem wurde die experimentelle Beschreibung auf die Blockcopolymere bezogen. Einige der Charakterisierungsmethoden wurden jedoch zum besseren Verständnis und für die Vergleichbarkeit von Ergebnissen auch auf die Homopolymere angewendet und später bei den Ergebnissen mitdiskutiert.

3.4.1 Molekulare und morphologische Charakterisierung

3.4.1.1 Gelpermeationschromatografie

Die Gelpermeationschromatografie (GPC) liefert Informationen über das Molekulargewicht. Im Gegensatz zu anderen Messmethoden, die ebenfalls gemittelte Molekulargewichte bestimmen, erlaubt die GPC zusätzlich die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung durch eine Fraktionierung des Polymers. Das wird durch den speziellen Aufbau der Säule aus vernetzten, aber porösen Polymeren (meist in Lösemittel gequollenes Gel) als stationäre Phase und einem kontinuierlich fließenden Lösemittel (Eluent) als mobile Phase ermöglicht (Abb. 3.4). Die stationäre Phase weist eine definierte Porengrößenverteilung auf, welche in der Größenordnung des hydrodynamischen Radius des gelösten Polymers liegen sollte (z.B. $10\text{-}10^5$ nm). Das Lösemittel des Polymers ist gleich dem eingesetzten Eluenten zu wählen. Das Messprinzip der GPC beruht auf der unterschiedlichen Brownschen Bewegung der verschiedenen Polymerketten in Lösung: Kurze Polymerketten mit einem kleinen hydrodynamischen Radius bewegen sich schneller, lange Polymerketten mit einem großen hydrodynamischen Radius langsamer. Kleine Polymermoleküle halten sich länger in den Poren der stationären Phase auf. Große Polymermoleküle eluieren schneller durch die Säule, wodurch es aufgrund der unterschiedlichen Verweilzeiten in der Säule zu einer Trennung der gelösten Polymerketten von langen zu kurzen Ketten kommt. Die Detektion erfolgt meist mittels Konzentrationsdetektoren, wobei bevorzugt Refraktionsdetektoren und Lichtstredetektoren eingesetzt werden. Da die GPC eine Relativmethode ist, muss eine Kalibrierung mit einem eng verteilten Polymerstandard durchgeführt werden. Dabei ermöglicht die Flory-Fox-Theorie eine universelle Kalibrierung der GPC.^[136, 137]

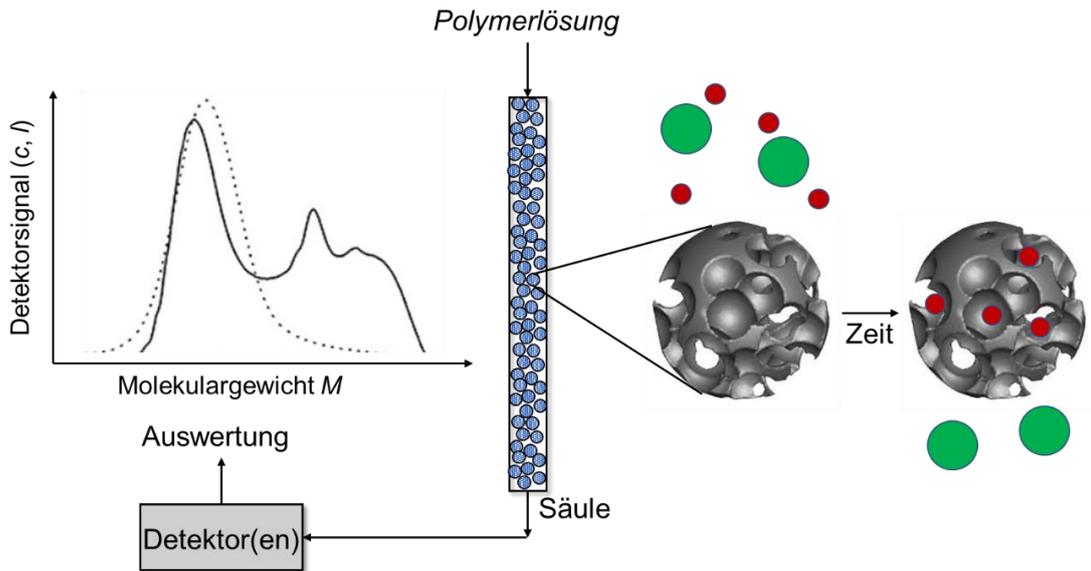


Abb. 3.4: Schematische Abbildung der Gelpermeationschromatografie mit dem vereinfacht dargestellten Apparatenaufbau, dem Messprinzip und den ausgegebenen Messdaten. Die Darstellung der porösen Partikel ist aus Referenz [138].

Mithilfe der GPC wurden das Zahlenmittel und das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_n und M_w sowie die Polydispersität (PDI) des Homopolymers aus der Zwischenstufe der anionischen Polymerisation bestimmt. Die Messung erfolgte bei 50 °C mit Dimethylacetamid als Lösemittel in Anwesenheit von LiCl. Die Polymerlösung strömte mit einer Flussgeschwindigkeit von 1,0 mL min⁻¹ (VWR Hitachi L2130 Pumpe) durch eine Vorsäule und zwei Hauptsäulen (PSS Gran 1000 Å 10 µm), bevor sie mit einem Refraktionsindexdetektor (Shodex RI-101) analysiert wurde. Zur Kalibrierung diente ein Polystyrol-Standard, bestehend aus verschiedenen Polystyrolösungen mit eng verteilten Molekulargewichten. In Kombination mit den Resultaten aus der Kernspinresonanzspektroskopie (siehe Kap. 3.4.1.2) konnten daraus das gesamte zahlenmittlere Molekulargewicht M_n und der PDI, sowie die gewichtete Zusammensetzung der beiden Blöcke des Blockcopolymers ermittelt werden (siehe Anhang A.1).

3.4.1.2 Kernspinresonanzspektroskopie

Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR, engl. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) ist ein entscheidendes Analyseverfahren zur chemischen Strukturklärung von Molekülen, insbesondere von gelösten Molekülen, was einen entscheidenden Vorteil gegenüber der Röntgenstrukturanalyse darstellt. Durch

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

diese Methode lassen sich unbekannte Stoffe (z.B. niedermolekulare Stoffe) identifizieren, aber auch Eigenschaften bekannter Stoffe (z.B. die sterische Konfiguration von Makromolekülen) ableiten. Das Prinzip beruht auf magnetischen Wechselwirkungen zwischen dem Atomkern und einem angelegten magnetischen Feld unter Nutzung des anomalen Zeeman-Effekts. Die Messmethode ist nur bei solchen Atomkernen anwendbar, die eine Kernspin-Quantenzahl I von $I = \frac{1}{2}$ besitzen. In der Regel sind das Atomkerne von Isotopen mit einer ungeraden Anzahl an Protonen und/oder einer ungeraden Anzahl an Neutronen, da sich die Kernspin-Quantenzahl I aus der vektoriellen Addition der Kernspins von Protonen und Neutronen ergibt. Die wichtigsten Atomkerne für die NMR sind ^1H und ^{13}C . Bei den NMR-geeigneten Atomkernen kommt es beim Anlegen eines homogenen statischen äußeren Magnetfelds mit der magnetischen Flussdichte B zu einer dem Element entsprechenden Ausrichtung der Kernspins, energiespezifisch parallel oder antiparallel zu diesem externen Magnetfeld. Erst durch einen Energieeintrag mittels senkrecht zum stationären Magnetfeld auftreffender elektromagnetischer Radiostrahlung (1-500 MHz) werden die Kernspins im Atomkern angeregt, wobei sich deren Ausrichtung um 180° dreht. Entspricht die Frequenz der Radiostrahlung ν_R der Präzessionsfrequenz ν_P , kommt es zur Präzession (Umkehrung des Kernspins). Das bezeichnet man auch als kernmagnetische Resonanz und bildet die Grundlage der NMR-Spektroskopie. Die Radiostrahlung liefert die dafür notwendige Energie, um von einem niedrigeren Kern-Zeeman-Niveau auf ein höheres Kern-Zeeman-Niveau zu gelangen. Die Energie der Kern-Zeeman-Niveaus ist elementspezifisch und damit auch ihre Differenz ΔE bzw. die notwendige Präzessionsfrequenz. Die Energiedifferenz wird wie folgt berechnet:

$$\Delta E = h\nu = \gamma\hbar|B|. \quad (\text{Gl. 3.1})$$

- h Plancksches Wirkungsquantum
- \hbar Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
- γ Gyromagnetisches Verhältnis

Daraus ergibt sich der Zusammenhang zwischen Frequenz ν (Radiofrequenz ν_R gleich Präzessionsfrequenz ν_P) und magnetischer Flussdichte B :

$$\nu = \frac{\gamma|B|}{2\pi}. \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Da die Präzessionsfrequenz eines jeden Elements spezifisch ist, kann durch den Zusammenhang aus Gleichung 3.2 ein erzeugtes Messsignal einem bestimmten Element zugeordnet werden. Zur Erzeugung des Messsignals wird entweder die Radiofrequenz bei gleichbleibender magnetischer Flussdichte verändert oder die magnetische Flussdichte bei konstanter Frequenz. Neben der Art des Atomkerns spielt auch die Kernumgebung eine Rolle für das entstehende NMR-Signal. Bei angrenzenden Molekülgruppen mit hoher Elektronendichte wird der Atomkern von der umliegenden Elektronenwolke abgeschirmt und es kommt zu einer Verschiebung des NMR-Signals. Dadurch lassen sich nicht nur unterschiedliche Atomkerne detektieren, sondern auch gleiche Atomkerne in unterschiedlichen Umgebungen analysieren, wodurch Aussagen über Molekülstruktur und Moleküldynamik möglich sind.^[37, 139, 140]

Die NMR-Analyse gibt Auskunft über die Zusammensetzung der synthetisierten Blockcopolymeren. Das in deuteriertem Chloroform (CDCl_3) gelöste Blockcopolymer wurde an einem AV-300 FT-NMR Spektrometer (Bruker Biospin) bei 500 MHz untersucht. Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS) mit deuteriertem Chloroform (CDCl_3). Die erhaltenen Spektren wurden mit der Software MestReNova 8 (MestreLab Research) ausgewertet.

3.4.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Durch die Entdeckung von De BROGLIE, dass ein Elektron nicht nur die Eigenschaften eines Teilchens, sondern auch die Eigenschaften einer Welle aufweist, wurde die Grundlage für die Elektronenmikroskopie geschaffen.^[141] Man unterscheidet zwei Methoden: die Rasterelektronenmikroskopie (REM, Kap. 3.4.4.2) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Letztere generiert detaillierte Aufnahmen von Mikrostrukturen wie Größe, Aussehen und Verteilung von Phasen innerhalb eines Materials durch ein hohes Auflösungsvermögen bis in den Ångströmbereich. Prinzipiell wird bei TEM-Untersuchungen der sogenannte Massendickenkontrast genutzt. Der Aufbau eines TEM-Messgeräts ist in Abbildung 3.5 zu sehen.

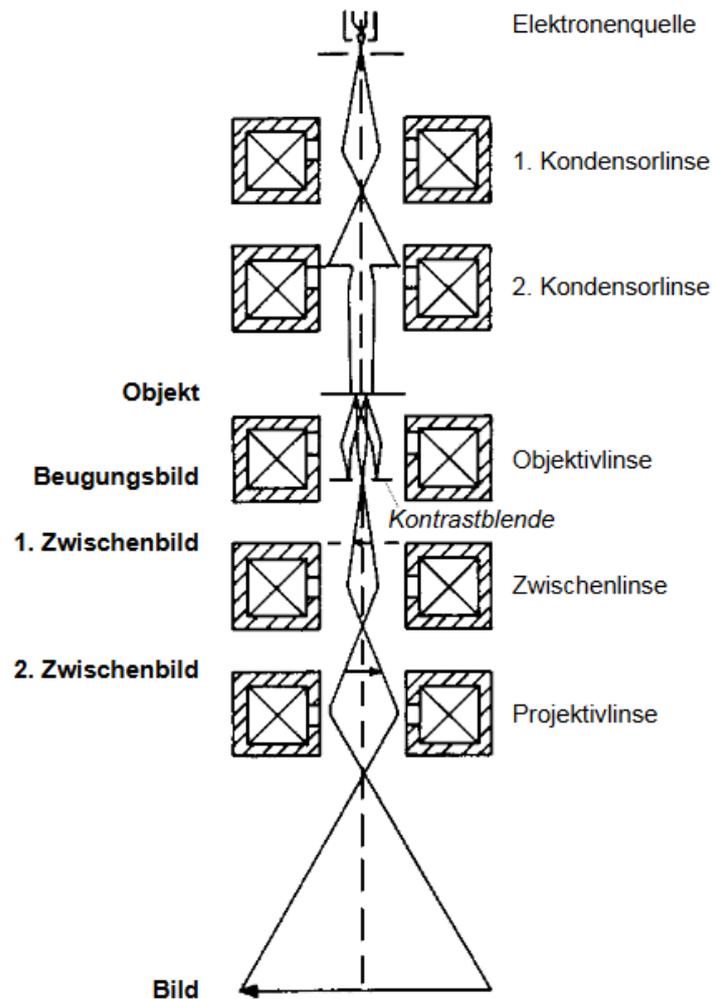


Abb. 3.5: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.^[142]

Die von einer geeigneten Quelle (Kathode) emittierten und über eine Spannung zur Anode beschleunigten Elektronen werden mittels magnetischer Kondensorlinse fokussiert. Der Elektronenstrahl trifft auf die Probe und wird entweder ungehindert transmittiert oder aufgrund von Wechselwirkungen mit Protonen des Atomkerns bzw. Elektronen der Atomhülle elastisch bzw. inelastisch gestreut. Diese Streuung ist abhängig von der Ordnungszahl der Atome, der Probendicke, der Probendichte und der Beschleunigungsspannung. Stärker gestreute Elektronen tragen nicht zur Bildgebung bei, da sie außerhalb des Bereichs der Objektivlinse sind und nicht erfasst werden. Diese Bereiche erscheinen im Bild dunkler. Aus den erfassten Elektronen generiert die Objektivlinse ein Zwischenbild, das durch weitere Zwischenlinsen, magnetische Projektivlinsen und Blenden vergrößert und abschließend als Bild projiziert wird. Durch die zur Transmission der Elektronen notwendige Stärke des Elektronenstrahls kommt es besonders bei

empfindlichen Proben wie Polymeren zu einer Verbrennung des Materials. Ein weiterer Nachteil von TEM-Messungen ist die erforderliche geringe Probendicke, die eine spezielle und aufwendige Probenpräparation voraussetzt. Um mikrostrukturelle Informationen zu erhalten, muss der Elektronenstrahl durch die Probe transmittieren, was in der Regel erst unterhalb einer Probendicke von 100 nm auftritt. Diese sehr dünnen Schnitte werden üblicherweise mittels Kryo-Ultramikrotomie (auch Ultradünnschnitttechnik genannt) durchgeführt. Besonders bei polymeren Materialien, die überwiegend niedrigmolekulare Elemente enthalten, ist zusätzlich eine Kontrastverstärkung z.B. durch Bedampfung mit Iod erforderlich, um selektiv eine Polymerphase stärker zu kontrastieren.^[143-145]

Die Mikrophasenseparation der Blockcopolymeren im Bulk wurde an einem Tecnai G² F20 (FEI) Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Aus Lösung hergestellte Blockcopolymerproben wurden mit einem EM UCT Ultramikrotom (Leica) in etwa 50 nm dünne Sektionen geschnitten, auf ein TEM-Grid überführt und zur Kontrastierung der P4VP-Mikrodomäne mit Ioddampf behandelt. Die TEM-Messungen wurden im Hellfeldmodus bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV durchgeführt. Die daraus resultierenden TEM-Aufnahmen wurden bezüglich der P4VP-Domänengröße mit der Software Imagic im Client (Imagic AG) ausgewertet.

3.4.2 Thermische Untersuchung und Sorptionsmessungen

3.4.2.1 Thermogravimetrische Analyse

Die thermische Stabilität eines Materials wird mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA, Thermogravimetrie) überprüft, wobei die Masseänderung der zu untersuchenden Probe über eine Thermowaage in Abhängigkeit von der Zeit und/oder der Temperatur aufgenommen wird. Die Ursachen für die Masseänderung können Verdampfung von leicht flüchtigen Komponenten, Zersetzung oder andere chemische Reaktionen wie Oxidation oder Reduktion sein. Das ist u.a. davon abhängig, mit welchem Gas der Messraum gespült wird. Üblich sind dafür inerte Gase, um eine Oxidation zu vermeiden. Es kann unter bestimmten Bedingungen aber auch gezielt mit Sauerstoff oder Luft gespült werden. Für eine sofortige Bestimmung der entstandenen Gase kann direkt an die Thermowaage z.B. ein Gaschromatograf oder ein Massenspektrometer angeschlossen werden.

Die TGA gibt Aufschluss über maximale Messtemperaturen (z.B. für rheologische Messungen) oder anwendbare Prozesstemperaturen (z.B. bei der Schaumextrusion), um eine Zerstörung des Materials zu vermeiden. Die thermische Stabilität der Blockcopolymeren wurde an einem TG 209 F1 Iris Messapparat (Netzsch) bestimmt. Die Messung startete bei 25 °C und endete bei 900 °C mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹. Die Kammer wurde während des Experiments mit Argon gespült.

3.4.2.2 Dynamische differenzielle Wärmeflusskalorimetrie – konventionell und unter Hochdruck

Wie in Kapitel 2.2.4 erläutert, fungieren die Treibmittel CO₂ und Wasser als Weichmacher in polymeren Systemen und reduzieren die Glasübergangstemperatur. Um diesen Effekt zu veranschaulichen, werden Messungen mittels dynamischer differenzieller Wärmeflusskalorimetrie unter Hochdruck (HP-DSC) durchgeführt. Die konventionelle dynamische differenzielle Wärmeflusskalorimetrie (DSC) kann neben Glasübergängen auch Schmelz- und Kristallisationsverhalten sowie chemische Reaktionen (z.B. Polymerisationen oder Vernetzungsreaktionen) aufzeigen (Abb. 3.6). Im Allgemeinen gibt die DSC Aufschluss über thermische Übergänge innerhalb eines Systems während des Erwärmens oder Abkühlens in inerter Atmosphäre. Bei einer DSC befinden sich in aneinandergrenzenden separaten Zellen zwei Tiegel auf jeweils gleich positionierten Flächen, die in einem Ofen über eine Wärmebrücke verbunden sind. Ein Tiegel beinhaltet die Probe, der andere Tiegel dient als Referenz und ist entweder leer oder mit einer Inertsubstanz bestückt. Für die Messung werden beide Tiegel mit der gleichen Heizrate (meist 10 K min⁻¹) aufgeheizt, sodass die Temperaturen in beiden Tiegeln identisch sind. Findet kein thermischer Effekt im Polymer statt, dann ist der Wärmestrom auf beiden Seiten gleich groß. Aufgrund thermischer Effekte, sowohl exotherm als auch endotherm, ist der benötigte Wärmestrom zur Beibehaltung der identischen Temperatur in den beiden Tiegeln unterschiedlich. Die Differenz im Wärmestrom wird als Messsignal in Form einer Stufe (z.B. Glasübergang) oder eines Peaks (z.B. Kristallisationspunkt, Schmelzpunkt) sichtbar und in einem Diagramm als Funktion der Zeit oder als Funktion der Temperatur aufgezeichnet (Abb. 3.6).^[146, 147]

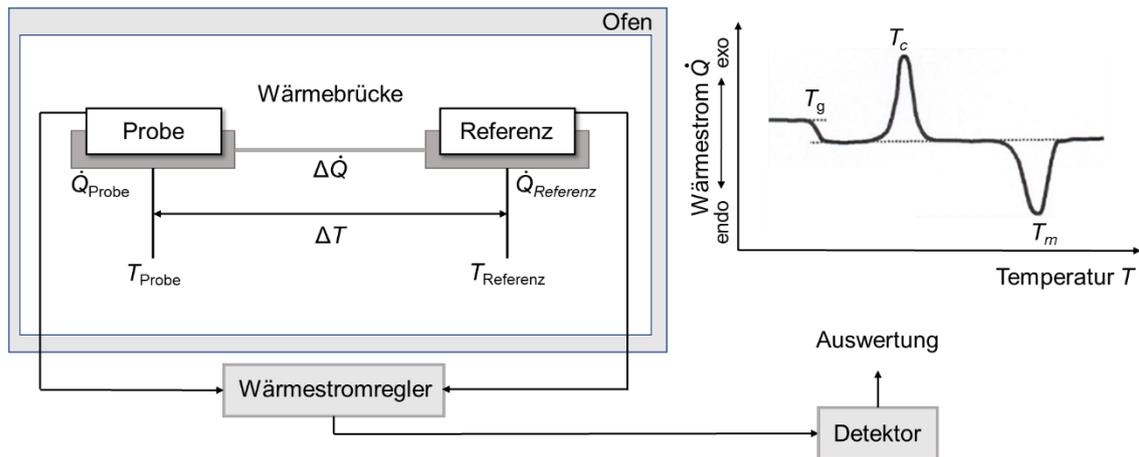


Abb. 3.6: Vereinfachte Darstellung einer DSC-Messapparatur und beispielhafte Auswertung einer schematischen DSC-Kurve mit Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisationstemperatur T_c und Schmelztemperatur T_m .

Der Unterschied zwischen einer konventionellen DSC und der Hochdruck-DSC besteht darin, dass der Ofen in einem Autoklav eingebaut ist, um Messdrücke bis zu 100 bar zu ermöglichen. Dies schafft mehrere Vorteile gegenüber der konventionellen DSC. Durch den Einsatz unterschiedlicher Drücke kann das thermodynamische Verhalten von Materialien untersucht werden. Zudem werden durch einen höheren Druck störende Nebeneffekte wie Verdunstung reduziert und dadurch Messergebnisse einfacher interpretierbar. Besonders in der Industrie finden Reaktionen und Prozesse oft unter hohem Druck statt. Die Hochdruck-DSC ist daher eine industriell interessante Analysemethode, die die Ergebnisse unter praxisnahen Bedingungen liefert.^[148, 149]

Für die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen T_g der beiden Blöcke im synthetisierten Blockcopolymer wurde eine konventionelle DSC 1 (Mettler Toledo) benutzt. Dafür wurden etwa 7 mg in einen 40 μL Aluminiumtiegel mit einfach perforiertem Deckel vorgelegt und in der Apparatur platziert. Der Temperaturmessbereich reichte von 30 $^{\circ}\text{C}$ bis 250 $^{\circ}\text{C}$ und die Heizrate betrug 10 K min^{-1} . Die Messung fand unter Stickstoff statt und bestand aus einem Heiz-Kühl-Heiz-Zyklus. Für die Auswertung der Glasübergangstemperatur T_g wurde der zweite Heizzyklus herangezogen. Die experimentelle Beschreibung der Hochdruck-DSC erfolgt in den entsprechenden dazugehörigen Kapiteln der Messergebnisse, da für jedes Treibmittel (CO_2 , Wasser, CO_2 und Wasser kombiniert) eine andere Probenvorbereitung oder ein anderer Messablauf stattfand.

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Eine HP-DSC 1 (Mettler Toledo) diente zur Untersuchung des Einflusses der Treibmittel CO₂ und Wasser auf die Glasübergangstemperaturen T_g der beiden Blöcke im synthetisierten Blockcopolymer. Dabei wurden die Blockcopolymer mit beiden Treibmitteln gleichzeitig, aber auch mit jeweils nur einem Treibmittel vermessen. Das untersuchte Blockcopolymer war ein lamellares PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer, da aufgrund des geringen P4VP-Anteils in einem hexagonal zylindrisch angeordneten PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer bei höheren Drücken die Glasübergangstemperatur nicht mehr auswertbar war.

Es wurden etwa 7 mg des Polymers in einen 40 µL Aluminiumtiegel mit mehrfach perforiertem Deckel vorgelegt. Die Mehrfachperforation garantierte während der Druckbeaufschlagung in der DSC-Messkammer eine gute Sättigung des Polymers mit CO₂. Die Sättigung mit Wasser erfolgte im Aluminiumtiegel, aber außerhalb der DSC-Messkammer. Die getrocknete, wasserfreie Probe aus dem Vakuum-trockenschrank wurde im Aluminiumtiegel abgewogen, je nach gewünschtem Wassergehalt für eine bestimmte Zeit in einen Konditionierungsschrank (30 °C, 50% relative Luftfeuchtigkeit) gegeben und anschließend erneut abgewogen. Während des Transports befand sich die Probe in einem Exsikkator. Die vorbereiteten Proben Tiegel, sowohl mit Wasser gesättigtes Blockcopolymer als auch reines Blockcopolymer, wurden in die Messzelle überführt. Für Untersuchungen nur mit dem Treibmittel Wasser wurden die Messungen unter einem Druck von 50 bar Stickstoff durchgeführt, um ein Verdunsten des Wassers und somit einen zusätzlichen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur T_g des Blockcopolymer zu verhindern. Bei Messungen mit verschiedenen CO₂-Drücken und Messungen mit beiden Treibmitteln kombiniert erfolgte eine Sättigung der Probe mit CO₂ in der Prüfkammer durch Anlegen des zu untersuchenden Drucks. Die Sättigungszeit betrug 2,5 h bei einer Probendicke von 250 µm. Nach der Sättigung begann die DSC-Messung, bei der die Probe von 30 °C auf 170 °C mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ erhitzt wurde. Es wurde nur eine Heizkurve gemessen und ausgewertet, da bei einem zweiten Heizzyklus nicht mehr von dem vorher bestimmten Wassergehalt ausgegangen werden konnte.

Beispiele für die Experimente mit beiden Treibmitteln im Blockcopolymer sind in Anhang A.2 aufgeführt.

3.4.2.3 Gravimetrische Sorptionsmessung

Die Fähigkeit der Treibmittelaufnahme von Polymeren ist für das Schäumen von entscheidender Bedeutung. Sorptionsmessungen bieten die Möglichkeit, die aufgenommene Masse des Treibmittels im Polymer zu bestimmen und darüber hinaus Informationen über materialspezifische Größen wie die Dichte der Probe oder den Diffusionskoeffizienten zu liefern. Am häufigsten genutzt werden die gravimetrische und die volumetrische Sorptionsmessung. Zur Bestimmung der CO₂-Aufnahme in den Polymeren wurde die gravimetrische Methode angewandt. Bei Messungen mit hohen Drücken werden Magnetschwebewaagen eingesetzt (Abb. 3.7), da eine berührungslose Wägung der Probenmasse zu einer hohen Messgenauigkeit der aufgenommenen Massen führt. Ein weiterer Vorteil ist das selbstständige Kalibrieren und Trieren der Messapparatur. Zudem erlaubt die Magnetschwebewaage eine Korrektur des Messsignals, das durch die Auftriebskraft des adsorbierten Gases verfälscht wird. Vor der Messung wird die Probe unter Hochvakuum aufgeheizt, um eventuell vorhandene Verunreinigungen zu entfernen. Nach der Reinigung der Probe entspricht das Messsignal der Masse von Probe und Probenbehälter, der zuvor kalibriert wurde. Für die Messung der Gasaufnahme wird stufenweise der Druck erhöht. Die Erhöhung findet statt, wenn sich die Masse der Probe im Gleichgewicht befindet. Aus den Gleichgewichtswerten lässt sich die kinetische Sorptionskurve unter Einbeziehung des Fickschen Diffusionsgesetzes (Bedingung: $m_t/m_\infty < 0,6$) mit folgender Gleichung herleiten:^[150]

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi l^2}}. \quad (\text{Gl. 3.3})$$

- m_t Masse des adsorbierten Gases zum Zeitpunkt t
- m_∞ Masse des adsorbierten Gases im Gleichgewichtszustand ($t \rightarrow \infty$)
- D Diffusionskoeffizient
- t Zeit
- l Probendicke

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Die von der Probe aufgenommene maximale Gasmenge bei einem bestimmten Druck ist die Differenz aus der Gesamtmasse im Gleichgewichtszustand und der Masse zum Beginn der Messung und entspricht der Sättigung der Probe mit dem Gas.^[151-153]

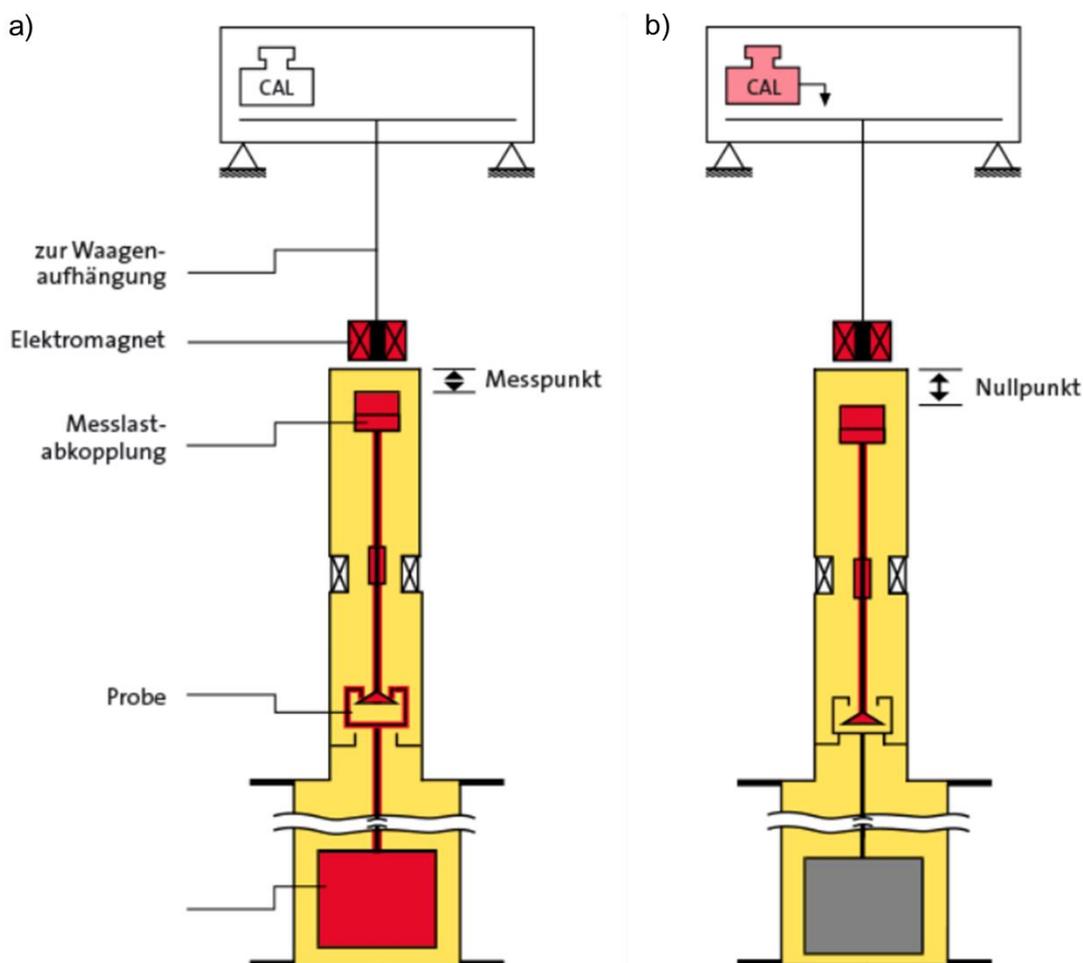


Abb. 3.7: Wirkungsweise der Magnetschwebewaage a) während der Messung und b) während des Kalibrierens und Trierens.^[154]

Die Bestimmung der CO₂-Aufnahme in den Blockcopolymeren und des dazugehörigen Diffusionskoeffizienten erfolgte mit der gravimetrischen Sorptionswaage IsoSORP®Static (Rubotherm). Das vorhandene Messgerät erlaubte eine Einbeziehung des nichtidealen Verhaltens der Gasphase (z.B. wahre Dichte). Die Genauigkeit der Druckeinstellung betrug $\pm 0,006$ bar, der Effekt des Gasauftriebs wurde korrigiert. Mit Lösemittel hergestellte und vorgetrocknete Filme mit einer Dicke von 250 μm bis 500 μm wurden unter Hochvakuum bei 80 °C über Nacht von Verunreinigungen und noch vorhandenem Lösemittel befreit. Die Sorptions-

werte im Gleichgewichtszustand wurden bei 40 bar und 30 °C bestimmt und daraus die CO₂-Aufnahme ermittelt. Um eine auswertbare Sorptionskurve zu erhalten, wurde der CO₂-Druck in mindestens fünf Stufen bis zum Endwert von 40 bar erhöht. Die Auswertung des Diffusionskoeffizienten erfolgte nach der oben beschriebenen Gleichung 3.3.

3.4.2.4 Wasseraufnahme

Zur Bestimmung der Wasseraufnahme wurden die Proben mindestens 72 h lang bei 120 °C getrocknet. Die getrockneten Proben wurden anschließend in einen mit Reinstwasser gefüllten Behälter gegeben und dieser verschlossen. Die Wasseraufnahme fand in einem Konditionierungsschrank bei 30 °C statt. Die Proben wurden im trockenen Zustand und während der Wasseraufnahme regelmäßig gewogen, bis die Masse der Probe einen konstanten Wert annahm.

3.4.3 Rheologische Messungen

Da die rheologischen Eigenschaften der Blockcopolymere in Scherung und Dehnung wichtige Informationen über die anwendbaren Prozessbedingungen und das Schäumverhalten liefern, wurden die Grundlagen dazu bereits im wissenschaftlichen Hintergrund (Kap. 2.3) besprochen.

Die nachfolgenden Kapitel beschäftigen sich mit der experimentellen Durchführung der Versuche. Alle rheologischen Experimente wurden an einem MCR 502 Rotationsrheometer (Anton Paar) vorgenommen. Mit Ausnahme der dehnrheologischen Messungen wurden für alle Versuche heißgepresste zylindrische Probenkörper (8 mm Durchmesser, 2 mm Dicke) verwendet. Für die dehnrheologischen Versuche wurden quaderförmige Proben (15 mm Länge, 10 mm Breite, 0,8 mm Dicke) vermessen. Die Probenvorbereitung erfolgte wie in Kapitel 3.3 beschrieben. Alle Proben wurden im Vakuumtrockenschrank bei 120 °C für mindestens 72 h konditioniert.

3.4.3.1 Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse

Für die dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA) wurde eine Platte-Platte-Geometrie mit einem Plattendurchmesser von 8 mm benutzt und eine Stickstoff-Atmosphäre geschaffen. Der analysierte Temperaturbereich erstreckte sich von 100 °C bis 300 °C. Die Messung startete bei der höchsten Temperatur mit

einer Kühlrate von $0,5 \text{ K min}^{-1}$. Die Kreisfrequenz ω betrug $0,02 \text{ rad s}^{-1}$ und die Scheramplitude γ_0 betrug 10%.

3.4.3.2 Frequenz-Sweep

Das viskoelastische Verhalten der Blockcopolymeren wurde ebenfalls unter Anwendung der 8 mm Platte-Platte-Geometrie und in Stickstoffatmosphäre untersucht. Amplituden-Sweeps mit Deformationsamplituden γ_0 zwischen 1% und 10% und einer Kreisfrequenz ω von 10 rad s^{-1} ermittelten den linear-viskoelastischen (LVE-)Bereich der Probe und lieferten damit die für die Frequenz-Sweeps notwendige Deformationsamplitude γ_0 im LVE-Bereich. Für die Frequenz-Sweeps wurde zwischen den beiden Platten eine geringfügig kleinere Spaltbreite gewählt als die Probendicke (0,02 mm geringer als Probendicke), um einen vollständigen Kontakt zwischen Probe und Platte zu garantieren. Die vorher bestimmte Deformationsamplitude γ_0 betrug 5% bei allen Frequenz-Sweeps mit einer Kreisfrequenz von $10^{-2} \text{ rad s}^{-1}$ bis 10^2 rad s^{-1} , wobei die Messung mit der höchsten Frequenz startete. Innerhalb eines Frequenz-Sweeps wurde die Temperatur konstant gehalten. Zwischen den Frequenz-Sweeps variierte die Temperatur von 120 °C bis 220 °C in Schritten von 20 K . Die experimentellen Ergebnisse wurden mit der Software LSSHIFT^[155] analysiert, um unter Anwendung des Temperatur-Zeit-Superpositionsprinzips Masterkurven zu erhalten. Die Referenztemperatur T_{ref} lag bei 160 °C .

3.4.3.3 Scherrheologische Versuche

Sowohl die DMTA als auch die Scherversuche mit kleinen Oszillationsamplituden wurden im linear-viskoelastischen Bereich durchgeführt. Für die Charakterisierung des Fließverhaltens im nicht linear-viskoelastischen Bereich, wie die Bestimmung der zeitabhängigen Scherviskosität, wurde wieder eine Platte-Platte-Geometrie mit einem Plattendurchmesser von 8 mm benutzt und unter Stickstoff-Atmosphäre gemessen. Bei diesen Versuchen variierte die Scherrate $\dot{\gamma}_0$ von $0,1 \text{ s}^{-1}$ bis $1,0 \text{ s}^{-1}$. Die Temperatur betrug 220 °C .

3.4.3.4 Dehnrheologische Versuche

Ein SER3/CTD 450 Dehninstrument (Anton Paar) diente zur Bestimmung der Dehnaviskosität η_e bei Dehnung unter einachsiger Beanspruchung, einer soge-

nannten einfachen Dehnung. Gemessen wurde in einer Stickstoffatmosphäre bei 220 °C. Die Hencky-Dehnraten $\dot{\epsilon}_0$ waren 0,01 s⁻¹, 0,10 s⁻¹ und 1,00 s⁻¹ mit einer maximalen Hencky-Dehnung $\epsilon_{\max} = 4$. Die eingesetzten Proben wurden 240 s lang mit einem Vordrehmoment M_{offset} von 10 µNm aufgeschmolzen. Das Vordrehmoment sollte ein Absacken der Probe während des Aufschmelzens verhindern.

3.4.4 Schaumcharakterisierung

3.4.4.1 Dichtemessung nach Archimedes

Für die Dichtebestimmung von Festkörpern in Flüssigkeiten findet häufig das Archimedische Prinzip Anwendung. Dieses besagt, dass die an einen in eine Flüssigkeit eingetauchten Körper angreifende Auftriebskraft direkt proportional zur Gewichtskraft der vom Körpervolumen verdrängten Flüssigkeit ist. Um die Dichte ρ eines Festkörpers zu ermitteln, muss die Dichte der (Hilfs-)Flüssigkeit ρ_0 bekannt sein oder vor der eigentlichen Dichtemessung mittels eines kalibrierten Probenkörpers bestimmt werden. Dann wird mit einer hydrostatischen Waage die Masse m_L der Probe in Luft und die Masse m_0 der Probe in der Hilfsflüssigkeit gemessen. Aus den aufgenommenen Werten und der Dichte ρ_L der Luft lässt sich über folgende Gleichung die Dichte des Festkörpers berechnen:

$$\rho = \frac{m_L}{m_L - m_0} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Es ist wichtig, darauf zu achten, dass bei der Wägung des Festkörpers in der Hilfsflüssigkeit keine Luftblasen an dem Festkörper oder an der Messvorrichtung anhaften, da sonst das Ergebnis verfälscht wird. Außerdem sollte die Dichte der Hilfsflüssigkeit nicht der erwarteten Dichte des Festkörpers entsprechen.^[156]

Die Dichte der getrockneten Schaumproben wurde mit einem Dichte-Kit (Mettler Toledo) an einer Analysewaage gemessen (Abb. 3.8). Die gewählte Hilfsflüssigkeit war die Perfluoro-Verbindung FC-77 (3M), die einen geringen Dampfdruck aufwies und eine gute Benetzung der Schaumprobe garantierte. Die Dichte der Hilfsflüssigkeit wurde vor jeder Messreihe erneut kalibriert.



Abb. 3.8: Dichtebestimmungs-Kit der Firma Mettler Toledo zum Einsatz in einer Analysewaage.^[156]

3.4.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) gilt aufgrund ihrer Benutzerfreundlichkeit bei der Handhabung und bei der im Vergleich zu TEM einfachen Probenvorbereitung als eine der am meisten angewendeten mikroskopischen Untersuchungsmethoden. REM-Messungen geben Auskunft über die Oberflächenbeschaffenheit, indem, vereinfacht ausgedrückt, ein stark gebündelter Elektronenstrahl die Probe rasterförmig abtastet. Wie beim TEM werden Elektronen aus einer geeigneten Quelle (Kathode) emittiert und zur Anode hin beschleunigt, wobei die angelegte Beschleunigungsspannung geringer ist. Eine Kondensorlinse bündelt die Elektronen und eine nachgeschaltete Objektivlinse fokussiert den Elektronenstrahl, sodass ein Elektronenstrahl von 1 nm bis 10 nm Durchmesser auf die Probenoberfläche trifft. Eine Ablenkspule erzeugt ein magnetisches Feld, wodurch der Elektronenstrahl zeilenförmig bzw. rasterförmig über die Probe bewegt wird. Je stärker der Strahl gebündelt und fokussiert wird, desto besser sind die Auflösung und die daraus resultierende Signalausbeute. Die eingestrahlten Elektronen treten in Wechselwirkung mit der Probe und es entstehen überwiegend Sekundär- und Rückstreuелеktronen sowie Röntgenstrahlung (Abb. 3.9).

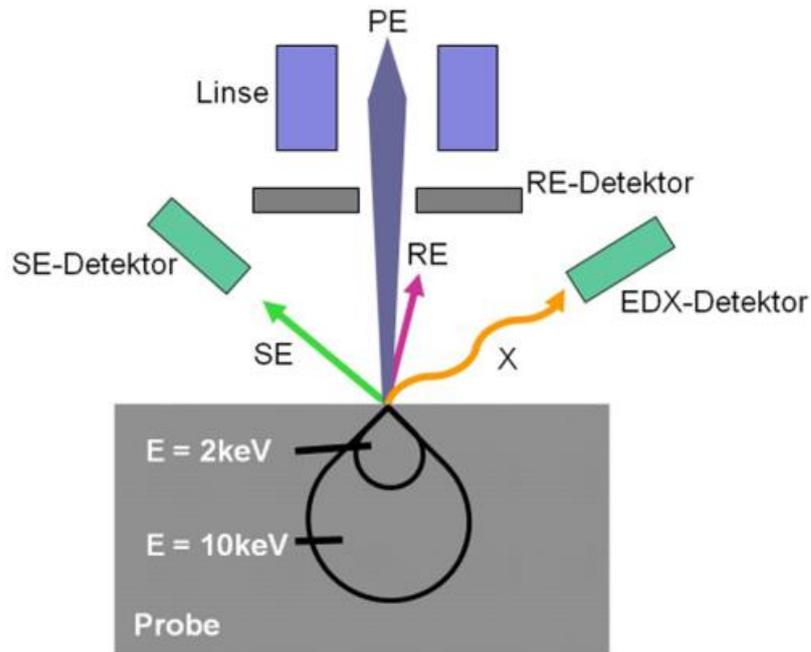


Abb. 3.9: Aus den Wechselwirkungen zwischen Primärelektronen (PE) und Probe generierte Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (RE) und Röntgenstrahlung (X).^[157]

Bei den Sekundärelektronen werden die eingestrahlenen Elektronen an den Elektronen der K-Schale der Probe inelastisch gestreut. Nur oberflächennahe Sekundärelektronen können die Probe wieder verlassen, da die Energie der Sekundärelektronen sehr gering ist und der größte Teil dieser Elektronen von der Probe absorbiert wird. Mithilfe einer Saugspannung werden die Sekundärelektronen zum Detektor geleitet und ausgewertet. Es entsteht ein digitales Bild mit der Topografie der Probe, bei dem höherliegende Abschnitte heller sind als tieferliegende Abschnitte. Aus mehreren elastischen Streuungen der eingestrahlenen Elektronen an Atomkernen der Probe resultieren die Rückstreuelektronen. Im Gegensatz zu Sekundärelektronen dringen Rückstreuelektronen tiefer in die Probe ein und besitzen nahezu gleiche Energien wie die eingestrahlenen Elektronen. Mit steigender Ordnungszahl der Elemente erhöht sich die Intensität der Rückstreuelektronen, was durch den Materialkontrast sichtbar wird. Dieser ermöglicht Aussagen über die Morphologie der Probe. Halbleiterdetektoren empfangen die Signale der Rückstreuelektronen und werten diese zu einem digitalen Bild aus. Eine Auswertung der Röntgenstrahlen erlaubt durch energie-

dispersive Röntgenspektroskopie zusätzlich eine schnelle qualitative Elementanalyse.^[143, 158, 159]

Zur Untersuchung der entstandenen Schaumstruktur wurden die Proben an einem Leo Gemini 1550 VP REM (Zeiss) am Querbruch und an der Oberfläche untersucht. Durch Messungen am Querbruch konnte die Schaummorphologie bestimmt werden und Oberflächenmessungen gaben Aufschluss über deren Beschaffenheit, z.B. Existenz von Poren an der Oberfläche oder aber eine geschlossene Außenhaut. Für Messungen am Querbruch wurden die geschäumten Proben kryogen gebrochen und auf einem Halter befestigt. Die Proben für Messungen an der Oberfläche wurden ohne Vorbehandlung auf einem Halter fixiert. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit wurden einige Proben (vorwiegend für Querbruchmessungen an dünnen Filmen) mit Kupferdraht ummantelt und jede Probe mit einer 2 nm dicken Platinschicht bedampft. Die REM-Untersuchung wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV bis 20 kV durchgeführt. Mithilfe der Software analySIS (Olympus) erfolgte die Übermittlung und teilweise Auswertung der REM-Aufnahmen hinsichtlich Zellgrößenverteilung und Berechnung des mittleren Zelldurchmessers. Zur weiteren Auswertung wurde entweder die Software analySIS (Olympus) oder die Software Imagic client IMS (Imagic AG) genutzt (siehe Anhang A.3). Zudem erfolgte bei porösen Zellstrukturen eine Auswertung der mittleren Porengröße auf der Oberfläche der Probe (siehe Anhang A.4).

Zur Bestimmung der Zelldichte N_c wurde folgende Gleichung angewendet:^[129]

$$N_c = \left(\frac{n}{A}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (\text{Gl. 3.5})$$

n Anzahl der Zellen

A definierte Fläche einer REM-Aufnahme

3.4.4.3 Wasserflussmessungen

Zur Untersuchung des Wasserflusses wurde ein am Helmholtz-Zentrum Geesthacht entwickelter Messaufbau verwendet. Die Anlage wurde manuell betrieben. Vorgetrocknete Proben mit einem Durchmesser von 20 mm wurden in eine Messzelle eingebaut und mittels Kunststoffringen abgedichtet. Die Messung

erfolgte transmembran, d.h. durch die Dicke der eingespannten Probe. Gemessen wurde bei Raumtemperatur, der angelegte Messdruck lag bei 1 bar, welcher durch Ventile eingestellt werden konnte. Zur Messung wurde Reinstwasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$ verwendet. Dieses wurde in einem Feedbehälter vorgelegt, auf den der gewünschte Messdruck gegeben wurde. Die Messung erfolgte volumetrisch, wobei die Zeit zum Füllen eines 10 ml Messzylinders bestimmt wurde. Der Wert der Wasserflussmessung berechnet sich in dieser Arbeit aus einer Dreifachbestimmung des Volumenflusses zum Zeitpunkt eines gleichmäßigen Wasserflusses. Zu Beginn der Messung muss erst die gesamte Probe mit Wasser gespült werden, zum Ende der Messung nimmt der Wasserfluss aufgrund von Fouling und Quellung des Materials (hydrophiles P4VP) stetig ab. Während der Versuche wurde in regelmäßigen Abständen der Wasserfluss bestimmt.

4 Schäumen von PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren mit dem Treibmittel CO₂

Dieses Kapitel befasst sich hauptsächlich mit dem Einfluss von Schäumtemperatur und Molekulargewicht der PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren auf die Qualität der generierten Schaumstruktur (Abb. 4.1). Die Schäumtemperatur variiert zwischen 90 °C und 120 °C, das Molekulargewicht zwischen 50 kg mol⁻¹ und 220 kg mol⁻¹. Nach der Sättigung des Blockcopolymeren mit CO₂ und dem rapiden Druckablassen wird das Blockcopolymer mit der definierten Schäumtemperatur nachbehandelt. Zur Vergleichbarkeit der Schäumergebnisse werden die hergestellten Blockcopolymerenschaume auf ihre Schaumcharakteristik und Schaumstruktur bezüglich Zellgröße, Zellgrößenverteilung, Zelldichte und Schaumdichte untersucht. Die Ergebnisse werden in Zusammenhang gesetzt mit thermischen Eigenschaften, Sorptionsverhalten und den Werten der rheologischen Messungen an den PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren. Abschließend wird kurz auf den Einfluss des Beladungsdrucks eingegangen.

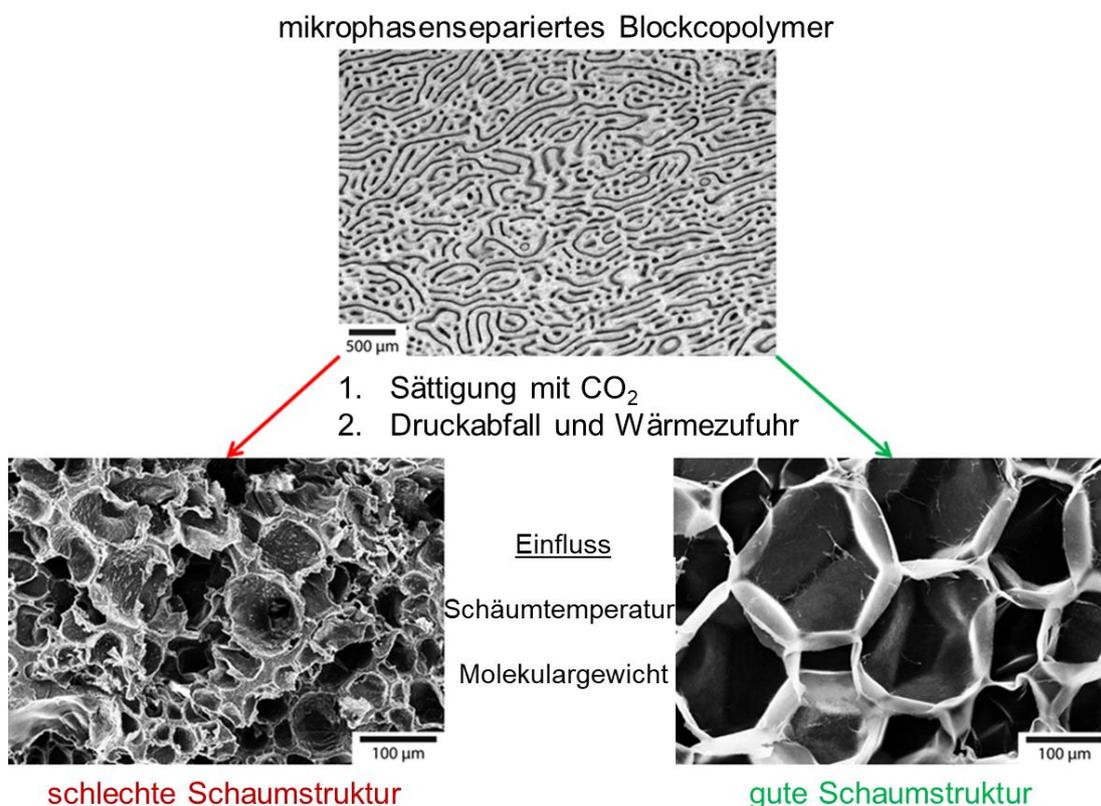


Abb. 4.1: Untersuchte Einflüsse auf die Qualität der generierten Schaumstruktur.

4.1 Molekulare und morphologische Charakterisierung der synthetisierten PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren

Während der sequenziellen anionischen Polymerisation wurde nach dem ersten Syntheseschritt ein Polystyrol-Precursor entnommen. Vom PS-Precursor und vom dazugehörigen Blockcopolymer wurden mittels Gelpermeationschromatografie das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n und das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w bestimmt. Aus dem Quotienten von Gewichtsmittel und Zahlenmittel des Molekulargewichts des Blockcopolymeren berechnete sich der Polydispersitätsindex PDI. Durch die vergleichbare molare Masse der beiden Monomere Styrol (104,15 g mol⁻¹) und 4-Vinylpyridin (105,14 g mol⁻¹) konnten sowohl die Zusammensetzung der Blockcopolymeren aus dem aus der Kernspinresonanzspektroskopie erhaltenen ¹H-Spektrum als auch der Polymerisationsgrad N berechnet werden. Die Zusammensetzung der Blockcopolymeren wiederum diente der Ermittlung des Zahlenmittels ihres Molekulargewichts M_n . In Tabelle 4.1 sind die synthetisierten Blockcopolymeren mit den weiterführenden Bezeichnungen und deren molekulare Eigenschaften zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Molekulare Eigenschaften und weiterführende Bezeichnungen der synthetisierten PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren.

Blockcopolymer ^a	PS [Gew.-%]	P4VP [Gew.-%]	M_n [kg mol ⁻¹]	PDI	N
PS ₈₀ - <i>b</i> -P4VP ₂₀ ⁵⁰	80	20	50	1,05	479
PS ₈₀ - <i>b</i> -P4VP ₂₀ ¹⁶⁴	80	20	164	1,06	1572
PS ₈₀ - <i>b</i> -P4VP ₂₀ ¹⁸³	80	20	183	1,07	1754
PS ₈₀ - <i>b</i> -P4VP ₂₀ ²²⁰	80	20	220	1,15	2108
PS ₇₆ - <i>b</i> -P4VP ₂₄ ⁵⁰	76	24	50	1,05	479
PS ₇₇ - <i>b</i> -P4VP ₂₃ ¹⁰⁶	77	23	106	1,09	1016
PS ₇₈ - <i>b</i> -P4VP ₂₂ ¹¹⁶	78	22	116	1,08	1111
PS ₇₇ - <i>b</i> -P4VP ₂₃ ¹³⁴	77	23	134	1,09	1284

^aTiefgestellte Zahlen geben den prozentualen Anteil des jeweiligen Blocks an, hochgestellte Zahlen das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Blockcopolymeren.

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n erstreckte sich bei den acht synthetisierten PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren von 50 kg mol^{-1} bis 220 kg mol^{-1} und wird im Folgenden nur noch als Molekulargewicht bezeichnet. Die Polydispersität war aufgrund des Mechanismus der „lebenden“ anionischen Polymerisation wie erwartet sehr einheitlich mit Werten zwischen 1,05 und 1,09. Nur das PS₈₀-*b*-P4VP₂₀²²⁰-Blockcopolymer wies mit 1,15 eine geringfügig höhere Polydispersität auf. Der geringe PDI ist gleichbedeutend mit einer engen Verteilung des Molekulargewichts und vergleichbaren Polymerkettenlängen innerhalb eines Blocks. Der Polymerisationsgrad N der Blockcopolymeren lag bei 479 für die Blockcopolymeren mit Molekulargewichten von 50 kg mol^{-1} und bei 2108 für das Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 220 kg mol^{-1} . Die Zusammensetzungen variierten zwischen 77 Gew.-% und 80 Gew.-% bei Polystyrol und zwischen 23 Gew.-% und 20 Gew.-% bei Poly(4-vinylpyridin).

Der berechnete Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter eines PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren lag bei 0,27 (Berechnung siehe Anhang A.5). Je nach Berechnungsmethode, z.B. über Hildebrand- oder dreidimensionale Hansen-Löslichkeitsparameter, und Literaturstelle weichen die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{1,2}$ für das gleiche Blockcopolymer stark voneinander ab.^[160-163] Der berechnete Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{1,2}$ lag an der unteren Grenze der in der Literatur angegebenen Werte. Dennoch war eine Einschätzung zur Ausbildung der Mikrophasenseparation möglich. Das Produkt aus dem geringsten Polymerisationsgrad N mit dem Wert 479 und dem berechneten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{1,2}$ mit dem Wert 0,27 ergab $\chi N > 100$. Damit befanden sich alle synthetisierten PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren im starken Entmischungsbereich der Mikrophasenseparation. Der Vergleich mit dem Phasendiagramm nach MATSEN und BATES ergab theoretisch, dass die Blockcopolymeren bei $\chi N > 100$ und bei der Zusammensetzung von 77 Gew.-% bis 80 Gew.-% Polystyrol und von 23 Gew.-% bis 20 Gew.-% Poly(4-vinylpyridin) eine hexagonal angeordnete zylindrische Morphologie besitzen sollten.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von vier ausgewählten Blockcopolymeren mit Molekulargewichten zwischen 106 kg mol^{-1} und 220 kg mol^{-1} dienten der Analyse der morphologischen Struktur.

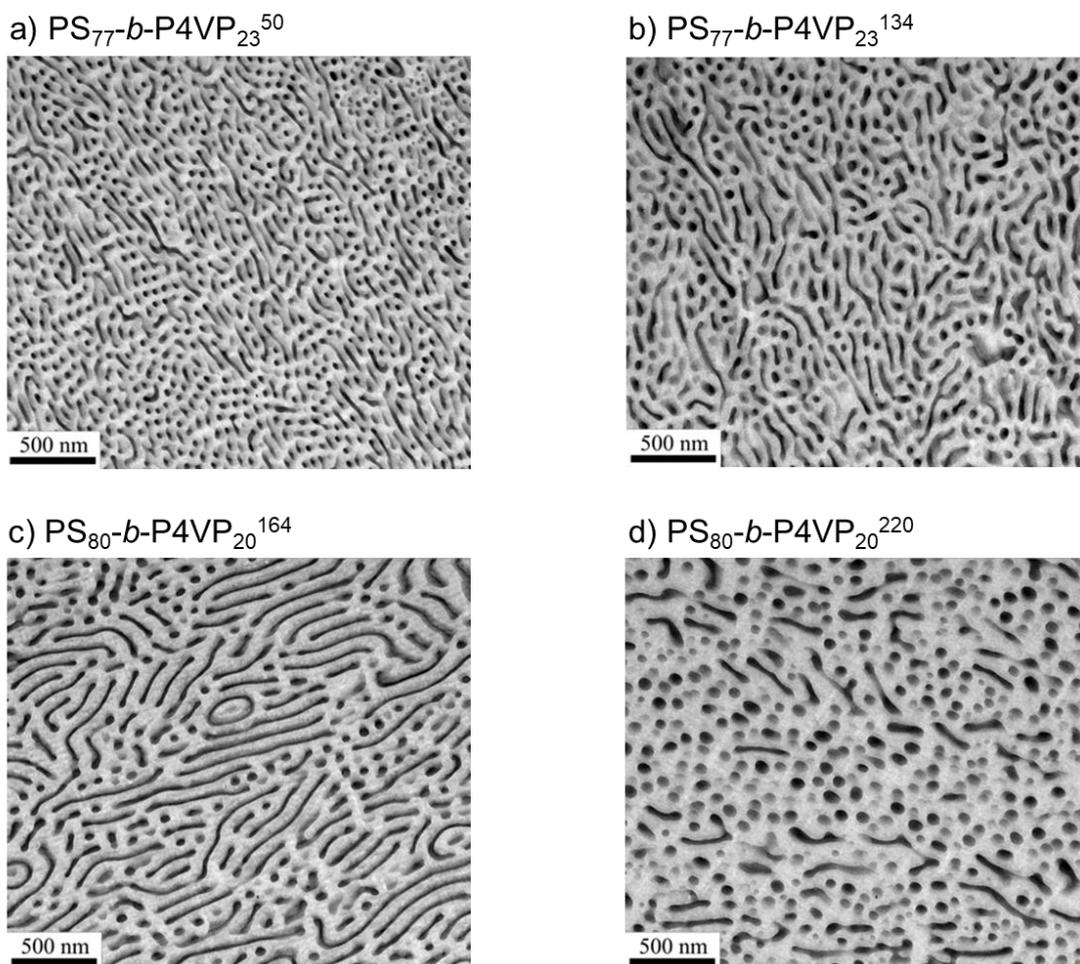


Abb. 4.2: TEM-Aufnahmen zur Untersuchung der Morphologie von PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren mit Molekulargewichten von 106 kg mol⁻¹ bis 220 kg mol⁻¹. Die PS-Matrix ist hell, die P4VP-Mikrodomänen sind dunkel.

In den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.2 ist die PS-Matrix hell abgebildet, die P4VP-Mikrodomänen erscheinen dunkel. Die Aufnahmen der PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren mit den Molekulargewichten 50 kg mol⁻¹, 134 kg mol⁻¹ und 164 kg mol⁻¹ bestätigen eine hexagonal zylindrische Anordnung der P4VP-Mikrodomänen in der PS-Matrix und damit die Übereinstimmung der theoretisch ermittelten Morphologie aus dem Phasendiagramm mit der Morphologie der synthetisierten Blockcopolymeren. Die zylindrische Struktur wies bei keinem der Blockcopolymeren eine langweitreichende Ordnung auf. Das PS₈₀-*b*-P4VP₂₀²²⁰-Blockcopolymer bildete eine Struktur aus an der Grenze zwischen sphärisch und hexagonal zylindrisch angeordnet, mit der Tendenz zu sphärischen P4VP-Mikrodomänen. Die Abweichung zu den anderen Blockcopolymeren liegt wahrscheinlich an der längeren Relaxationszeit durch das höhere Molekulargewicht. Dadurch

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

konnten die Polymerketten nicht komplett relaxieren und keine equilibrierte hexagonal zylindrisch angeordnete Struktur ausbilden.

Eine Analyse der TEM-Aufnahmen ergab, dass mit steigendem Molekulargewicht des Blockcopolymers der Durchmesser der P4VP-Zylinder zunahm (Abb. 4.3). Dazu wurden 50 Zylinder der P4VP-Mikrodomäne aus den zweidimensionalen Querschnitten ausgewertet und deren Mittelwert und Standardabweichung bestimmt. Bei einem Molekulargewicht von 106 kg mol^{-1} beträgt der Zylinderdurchmesser 30 nm, bei einem Molekulargewicht von 220 kg mol^{-1} mit 59 nm etwa doppelt so viel. Die Zunahme des Zylinderdurchmessers verhält sich auf einer doppelt logarithmischen Auftragung, welche durch Anwendung des Potenzgesetzes gefittet wurde, linear mit einem Anstieg von 0,87. Für hochmolekulare Blockcopolymere mit einer ähnlichen Blockzusammensetzung gibt es in der Literatur für den Exponenten Werte von 0,643. Zudem verändert sich der Exponent in Abhängigkeit von der Kettenkonformation. Bei stark verzweigten Polymerketten beträgt der Exponent 0,33, während er bei gestreckten Polymerketten den Wert 1 hat.^[164] Für zylindrische und sphärische Strukturen werden in der Literatur Exponenten mit einem Wert von 0,58 beschrieben.^[165]

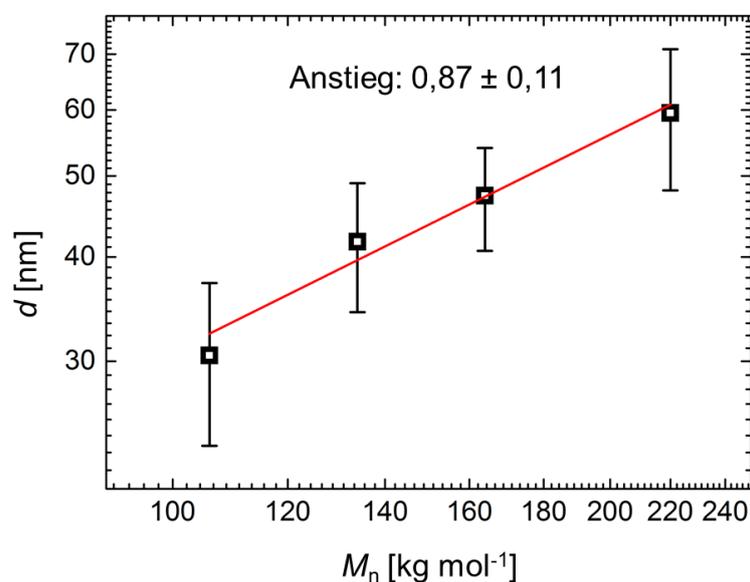


Abb. 4.3: Durchmesser der zylindrischen Struktur der P4VP-Mikrodomänen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Blockcopolymers.

Neben dem Zylinderdurchmesser wurden auch die Abstände der P4VP-Zylinder zueinander analysiert (Abb. 4.4). Wieder wurden zur Auswertung 50 Messungen durchgeführt, vom Mittelpunkt eines Zylinders zum Mittelpunkt eines benachbarten Zylinders. Daraus wurden der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Wie bei den Durchmessern vergrößert sich mit steigendem Molekulargewicht des Blockcopolymeres auch der Abstand der Zylinder zueinander von 60 nm bei 106 kg mol⁻¹ auf erneut etwa das Doppelte von 126 nm bei 220 kg mol⁻¹. Wie schon der Durchmesser der Zylinder verhält sich der Abstand der Zylinder auf einer doppelt logarithmischen Auftragung ebenfalls linear mit einem Anstieg von 0,56 bei der Anwendung des Potenzgesetzes.

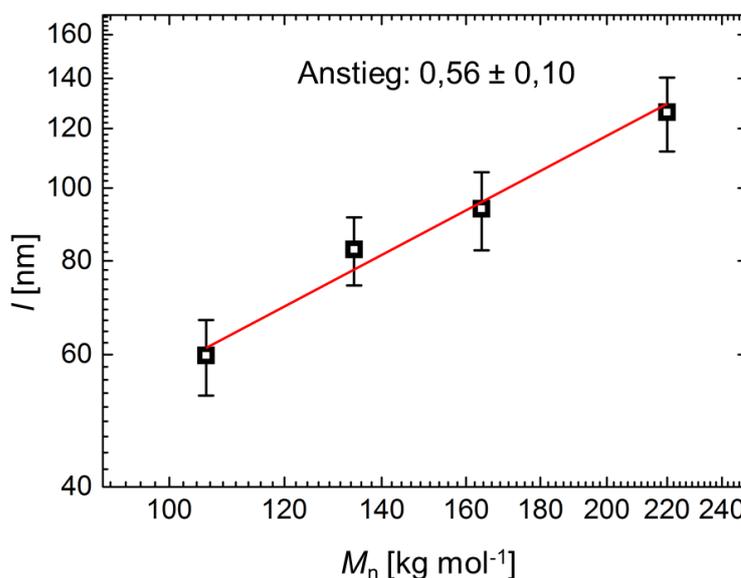


Abb. 4.4: Abstand der P4VP-Zylinder zueinander in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Blockcopolymeres.

4.2 Thermische Eigenschaften und Sorptionsverhalten der PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren

Thermogravimetrische Untersuchungen charakterisierten das thermische Verhalten der synthetisierten PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren. In Abbildung 4.5 ist repräsentativ für alle Blockcopolymeren der Kurvenverlauf des thermischen Verhaltens des PS₈₀-*b*-P4VP₂₀¹⁶⁴-Blockcopolymeres dargestellt. Es zeigt die relative Masse in Abhängigkeit von der Temperatur (blaue Linie) und die Ableitung der relativen Masse nach der Temperatur in Abhängigkeit von der Temperatur (grüne

Linie). Alle Blockcopolymeren sind bis zu einer Temperatur von 300 °C thermisch stabil. Oberhalb dieser Temperatur beginnt zuerst die thermische Zersetzung des Poly(4-vinylpyridins), sichtbar an einem Abfallen der relativen Masse und an einem Minimum der nach der Temperatur abgeleiteten relativen Masse. Der Wert des Abfalls korreliert mit dem Anteil an Poly(4-vinylpyridin) im Blockcopolymer. Nach diesem ersten Schritt folgt im zweiten Schritt eine thermische Zersetzung des Polystyrols, ebenfalls gekennzeichnet durch einen Abfall der relativen Masse und ein Minimum der nach der Temperatur abgeleiteten relativen Masse. Auch dieser Wert des Abfalls korreliert mit dem Anteil an Polystyrol im Blockcopolymer. Bei einer Temperatur von etwa 450 °C sind die Blockcopolymeren komplett thermisch zersetzt. Auffällig ist ein leichter Abfall der relativen Masse von etwa 3% bei einer Temperatur von 130 °C. Aufgrund der Hydrophilie des P4VP-Blocks war in diesem Bereich noch Wasser enthalten, das auch durch das Vortrocknen der Probe im Vakuumtrockenschrank nicht vollständig entfernt werden konnte.

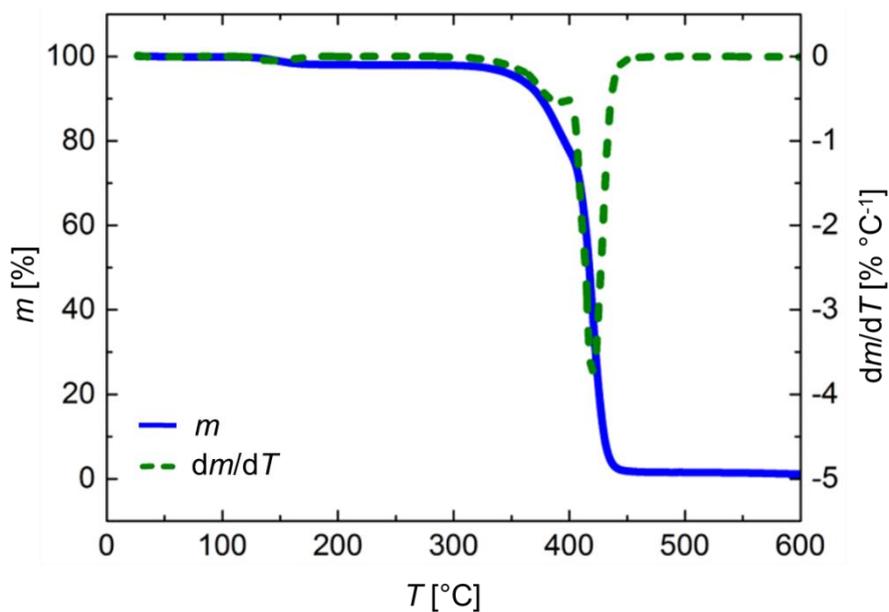


Abb. 4.5: Thermische Stabilität des $PS_{80}\text{-}b\text{-}P4VP_{20}$ -Blockcopolymeren mit der relativen Masse m und deren Ableitung nach der Temperatur T in Abhängigkeit von der Temperatur T .

HP-DSC-Messungen an einem PS-Homopolymer und einem P4VP-Homopolymer verdeutlichen den Einfluss des physikalischen Treibmittels CO_2 auf die Glasübergangstemperatur T_g des Homopolymers (Abb. 4.6). Beide Homo-

polymere zeigen eine Abnahme der T_g mit steigendem CO₂-Druck und belegen den Weichmachereffekt von CO₂. Der Glasübergang von Polystyrol liegt ohne aufgebrauchten CO₂-Druck bei einer Temperatur von etwa 102 °C und bei einem CO₂-Druck von 40 bar bei nur noch ungefähr 60 °C. Dieser starke Abfall der Glasübergangstemperatur ist vergleichbar mit experimentell ermittelten Werten aus der Literatur.^[67, 69, 166, 167] Auch beim Poly(4-vinylpyridin) reduziert sich der Wert der T_g von knapp 150 °C ohne CO₂-Druck auf etwa 125 °C bei 40 bar CO₂-Druck.

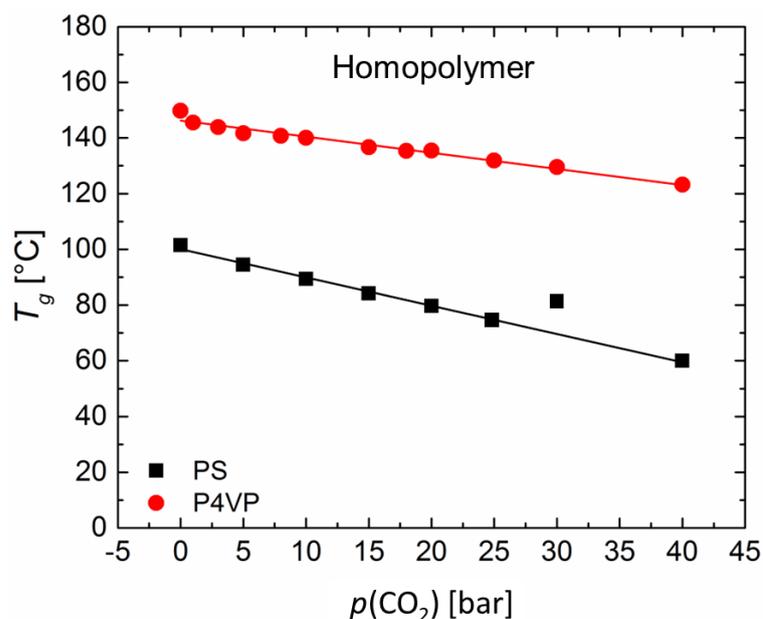


Abb. 4.6: Einfluss des Treibmittels CO₂ auf die Glasübergangstemperatur T_g der Homopolymere Polystyrol und Poly(4-vinylpyridin).

Untersuchungen an den synthetisierten zylindrischen PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren ergaben eine molekulargewichtsabhängige Änderung der Glasübergangstemperatur von Polystyrol. Bei einem CO₂-Druck von 20 bar beträgt die Glasübergangstemperatur des Polystyrols 92,6 °C beim Blockcopolymer mit 50 kg mol⁻¹ und 94,8 °C beim Blockcopolymer mit 220 kg mol⁻¹ (Abb. 4.7). Ein höheres Molekulargewicht führt zu einer Verringerung des Weichmachereffekts von CO₂. Grund dafür können das schnellere Quellen kurzer Polymerketten und die möglicherweise größere Anzahl an Verschlaufungen der Polymerketten bei höheren Molekulargewichten sein. Zudem kann ab einem Molekulargewicht von 100 kg mol⁻¹ der Einfluss der freien Kettenenden auf die Reduktion der Glasübergangstemperatur nach der Flory-Fox-Gleichung vernachlässigt werden.^[72, 168]

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

In diesem Fall ist das freie Volumen der Kettenenden im Vergleich zum Volumen der unflexiblen Segmente in der Kettenmitte deutlich geringer.

Der Glasübergang von Poly(4-vinylpyridin) war bei höheren CO₂-Drücken nicht auswertbar, da dessen geringer Anteil im Blockcopolymer ein zu schwaches Messsignal ergab.

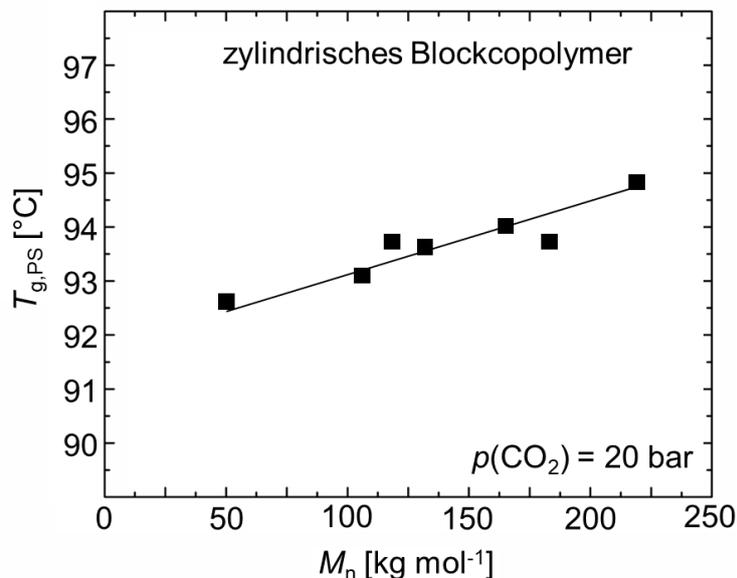


Abb. 4.7: Einfluss des Molekulargewichts der PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren auf die Glasübergangstemperatur T_g von Styrol bei einem CO₂-Druck von 20 bar.

Zur Bestimmung der Glasübergänge beider Polymerblöcke wurde ein lamellares PS₅₁-*b*-P4VP₄₉⁶⁰-Blockcopolymer mit einer Polydispersität von 1,03 untersucht. Das eingesetzte Blockcopolymer wurde von Dr. Prokopios Georgopoulos am Helmholtz-Zentrum Geesthacht synthetisiert. Die Zusammensetzung von 51:49 Gew.-% ermöglichte eine Auswertung der Glasübergangstemperatur sowohl von Polystyrol als auch von Poly(4-vinylpyridin). In Abbildung 4.8 sind die beiden T_g in Abhängigkeit vom CO₂-Druck aufgetragen. Die Verringerung der T_g vom Polystyrol im lamellaren PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer verhält sich wie die Verringerung der T_g im PS-Homopolymer. Bei einem CO₂-Druck von 30 bar liegen beide Glasübergänge bei einem Wert von etwa 70 °C. Im Gegensatz zum Polystyrol nimmt die T_g von Poly(4-vinylpyridin) im lamellaren Blockcopolymer stärker ab als im P4VP-Homopolymer. In diesem Fall hat der P4VP-Block eine T_g von leicht über 100 °C bei einem CO₂-Druck von 30 bar, wohingegen die T_g vom P4VP-Homopolymer bei diesem Druck 130 °C beträgt. Bei der Betrachtung der

Messwerte fällt auf, dass die Differenz der Glasübergangstemperaturen von P4VP-Polymerblock und P4VP-Homopolymer mit steigendem CO₂-Druck größer wird. Eine mögliche Erklärung liefern die lamellare Struktur des Blockcopolymer und das Sorptionsverhalten des PS-Blocks. Aufgrund der lamellaren Struktur des Blockcopolymer vergrößert sich beim Poly(4-vinylpyridin) die Fläche zur Aufnahme des CO₂. Gleichzeitig diffundiert das CO₂ schneller durch den CO₂-plastifizierten PS-Block zum P4VP-Block als das CO₂ innerhalb des P4VP-Homopolymers. Daraus folgend kann der P4VP-Block in der gleichen Zeit stärker plastifiziert werden als nur mit CO₂. Das setzt voraus, dass das Sorptionsverhalten von CO₂ in Polystyrol und in Poly(4-vinylpyridin) voneinander abweicht, worauf später noch eingegangen wird.

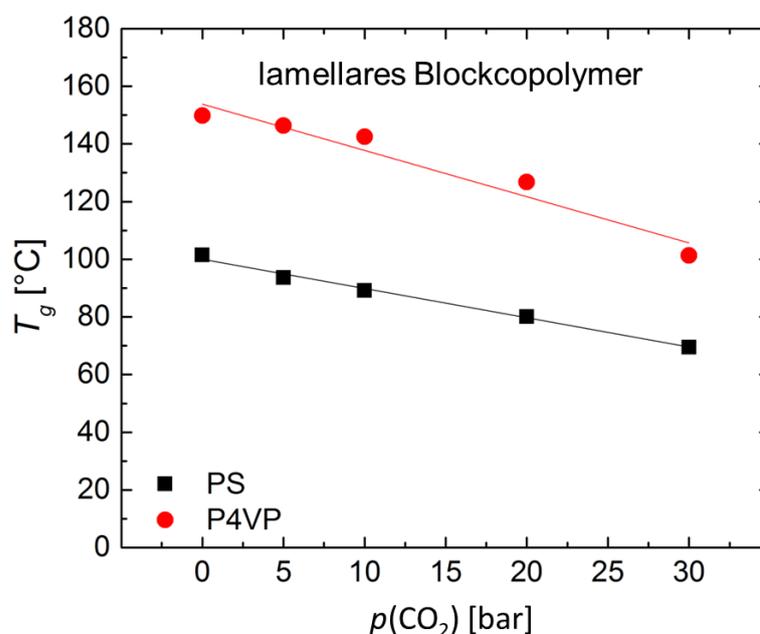


Abb. 4.8: Einfluss des Treibmittels CO₂ auf die Glasübergangstemperatur T_g der beiden Blöcke Polystyrol und Poly(4-vinylpyridin) im lamellaren PS₅₁-*b*-P4VP₄₉⁶⁰-Blockcopolymer.

Messungen mit der Magnetschwebewaage verdeutlichten das Sorptionsverhalten von CO₂ in die PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer. Dafür wurden die spezifische CO₂-Aufnahme und der Diffusionskoeffizient des CO₂ in das Blockcopolymer bestimmt. Zudem wurden zum Vergleich das PS- und das P4VP-Homopolymer untersucht. Diese Ergebnisse und die Dichten der Blockcopolymer und Homopolymere sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Dichte der synthetisierten

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Blockcopolymer nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht ab, weil sich das freie Volumen verringert. Das PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 220 kg mol^{-1} hat eine Dichte von $1,097 \text{ g cm}^{-3}$, welche sich bis auf einen Wert von $1,084 \text{ g cm}^{-3}$ beim PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 220 kg mol^{-1} verringert.

Im Durchschnitt liegt die spezifische CO₂-Aufnahme der PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer bei 6,4 Gew.-% mit einer Standardabweichung von 0,15 Gew.-%. Das bedeutet, dass innerhalb des untersuchten Molekulargewichtsbereichs die spezifische CO₂-Aufnahme unabhängig vom Molekulargewicht der Blockcopolymer ist. Die CO₂-Aufnahme der Homopolymer beträgt 5,9 Gew.-% bei Polystyrol und 7,2 Gew.-% bei Poly(4-vinylpyridin).

Durch Anwendung der Mischungsregel erhält man aus den Ergebnissen der Homopolymer je nach Zusammensetzung des Blockcopolymer Werte zwischen 6,16 Gew.-% und 6,20 Gew.-%, die nur geringfügig unterhalb des experimentell bestimmten Werts der Blockcopolymer von 6,40 Gew.-% für die spezifische CO₂-Aufnahme liegen.

Die aus der Sorptionskurve unter Einbeziehung des Fickschen Diffusionsgesetzes erhaltenen Diffusionskoeffizienten D spiegeln die Beweglichkeit des CO₂ im Blockcopolymer wider. Alle Blockcopolymer zeigen Diffusionskoeffizienten in der gleichen Größenordnung an. Diese liegen zwischen $0,45 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für das PS₈₀-*b*-P4VP₂₀²²⁰-Blockcopolymer und $2,00 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für das PS₈₀-*b*-P4VP₂₀⁵⁰-Blockcopolymer. Auch wenn die Werte die gleiche Größenordnung haben, scheint eine Tendenz zur Abhängigkeit vom Molekulargewicht zu bestehen. Die Blockcopolymer mit kleineren Molekulargewichten weisen einen höheren Diffusionskoeffizienten auf als die Blockcopolymer mit höheren Molekulargewichten. Durch die Penetration des CO₂ in das Polymer trennt es die Polymerketten voneinander, das CO₂ quillt das Polymer. Dieser Effekt könnte aufgrund des größeren freien Volumens bei kürzeren Polymerketten schneller stattfinden als bei längeren Polymerketten. Diese Molekulargewichtsabhängigkeit ist ähnlich der beobachteten Molekulargewichtsabhängigkeit des Glasübergangs vom PS-Block der zylindrischen PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer.

Die Diffusionskoeffizienten der untersuchten Homopolymer liegen ebenfalls in der Größenordnung der Blockcopolymer. Der Wert des Diffusionskoeffizienten

beim Polystyrol ist mit $0,72 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ etwas höher als beim Poly(4-vinylpyridin) mit einem Wert von $0,43 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Beide Diffusionskoeffizienten der Homopolymere sind größtenteils geringer als die Diffusionskoeffizienten der PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren, wobei der Unterschied auch durch die Wahl der Messmethode bedingt sein kann. Trotzdem kann angenommen werden, dass Blockcopolymeren mit einer zylindrischen Morphologie das Sorptionsverhalten verbessern. Ob besonders das Sorptionsverhalten des P4VP-Blocks durch die kovalente Bindung an den PS-Block verbessert wird, lässt sich zwar nicht bestimmen, aber die Ergebnisse der gravimetrischen Sorptionsmessung stützen die mögliche Erklärung für die Differenz der T_g -Werte des P4VP-Blocks im lamellaren PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer.

Tabelle 4.2: Bestimmung der Dichte der Polymere und Untersuchung des Sorptionsverhaltens der Polymere anhand der spezifischen CO₂-Aufnahme und des Diffusionskoeffizienten von CO₂ in das Polymer bei einem CO₂-Druck von 40 bar und einer Temperatur von 30 °C.

Blockcopolymer/ Homopolymer	Dichte^a ρ [g cm ⁻³]	spezifische CO₂-Aufnahme [Gew.-%]	Diffusionskoeffizient von CO₂ im Polymer [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
PS ₈₀ - <i>b</i> -P4VP ₂₀ ⁵⁰	1,097	6,21	2,00
PS ₇₇ - <i>b</i> -P4VP ₂₃ ¹⁰⁶	1,095	6,72	1,03
PS ₇₇ - <i>b</i> -P4VP ₂₃ ¹³⁴	1,092	6,33	1,32
PS ₈₀ - <i>b</i> -P4VP ₂₀ ¹⁶⁴	1,090	6,46	0,90
PS ₈₀ - <i>b</i> -P4VP ₂₀ ¹⁸³	1,088	6,45	0,45
PS ₈₀ - <i>b</i> -P4VP ₂₀ ²²⁰	1,084	6,48	0,68
PS	1,071	5,89	0,72
P4VP	1,188	7,18	0,43

^aDichtebestimmung nach dem Archimedes-Prinzip.

4.3 Rheologische Eigenschaften der PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren

Die dynamisch-mechanisch-thermische Analyse charakterisierte das viskoelastische Verhalten der synthetisierten PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren. In Abbildung 4.9 ist eine DMTA am Beispiel des PS₈₀-*b*-P4VP₂₀²²⁰-Blockcopolymeren wiedergegeben. Dafür wurden die beiden dynamischen Moduln G' und G'' in Abhängigkeit von der Temperatur T aufgetragen.

Bei 100 °C weisen der starke Abfall des Speichermoduls und ein angedeutetes Maximum des Verlustmoduls auf den Glasübergang des PS-Blocks hin. Die dynamischen Moduln, besonders der Speichermodul, verringern sich im Übergangsbereich kurz oberhalb 100 °C um mehrere Dekaden. Ab einer Temperatur von 110 °C flacht der Kurvenverlauf der dynamischen Moduln ab und das gummielastische Plateau des Polystyrols wird sichtbar, jedoch weniger stark ausgeprägt als bei einem PS-Homopolymer.

Im Temperaturbereich von etwa 110 °C bis 140 °C verhält sich der PS-Block gummiartig, während sich die P4VP-Mikrodomänen noch im glasartigen Zustand befinden. Das Maximum des Verlustmoduls bei ungefähr 144 °C korrespondiert mit dem Glasübergang des P4VP-Blocks. Anschließend folgt ein wesentlich schwächerer Übergangsbereich mit einem erneuten Abfall der dynamischen Moduln.

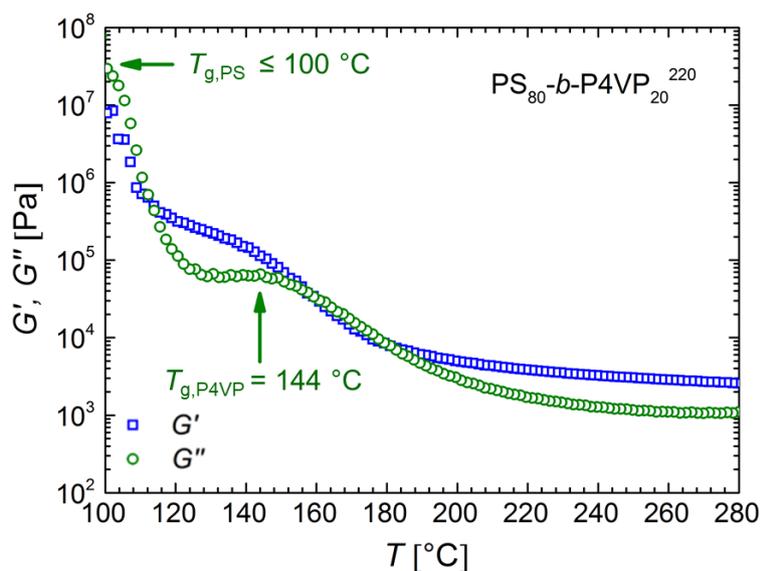


Abb. 4.9: Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse mit Auftragung von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' des PS₈₀-*b*-P4VP₂₀²²⁰-Blockcopolymeren als Funktion der Temperatur T . Die Kreisfrequenz ω betrug $0,02 \text{ rad s}^{-1}$.

Ab Temperaturen von 200 °C ändern sich die Werte der dynamischen Moduln marginal in Abhängigkeit von der Temperatur und es bildet sich ein Plateau aus. In diesem Bereich wird kein terminales Fließen (Maxwell-Fluid-Verhalten) wie bei den Homopolymeren beobachtet. Dafür wird in diesem Bereich deutlich, dass die PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren bis zu einer Temperatur von 300 °C mikrophasen-separiert vorliegen. Die experimentellen DMTA-Messungen stimmen mit den ODT-Temperaturen > 300 °C für PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren aus der Literatur überein.^[162]

Zur Bestimmung des frequenzabhängigen Verhaltens der PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren wurden Scherversuche mit kleinen Oszillationsamplituden bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Aus diesen Frequenz-Sweeps wurden mit der Software LSSHIFT genäherte Masterkurven erstellt, obwohl die Differenz der beiden T_g der Homopolymere etwa 40 K beträgt. Der hohe Anteil von über 77 Gew.-% an Polystyrol im Blockcopolymer beeinflusst das frequenzabhängige Verhalten so stark, dass die Differenz der beiden T_g vernachlässigbar wird. Daraus folgt, dass die Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips und dementsprechend eine Auftragung der dynamischen Moduln Speichermodul G' und Verlustmodul G'' in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω möglich ist. Der horizontale Verschiebungsfaktor a_T fließt als Faktor in die Darstellung der Masterkurve ein.

In Abbildung 4.10 ist jedoch deutlich zu sehen, dass die einzelnen Frequenz-Sweeps durch die horizontale Verschiebung nicht komplett übereinstimmend zueinander verschoben werden konnten.

Bei hohen Frequenzen ist der Beitrag des PS-Blocks zum gummielastischen Plateau deutlich erkennbar. Das Molekulargewicht des PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren beeinflusst sehr stark die Breite des Plateaus durch die stärkere Ausbildung von Verschlaufungen langer Polymerketten. Zu geringeren Frequenzen hin folgt ein Übergangsbereich, in dem die dynamischen Moduln ähnliche Werte zeigen. In dem Bereich ist der Betrag des viskosen Anteils (G'') fast so groß wie der Betrag des elastischen Anteils (G') zum viskoelastischen Verhalten.

Der Bereich der niedrigsten auswertbaren Frequenzen veranschaulicht beim PS₈₀-*b*-P4VP₂₀⁵⁰-Blockcopolymer ein durch die Mikrophasenseparation verursachtes Plateau mit frequenzunabhängigen Werten der dynamischen Moduln. Beim PS₈₀-*b*-P4VP₂₀¹⁸³-Blockcopolymer ist dieses Plateau der Mikrophasen-

separation nur im Ansatz sichtbar. Das frequenzunabhängige Verhalten von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' im terminalen Bereich und die damit korrespondierende Ausbildung eines Plateaus bei mikrophasenseparierten Blockcopolymeren wurde u.a. von GIL et al. untersucht.^[89]

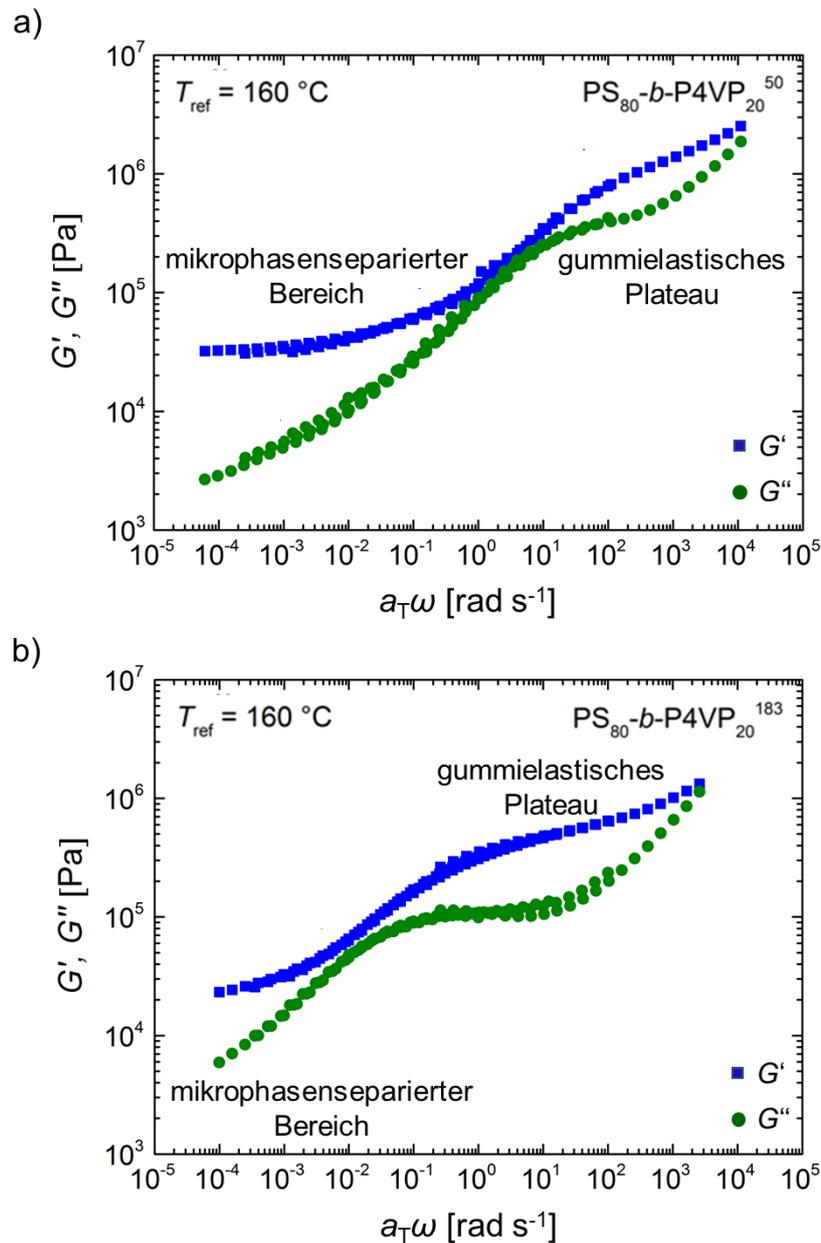


Abb. 4.10: Genäherte Masterkurven der dynamischen Moduln Speichermodul G' und Verlustmodul G'' in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω für das a) PS₈₀-b-P4VP₂₀⁵⁰-Blockcopolymer und b) PS₈₀-b-P4VP₂₀¹⁸³-Blockcopolymer. Die Kreisfrequenz ω wurde mit dem horizontalen Verschiebungsfaktor a_T multipliziert.

DMTA und Frequenz-Sweeps wurden im Bereich des linear-viskoelastischen Verhaltens durchgeführt. Dagegen fanden die Experimente zur Bestimmung der zeitabhängigen Viskosität im nicht linear-viskoelastischen Bereich statt.

Abbildung 4.11 zeigt das Scheranlaufverhalten vom PS₇₇-*b*-P4VP₂₃¹³⁴-Blockcopolymer bei einer konstanten Scherrate $\dot{\gamma}_0$. Zu Beginn der Messung, bei kleinen Zeiten, erhöht sich die Viskosität aufgrund des viskoelastischen Verhaltens des Blockcopolymers. Zu längeren Zeiten hin nimmt die Viskosität einen stationären Wert an. Messungen bei Scherraten zwischen 0,1 s⁻¹ und 1 s⁻¹ zeigen, dass der erreichte Wert der stationären Viskosität η_s mit steigender Scherrate abnimmt.

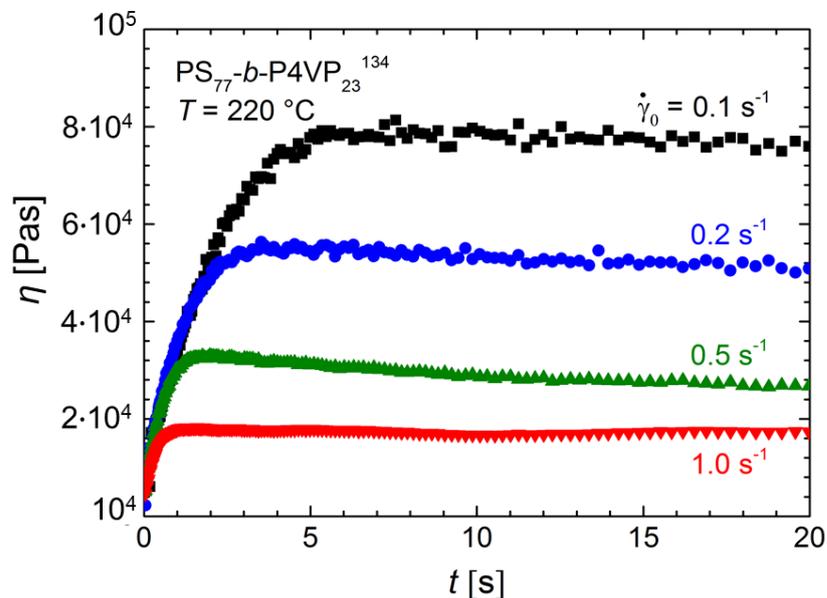


Abb. 4.11: Scheranlaufverhalten des PS₇₇-*b*-P4VP₂₃¹³⁴-Blockcopolymers bei einer konstanten Scherrate $\dot{\gamma}_0$. Darstellung der Viskosität η in Abhängigkeit von der Zeit t für verschiedene Scherraten $\dot{\gamma}_0$, gemessen bei 220 °C.

In Abbildung 4.12 sind die stationären Werte der Viskosität η_s in Abhängigkeit von der Scherrate $\dot{\gamma}_0$ visualisiert. Auch hier ist zu erkennen, dass sich die stationäre Viskosität mit Erhöhung der Scherrate verringert. Möglicherweise beeinflussen die mit den P4VP-Mikrodomänen kovalent gebundenen PS-Ketten den Wert der stationären Viskosität bei den verschiedenen Scherraten. Bei kleinen Scherraten, d.h. bei kleinen Deformationen, dominieren die durch Mikrophasenseparation verursachten elastischen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten. Bei höheren Scherraten bzw. größeren Deformationen begünstigen die PS-Ketten als die P4VP-Mikrodömanen umgebende fließfähige Randzone das Aneinanderent-

langgleiten der P4VP-Mikrodomänen, sodass die PS-Ketten das viskose Verhalten dirigieren. Zudem verdeutlicht Abbildung 4.12 die Abhängigkeit der stationären Viskosität vom Molekulargewicht. Der Wert der stationären Viskosität erhöht sich mit zunehmendem Molekulargewicht für alle gemessenen Scherraten aufgrund der vermehrt auftretenden Verschlaufungen. Der Effekt der Scherverdünnung wird sichtbar durch den Abfall der stationären Viskosität mit Erhöhung der Scherrate. Bei höheren Molekulargewichten (Anstieg von -0,5) ist dieser Effekt weniger ausgeprägt als bei kleineren Molekulargewichten (Anstieg von -1).

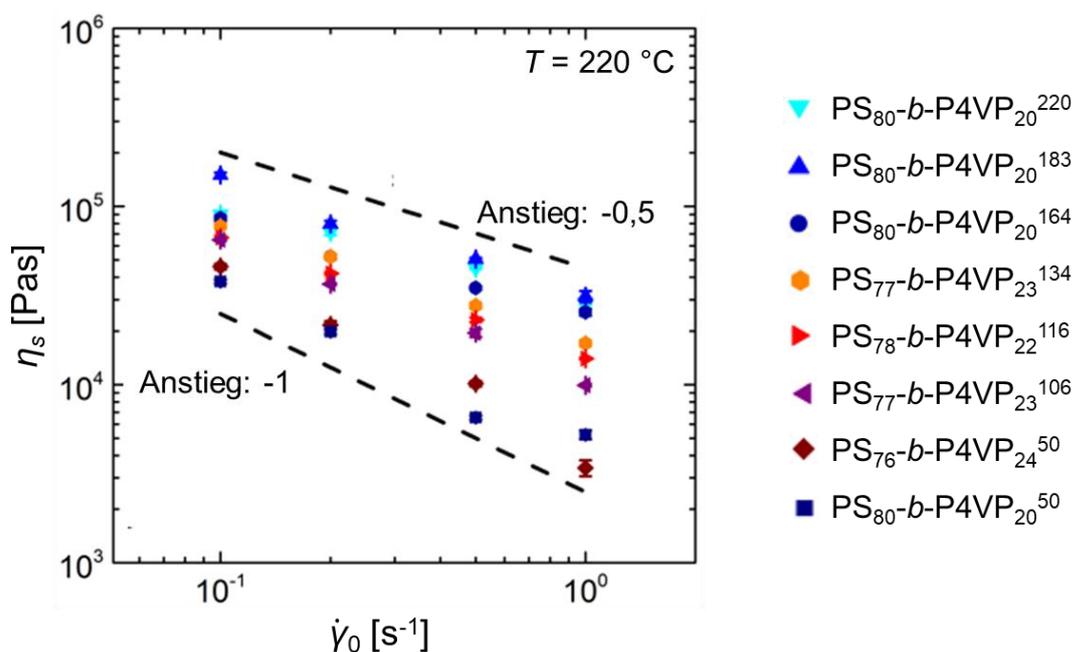


Abb. 4.12: Stationäre Werte der Viskosität η_s als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}_0$ für die PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer.

Informationen zum Verhalten aller synthetisierten PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer bei uniaxialer Dehnung liefert das in Abbildung 4.13 dargestellte PS₇₇-*b*-P4VP₂₃¹⁰⁶-Blockcopolymer. Neben der scheinbaren Dehnviskosität $\eta_{e,app}$ (geschlossene Symbole) sind die mit dem Trouton-Verhältnis 3 multiplizierte Scherviskosität (offene Symbole) und die linear-viskoelastische Vorhersage der Dehnviskosität (schwarze Linie) in Abhängigkeit von der Zeit t aufgetragen. Wie schon die Scherviskosität in Bezug auf die Scherrate, nimmt die scheinbare Dehnviskosität mit zunehmender Hencky-Dehnrates $\dot{\epsilon}_0$ ab. Alle PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf für die scheinbare Dehnviskosität.

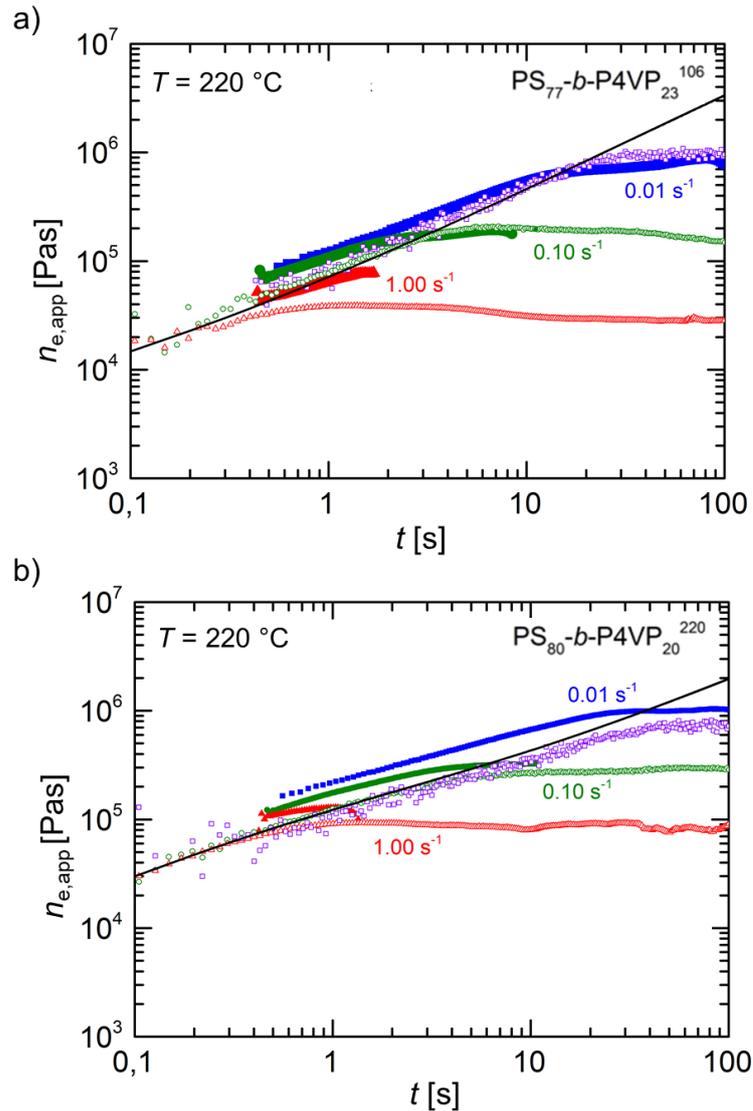


Abb. 4.13: Scheinbare Dehnviskosität $\eta_{e,app}$ (geschlossene Symbole) als Funktion der Zeit bei drei verschiedenen Hencky-Dehnraten $\dot{\epsilon}_0$ für das a) PS₇₇-*b*-P4VP₂₃¹⁰⁶- und das b) PS₈₀-*b*-P4VP₂₀²²⁰-Blockcopolymer. Als Vergleich dienen die Scherviskosität multipliziert mit dem Trouton-Verhältnis 3 (offene Symbole) und die linear-viskoelastische Vorhersage (schwarze Linie) der Dehnviskosität.

Die experimentell bestimmten Werte der Dehnviskosität stimmten bis zum Zeitpunkt des Reißens durch die Dehnbeanspruchung nahezu mit den Werten der Scherviskosität überein. Das lässt darauf schließen, dass ähnliche morphologische Um- und Neuordnungen während des Scher- bzw. Dehnprozesses stattfinden. Beide Viskositäten erreichen bei kleinen Frequenzen einen stationären Wert. Aufgrund des konstanten Speichermoduls G' und des daraus resultierenden Plateaus bei kleinen Frequenzen erreicht die Dehnviskosität der linear-

viskoelastischen Vorhersage keinen stationären Wert, sondern steigt im betrachteten Zeitintervall stetig an. Bei höheren Frequenzen stimmt der Anstieg der Dehnviskosität aus der linear-viskoelastischen Vorhersage mit den Anstiegen der Scher- und Dehnviskosität überein. Jedoch liegen die meisten Werte der experimentell bestimmten Viskositäten oberhalb der vorhergesagten Viskosität.

4.4 Einfluss der Schäumtemperatur auf die hergestellten Schäume

Die Schaumdichten ρ_s der PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren sind in Abhängigkeit von der Schäumtemperatur T_s in Abbildung 4.14 wiedergegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass die erzielte Schaumdichte sehr stark von der Schäumtemperatur und dem Molekulargewicht des Blockcopolymeren abhängt. Die niedrigsten Schaumdichten um $0,15 \text{ g cm}^{-3}$ erreichen die PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren mit einem Molekulargewicht von über 160 kg mol^{-1} bei einer Schäumtemperatur von 110 °C . Hochmolekulare Blockcopolymeren, die bei 100 °C oder 105 °C geschäumt wurden, weisen immer noch Schaumdichten unterhalb von $0,4 \text{ g cm}^{-3}$ auf.

Ausgehend von der Schäumtemperatur $T_s = 110 \text{ °C}$ mit den niedrigsten Schaumdichten der PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren nehmen die Schaumdichten kontinuierlich mit Verringerung und auch Erhöhung der Schäumtemperatur zu. Besonders die Blockcopolymeren mit einem Molekulargewicht von 50 kg mol^{-1} zeigen bei allen Schäumtemperaturen sehr hohe Schaumdichten von mehr als $0,7 \text{ g cm}^{-3}$. Daraus folgt, dass PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren mit hohen Molekulargewichten bei den gewählten Schäumtemperaturen die niedrigsten Schaumdichten erreichen.

Wie die Analyse der TEM-Aufnahmen ergab, vergrößerte sich der Abstand der P4VP-Domänen mit steigendem Molekulargewicht der Blockcopolymeren. Bei einer Zellnukleierung in der PS-Matrix können die entstehenden Schaumzellen bei größeren Abständen zwischen den P4VP-Mikrodomänen in einem stärkeren Maß wachsen, ohne von diesen am Wachstum gehindert zu werden. Zum einen führt das Zellwachstum solange zu einer Neuausrichtung der P4VP-Mikrodomänen, wie sich die Domänen noch durch das vorhandene CO_2 im fließfähigen Zustand befinden. Diese Neuausrichtung der Mikrostrukturen scheint bei Blockcopolymeren mit niedrigerem Molekulargewicht mehr Energie zu benötigen als bei Blockcopolymeren mit höherem Molekulargewicht. Zum anderen friert während des Schäumprozesses der P4VP-Block aufgrund der höheren Glasübergangstemperatur schneller ein, sodass die P4VP-Mikrodomänen nicht mehr gedehnt

werden können. In beiden Fällen wird das Zellwachstum, besonders bei niedrigeren Molekulargewichten, gehemmt.

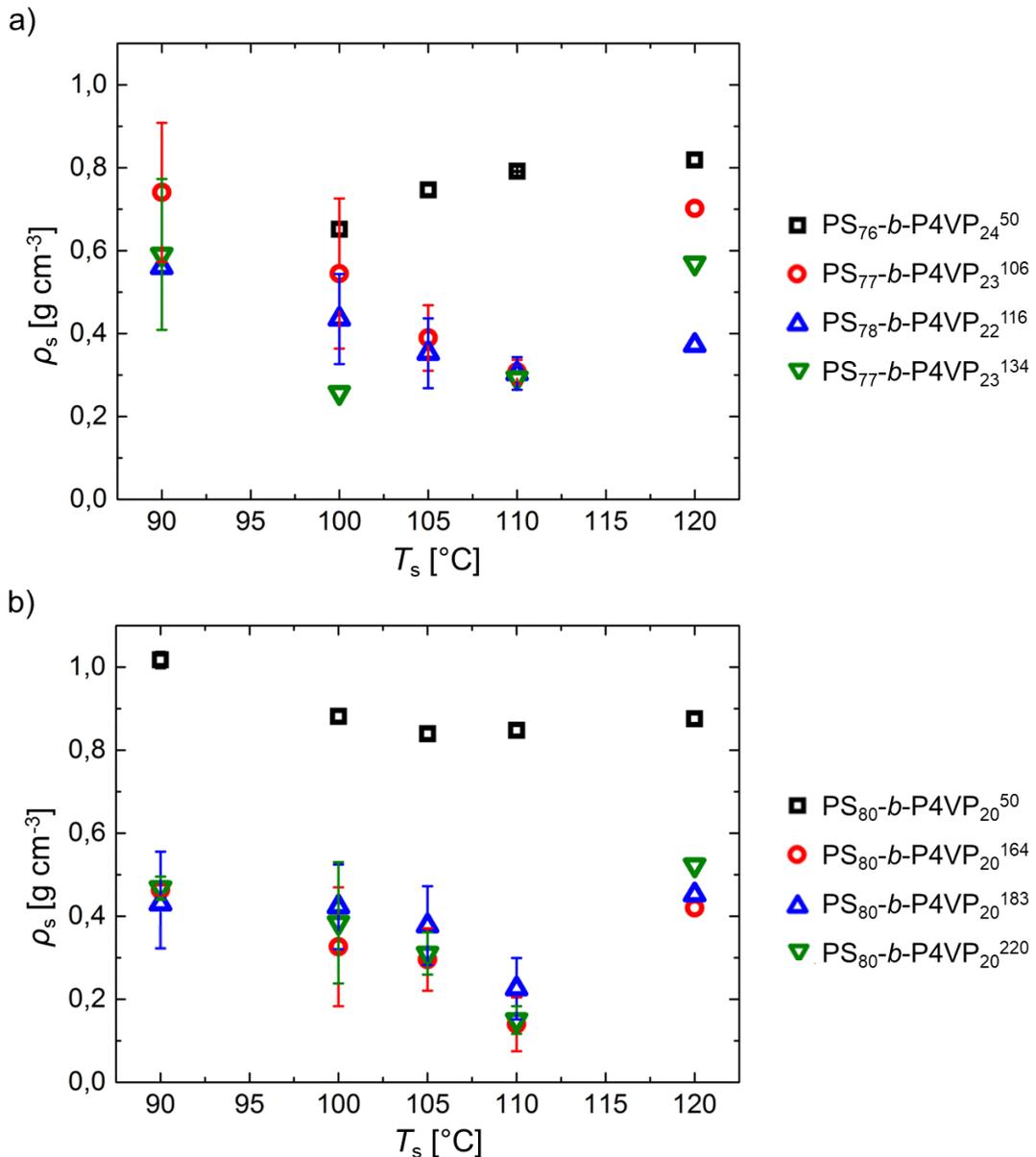


Abb. 4.14: Schaumdichten ρ_s der PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren in Abhängigkeit von der Schäumtemperatur T_s bei a) 76 Gew.-% und b) 80 Gew.-% PS-Anteil.

Zur Auswertung der Schaumstruktur wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der geschäumten PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren angefertigt. Damit wurde die Qualität der Schäume bewertet, z.B. die Homogenität der Zellgrößen über die gesamte Probe und die Oberflächenbeschaffenheit der Zellwände. Zudem dienen die REM-Aufnahmen zur Analyse der Zellgrößenverteilung, zur Be-

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

stimmung des mittleren Zelldurchmessers und dessen Standardabweichung und zur Berechnung der Zelldichte in Abhängigkeit vom Molekulargewicht.

Mithilfe von REM-Aufnahmen wurde der Einfluss der Schäumtemperatur auf die Schaumstruktur des $\text{PS}_{80}\text{-}b\text{-P4VP}_{20}^{164}$ -Blockcopolymeren zwischen Temperaturen von 100 °C und 120 °C verdeutlicht (Abb. 4.15). Zudem ist die Zellgrößenverteilung als relative Häufigkeit h_n in Abhängigkeit der Zellgröße d dargestellt unter Angabe der mittleren Zellgröße und der Standardabweichung.

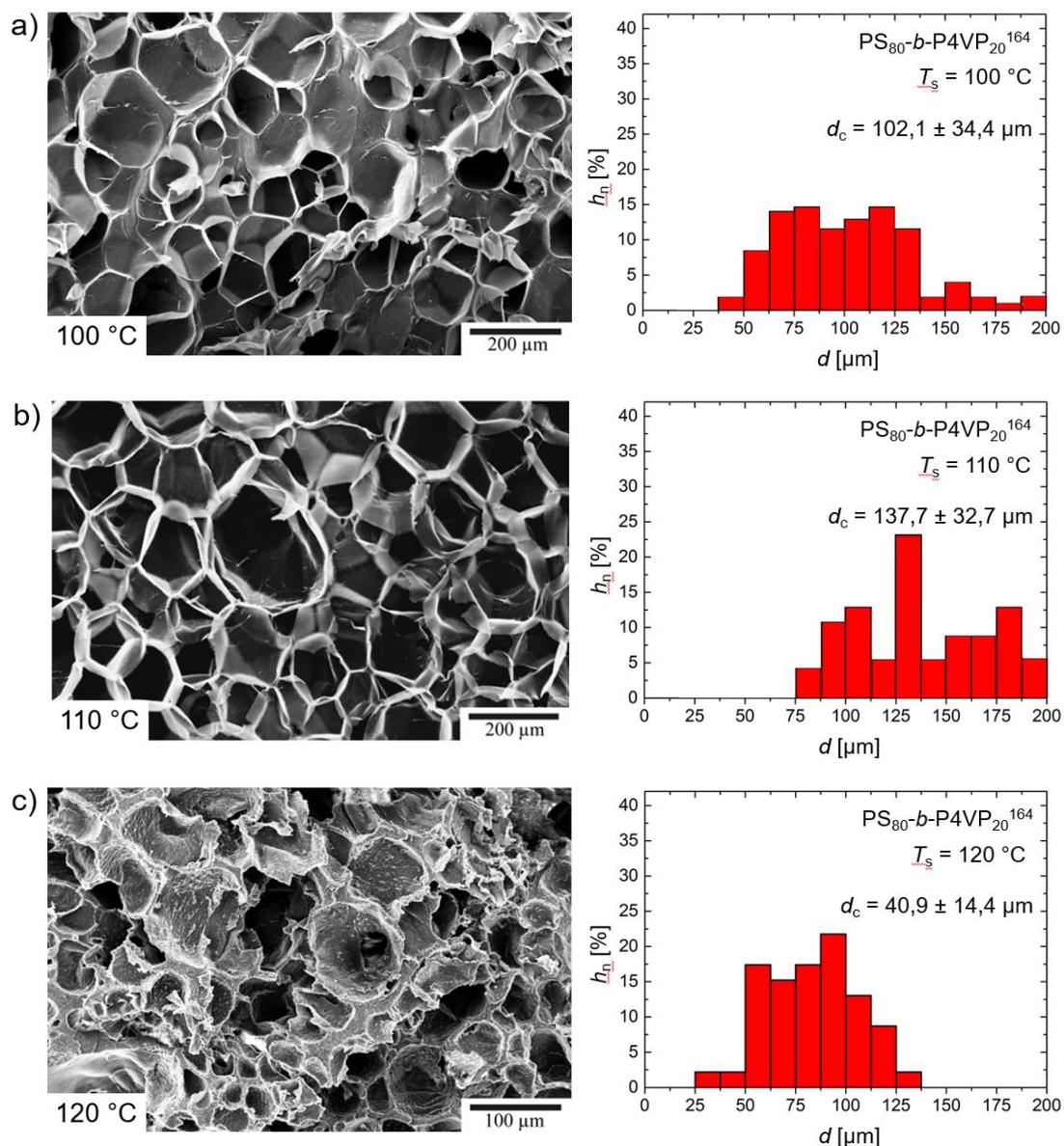


Abb. 4.15: Einfluss der Schäumtemperatur auf das Schäumverhalten anhand von REM-Aufnahmen (links) und Zellgrößenverteilungen (rechts) mit der relativen Häufigkeit h_n der Zelldurchmesser d und dem mittleren Zelldurchmesser d_c bei a) 100 °C, b) 110 °C und c) 120 °C des $\text{PS}_{80}\text{-}b\text{-P4VP}_{20}^{164}$ -Blockcopolymeren.

Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen bei den verschiedenen Schäumtemperaturen einen deutlichen Unterschied in der erhaltenen Schaumstruktur, insbesondere in der Oberflächenbeschaffenheit der Zellwände. Die Schäumtemperatur von 120 °C ergibt die raueste Oberfläche der Zellwände. Eine Unterscheidung der einzelnen Schaumzellen ist durch die ungleichmäßige Struktur der Zellwand schwierig und dementsprechend auch die Auswertung der Zellgrößenverteilung. Die REM-Aufnahme der Probe des bei 100 °C geschäumten PS₈₀-*b*-P4VP₂₀¹⁶⁴-Blockcopolymers offenbart leichte Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche der Zellwände. Zudem weist dieser Schaum bereits ohne Analyse der Zellgrößenverteilung Inhomogenitäten in den Zellgrößen auf. Die glatteste Oberfläche besitzt die bei 110 °C geschäumte Probe. Die Zellstruktur ist klar erkennbar und die Schaumzellen sind größer im Vergleich zu den bei 100 °C und 120 °C geschäumten Proben.

Die Auswertung der Zellgrößenverteilung bestätigt die aus den REM-Aufnahmen gewonnenen optischen Eindrücke. Das bei 120 °C geschäumte PS₈₀-*b*-P4VP₂₀¹⁶⁴-Blockcopolymer hat eine enge Zellgrößenverteilung mit dem kleinsten mittleren Zelldurchmesser von $40,9 \mu\text{m} \pm 14,4 \mu\text{m}$. Wie erwähnt, war die Auswertung aufgrund der rauen Oberflächenbeschaffenheit schwierig. Die hohe Schäumtemperatur verringerte die Viskosität des Blockcopolymers und führte zu einer Destabilisierung der Zellwände. Bei einer Schäumtemperatur von 110 °C besitzt das Blockcopolymer den größten mittleren Zelldurchmesser von $137,7 \mu\text{m} \pm 32,7 \mu\text{m}$. Die Zellgrößenverteilung ist breiter als bei der Schäumtemperatur von 120 °C. Die breiteste Zellgrößenverteilung zwischen 37 μm und 200 μm weist die bei 100 °C geschäumte Probe auf. Ihr mittlerer Zelldurchmesser von $102,1 \mu\text{m} \pm 34,4 \mu\text{m}$ ist kleiner als bei 110 °C, aber mit einer ähnlichen Standardabweichung. Die breite Verteilung der Zellgrößen ist bedingt durch die höhere Viskosität des Blockcopolymers, wodurch die Schaumzellen ungleichmäßiger wachsen.

Generell beeinflusst die Schäumtemperatur die Viskosität der Polymerschmelze während des Zellwachstums. Das zeitabhängige Zellwachstum hängt wiederum stark von der vergleichbar langsamen zeitabhängigen Verringerung der Viskosität bei kleinen Zeiten ab (siehe Abb. 4.11).

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Bei einer Schäumtemperatur von 110 °C wurden sowohl die niedrigsten Schaumdichten, die glattesten Oberflächen der Zellwände als auch die größten Schaumzellen erreicht. Abbildung 4.16 veranschaulicht die Qualität der Schaumstruktur in Abhängigkeit vom Molekulargewicht bei einer Schäumtemperatur von 110 °C. Alle drei ausgewerteten Schäume besitzen eine glatte Oberfläche.

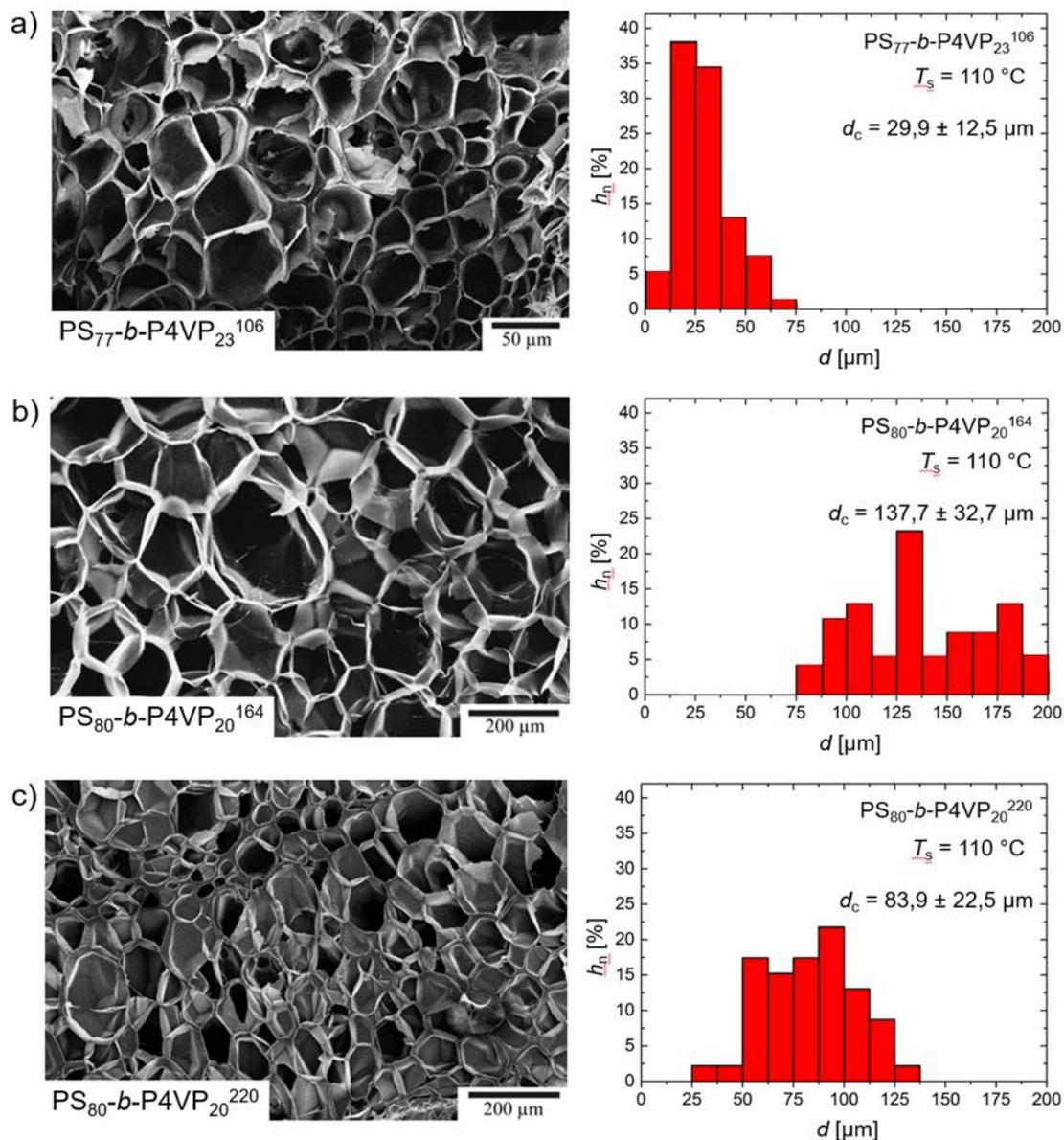


Abb. 4.16: Einfluss des Molekulargewichts auf das Schäumverhalten anhand von REM-Aufnahmen (links) und Zellgrößenverteilungen (rechts) mit der relativen Häufigkeit h_n der Zelldurchmesser d und dem mittleren Zelldurchmesser d_c von a) PS₇₇-b-P4VP₂₃¹⁰⁶-, b) PS₈₀-b-P4VP₂₀¹⁶⁴- und c) PS₈₀-b-P4VP₂₀²²⁰-Blockcopolymeren bei 110 °C.

Aus den REM-Aufnahmen ist erkennbar, dass die Zellgrößen und deren Verteilung je nach Molekulargewicht des Blockcopolymer stark variieren. Die engste Zellgrößenverteilung mit dem kleinsten mittleren Zelldurchmesser von $29,9 \mu\text{m} \pm 12,5 \mu\text{m}$ zeigt das PS₇₇-*b*-P4VP₂₃¹⁰⁶-Blockcopolymer. Die breiteste Zellgrößenverteilung und den größten mittleren Zelldurchmesser von $137,7 \mu\text{m} \pm 32,7 \mu\text{m}$ besitzt das PS₈₀-*b*-P4VP₂₀¹⁶⁴-Blockcopolymer. Dieses und das PS₈₀-*b*-P4VP₂₀²²⁰-Blockcopolymer, welches eine mittlere Zellgröße von $83,9 \mu\text{m} \pm 22,5 \mu\text{m}$ und eine gleichmäßige Verteilung der Zellgrößen hat, weisen die geringsten Dichten auf. Die geringere Zellgröße kann aus der höheren Anzahl an Verschlaufungen resultieren und einer dementsprechend höheren erforderlichen Energie für das Dehnen der Schaumzellen während des Zellwachstums.

Die berechnete Zelldichte der Blockcopolymer betrug $29 \cdot 10^6$ Zellen cm⁻³ für das PS₇₇-*b*-P4VP₂₃¹⁰⁶-Blockcopolymer, $0,5 \cdot 10^6$ Zellen cm⁻³ für das PS₈₀-*b*-P4VP₂₀¹⁶⁴-Blockcopolymer und $2 \cdot 10^6$ Zellen cm⁻³ für das PS₈₀-*b*-P4VP₂₀²²⁰-Blockcopolymer. Die Werte der Zelldichten zeigen die gleiche Tendenz wie die mittleren Zelldurchmesser.

Der Einfluss der Schäumtemperatur auf die Viskosität der Polymerschmelze ist anhand der generierten Schaumstruktur deutlich sichtbar. Dagegen ist der Einfluss des Molekulargewichts auf die Zellgröße und deren Verteilung schwieriger zu erklären. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten rheologischen Experimente in Scherung und Dehnung deuten an, dass die auf mikroskopischer Ebene stattfindende Deformation der zylindrischen Struktur während des Zellwachstums die Schaumstruktur beeinflusst.

4.5 Einfluss des Beladungsdrucks auf die hergestellten Schäume

Da das Hauptaugenmerk im vorangegangenen Kapitel auf dem Einfluss der Schäumtemperatur in Abhängigkeit vom Molekulargewicht lag, wird der Einfluss des Beladungsdrucks in Abhängigkeit vom Molekulargewicht lediglich anhand der Schaumdichte der erhaltenen Schäume validiert. Die untersuchten Molekulargewichte betragen zwischen 50 kg mol^{-1} und 220 kg mol^{-1} . Der Beladungsdruck variierte zwischen 40 bar und 120 bar mit jeweils 20 bar Unterschied bei den einzelnen Messungen. Die Schäumtemperatur betrug 110 °C.

Abbildung 4.17 fasst die Ergebnisse der Dichtebestimmung grafisch zusammen.

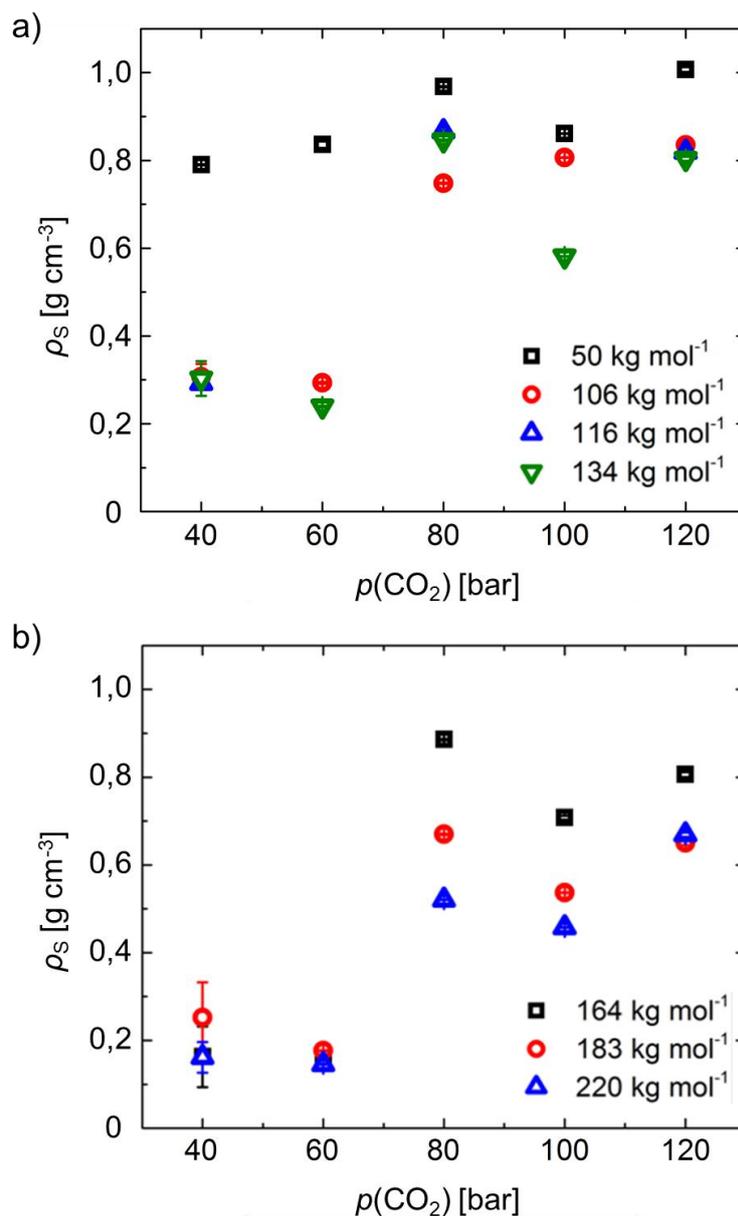


Abb. 4.17: Schaumdichte ρ_s in Abhängigkeit vom CO_2 -Druck p für die PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer mit a) niedrigen und b) hohen Molekulargewichten, geschäumt bei 110 °C.

Ein höherer Beladungsdruck führt nicht zu niedrigeren Schaumdichten. Über dem kritischen Druck von 73,77 bar^[169] sind die erhaltenen Schaumdichten sehr hoch. Oberhalb des kritischen Drucks besitzt das PS₈₀-*b*-P4VP₂₀²²⁰-Blockcopolymer die niedrigste Dichte mit einem Wert von nur 0,45 g cm⁻³ bei einem Druck von 100 bar. Das PS₇₇-*b*-P4VP₂₃⁵⁰-Blockcopolymer zeigte mit einer Schaumdichte von 1,01 g cm⁻³ bei einem Druck von 120 bar so gut wie keine Schaumbildung. Diese Dichte entspricht nahezu der Dichte der ungeschäumten Probe mit einem Wert

von 1,08 g cm⁻³. Eine mögliche Erklärung liefert der Aggregatzustand des CO₂ bei höheren Drücken. Zur Untersuchung des Einflusses des Beladungsdrucks wurde die Beladungstemperatur zum besseren Vergleich genauso hoch gewählt wie bei den Experimenten zur Untersuchung des Einflusses der Schäumtemperatur. Bei einer Beladungstemperatur von 30 °C ist das CO₂ an der Grenze zwischen überkritisch und flüssig. Die kritische Temperatur liegt bei 30,98 °C.^[169] Flüssiges CO₂ diffundiert langsamer in das Blockcopolymer als gasförmiges CO₂, sodass eine vollständige Sättigung bei einer Beladungszeit von fünf Tagen nicht garantiert werden konnte. Da sich die Glasübergänge mit dem Beladungsdruck ändern, muss für den Einfluss des Beladungsdrucks eventuell eine andere Beladungstemperatur gewählt werden. Mit der vorhandenen gravimetrischen Sorptionswaage war es nicht möglich, den Diffusionskoeffizienten für flüssiges CO₂ zu bestimmen.

Niedrigere Beladungsdrücke führten zu Schaumdichten von 0,16 g cm⁻³ bei 40 bar und 0,15 g cm⁻³ bei 60 bar. Der Unterschied zwischen den beiden Beladungsdrücken ist nur sehr gering, wobei der Unterschied in der Standardabweichung der Schaumdichten für die Blockcopolymere mit höheren Molekulargewichten voneinander abweicht. Die Messungen bei 40 bar waren die ersten durchgeführten Messungen, sodass dabei der Batch-Schäumprozess noch nicht durchgängig reproduzierbar ablief.

Wie bei der Schäumtemperatur wurde auch beim Beladungsdruck der Einfluss des Molekulargewichts auf das Schäumverhalten untersucht. Das PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 50 kg mol⁻¹ zeigte eine sehr schwache Schäumbarkeit. Für dieses Blockcopolymer wurde die geringste Dichte mit 0,79 g cm⁻³ bei 40 bar gemessen. Bei höheren Beladungsdrücken bildete es so gut wie keine Schaumstruktur aus. Je höher das Molekulargewicht des Blockcopolymers war, desto niedrigere Schaumdichten wurden erzielt. Der Unterschied der Schaumdichten war bei höheren Drücken oberhalb des kritischen Drucks stärker ausgeprägt als bei niedrigeren Drücken, bei denen eine bessere Homogenität der Schaumdichten erreicht wurde.

Allgemein ist zu sagen, dass bei der Untersuchung des Beladungsdrucks die gleiche Tendenz des Schäumverhaltens in Abhängigkeit vom Molekulargewicht sichtbar wurde wie zuvor bei der Untersuchung der Schäumtemperatur. Die Ergebnisse hinsichtlich des Einflusses des Molekulargewichts auf das Schäumverhalten des PS-*b*-P4VP-Blockcopolymers wurden durch diese Experimente bestätigt.

5 Offenzellige Schäume aus PS-*b*-P4VP- und P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Herstellung offenzelliger Schäume aus PS-*b*-P4VP- und P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren mit den matrixbildenden Polymerblöcken Polystyrol und Poly(4-methylstyrol). Dafür wird deren Einfluss auf das Schäumverhalten untersucht und mit dem Schäumverhalten der dazugehörigen PS- und P4mS-Homopolymere verglichen (Abb. 5.1). Zur Generierung der offenzelligen Struktur wird eine Kombination aus den Treibmitteln CO₂ und Wasser angewendet. Der Beladungsdruck ist 120 bar und die Schäumtemperaturen variieren oberhalb der Siedetemperatur von Wasser zwischen 110 °C und 200 °C. Wie bereits im vorherigen Kapitel werden die Blockcopolymeren hinsichtlich thermischer Eigenschaften, Sorptionsverhalten, rheologischen Verhaltens in Scherung und Dehnung und zusätzlich hinsichtlich ihrer Wasseraufnahme analysiert. Diese Ergebnisse werden zur Interpretation der Schäumergebnisse herangezogen. Schaumcharakteristik und Schaumstruktur werden, wenn möglich, rasterelektronenmikroskopisch ausgewertet.

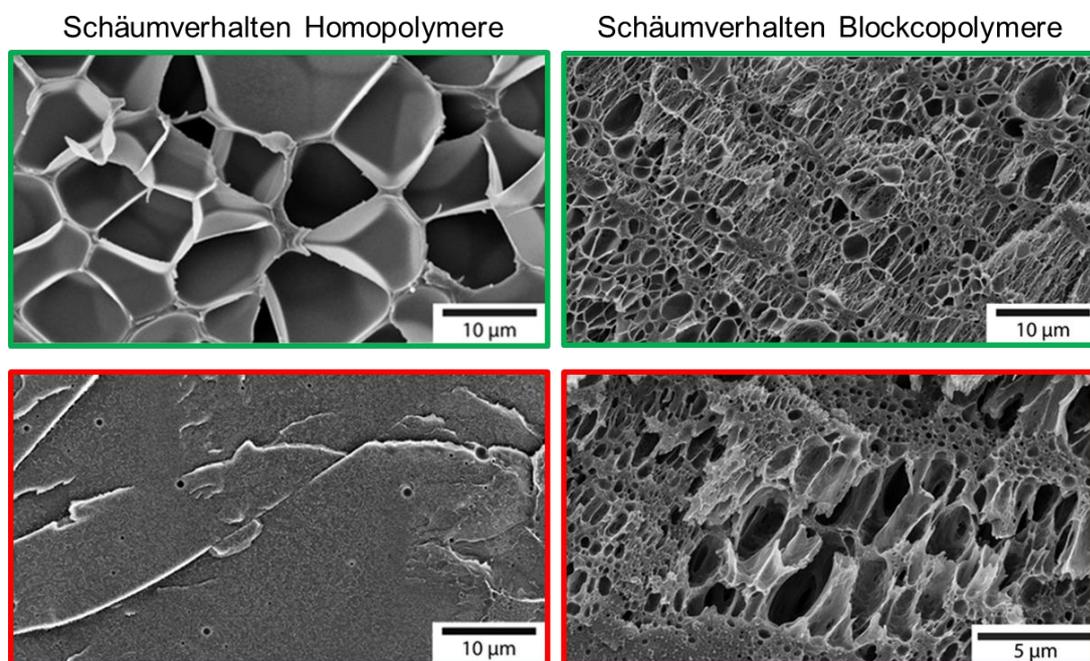


Abb. 5.1: Einfluss des matrixbildenden Polymerblocks auf das Schäumverhalten der Blockcopolymeren im Vergleich zu den Homopolymeren, geschäumt mit den beiden Treibmitteln CO₂ und Wasser.

5.1 Molekulare und morphologische Charakterisierung der Blockcopolymeren

Das über sequenzielle anionische Polymerisation synthetisierte P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer wurde von Brigitte Lademann am Helmholtz-Zentrum Geesthacht hergestellt. Die Analyse des P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer erfolgte wie schon bei den PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren beschrieben (Kapitel 4.1). Die molekularen Eigenschaften der beiden in diesem Kapitel untersuchten Blockcopolymeren sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Zusätzlich wurden kommerzielle Homopolymere zum Vergleich der experimentellen Ergebnisse der Blockcopolymeren mit dem Verhalten der reinen Homopolymere untersucht. Die Homopolymere waren Polystyrol, Poly(4-methylstyrol) und Poly(4-vinylpyridin). Deren molekulare Eigenschaften sind ebenfalls in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Tabelle 5.1: Molekulare Eigenschaften des PS-*b*-P4VP- und des P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren und der zum Vergleich untersuchten Homopolymere.

Blockcopolymer/ Homopolymer	PS [Gew.-%]	P4VP [Gew.-%]	M_n [kg mol ⁻¹]	PDI
PS ₈₀ - <i>b</i> -P4VP ₂₀ ¹⁸³	80	20	183	1,07
P4mS ₈₁ - <i>b</i> -P4VP ₁₉ ¹⁷²	81	19	172	1,10
PS	100	0	113	2,30
P4mS	100	0	74	1,02
P4VP	0	100	36	1,68

Beide Blockcopolymeren weisen sowohl in der Zusammensetzung als auch im Molekulargewicht ähnliche Werte auf. Um den Einfluss der chemischen Struktur der matrixbildenden Komponenten Polystyrol und Poly(4-methylstyrol) zu untersuchen, wurde der Einfluss des Molekulargewichts und der Zusammensetzung des Blockcopolymeren durch vergleichbare Werte so gering wie möglich gehalten. Das PS₈₀-*b*-P4VP₂₀¹⁸³-Blockcopolymer wurde ausgewählt, weil es in vorherigen Schäumversuchen mit CO₂ als Treibmittel sehr homogene Schaumstrukturen ausbildete. Demgegenüber steht ein P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer mit einem

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Molekulargewicht von 172 kg mol^{-1} und einer Zusammensetzung von 81 Gew.-% Polystyrol und 19 Gew.-% Poly(4-vinylpyridin).

TEM-Aufnahmen lieferten Informationen über die Morphologie im Bulk-Zustand der Blockcopolymeren (Abb. 5.2).

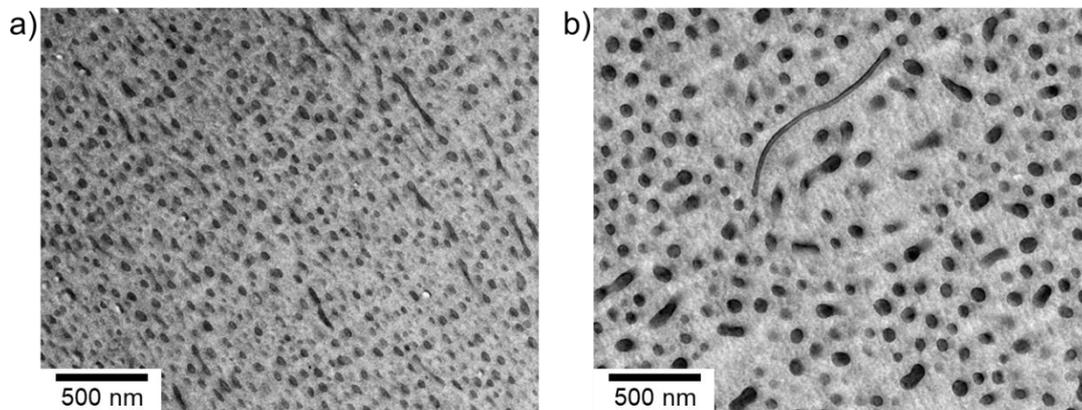


Abb. 5.2: TEM-Aufnahmen zur Analyse der Morphologie a) des $\text{PS}_{80}\text{-}b\text{-P4VP}_{20}$ ¹⁸³-Blockcopolymeren und b) des $\text{P4mS}_{81}\text{-}b\text{-P4VP}_{19}$ ¹⁷²-Blockcopolymeren. Die Matrix ist hell, die P4VP-Mikrodomänen sind dunkel.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die P4VP-Mikrodomänen des $\text{P4mS-}b\text{-P4VP}$ -Blockcopolymeren mit einem gemittelten Durchmesser von $71,1 \text{ nm} \pm 15,1 \text{ nm}$ signifikant größer sind als die des $\text{PS-}b\text{-P4VP}$ -Blockcopolymeren mit einem gemittelten Durchmesser von $49,1 \text{ nm} \pm 7,9 \text{ nm}$. Dieser Größenunterschied der P4VP-Mikrodomänen entsteht durch eine stärkere Entmischung der beiden Polymerblöcke innerhalb des $\text{P4mS-}b\text{-P4VP}$ -Blockcopolymeren, verglichen mit dem $\text{PS-}b\text{-P4VP}$ -Blockcopolymer, was auch durch einen größeren Wert des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters bestätigt wird. Das $\text{P4mS-}b\text{-P4VP}$ -Blockcopolymer hat einen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter von 1,05, wogegen das $\text{PS-}b\text{-P4VP}$ -Blockcopolymer einen Wert von 0,27 besitzt (Berechnung siehe Anhang A.5).

Die in den TEM-Aufnahmen erkennbare Mikrophasenseparation bildet überwiegend sphärische P4VP-Mikrodomänen ohne langweitreichende Ordnung aus. Es kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass der Mikrotom-Schnitt senkrecht zu den Mikrodomänen verläuft und die Querschnitte dementsprechend eine zylindrische Struktur aufweisen. Diese Annahme wird durch Abbildung 5.2 b) bekräftigt. Daraus lässt sich interpretieren, dass beide Block-

Offenzellige Schäume aus PS-*b*-P4VP und P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren

copolymere eine Struktur zwischen sphärisch und hexagonal zylindrisch angeordneten P4VP-Mikrodomänen besitzen, mit der Tendenz zu sphärischen P4VP-Mikrodomänen.

5.2 Thermische Eigenschaften und Sorptionsverhalten der Blockcopolymere

Aufgrund der hohen Schäumtemperaturen bei den Schäumversuchen mit CO₂ und Wasser von bis zu 200 °C musste gewährleistet werden, dass beide Blockcopolymere bis zu dieser Temperatur thermisch stabil sind. Thermogravimetrische Messungen ergaben bis 250 °C eine thermische Kurz- und Langzeitstabilität.

Sowohl die Glasübergangstemperatur von Polystyrol ($T_g = 104$ °C) als auch die von Poly(4-vinylpyridin) ($T_g = 149$ °C) stimmte mit Literaturwerten überein.^[170-172] Beide Glasübergangstemperaturen wurden mit der konventionellen DSC ermittelt. Dagegen ist der konventionell bestimmte Wert der Glasübergangstemperatur für Poly(4-methylstyrol) mit 113 °C höher als in der Literatur beschrieben, in der Werte von 93 °C ^[173], von 101 °C ^[174] oder auch von 109 °C ^[175] angegeben sind.

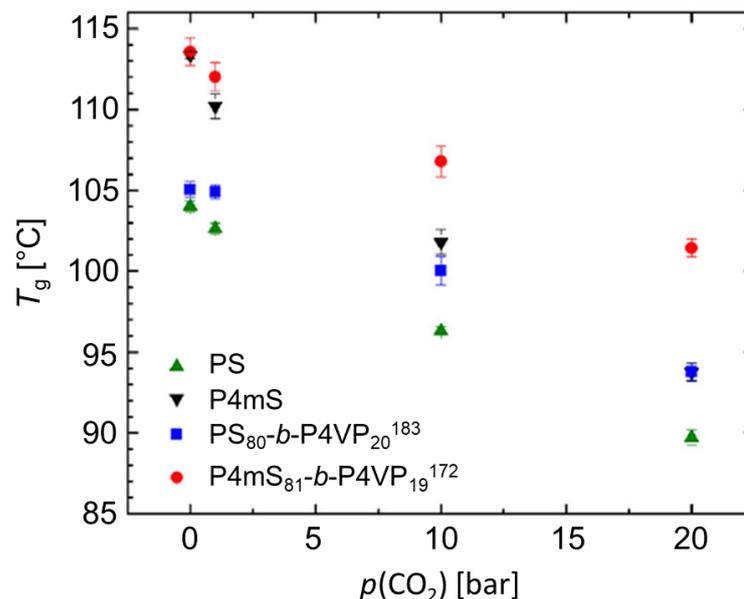


Abb. 5.3: Einfluss des Treibmittels CO₂ auf die Glasübergangstemperatur T_g des matrixbildenden Blocks für das PS-*b*-P4VP und das P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer sowie das PS-Homopolymer und das P4mS-Homopolymer.

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Die plastifizierende Wirkung des Treibmittels CO₂ auf die untersuchten Materialien ist in Abbildung 5.3 wiedergegeben. Wie zu erwarten, erniedrigten sich alle ermittelten Glasübergangstemperaturen mit steigendem CO₂-Druck.

In Abbildung 5.3 sind die Glasübergangstemperaturen der matrixbildenden Komponenten des Blockcopolymers, Polystyrol und Poly(4-methylstyrol), und die T_g der dazugehörigen Homopolymere dargestellt. Auf den Weichmachereffekt des CO₂ auf die P4VP-Mikrodomänen wurde bereits in Kapitel 4.2 ausführlich eingegangen. Bei den Homopolymeren zeigt das Poly(4-methylstyrol) einen etwas stärker ausgeprägten Weichmachereffekt durch das CO₂ als das Polystyrol, wogegen dieser Unterschied bei den Blockcopolymeren weniger vorhanden ist. Bei 20 bar CO₂-Druck erniedrigte sich die T_g bei allen untersuchten Materialien um einen Wert von mindestens 10 K, verglichen mit den konventionell gemessenen Glasübergangstemperaturen. Die Ergebnisse der HP-DSC Messungen führen zu der Annahme, dass der vergleichbare Weichmachereffekt in beiden matrixbildenden Polymeren einhergeht mit einem ähnlichen Wert bei der CO₂-Aufnahme.

Die Menge an aufgenommenem Treibmittel, sowohl für CO₂ als auch für Wasser, und die Diffusionskoeffizienten von CO₂ in die untersuchten Materialien sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Tabelle 5.2: Untersuchung des Sorptionsverhaltens der Polymere anhand der Wasseraufnahme bei 30 °C sowie der spezifischen CO₂-Aufnahme und des Diffusionskoeffizienten von CO₂ in das Polymer, gemessen bei einem CO₂-Druck von 40 bar und einer Temperatur von 30 °C.

Blockcopolymer/ Homopolymer	Wasser- aufnahme [Gew.-%]	spezifische CO₂-Aufnahme [Gew.-%]	Diffusionskoeffizient von CO₂ ins Polymer [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
PS ₈₀ - <i>b</i> -P4VP ₂₀ ¹⁸³	2,89	6,45	0,45
P4mS ₈₁ - <i>b</i> -P4VP ₁₉ ²⁷²	2,79	6,97	0,44
PS	0,03	5,89	0,72
P4mS	0,08	6,17	0,52
P4VP	43,71	7,18	0,43

Offenzellige Schäume aus PS-*b*-P4VP und P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren

Das Treibmittel Wasser zeigte die deutlichsten Unterschiede im Sorptionsverhalten in die Polymere. Die hydrophoberen Polymere Polystyrol und Poly(4-methylstyrol) nahmen nur eine sehr geringe Menge an Wasser auf, wobei Poly(4-methylstyrol) mit einer aufgenommenen Wassermenge von 0,08 Gew.-% fast dreimal so viel Wasser aufnahm wie Polystyrol mit einer aufgenommenen Wassermenge von 0,03 Gew.-%. Dagegen betrug die Menge an aufgenommenem Wasser beim hydrophileren Poly(4-vinyl-pyridin) mehr als 43 Gew.-%.

Dieser gravierende Unterschied im Sorptionsverhalten des Treibmittels Wasser in den hydrophoben bzw. hydrophilen Polymerblock des Blockcopolymeren ist der entscheidende Faktor zur Generierung einer offenen und unter bestimmten Bedingungen porösen Struktur.

Bei beiden Blockcopolymeren war die Menge an aufgenommenem Wasser vergleichbar mit Werten von 2,89 Gew.-% für das PS-*b*-P4VP- und 2,79 Gew.-% für das P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer. Eine Anwendung der Mischungsregel für die Berechnung der Wasseraufnahme ist nicht möglich. Der berechnete Wert der Wasseraufnahme liegt bei über 8 Gew.-%. Grund dafür ist die hydrophobe Matrix, die die Permeation des Wassers in die P4VP-Mikrodomänen verlangsamt. Dieser Effekt wird ebenfalls bei der Betrachtung der Sättigungszeiten sichtbar. Die Zeit zum Erreichen einer Wasseraufnahme von 90 % betrug beim P4VP-Homopolymer weniger als 24 h im Gegensatz zu mehr als 72 h für die Blockcopolymeren. Zu betonen ist, dass die hydrophobere Polymermatrix zwar die Sorption von Wasser in die P4VP-Mikrodomänen verringert und verlangsamt, diese aber trotz der sehr geringen Wasseraufnahme der Homopolymere nicht verhindert. Zudem wird durch die umgebende PS-Matrix das Quellen der P4VP-Mikrodomänen eingeschränkt. Durch eine Kombination von CO₂ und Wasser soll das CO₂ die Polymermatrix plastifizieren, wodurch das Wasser schneller durch die Polymermatrix in die P4VP-Mikrodomänen diffundiert und diese trotzdem aufquillt. Dieser Effekt müsste unabhängig davon sein, ob sich die Polymerblöcke im fließfähigen oder glasartigen Zustand befinden. Daraus ergeben sich Ansätze für weiterführende Untersuchungen.

Die Abhängigkeit des Sorptionsverhaltens von Wasser in das jeweilige Polymer ist bedeutend stärker ausgeprägt als die Abhängigkeit des Sorptionsverhaltens von CO₂ in das Polymer. Die Werte der spezifischen CO₂-Aufnahme lagen für alle untersuchten Materialien in der gleichen Größenordnung. Die niedrigste CO₂-Aufnahme zeigten die Homopolymere Polystyrol und Poly(4-methylstyrol) mit

5,89 Gew.-% bzw. 6,17 Gew.-%. Die höchste CO₂-Aufnahme hatte das Homopolymer Poly(4-vinylpyridin) mit 7,18 Gew.-%. Zwischen den Werten der Homopolymere lagen die Werte der Blockcopolymer mit einer aufgenommenen CO₂-Menge von 6,45 Gew.-% im PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer bzw. 6,97 Gew.-% im P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer. Das Ergebnis der Sorptionsaufnahme korreliert mit dem Ergebnis der HP-DSC Messungen. Beide Ergebnisse zeigen ein ähnliches Verhalten der Polymere bei einer Beladung mit dem Treibmittel CO₂.

Die Diffusionskoeffizienten weichen bei allen Polymeren nur leicht voneinander ab. Das P4VP-Homopolymer und beide Blockcopolymer besitzen den gleichen Diffusionskoeffizienten von CO₂ mit einem Wert zwischen $0,43 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $0,45 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Einen geringfügig höheren Wert haben das PS-Homopolymer mit $0,72 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und das P4mS-Homopolymer mit $0,52 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

5.3 Rheologische Eigenschaften

Einblicke in das viskoelastische Verhalten der Blockcopolymer und zum Vergleich dazu in das der dazugehörigen Homopolymere bieten in Abbildung 5.4 die genäherten Masterkurven. Dafür wurden Frequenz-Sweeps bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und durch Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips Masterkurven erstellt. Die Referenztemperatur betrug 160 °C.

Abbildung 5.4 zeigt die Masterkurven des PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer und des PS-Homopolymers. Hohe Kreisfrequenzen führen zu einem ähnlichen Verhalten beider Polymere mit leicht höheren dynamischen Moduln beim Blockcopolymer. Bei niedrigeren Kreisfrequenzen weicht das Verhalten deutlich voneinander ab. Das PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer besitzt ein stärker ausgeprägtes gummielastisches Plateau aufgrund des höheren Molekulargewichts von 183 kg mol^{-1} im Vergleich zu 113 kg mol^{-1} bei Polystyrol. Bei kleinen Kreisfrequenzen ist das für Homopolymere charakteristische terminale Fließen erkennbar, mit dem Anstieg 2 für den Speichermodul G' und dem Anstieg 1 für den Verlustmodul G'' . Hervorzuheben ist die Abhängigkeit des rheologischen Verhaltens von Polystyrol von der Polydispersität, da die Nullscherviskosität vom Gewichtsmittel des Molekulargewichts beeinflusst wird. Beim PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer sind die dynamischen Moduln im terminalen Bereich durch die Mikrophasenseparation unabhängig von der Kreisfrequenz. Zu beobachten ist, dass bei allen Kreisfrequenzen sowohl Speicher- als auch Verlustmodul des Blockcopolymer höher liegen als beim Homopolymer.

Offenzellige Schäume aus PS-*b*-P4VP und P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren

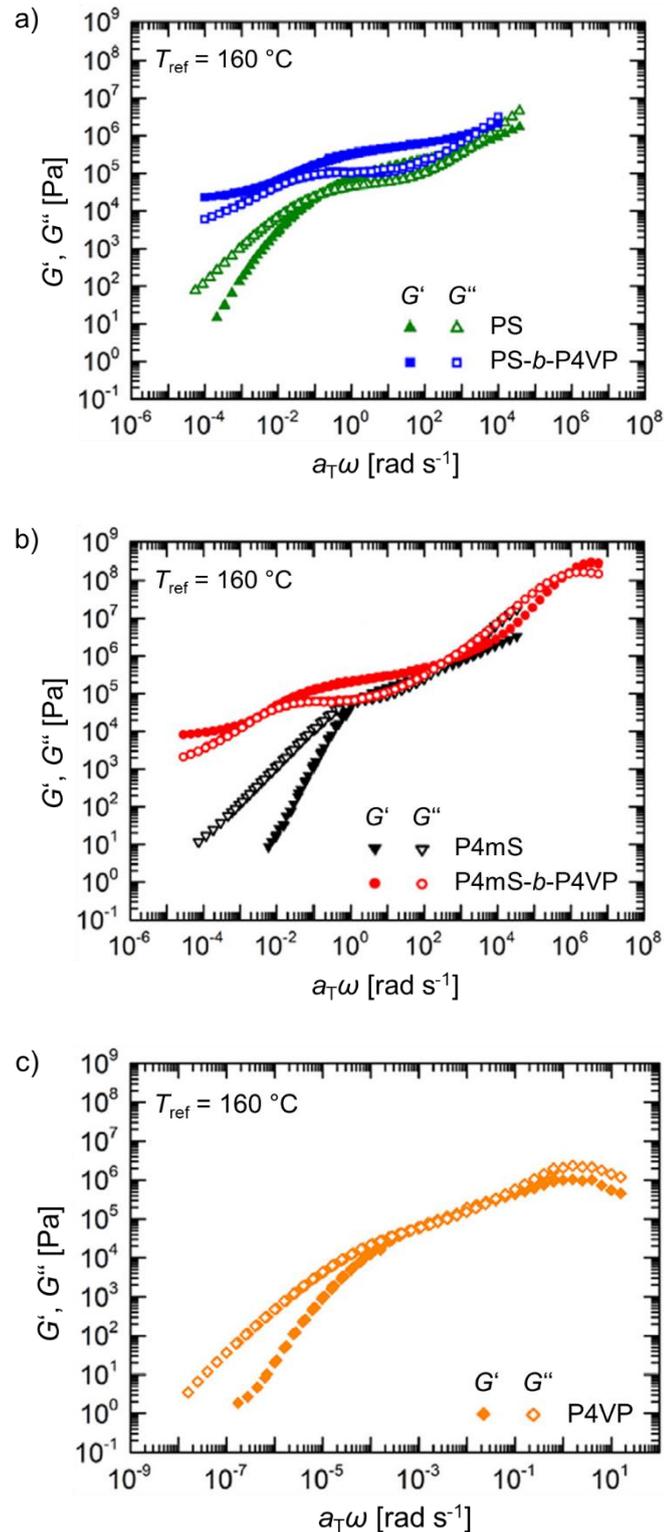


Abb. 5.4: Genäherte Masterkurven der dynamischen Moduln Speichermodul G' und Verlustmodul G'' in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω für a) PS-Homopolymer und PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer, b) P4mS-Homopolymer und P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer und c) P4VP-Homopolymer. Die Kreisfrequenz ω wurde mit dem horizontalen Verschiebungsfaktor a_T multipliziert.

Das gleiche Verhalten ist in Abbildung Abb. 5.4 für das P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer und das P4mS-Homopolymer erkennbar. Die Kurven zeigen bei hohen Kreisfrequenzen übereinstimmende Kurvenverläufe. Wie zuvor ist das gummielastische Plateau des P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer aufgrund des höheren Molekulargewichts von 172 kg mol^{-1} gegenüber dem P4mS-Homopolymer mit einem Molekulargewicht von 74 kg mol^{-1} wesentlich stärker ausgeprägt. Auch der terminale Bereich bei niedrigen Frequenzen zeigt beim Homopolymer das typische terminale Fließen mit einem Abfall der dynamischen Moduln, während das Blockcopolymer durch die Mikrophasenseparation eine Art zweites Plateau ausbildet. Das viskoelastische Verhalten des P4VP-Homopolymers ist stark geprägt durch das geringe Molekulargewicht von 34 kg mol^{-1} , nah am Verschlaufungsmolekulargewicht. Es wird davon ausgegangen, dass das Verschlaufungsmolekulargewicht von Poly(4-vinylpyridin) dem von Polystyrol entspricht und bei etwa 35 kg mol^{-1} liegt.^[176] Dadurch ist kein gummielastisches Plateau vorhanden. Dennoch zeigt das P4VP-Homopolymer bei niedrigen Kreisfrequenzen das charakteristische terminale Fließen.

Die Unterschiede zwischen den Blockcopolymeren und den Homopolymeren im rheologischen Verhalten werden durch die Auftragung des Verlustfaktors $\tan \delta$ gegen die Kreisfrequenz ω eindeutig bestimmbar (Abb. 5.5). Das P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer besitzt zwei Maxima des Verlustfaktors, welche den Glasübergängen der beiden Polymerblöcke zuzuordnen sind. Der Glasübergang von Poly(4-vinylpyridin) findet bei niedrigeren Kreisfrequenzen statt, der von Poly(4-methylstyrol) bei höheren Kreisfrequenzen. Auch das PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer zeigt einen erkennbaren Glasübergang des Poly(4-vinylpyridins). Der Glasübergang des Polystyrols wird nicht sichtbar, da dieser außerhalb des untersuchten Frequenzbereichs zu höheren Frequenzen hin erfolgt. Der Kurvenverlauf des Verlustfaktors bei den Homopolymeren verdeutlicht das terminale Fließen durch den starken Anstieg bei niedrigen Kreisfrequenzen. Bei hohen Kreisfrequenzen steigt der Verlustfaktor bis zum Glasübergang wieder an. Wie beim PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer liegen die Glasübergänge der Homopolymere außerhalb des untersuchten Frequenzbereichs.

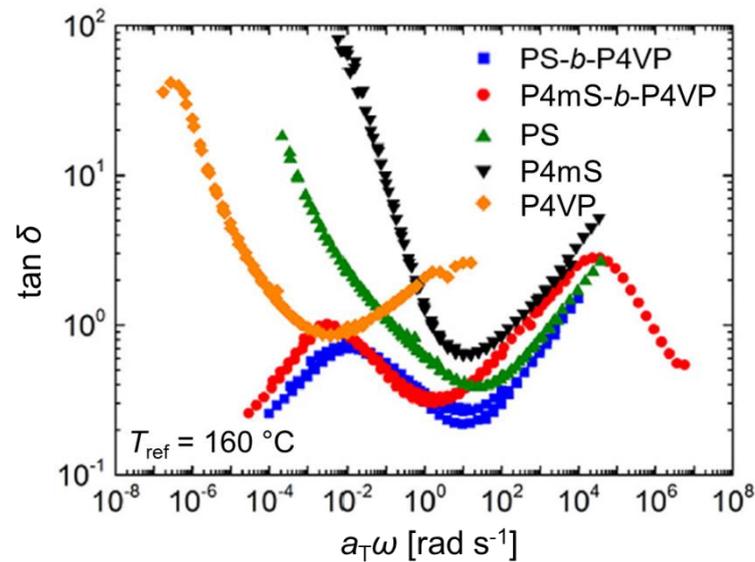


Abb. 5.5: Der Verlustfaktor $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω für alle untersuchten Materialien bei der Referenztemperatur $T_{ref} 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aus der Auftragung des Verlustfaktors gegen die Kreisfrequenz lassen sich die charakteristischen Größen für die Nullscherviskosität η_0 und der Wert des Plateau-Moduls G_N^0 bestimmen (Tabelle 5.3). Das Minimum des Verlustfaktors $\tan \delta$ entspricht dem Wert des Plateau-Moduls G_N^0 . Alle drei Homopolymere haben einen niedrigeren Wert des Plateau-Moduls als die Blockcopolymeren. Die Erhöhung des Plateau-Moduls bei beiden Blockcopolymeren ist auf die verstärkende Wirkung der glasartigen P4VP-Mikrodomänen zurückzuführen.

Die niedrigste Nullscherviskosität η_0 bei der gewählten Referenztemperatur von $160 \text{ }^\circ\text{C}$ haben das Poly(4-methylstyrol) mit $1,18 \cdot 10^5 \text{ Pas}$ und das Polystyrol mit $1,23 \cdot 10^6 \text{ Pas}$. Die höchste Nullscherviskosität bei dieser Temperatur besitzt das Poly(4-vinylpyridin) mit einem Wert von $3,65 \cdot 10^8 \text{ Pas}$. Da sich Blockcopolymeren nicht wie ein Maxwell-Fluid verhalten, sondern bei niedrigen Frequenzen einen frequenzunabhängigen und konstanten Wert des Speichermoduls G' annehmen, können für mikrophasenseparierte Blockcopolymeren keine Nullscherviskositäten bestimmt werden.

Tabelle 5.3: Nullscherviskosität η_0 und Plateau-Modul G_N^0 für eine Referenztemperatur von 160 °C. Für die mikrophasenseparierten Blockcopolymeren existiert keine Nullscherviskosität eines Maxwell-Fluids.

Blockcopolymer/ Homopolymer	η_0 [Pas]	G_N^0 [Pa]
PS ₈₀ - <i>b</i> -P4VP ₂₀ ¹⁸³	-	$5,31 \cdot 10^5$
P4mS ₈₁ - <i>b</i> -P4VP ₁₉ ²⁷²	-	$2,80 \cdot 10^5$
PS	$1,23 \cdot 10^6$	$1,74 \cdot 10^5$
P4mS	$1,18 \cdot 10^5$	$1,29 \cdot 10^5$
P4VP	$3,65 \cdot 10^8$	$2,75 \cdot 10^5$

Abbildung 5.6 zeigt die zur Erstellung der Masterkurve und mithilfe der WLF-Gleichung berechneten horizontalen Shiftfaktoren a_T in Abhängigkeit von der Temperatur T . Bei der Referenztemperatur von 160 °C besitzt der Shiftfaktor bei allen Polymeren den Wert 1.

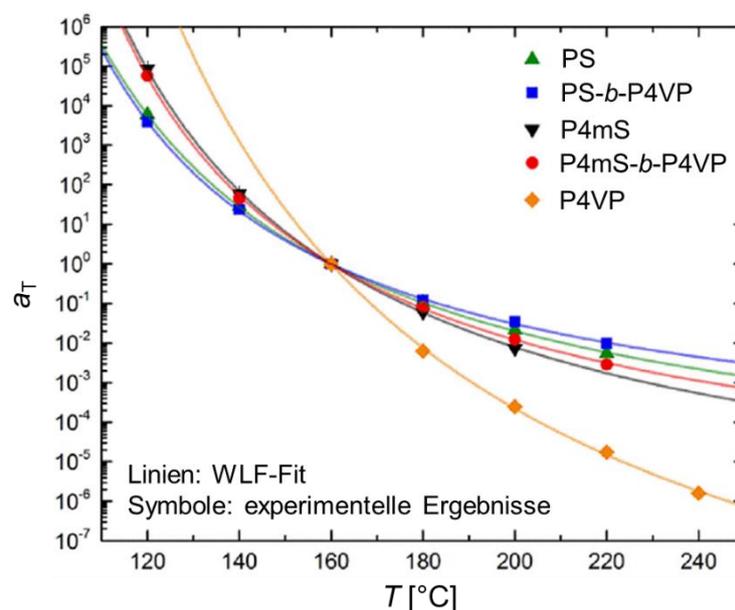


Abb. 5.6: Der horizontale Verschiebungsfaktor a_T in Abhängigkeit von der Temperatur T . Die Referenztemperatur liegt bei 160 °C.

Die größte Temperaturabhängigkeit zeigt der Shiftfaktor des P4VP-Homopolymers, da sich dessen Glasübergangstemperatur von etwa 150 °C nah an der Referenztemperatur befindet. Die beiden Homopolymere Polystyrol und Poly(4-methylstyrol) weisen eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit auf, wobei diese bei Polystyrol geringfügig niedriger ist als bei Poly(4-methylstyrol). Die gleiche Tendenz ist auch bei den Blockcopolymeren zu beobachten, bei denen die Temperaturabhängigkeit etwas mehr ausgeprägt ist als bei den matrixbildenden Homopolymeren, jedoch deutlich schwächer als beim Poly(4-vinylpyridin). Das bedeutet, dass nicht die P4VP-Mikrodomänen das thermische Verhalten des PS-*b*-P4VP-Blockcopolymers beeinflussen, sondern hauptsächlich der hohe Anteil der PS-Matrix. Die experimentellen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den aus der WLF-Gleichung theoretisch berechneten Kurvenverläufen der horizontalen Shiftfaktoren überein. Die angefitzten WLF-Konstanten c_1 und c_2 sowie die Vogel-Temperatur T_∞ für die Homo- und Blockcopolymeren sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Die aus der WLF-Gleichung angefitzten WLF-Konstanten c_1 und c_2 und die Vogel-Temperatur T_∞ .

Blockcopolymer/ Homopolymer	c_1	c_2	T_∞ [°C]
PS ₈₀ - <i>b</i> -P4VP ₂₀ ¹⁸³	5,2 ± 0,1	98,2 ± 1,9	61,8
P4mS ₈₁ - <i>b</i> -P4VP ₁₉ ²⁷²	6,4 ± 0,1	94,3 ± 1,4	65,7
PS	6,2 ± 0,1	105,2 ± 1,0	54,8
P4mS	7,4 ± 0,2	99,9 ± 2,2	60,1
P4VP	13,4 ± 1,0	106,2 ± 12,0	53,8

Hervorzuheben ist die vermeintliche thermorheologische Einfachheit der mikrophasenseparierten Blockcopolymeren, die sowohl eine Erstellung von Masterkurven als auch eine Auswertung des thermischen Verhaltens mithilfe der WLF-Gleichung ermöglicht. Das scheinbar einfache thermorheologische Verhalten ist bedingt durch den bereits angesprochenen hohen Anteil des Matrixsystems im

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Blockcopolymer und den daraus folgenden hohen Einfluss der matrixbildenden Polymere auf das Verschiebungsverhalten.

Aus den experimentell bestimmten Scheranlaufkurven wurde die stationäre Scherviskosität η_s in Abhängigkeit von der Scherrate $\dot{\gamma}_0$ ermittelt (Abb. 5.7). Mit steigender Scherrate verringert sich bei beiden Blockcopolymeren die stationäre Scherviskosität. Aufgrund des ähnlichen Molekulargewichts der Blockcopolymeren folgt die Verringerung der Viskosität der gleichen Tendenz. Das P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer hat eine niedrigere Viskosität als das PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer. Zudem deuten die Kurven mit zunehmender Scherrate ein strukturviskoses Verhalten bzw. eine mechanische Entfestigung an.

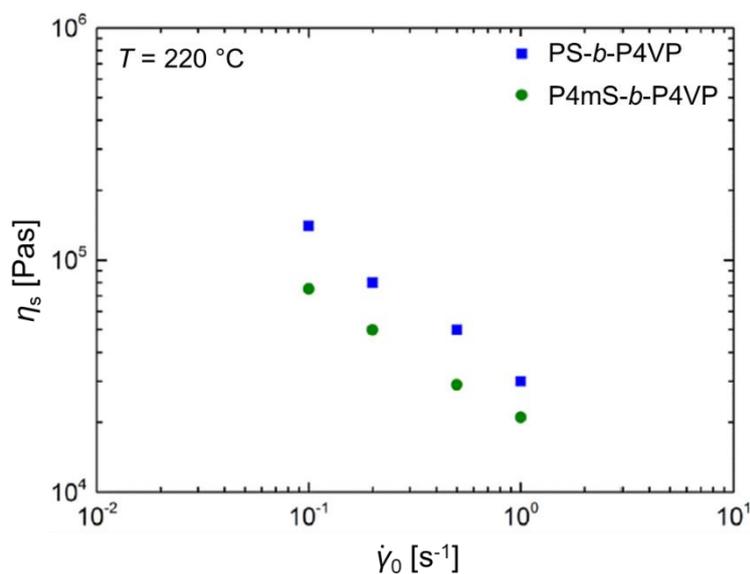


Abb. 5.7: Aus den Scheranlaufkurven bestimmte stationäre Scherviskosität η_s als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}_0$.

Das Verhalten der Blockcopolymeren unter uniaxialer Dehnung für drei verschiedene Hencky-Dehnraten $\dot{\epsilon}_0$ (0,01 s⁻¹, 0,1 s⁻¹ und 1,0 s⁻¹) ist in Abbildung 5.8 zu sehen. Dafür wurde die Dehnviskosität η_e in Abhängigkeit von der Zeit t aufgetragen (geschlossene Symbole). Zum Vergleich sind auch die mit dem Trouton-Verhältnis 3 multiplizierte Scherviskosität (offene Symbole) und die linear-viskoelastische Vorhersage (schwarze Linie) abgebildet. Generell zeigen das PS-*b*-P4VP- und das P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer ähnliche rheologische Eigenschaften in Scherung und Dehnung.

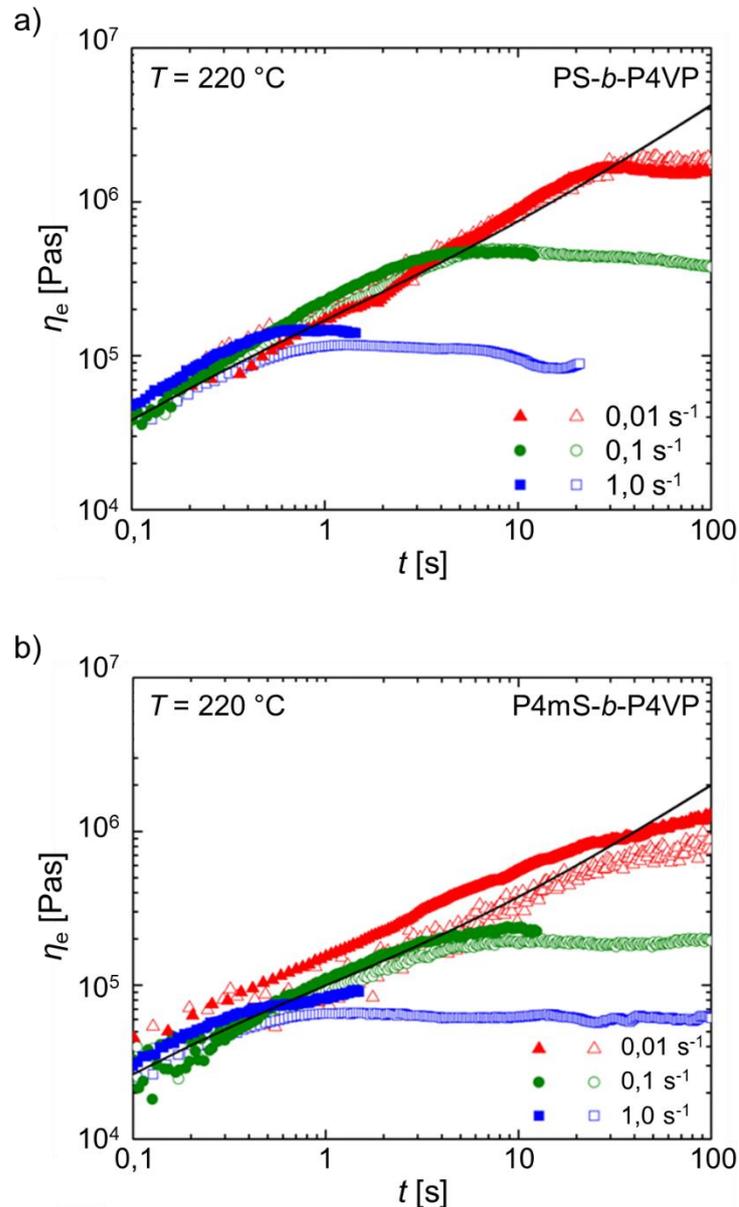


Abb. 5.8: Dehnviskosität η_e (geschlossene Symbole) als Funktion der Zeit bei drei verschiedenen Hencky-Dehnraten $\dot{\epsilon}_0$ für das a) PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer und b) P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer. Als Vergleich dienen die Scherviskosität multipliziert mit dem Trouton-Verhältnis 3 (offene Symbole) und die linear-viskoelastische Vorhersage (schwarze Linie) der Dehnviskosität.

Die Abhängigkeit der Dehnviskosität von der Hencky-Dehnrate ist für beide feststellbar. Zudem stimmen bei beiden Blockcopolymeren die Dehnviskosität, die Scherviskosität und die LVE-Vorhersage bei kleinen Zeiten überein. Mit zunehmender Zeit weicht das Verhalten der Blockcopolymeren leicht voneinander ab, wobei in beiden Fällen eine Strukturentfestigung zu beobachten ist. Der Effekt der

Dehnentfestigung entsteht möglicherweise durch die matrixbildende Komponente, die die Wechselwirkung der benachbarten P4VP-Mikrodomänen abschwächt. Die Matrix bildet demnach eine Schicht um die Domänen aus und ermöglicht ein Aneinanderentlanggleiten der P4VP-Mikrodomänen analog zum Verhalten in Scherung. Das PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer erreicht zu größeren Zeiten einen stationären Wert der Dehnviskosität. Diese Tendenz einer stationären Dehnviskosität ist beim P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer und im untersuchten Zeitintervall nicht so stark ausgeprägt. Die LVE-Vorhersage zeigt wie bei den bereits im vorangegangenen Kapitel untersuchten Blockcopolymeren aufgrund des Plateaus des Speichermoduls im terminalen Bereich keinen stationären Wert der Dehnviskosität bei hohen Zeiten.

Als Vergleich wurde das dehnreologische Verhalten der Homopolymere Polystyrol und Poly(4-methylstyrol) untersucht (Abb. 5.9). Es war nicht möglich, Proben des P4VP-Homopolymers für rheologische Versuche in Dehnung herzustellen. Durch das geringe Molekulargewicht von 36 kg mol^{-1} war das Material sehr spröde und die heißgepressten Proben konnten nicht einwandfrei aus der Form entnommen werden. Aus diesem Grund wurden die Dehnversuche nur mit Polystyrol und Poly(4-methylstyrol) durchgeführt.

Auch bei den Homopolymeren sind bei geringen Zeiten die Dehnviskosität, die Scherviskosität und die LVE-Vorhersage in guter Übereinstimmung. Bei größeren Zeiten zeigt das Polystyrol eine Dehnverfestigung, was eine Erhöhung der Dehnviskosität bedeutet und mit steigender Hencky-Dehnrates stärker auftritt. Bei der geringsten Dehnrates von $0,01 \text{ s}^{-1}$ stimmt die LVE-Vorhersage mit den experimentell ermittelten Werten überein, und mit zunehmender Dehnrates vergrößert sich die Abweichung der experimentellen Werte für die Dehnviskosität von der LVE-Vorhersage. Dagegen sind sowohl die Dehnviskosität als auch die Scherviskosität beim Poly(4-methylstyrol) unabhängig von der Deformationsrate. Das wird deutlich an den nahezu identischen Kurvenverläufen der Viskositäten bei allen drei untersuchten Deformationsraten. Zu jedem Zeitpunkt im untersuchten Intervall stimmen die experimentellen Werte der Dehn- und Scherviskosität mit der LVE-Vorhersage überein.

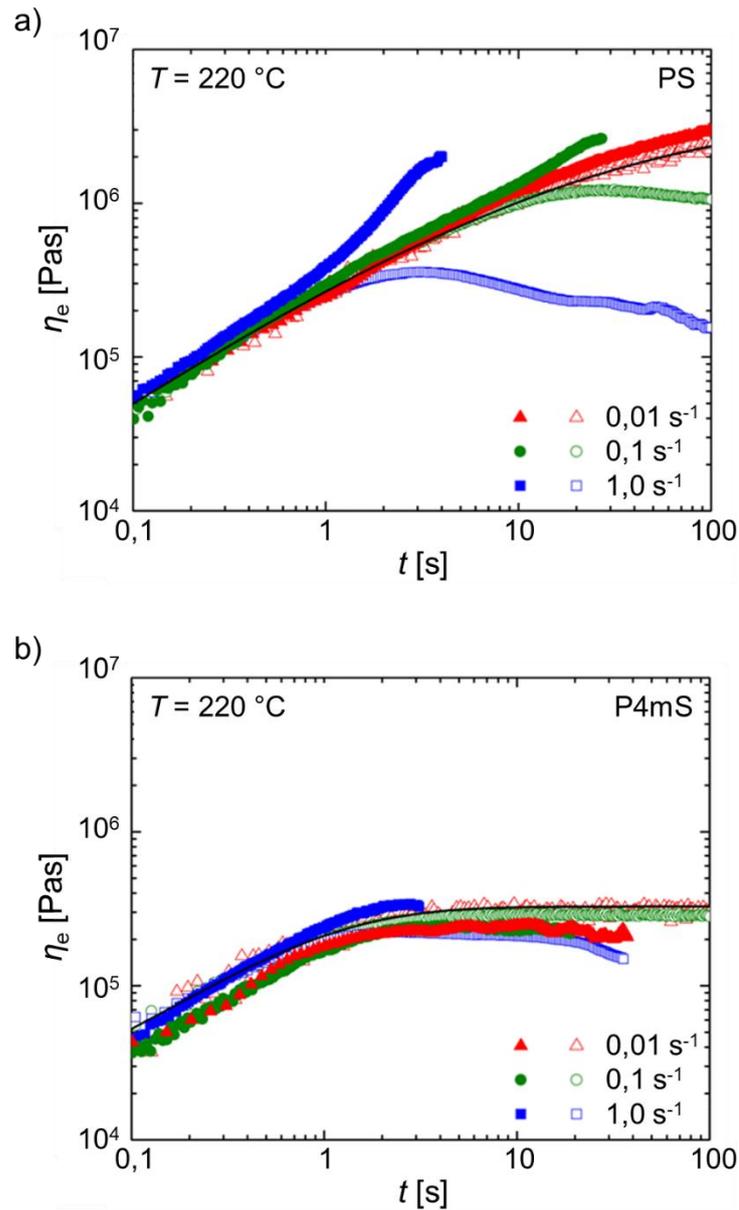


Abb. 5.9: Dehnviskosität η_e (geschlossene Symbole) als Funktion der Zeit bei drei verschiedenen Hencky-Dehnraten $\dot{\epsilon}_0$ für a) Polystyrol und b) Poly(4-methylstyrol). Als Vergleich dienen die Scherviskosität multipliziert mit dem Trouton-Verhältnis 3 (offene Symbole) und die linear-viskoelastische Vorhersage (schwarze Linie) der Dehnviskosität.

Das dehnrheologische Verhalten der Blockcopolymeren und das Verhalten der Homopolymere weichen stark voneinander ab. Während beim PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer ein dehnentfestigender Effekt zu beobachten ist, zeigt Polystyrol den gegenteiligen Effekt der Dehnverfestigung. Die beim P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer auftretende Abhängigkeit der Dehnviskosität von der Hencky-Dehnrates ist

nicht sichtbar beim Poly(4-methylstyrol), dessen Dehnviskosität unabhängig von der Hencky-Dehnrage ist.

Nach der Analyse der experimentellen Ergebnisse wird davon ausgegangen, dass das Schäumverhalten der beiden Blockcopolymerer vergleichbare Resultate liefert, obwohl sich die matrixbildenden Komponenten sehr unterschiedlich zueinander verhalten. Grund zu der Annahme ist das rheologische Verhalten beider Blockcopolymerer mit einer ähnlichen Reorganisation der morphologischen Struktur in Scherung und Dehnung sowie mit einem äquivalenten Diffusions- und Sorptionsverhalten.

5.4 Charakterisierung der hergestellten Schäume

Die durchgeführten mikroskopischen Untersuchungen gaben Aufschluss über die Schaummorphologie der hergestellten Schäume aus dem PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer und dem P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer (Abb. 5.10). Der Einfluss der beiden Treibmittel CO₂ und Wasser ist deutlich zu erkennen.

Beide Blockcopolymerer generierten offene Schaumstrukturen bei Schäumtemperaturen zwischen 110 °C und 180 °C. Die starke Vergrößerung der REM-Aufnahmen verdeutlicht, dass die Zellgrößen der offenzelligen Struktur, verursacht durch die Kombination aus CO₂ und Wasser, im Nanometerbereich liegen. Damit sind sie verglichen mit den Zellgrößen der geschlossenen Zellstruktur aus dem Schäumprozess nur mit CO₂ sehr klein. Bei der höchsten untersuchten Schäumtemperatur von 200 °C wurde kein Aufschäumen der Blockcopolymerer beobachtet. Die hohe Temperatur führte zu einem schnellen Austritt der beiden Treibmittel aus dem Blockcopolymer, wodurch sich keine Zellstruktur ausbilden konnte. Lediglich kleine Mengen an verbliebenem Wasser in den P4VP-Mikrodomänen führten zu Nanoporen in der ansonsten ungeschäumten Matrix.

Die Homogenität der Schaumstruktur war stark abhängig von der Schäumtemperatur und verringerte sich mit zunehmender Schäumtemperatur bei beiden Blockcopolymeren bis zu der Temperatur, bei der weder das PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer noch das P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer aufschäumte. Bei der niedrigsten Schäumtemperatur von 110 °C wurde eine vollständige Schaumstruktur generiert, während bei 150 °C und 180 °C schon ungeschäumte Bereiche in der Probe vorzufinden waren.

Offenzellige Schäume aus PS-*b*-P4VP und P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren

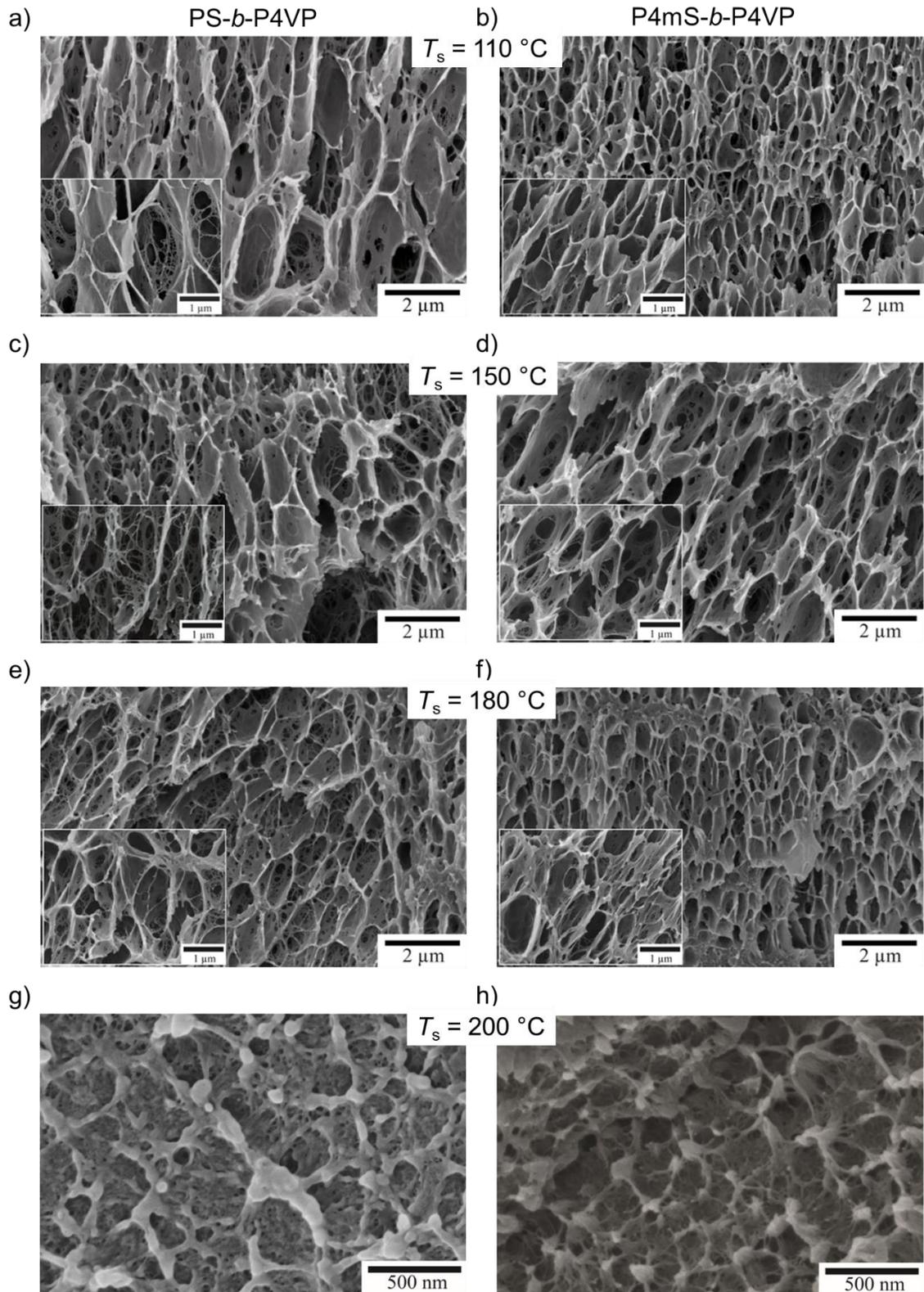


Abb. 5.10: REM-Aufnahmen zur Untersuchung der Schaummorphologie des PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren (linke Spalte) und des P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren (rechte Spalte) bei den Schäumtemperaturen a,b) 110 °C, c,d) 150 °C, e,f) 180 °C und g,h) 200 °C.

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Das durch CO₂ und Wasser beeinflusste Aufschäumverhalten wird in den Schaumdichten wiedergegeben (Abb. 5.11). Für die höchste Schäumtemperatur werden ähnlich hohe Dichten wie bei ungeschäumten Blockcopolymeren erreicht. Mit niedrigeren Schäumtemperaturen verringern sich die erzielten Dichten. Die geringste Dichte von etwa 0,6 g cm⁻³ besitzt das P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer bei 150 °C. Die höhere Schaumdichte des P4mS-*b*-P4VP Blockcopolymers bei 180 °C ist durch den hohen Anteil an bereits ungeschäumten Bereichen erklärbar.

Das PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer erreicht bei Temperaturen zwischen 110 °C und 180 °C Dichten von 0,5 g cm⁻³ bis 0,6 g cm⁻³. Wie experimentell bestätigt, liegt die beste Schäumtemperatur für PS-*b*-P4VP-Blockcopolymere mit CO₂ geschäumt bei 110 °C. Die leichte Abnahme der Dichten mit zunehmender Schäumtemperatur ist demzufolge auf das Wasser zurückzuführen. Die thermogravimetrische Analyse ergab einen Wasserverlust der PS-*b*-P4VP-Blockcopolymere bei etwa 135 °C. Oberhalb dieser Temperatur tritt das Wasser gasförmig aus den P4VP-Mikrodomänen aus und trägt mit zur Schaumbildung bei. Dadurch verringert sich auch die Schaumdichte, obwohl bei diesen Schäumtemperaturen bereits ungeschäumte Bereiche im Blockcopolymer vorliegen.

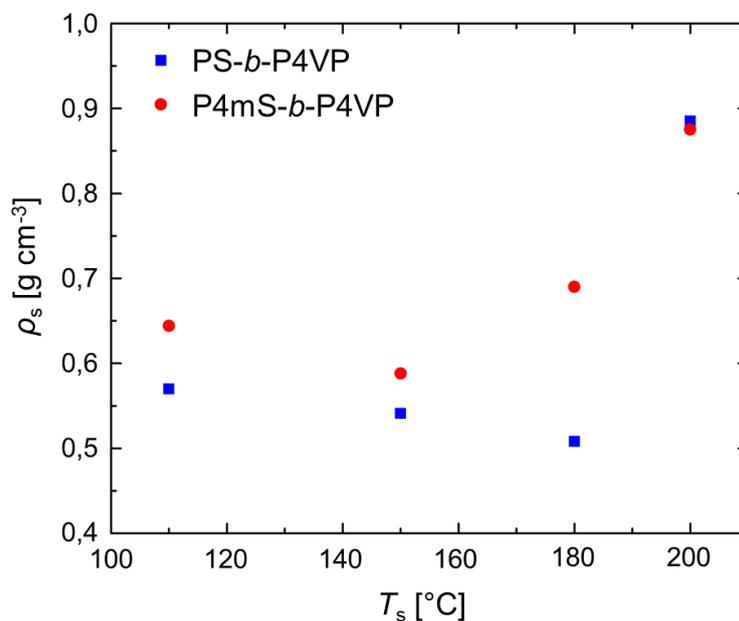


Abb. 5.11: Schaumdichten ρ_s der beiden Blockcopolymere in Abhängigkeit von der Schäumtemperatur T_s .

Offenzellige Schäume aus PS-*b*-P4VP und P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren

Eine weitere Möglichkeit, die Schaumqualität zu vergleichen, ist die Bestimmung der Zellgrößenverteilung innerhalb der Proben. Für die Schäumtemperaturen von 110 °C bis 180 °C wurde die relative Häufigkeit der Zellgrößen analysiert und der mittlere Zelldurchmesser berechnet (Abb. 5.12). Zellen mit einer Größe unterhalb von 200 nm wurden aufgrund der limitierten Kontrastierung der REM-Aufnahmen nicht in die Auswertung einbezogen.

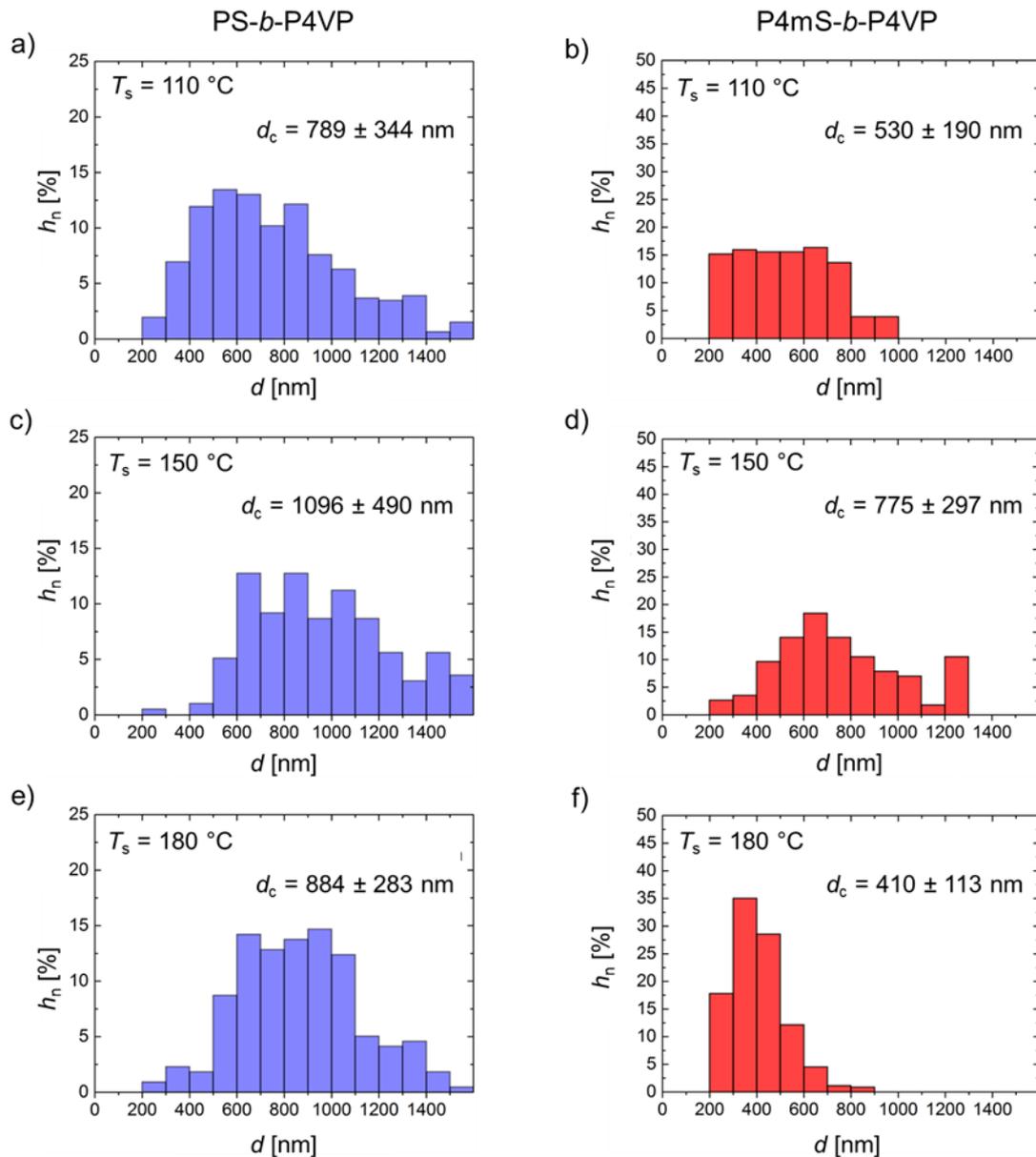


Abb. 5.12: Zellgrößenverteilungen mit der relativen Häufigkeit h_n der Zelldurchmesser d und dem mittleren Zelldurchmesser d_c für das PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer (linke Spalte) und das P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer (rechte Spalte) bei unterschiedlichen Schäumtemperaturen.

Für die Bestimmung der Zellgrößenverteilung wurden nur die geschäumten Bereiche der Blockcopolymeren untersucht. Bei allen Schäumtemperaturen ist der mittlere Zelldurchmesser des PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren größer als der des P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren. Den größten mittleren Zelldurchmesser haben beide Blockcopolymeren bei 150 °C. Eine geringere Schaumdichte geht in den meisten Fällen auch mit einem kleineren mittleren Zelldurchmesser einher.

Das PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer besitzt eine breitere Zellgrößenverteilung und dadurch auch eine höhere Standardabweichung des mittleren Zelldurchmessers als das P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer. Die Zellgrößenverteilung des PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren ist glockenförmig mit einem geringen Anteil an kleinen Zellgrößen, einem hohen Anteil an mittleren Zellgrößen und wieder einem kleinen Anteil an großen Zellgrößen. Dagegen variiert die Zellgrößenverteilung des P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren merklich mit der Schäumtemperatur. Bei 110 °C sind die Zellgrößen zwischen 200 nm und 800 nm gleichmäßig verteilt ohne Ausbildung einer Präferenz einer Zellgröße. Im Vergleich dazu erkennt man bei einer Schäumtemperatur von 150 °C eine glockenförmige Verteilung der Zellgrößen zwischen 200 nm und 1200 nm und einen hohen Anteil an großen Schaumzellen über 1200 nm. Bei 180 °C entstehen beim P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer sehr kleine Schaumzellen, überwiegend mit einer Zellgröße zwischen 200 nm und 600 nm. Die größten ermittelten Schaumzellen liegen bei etwa 900 nm. Höhere Schäumtemperaturen führen zu geringeren Viskositäten insbesondere der P4mS-Matrix des Blockcopolymeren, wodurch die Treibmittel schneller aus dem Blockcopolymer diffundieren, was das Zellwachstum hemmt.

Basierend auf dem Wissen, dass sich die Blockcopolymeren hinsichtlich ihres rheologischen Verhaltens gleichen, zeigen sie auch wie angenommen ein ähnliches Verhalten beim Schäumen. Trotzdem weist die beim P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer erhaltene Schaumstruktur mehr Inhomogenitäten auf als das PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer. Dieser Unterschied in der Schaummorphologie wird aus den REM-Aufnahmen mit geringerer Vergrößerung in Abbildung 5.13 deutlich. Der Grund dafür liegt im konträren Schäumverhalten der matrixbildenden Homopolymere. In Abbildung 5.13 wird die generierte Schaumstruktur der Blockcopolymeren mit der Schaumstruktur der Homopolymere verglichen.

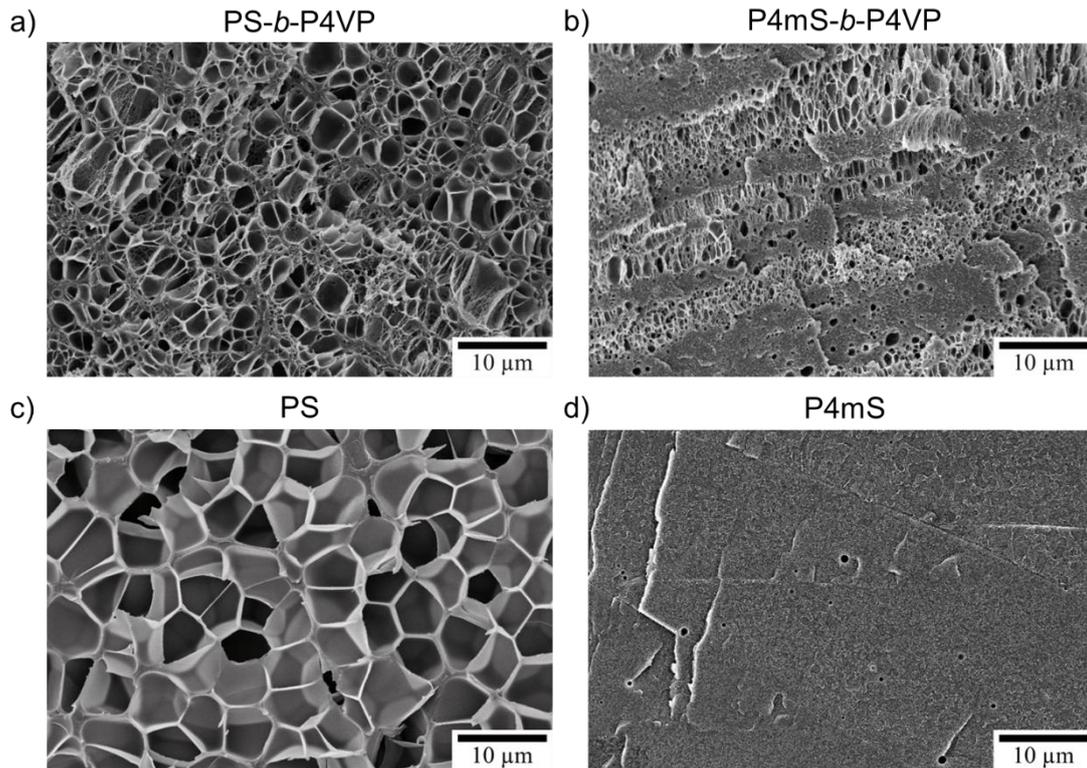


Abb. 5.13: Vergleich der Schaummorphologien bei einer Schäumtemperatur von 150 °C für das a) PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer, b) P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer, c) PS-Homopolymer und d) P4mS-Homopolymer.

Die gleichmäßigste Zellstruktur bildet das sehr gut schäumbare Polystyrol aus. Unter den gewählten Voraussetzungen entstehen durchgehend regelmäßige, aber geschlossene Zellen. Der Effekt der Dehnverfestigung des PS-Homopolymers stabilisiert die Zellen während des Zellwachstums und schützt sie vor dem Reißen, sodass eine geschlossene Zellstruktur ausgebildet wird. Dagegen werden bei beiden Blockcopolymeren durch den dehntfestigenden Effekt offenzellige Strukturen generiert. Das PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer besitzt gegenüber dem PS-Homopolymer eine wesentlich unregelmäßigere Zellstruktur mit wesentlich geringeren Zellgrößen, die aber einheitlich über die gesamte Probe verteilt sind. Die P4VP-Mikrodomänen mit einer höheren Glasübergangstemperatur verringern das Zellwachstum durch ein schnelleres Einfrieren.

Im Gegensatz zum Polystyrol konnte beim Poly(4-methylstyrol) unter den angewendeten Bedingungen kein Schaum generiert werden. Die Treibmittel diffundierten ohne Ausbildung einer zellulären Struktur unverzüglich nach der Druckentlastung aus dem Polymer. Ein möglicher Grund ist die weiche Matrix des P4mS-Homopolymers, die die Treibmittel nicht halten konnte. Anzumerken ist, dass das

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer trotz der nicht existierenden Schaumbildung des Homopolymers Ansätze für eine offenzellige Schaumstruktur erkennen ließ. Durch die P4VP-Mikrodomänen wurden die Zellen durch deren glasartige Eigenschaften stabilisiert. Dennoch entstand eine unregelmäßige Zellstruktur mit vielen ungeschäumten Bereichen.

Trotz der übereinstimmenden morphologischen, molekularen und physikalischen Eigenschaften wie Glasübergangstemperatur und Sorptionsverhalten der Blockcopolymeren dominiert die matrixbildende Komponente des Blockcopolymeren mit ihrem rheologischen Verhalten die Möglichkeit der Ausbildung einer Schaumstruktur. Bezogen auf die ausgebildete Zellstruktur über die gesamte Probe ist das Schäumverhalten des PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren letztendlich deutlich besser als das des P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren.

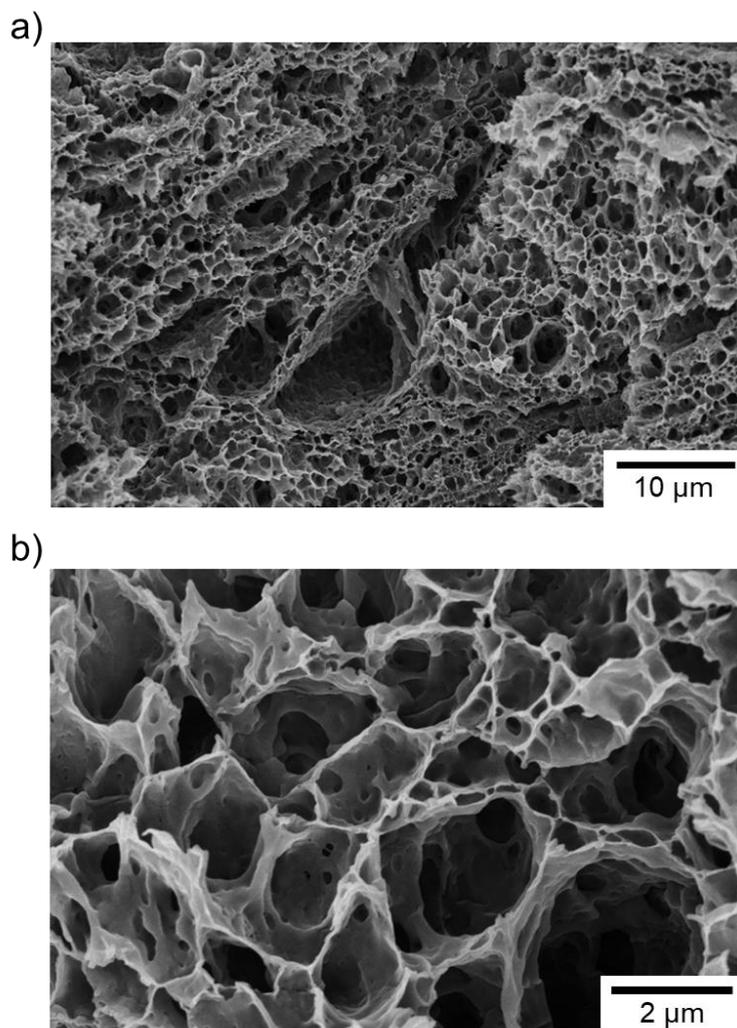


Abb. 5.14: Schaumstruktur im Randbereich des PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren, geschäumt mit CO₂ und Wasser bei 120 bar und 150 °C.

Offenzellige Schäume aus PS-*b*-P4VP und P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren

Ein interessanter Aspekt beim Schäumen des PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeres war die Schaumstruktur am Rand der Probe. Diese wich von der offenzelligen Zellstruktur im Inneren der Probe dahingehend ab, dass die Zellen nicht aufgerissen waren, sondern eher geschlossen mit der Andeutung einer Porenbildung (Abb. 5.14).

Dieser Randbereich führte zu der Annahme, dass die Schaummorphologie innerhalb der gesamten Probe durch die Veränderung der Probendicke und die Anpassung der Schäumbedingungen in Hinblick auf die Generierung offenporiger Zellen verändert werden könnte.

6 Generierung einer porösen Schaumstruktur aus PS-*b*-P4VP-Blockcopolymerfilmen

Unter Einbeziehung der vorangegangenen Experimente werden in diesem Kapitel optimierte Schäumbedingungen des Batch-Schäumprozesses eingesetzt und die Probendicke des gut schäumenden PS-*b*-P4VP-Blockcopolymers verringert. Das Ziel besteht in der Generierung einer offenporigen, gleichmäßigen Schaumstruktur über die gesamte Probe, der Herstellung einer Membran (Abb. 6.1). Dafür wird das Verhalten der Treibmittel CO₂ und Wasser durch einen neu entwickelten Ansatz bei der Hochdruck-DSC genauer untersucht. Dieser Ansatz ermittelt den Einfluss beider Treibmittel zusammen auf die Glasübergangstemperatur des Blockcopolymers, wodurch der Einfluss des jeweiligen Treibmittels unabhängig vom anderen auswertbar wird. Die erfolgreiche Herstellung einer Membran wird mit Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen und Wasserflussmessungen bestätigt. Die Transmissionselektronenmikroskopie verdeutlicht die Lage der beiden Blöcke in der geschäumten Probe und führt zu einer möglichen Erklärung der Porenbildung während des Schäumprozesses. Zum Vergleich wird eine Probe nur mit CO₂ geschäumt, um den Einfluss des Wassers zu demonstrieren. Zusätzlich wird der Einfluss der Schäumtemperatur auf die Schaumeigenschaften und die Membranleistung untersucht und diskutiert.

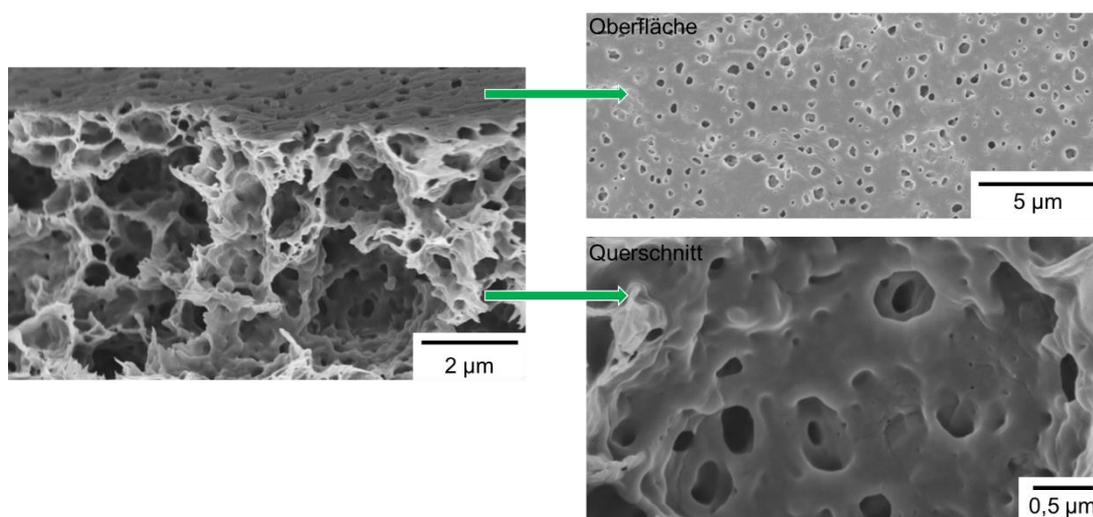


Abb. 6.1: Generierung einer porösen Schaumstruktur durch den optimierten Batch-Schäumprozess an dünnen Filmen aus PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren.

6.1 Unterschied zum bisherigen Schäumprozess

Bei den vorangegangenen Schäumversuchen wurden überwiegend der Beladungsdruck von 40 bar und die Beladungstemperatur von 30 °C konstant gehalten. Nur bei den Versuchen zur Untersuchung des Schäumverhaltens in Abhängigkeit vom Beladungsdruck variierten diese. Zudem wurden unterschiedliche Sättigungstemperaturen angewendet.

In den folgenden Versuchen wurde ein Beladungsdruck von 120 bar angelegt. Durch die Betrachtung der Randregionen der Schäume aus den PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren, generiert mit den Treibmitteln CO₂ und Wasser, wurde deutlich, dass eine hohe Druckdifferenz und eine schnelle Druckablassrate diese Schaumstruktur begünstigen. Für die Reproduzierbarkeit wurde eine Druckablassrate von 4 bar s⁻¹ gewählt und die Beladungstemperatur mit 30 °C konstant gehalten. Die Schäumtemperaturen lagen bei Raumtemperatur, 90 °C und 150 °C.

Die zu schäumenden Filme mit einer Probendicke zwischen 50 µm und 80 µm wurden aus dem PS₈₀-*b*-P4VP₂₀¹⁸³-Blockcopolymer hergestellt. Dazu wurde das Blockcopolymer in Chloroform gelöst, um die nötige zylindrische Gleichgewichtsmorphologie zu erhalten. Dies war mittels Heißpressen nicht möglich. Über einen Zeitraum von drei Tagen wurde das Chloroform unter Vakuum bei einer Temperatur von 140 °C aus der Probe entfernt. Die getrockneten und lösemittelfreien Proben wurden in eine säureresistente, nicht korrodierende und permeable Vorrichtung gegeben, damit die PS-*b*-P4VP-Blockcopolymerfilme während des Schäumprozesses planar und ebenmäßig bleiben. Aus der Kombination aus CO₂ und Wasser entsteht im Reaktor Kohlensäure, die Metalle korrodieren und säureempfindliche Materialien angreifen würde.

6.2 Hochdruck-DSC zur Untersuchung des Treibmitteleinflusses

Durch die angewendete Charakterisierungsmethode konnten gleichzeitig der Einfluss von CO₂ und Wasser auf die Glasübergangstemperatur des Blockcopolymers und auch speziell der Einfluss der Treibmittel auf die Glasübergangstemperatur der beiden Blöcke untersucht werden. Dazu wurden neben dem lamellaren PS₅₁-*b*-P4VP₄₉⁶⁰-Blockcopolymer auch weitere Messungen an den Homopolymeren Polystyrol und Poly(4-vinylpyridin) durchgeführt. Das lamellare Blockcopolymer ermöglichte, wie in Kapitel 3.4.2.2 erläutert, eine Auswertung der

Glasübergangstemperaturen sowohl vom PS-Block als auch vom P4VP-Block bei einer Beladung mit beiden Treibmitteln, obwohl für die Schäumexperimente zur Membranherstellung ein PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer mit einer hexagonal zylindrisch angeordneten Struktur eingesetzt wurde. Zur Veranschaulichung des Weichmachereffekts durch die beiden Treibmittel auf den jeweiligen Polymerblock wurden zuerst die Homopolymere untersucht. In diesem Fall wurden die Homopolymere individuell mit CO₂ und Wasser beladen, um den unterschiedlichen Einfluss auf die jeweilige Glasübergangstemperatur unabhängig voneinander interpretieren zu können.

Erste Messungen der CO₂-gesättigten Homopolymere zeigten bereits die Verringerung der Glasübergangstemperaturen beider Homopolymere (Kapitel 4.2). Die Werte der T_g verringerten sich bei Polystyrol von etwa 100 °C ohne den Einfluss von CO₂ auf 70 °C bei 40 bar CO₂ und bei Poly(4-vinylpyridin) von etwa 150 °C ohne den Einfluss von CO₂ auf 120 °C bei 40 bar CO₂ (ausführliche Erläuterungen siehe angegebenes Kapitel). In Abbildung 6.2 ist die Glasübergangstemperatur des P4VP-Homopolymers in Abhängigkeit von der Wasseraufnahme veranschaulicht. Die Erniedrigung der T_g durch das Wasser ist verglichen mit den Messungen von CO₂ auch schon bei geringen Anteilen an Wasser wesentlich stärker ausgeprägt. Die Glasübergangstemperatur des P4VP-Homopolymers sinkt von 150 °C für trockenes Poly(4-vinylpyridin) auf etwa 98 °C bei einer Wasseraufnahme von 10 Gew.-% bis auf etwa 50 °C bei einer Wasseraufnahme von 17,5 Gew.-%. Dagegen zeigte das Polystyrol nach der Sättigung mit Wasser keine Änderung der T_g , was durch gleiche Kurvenverläufe bei der Hochdruck-DSC-Messung indiziert wurde (siehe Anhang A.2). Ausschlaggebend dafür ist die geringe Wasseraufnahme des Polystyrols von maximal 0,3 Gew.-%.

Dieser bedeutende Unterschied des Weichmachereffekts durch das Treibmittel Wasser spielt eine zentrale Rolle bei der Generierung einer porösen Schaumstruktur und dementsprechend bei der Herstellung einer lösemittelfreien Membran durch den dafür entwickelten Batch-Schäumprozess.

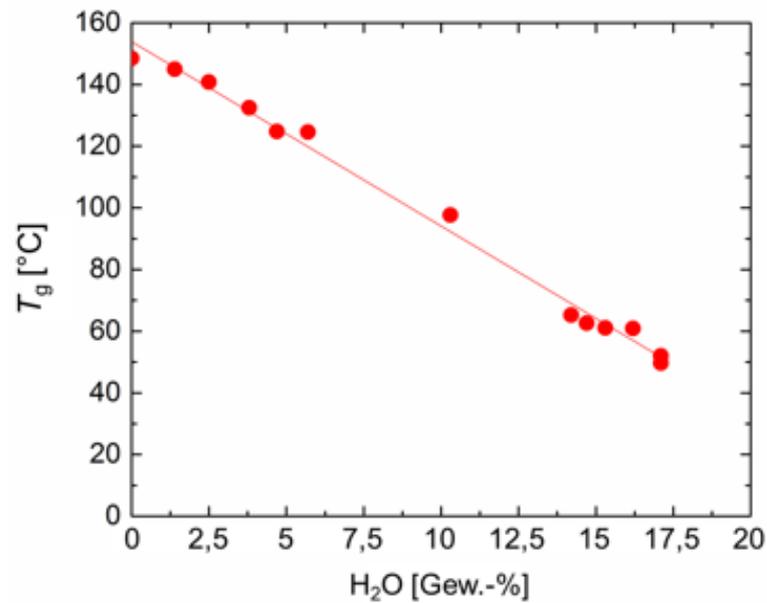


Abb. 6.2: Einfluss des Treibmittels Wasser auf die Glasübergangstemperatur T_g des Homopolymers Poly(4-vinylpyridin).

Die beiden Blöcke des lamellaren PS-*b*-P4VP-Blockcopolymers erfuhren durch das CO₂ eine Plastifizierung. Die dazugehörigen Messergebnisse wurden in Kapitel 4.2 vorgestellt. Es sei noch einmal kurz erwähnt, dass die Verringerung der Glasübergangstemperatur in der PS-Matrix des Blockcopolymers nahezu gleich ist wie im PS-Homopolymer. Dagegen zeigt der P4VP-Block des lamellaren Blockcopolymers eine stärkere Reduktion der Glasübergangstemperatur als sein korrespondierendes Homopolymer. Dieser stärker ausgeprägte Weichmachereffekt im Blockcopolymer und damit einhergehend eine geringere Viskosität der Blöcke unterstützt die Neuordnung der P4VP-Zylinder während des Schäumprozesses durch den längeren Erhalt der elastischen Eigenschaften der P4VP-Mikrodomänen. Dieser zeitliche Unterschied liegt in der Größenordnung von Millisekunden. Trotzdem reichen diese sehr kurze Zeitspanne und die dementsprechend längere Fließfähigkeit der P4VP-Mikrodomänen aus, um eine poröse Schaumstruktur zu generieren.

Wie erwartet, unterscheidet sich der Einfluss des Wassers auf die beiden Polymerblöcke im PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer deutlich. Während die Glasübergangstemperatur der hydrophoberen PS-Phase unabhängig von der Wasseraufnahme ist, weist die hydrophilere P4VP-Phase eine Abhängigkeit von der Wasseraufnahme auf (Abb. 6.3).

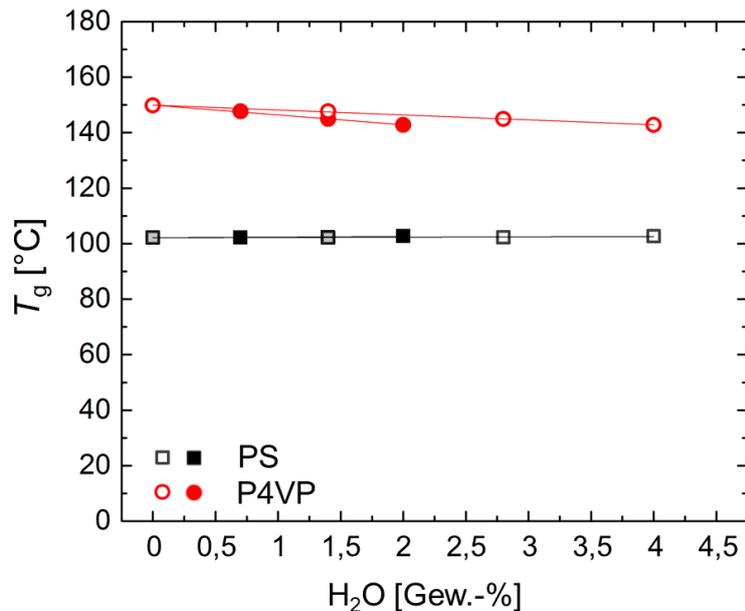


Abb. 6.3: Änderung der Glasübergangstemperatur T_g in Abhängigkeit von der Wasseraufnahme im lamellaren PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer. Die offenen Symbole geben die Wasseraufnahme bezogen auf die Masse des P4VP-Blocks an, die geschlossenen Symbole die Wasseraufnahme bezogen auf die Masse des gesamten Blockcopolymer.

Bei einer Wasseraufnahme von 2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer, respektive bei einer Wasseraufnahme von 4 Gew.-% bezogen auf die anteilige Masse des P4VP-Blocks im lamellaren Blockcopolymer, verringert sich die T_g von etwa 150 °C beim trockenen Poly(4-vinylpyridin) auf 140 °C. Eine weitere Erhöhung der Wasseraufnahme in der Probe beeinträchtigte die Auswertung der DSC-Kurven. Diese zeigten einen durch das Wasser verursachten breiten Peak, der mit dem Glasübergang des Poly(4-vinylpyridins) überlappte und auch nicht durch das Anlegen eines hohen Stickstoff-Drucks (50 bar) in der Kammer unterdrückt werden konnte. Dennoch ist eine klare Tendenz des Einflusses des Wassers auf die P4VP-Phase im Blockcopolymer erkennbar. Diese Tendenz wird durch die experimentelle Bestimmung der Wasseraufnahme der einzelnen Homopolymere bestätigt. Zudem zeigten thermogravimetrische Untersuchungen, dass das Wasser erst ab einer Temperatur von über 135 °C aus dem Blockcopolymer frei wurde.

Obwohl eine Auswertung der Glasübergangstemperatur der P4VP-Phase bei einem Wasseranteil von über 2 Gew.-% im Blockcopolymer nicht möglich war,

konnten Messungen bei einer Beladung der Probe mit beiden Treibmitteln durchgeführt und ausgewertet werden. Grund dafür ist, dass das CO₂ den Glasübergang der P4VP-Phase soweit verringert, dass dieser unterhalb der Temperatur liegt, bei der das Wasser frei wird. Bei der Untersuchung des Einflusses beider Treibmittel auf das Blockcopolymer wurde nur die T_g des P4VP-Blocks ausgewertet, da das Wasser keinen nachweisbaren Einfluss auf die PS-Phase besitzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.4 zusammengefasst.

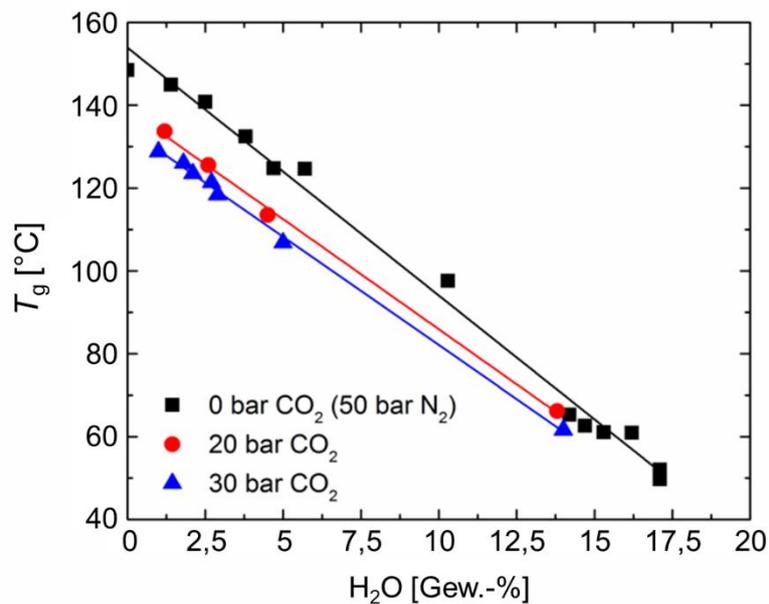


Abb. 6.4: Einfluss der Treibmittel CO₂ und Wasser auf die Glasübergangstemperatur T_g der P4VP-Phase im lamellaren PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer.

Alle drei aufgetragenen Kurven zeigen einen linearen Verlauf mit ähnlichen Anstiegen. Der Anstieg wird höchstwahrscheinlich durch das aufgenommene Wasser im Blockcopolymer bestimmt. Dementsprechend resultiert die Verschiebung der Geraden entlang der Abszisse aus dem angelegten CO₂-Druck. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich der Einfluss der beiden Treibmittel auf die Glasübergangstemperatur der P4VP-Phase durch deren Kombination signifikant verstärkt. Dabei ist der Weichmachereffekt des Wassers ausgeprägter als der des CO₂. Jedoch wäre der Weichmachereffekt in der P4VP-Phase ohne CO₂ wesentlich schwächer, da die Plastifizierung der PS-Matrix durch das CO₂ die Diffusion des Wassers durch das hydrophobe Polystyrol begünstigt und bedingt durch die Treibmittel-Kombination erst zu dem starken Weichmachereffekt führt.

6.3 Untersuchung der generierten Schaumstruktur

Zuerst wurde der Unterschied in der Schaumstruktur von geschäumten Filmen untersucht, die einerseits nur mit CO₂ und andererseits mit der Kombination aus CO₂ und Wasser hergestellt wurden. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.5 zu sehen. Die nur mit CO₂ hergestellte Probe zeigte keine Ausbildung einer Schaumstruktur. Lediglich vereinzelt entstanden kleine Schaumzellen. Bei einem Beladungsdruck von 120 bar diffundiert das CO₂ so schnell aus dem dünnen PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer, dass sich keine gleichmäßige Zellstruktur ausbilden konnte. Im Vergleich dazu generierte der Schäumprozess mit CO₂ und Wasser eine poröse Schaumstruktur.

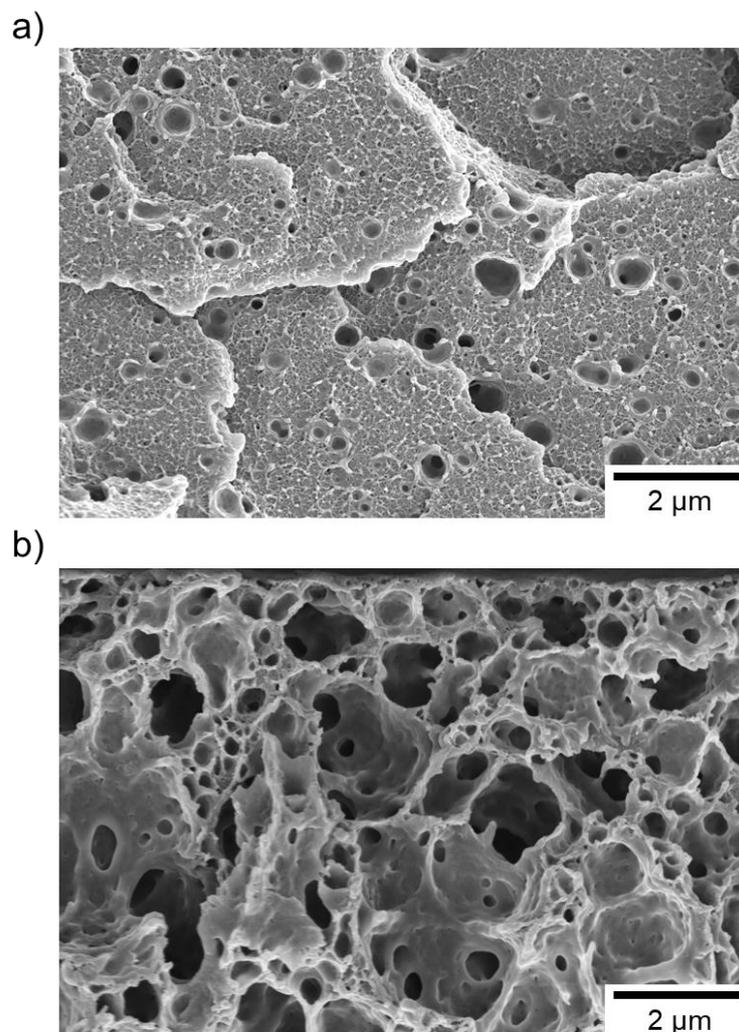
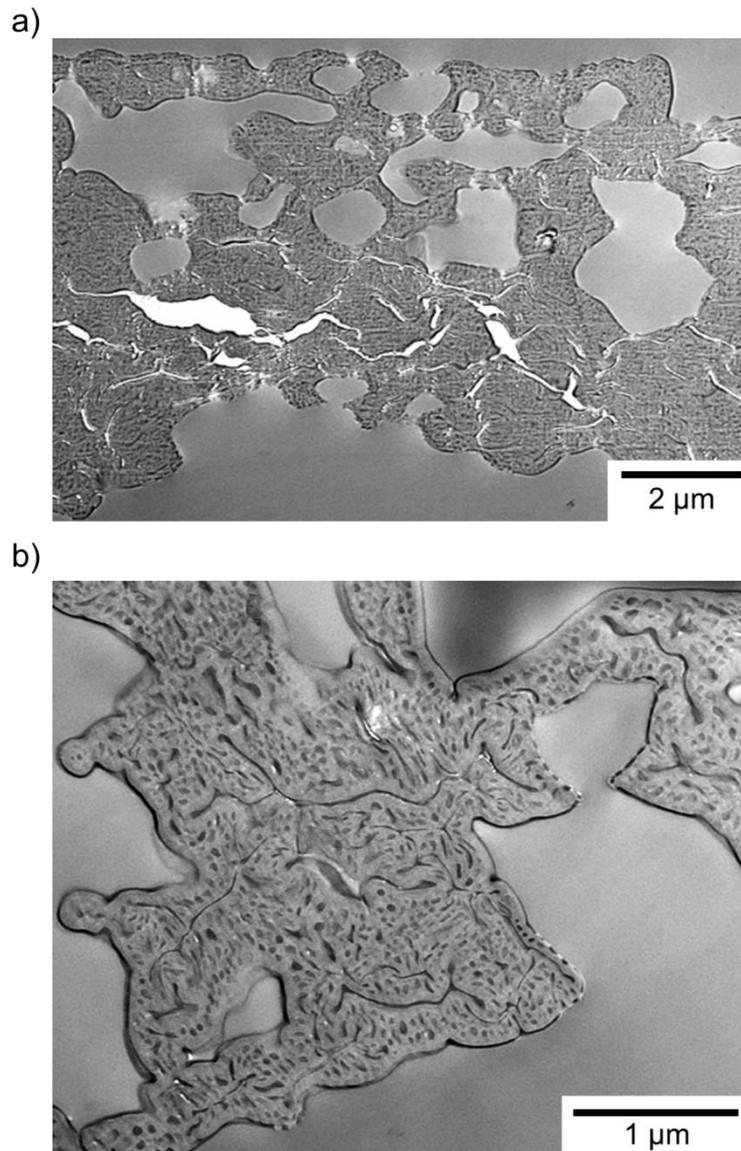


Abb. 6.5: Das PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer mit einer Filmdicke von 50 µm, geschäumt mit a) CO₂ sowie b) CO₂ und Wasser.

Weitere Informationen lieferte die Transmissionselektronenmikroskopie. Im Gegensatz zu den heißgepressten Ausgangsmaterialien zur Untersuchung der Morphologie des Blockcopolymer wurden die geschäumten Proben in ein Epoxy-Harz (Epo-Tek 301, Epoxy Technology Inc., Billeric, MA, USA) eingebettet und erst anschließend so präpariert wie die ungeschäumten Proben. Die in den TEM-Aufnahmen überbelichteten Regionen sind Bereiche, in die kein Epoxy-Harz gelangt ist. Das bedeutet, dass diese Bereiche geschlossene Zellen sind. In Abbildung 6.6 ist die Anordnung der beiden Polymerblöcke im PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer nach dem Schäumprozess zu erkennen. Die Zellwände bestehen wie erwartet aus dem matrixbildenden PS-Block, der in den TEM-Aufnahmen heller erscheint als die P4VP-Mikrodomänen. In der Zellwand befinden sich kleinere Zellen, die gefüllten erscheinen aufgrund des Epoxy-Harzes grau-schattiert, die ungefüllten Zellen weiß. Die dunklen Ränder um die Zellen herum zeigen das Poly(4-vinylpyridin).

Die Positionen der P4VP-Mikrodomänen um die Zellen bestätigen die Annahme, dass sich das Poly(4-vinylpyridin) durch den weichmachenden Wasseranteil nach dem Einfrieren der PS-Matrix noch im fließfähigen Zustand befindet. Durch das im Blockcopolymer verbliebene CO₂ wird das fließfähige Poly(4-vinylpyridin) an den Rand der Zellen gedrückt, wodurch teilweise Poren ausgebildet werden. Zudem zeigen einige Zellen helle und dunkle Randbereiche, was einhergeht mit einem Wechsel aus Polystyrol und Poly(4-vinylpyridin). Aufgrund des entfestigenden Verhaltens des Blockcopolymer in Scherung und Dehnung kommt es zusätzlich zu einem partiellen Aufreißen, was zu offenen Zellen führt und neben der Ausbildung der Poren durch den gezielten Einsatz der beiden Treibmittel die permeable Struktur der generierten Membran fördert. Die TEM-Aufnahmen lassen außerdem annehmen, dass es bei sphärischen P4VP-Mikrodomänen aufgrund des höheren Laplace-Drucks im Gegensatz zu hexagonal zylindrisch angeordneten P4VP-Mikrodomänen seltener zu einer Entstehung von Poren kommt. Die Entstehung von Poren startet überwiegend in den P4VP-Zylindern und nicht in den P4VP-Kugeln.

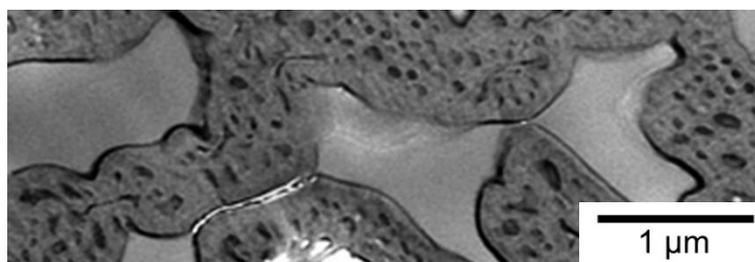


*Abb. 6.6: TEM-Aufnahme des 50 µm PS-*b*-P4VP-Blockcopolymerfilms a) einer Zellwand und b) eines Ausschnitts einer Zellwand mit den helleren Bereichen der PS-Matrix und den dunkleren Bereichen der P4VP-Mikrodomänen. Das eingebettete Epoxy-Harz erscheint ebenfalls hellgrau mit dunkleren Schattierungen.*

Anhand von Abbildung 6.6, insbesondere Abbildung 6.6 b), ist ersichtlich, dass innerhalb des Schaums längere Porenabschnitte aus zylindrischen P4VP-Mikrodomänen vorhanden sind. Da es sich bei den TEM-Aufnahmen um eine zweidimensionale Abbildung handelt, ist nicht eindeutig validierbar, ob die Poren an diesem Punkt enden oder aus der Ebene heraus weitergehen. Genauso schwer ist zu deuten, ob die abgebildeten Zellen der äußere Bereich großer Schaumzellen sind oder exakt mittig zur Schaumzelle geschnitten wurden. In beiden Fällen ist die

Wahrscheinlichkeit größer, dass erstens die zylindrischen Poren außerhalb der Abbildung weitergehen und zweitens die Schaumzellen nicht direkt mittig geschnitten wurden.

In Abbildung 6.7 ist beispielhaft die TEM-Aufnahme einer Pore detailliert zu erkennen. Die nicht vorhandene Füllung mit Epoxy-Harz kann davon kommen, dass die Pore an der rechten Seite die Zellen nicht komplett miteinander verbindet oder möglicherweise davon, dass das Epoxy-Harz aufgrund seiner Oberflächenspannung in Verbindung mit seiner Viskosität nicht in die offene Pore eintreten konnte. Die später folgende Charakterisierungsmethode der Wasserflussmessung bestätigt jedoch die Permeabilität der geschäumten PS-*b*-P4VP-Blockcopolymerfilme.



*Abb. 6.7: Beispiel einer Pore innerhalb der Zellwand des mit CO₂ und Wasser geschäumten PS-*b*-P4VP-Blockcopolymerfilms.*

Die Durchführbarkeit des Batch-Schäumprozesses wurde mittels Reproduktionsversuchen bestätigt. Dafür wurden außer der Probendicke alle Parameter konstant gehalten. Abbildung 6.8 zeigt zwei geschäumte PS-*b*-P4VP-Blockcopolymerfilme mit unterschiedlichen Ausgangsdicken: 50 μm und 80 μm. Durch die unterschiedlichen Vergrößerungen der TEM-Aufnahmen ist erkennbar, dass die dickere Probe im Vergleich zu der dünneren Probe größere Zellen erzeugte. Die poröse Schaumstruktur hingegen zeigt keine Abhängigkeit von der Probendicke und ist bei beiden Schäumen in ähnlicher Struktur vorzufinden. Das hängt mit der gleichen Morphologie beider Proben zusammen. Daraus lässt sich folgern, dass mit dem eingeführten Verfahren Membranen reproduzierbar hergestellt werden können, wenn morphologisch und molekular vergleichbare PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer verwendet werden. Die Entstehung der porösen Struktur scheint bis zu einem noch unbekanntem Grenzwert unabhängig von der Probendicke zu sein. Im nächsten Kapitel wird der Einfluss von Prozessparametern, in dieser

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Arbeit der Einfluss der Schäumtemperatur, aufgezeigt. Dabei wird deutlich, dass Porengröße und Porenanzahl durch die Einstellung der Prozessparameter verändert werden können. Durch weitere Untersuchungen muss herausgefunden werden, inwieweit der Prozess als neue Technik für eine lösemittelfreie Membranherstellung in unterschiedliche Anwendungsbereiche transferiert werden kann.

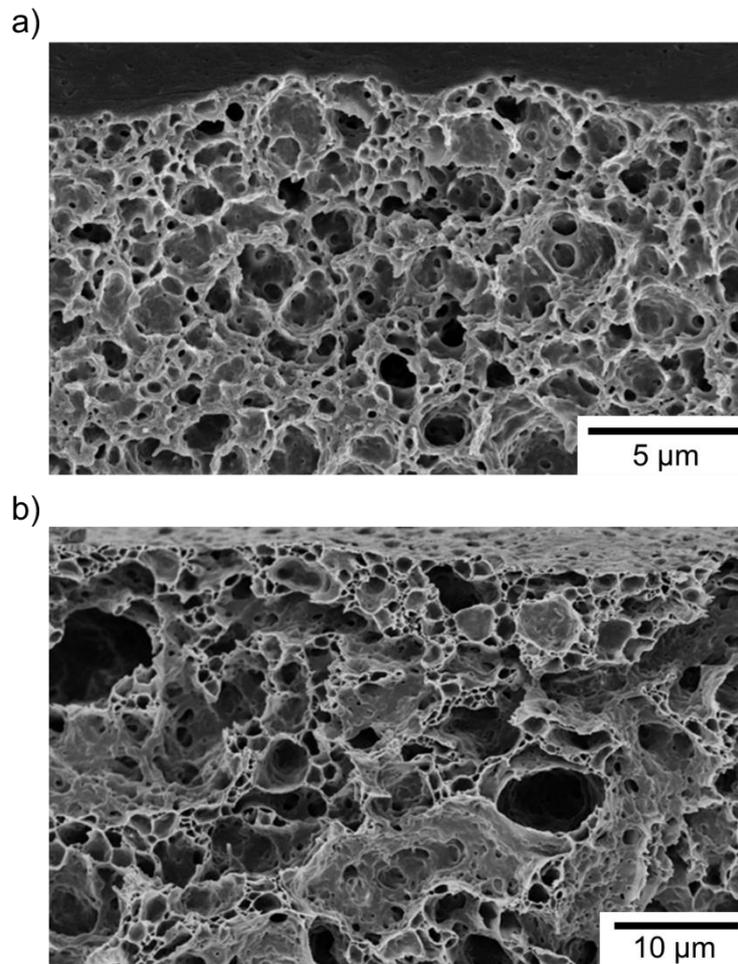


Abb. 6.8: PS-*b*-P4VP-Blockcopolymerfilme mit einer Ausgangsprobendicke von a) 50 μm und b) 80 μm , geschäumt bei konstanten Prozessparametern mit CO_2 und Wasser.

6.4 Einfluss der Schäumtemperatur auf die Schaumstruktur

Zur Untersuchung des Einflusses der Schäumtemperatur auf die generierte Schaumstruktur und damit verbunden auf die resultierenden Membraneigenschaften wurde ein etwa 50 μm dünner PS-*b*-P4VP-Blockcopolymerfilm ge-

schäumt. Alle nachfolgenden Versuche wurden unter gleichen Prozessbedingungen mit dem PS₈₀-*b*-P4VP₂₀¹⁸³-Blockcopolymer durchgeführt, das schon in den Reproduktionsversuchen verwendet wurde. Die einzige Variable der Versuche war die Schäumtemperatur, wobei die Proben nach dem Druckablassen 90 s entweder bei Raumtemperatur (RT), bei 90 °C oder bei 150 °C geschäumt wurden. Alle hergestellten Membranen wurden nach dem Schäumprozess ohne weitere Behandlungen charakterisiert. In Tabelle 6.1 sind drei Membranen (M1, M2, M3) mit dem dazugehörigen Parameter der Schäumtemperatur und ihren Eigenschaften aufgelistet.

Tabelle 6.1: Drei bei unterschiedlicher Temperatur geschäumte Membranen der Ausgangsdicke 45 µm mit den Eigenschaften Schaumdichte, Membrandicke, Porendurchmesser auf der Membranoberfläche, Porendichte auf der Membranoberfläche und Wasserfluss.

		M1	M2	M3
Schäumtemperatur	[°C]	RT	90	150
Schaumdichte	[g cm ⁻³]	0,73	0,63	0,43
Membrandicke	[µm]	52	63	81
Porendurchmesser	[nm]	111 ± 38	164 ± 64	295 ± 82
Porendichte	[Poren cm ²]	4 · 10 ⁷	5 · 10 ⁷	8 · 10 ⁷
Wasserfluss	[L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹]	0,7	1,1	132

Die gewählten Eigenschaften zur Charakterisierung der Membran waren die Schaumdichte, der mittlere Porendurchmesser auf der Oberfläche der Membran, die Porendichte auf der Oberfläche der Membran und der Wasserfluss. Zudem wurde die Dicke der Probe vor und nach den Schäumversuchen bestimmt.

Die Abbildungen 6.9 bis 6.11 auf den folgenden Seiten zeigen die drei untersuchten Membranen. Die Ausgangsdicke der Probe betrug für jede etwa 45 µm. In den REM-Aufnahmen sind von oben nach unten die Gesamtansicht der geschäumten Membran (Bild a), eine Detailansicht zur Veranschaulichung der Schaumstruktur (Bild b) und die Oberfläche der Membran (Bild c) zu sehen.

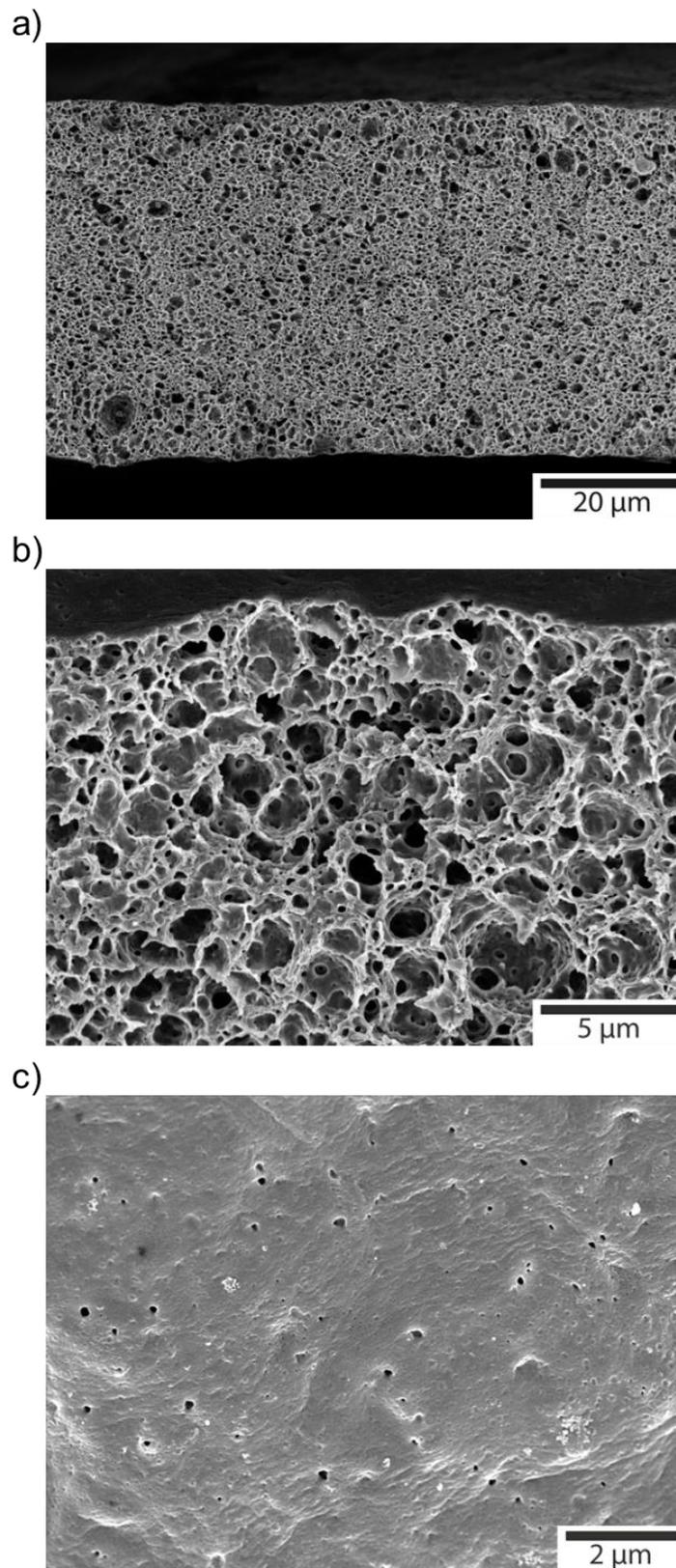


Abb. 6.9: REM-Aufnahmen der Membran M1 mit a) einer Gesamtansicht, b) einer Detailansicht und c) der Membranoberfläche, geschäumt mit CO₂ und Wasser bei Raumtemperatur.

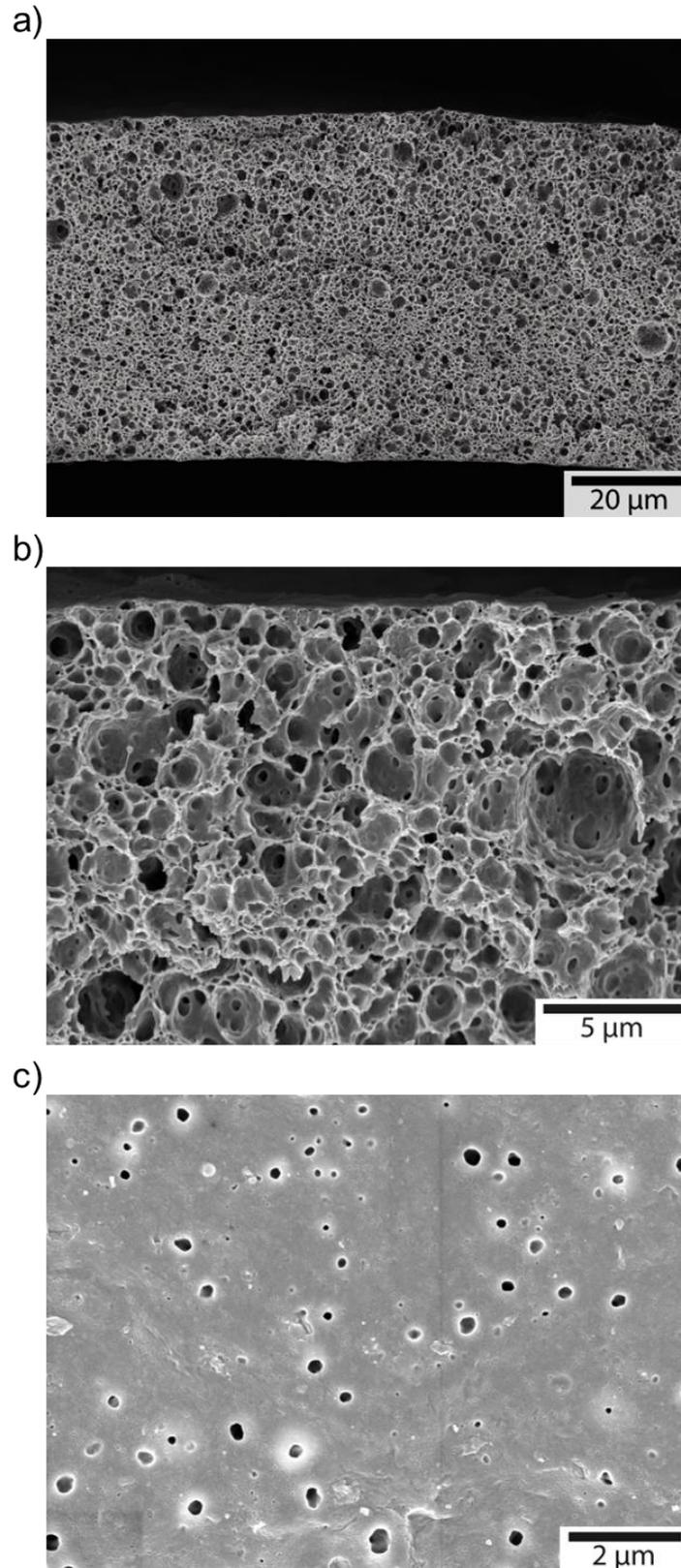


Abb. 6.10: REM-Aufnahmen der Membran M2 mit a) einer Gesamtansicht, b) einer Detailansicht und c) der Membranoberfläche, geschäumt mit CO₂ und Wasser bei 90 °C.

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

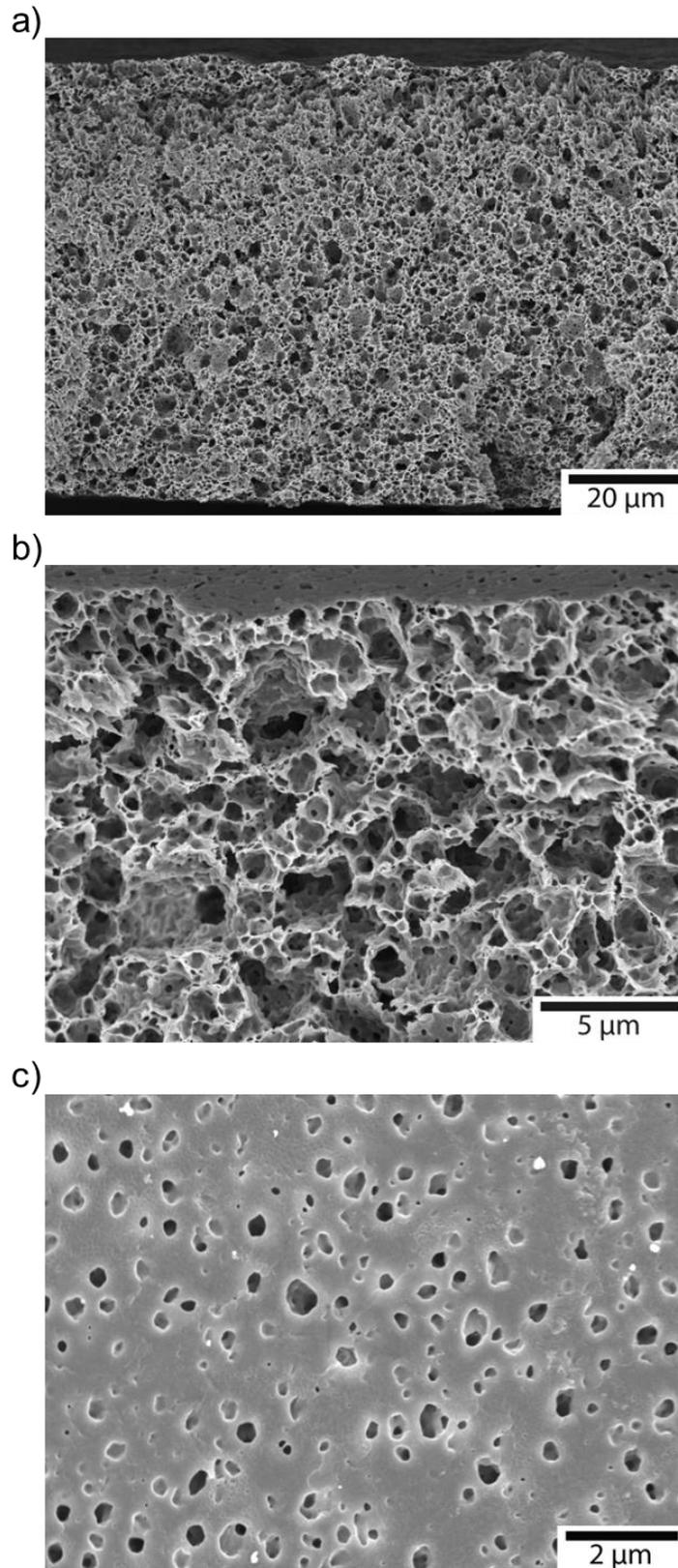


Abb. 6.11: REM-Aufnahmen der Membran M3 mit a) einer Gesamtansicht, b) einer Detailansicht und c) der Membranoberfläche, geschäumt mit CO₂ und Wasser bei 150 °C.

Mit steigender Schäumtemperatur verringerte sich die erreichte Dichte der Membran und dementsprechend vergrößerte sich die erhaltene Membrandicke. Membran M1 besitzt eine Schaumdichte von $0,73 \text{ g cm}^{-3}$ bei einer Dicke von $52 \text{ }\mu\text{m}$, Membran M2 eine Schaumdichte von $0,63 \text{ g cm}^{-3}$ bei einer Dicke von $63 \text{ }\mu\text{m}$ und Membran M3 eine Schaumdichte von $0,43 \text{ g cm}^{-3}$ bei einer Dicke von $81 \text{ }\mu\text{m}$.

Bei genauerer Betrachtung der REM-Aufnahmen zeigen alle Schäume nur sehr geringe Unterschiede in der generierten Schaumstruktur. Alle drei Membranen sind gleichmäßig innerhalb der gesamten Probe geschäumt. Zudem sind Poren in der Zellstruktur der Membranen erkennbar. Im Vergleich zu den Proben M1 und M2, die beide eine feinere Zellstruktur mit weniger Poren ausbilden, scheint die Probe M3 eine gröbere Schaumstruktur mit einer größeren Anzahl an Poren zu besitzen.

Ein aus den REM-Aufnahmen deutlich ersichtlicher Unterschied zwischen den Membranen besteht in deren Oberfläche. Das spiegelt sich auch in den analysierten Werten des mittleren Porendurchmessers und der Porendichte auf der Membranoberfläche wider. Durch eine Erhöhung der Schäumtemperatur vergrößerte sich der mittlere Porendurchmesser sehr stark von 111 nm (M1) über 164 nm (M2) auf 295 nm (M3). Die gleiche Tendenz zeigt auch die Porendichte auf der Membranoberfläche, welche sich von $4 \cdot 10^7 \text{ Poren cm}^{-2}$ (M1) leicht auf $5 \cdot 10^7 \text{ Poren cm}^{-2}$ (M2) erhöhte und sich dann sogar fast verdoppelte auf $8 \cdot 10^7 \text{ Poren cm}^{-2}$ (M3).

Die Unterschiede in der Membranoberfläche resultieren aus dem Verhalten von Wasser in den P4VP-Mikrodomänen im Zusammenhang mit den angewendeten Schäumtemperaturen. Bei niedrigeren Temperaturen agiert das Wasser nur als Weichmacher und reduziert die Viskosität des Poly(4-vinylpyridins) bis zum fließfähigen Zustand, sodass das CO_2 die Möglichkeit hat, das Poly(4-vinylpyridin) zu verdrängen. Dadurch entstehen die in den TEM-Aufnahmen erkennbaren Poren in Form von Kanälen in der Zellwand und die Poren auf der Membranoberfläche. Dieser Effekt tritt auch bei höheren Schäumtemperaturen auf. Zusätzlich dazu kommt es bei höheren Temperaturen noch zum Verdampfen des Wassers. Der Wasserdampf erhöht die vorhandene Energie zur Verdrängung der P4VP-Mikrodomänen. Dadurch wird einerseits eine höhere Anzahl an Poren generiert,

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

andererseits werden die Poren stärker an die PS-Matrix gedrückt, wodurch größere mittlere Porendurchmesser entstehen. Es ist festzuhalten, dass sowohl der Porendurchmesser als auch die Porendichte an der Membranoberfläche nachweislich durch die geeignete Wahl der Schäumtemperatur eingestellt werden kann.

Am Beispiel des Wasserflusses wird der Einfluss der Schäumtemperatur auf die Membranleistung sichtbar. Während die Wasserflüsse der Membranen M1 und M2 in der gleichen Größenordnung mit Werten von $0,7 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ und $1,1 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ lagen, erhöhte sich der Wasserfluss der Membran M3 um mehr als das Hundertfache auf einen Wert von $132 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$. Diese Ergebnisse korrelieren mit den vorrangegangenen Analysen des größeren mittleren Porendurchmessers und der doppelten Anzahl an Poren auf der Oberfläche.

Unter Einbeziehung der Tatsache, dass die porösen Schaumstrukturen innerhalb der Membran und auch zwischen den drei untersuchten Membranen so gut wie identisch sind, kann davon ausgegangen werden, dass die verschiedenen Schäumtemperaturen hauptsächlich für die deutlichen Unterschiede bei den Ergebnissen der Wasserflussmessungen verantwortlich sind. Somit können Membranen passend zu der zu filternden Substanz durch eine gezielte Einstellung der Schäumtemperatur unter Einsatz der grünen Lösemittel CO_2 und Wasser hergestellt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Amphiphile Diblockcopolymere eignen sich aufgrund ihrer Fähigkeit der Mikrophasenseparation ausgezeichnet zur Generierung poröser Strukturen und damit zur Herstellung von Membranen. Um den zur Membranherstellung erforderlichen Einsatz von Lösemitteln zu reduzieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Schäumprozess mit physikalischen Treibmitteln entwickelt. Die Entwicklung fand zum besseren Verständnis der gewonnenen Erkenntnisse in mehreren Teilschritten statt.

Die generelle Schäumbarkeit der PS-*b*-P4VP-Blockcopolymere wurde bei Versuchen ausschließlich mit dem Treibmittel CO₂ untersucht. Im Zuge dessen wurden verschiedene Einflussfaktoren validiert, z.B. der Einfluss des Molekulargewichts und der Einfluss der Schäumtemperatur. Zudem wurde nachgewiesen, wie sich die Materialeigenschaften der PS-*b*-P4VP-Blockcopolymere auf das Schäumverhalten auswirkten. Beide Blöcke wurden durch das CO₂ plastifiziert, was einer Verringerung der Glasübergangstemperatur mit steigendem CO₂-Druck entsprach. Mit Erhöhung des Molekulargewichts wurde der Weichmachereffekt durch das CO₂ schwächer. Im Gegensatz dazu war das Sorptionsverhalten unabhängig vom Molekulargewicht. Die Menge an aufgenommenem CO₂ war in allen PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren ungefähr gleich.

Starke Unterschiede wurden bei den generierten Schaumstrukturen der Blockcopolymere festgestellt. Mit abnehmendem Molekulargewicht vergrößerte sich die Schaumdichte. PS-*b*-P4VP-Blockcopolymere mit höheren Molekulargewichten wiesen durch größere Schaumzellen ähnlich niedrige Schaumdichten auf wie Homopolymere und sind demzufolge als Material für die Herstellung von Schaumsystemen geeignet.

Auch die Schäumtemperatur beeinflusste die Schaumstruktur entscheidend durch die Veränderung der Schmelzeviskosität des Materials. Bei einer Schäumtemperatur von 110 °C wurden die größten und gleichmäßigsten Schaumzellen erzeugt. Niedrigere Temperaturen führten zu einem vorzeitigen Einfrieren der PS-Matrix. Bei höheren Temperaturen kollabierten die Schaumzellen.

In weiteren Experimenten wurde der Einfluss der Treibmittelkombination aus CO₂ und Wasser auf die Eigenschaften der ausgebildeten Schaumstruktur untersucht. Neben einem hochmolekularen PS-*b*-P4VP- wurden auch ein P4mS-*b*-P4VP-

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Blockcopolymer und die jeweiligen Homopolymere der matrixbildenden Komponente geschäumt. Der größte Unterschied zwischen den beiden Treibmitteln bestand im Sorptionsverhalten. CO₂ wurde von allen Polymerkomponenten in einer ähnlichen Größenordnung aufgenommen. Dagegen zeigten Polystyrol und Poly(4-methylstyrol) nahezu keine Tendenz zur Aufnahme von Wasser, während bei Poly(4vinylpyridin) eine sehr starke Wasseraufnahme zu verzeichnen war. Beide Blockcopolymeren generierten durch die Treibmittelkombination eine offenzellige Schaumstruktur, wobei diese beim PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer deutlich ausgeprägter und mehr über die gesamte Probe verteilt war als beim P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymer mit noch ungeschäumten Bereichen. Grund für die Offen-zelligkeit ist das dehntfestigende Verhalten beider Blockcopolymeren. Im Gegensatz dazu erzeugten CO₂ und Wasser bei den Homopolymeren nur geschlossenzellige PS-Schäume bzw. konnte das P4mS-Homopolymer durch die eingesetzten Treibmittel nicht geschäumt werden.

Weitere Untersuchungen zum Einfluss der beiden Treibmittel CO₂ und Wasser auf das PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer durch Hochdruck-DSC-Messungen verdeutlichten eine Beeinflussung des Sorptionsverhaltens der beiden Treibmittel in die jeweiligen Polymerblöcke durch deren Kombination. Der Weichmachereffekt von CO₂ auf den PS-Block war etwas schwächer als auf den P4VP-Block. Dagegen war der Weichmachereffekt des Wassers aufgrund der unterschiedlichen Wasseraufnahme beider Blöcke beim Polystyrol nicht vorhanden, beim Poly(4-vinylpyridin) jedoch war er sehr stark nachweisbar. Bei einer Kombination aus CO₂ und Wasser wurde der Weichmachereffekt dahingehend verstärkt, dass das CO₂ die PS-Matrix plastifiziert, wodurch die Diffusion des Wassers durch die PS-Matrix begünstigt wurde und die P4VP-Mikrodomänen stärker plastifiziert wurden.

Bei Schäumversuchen mit CO₂ und Wasser war es durch Verringerung der Probendicke sowie der Erhöhung des Beladungsdrucks und der Druckablassrate möglich, poröse Strukturen im PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer zu erhalten. Raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigten das Vorhandensein von Poren sowohl innerhalb der Schaumstruktur als auch auf der Oberfläche der Probe. Wasserflussmessungen bewiesen die durchgehend poröse Struktur der Probe. Durch Veränderung der Schäumtemperatur konnten die Porengröße und -dichte eingestellt werden.

Damit ist dieses Verfahren durch den Einsatz von umweltfreundlichen und grünen Lösemitteln zur Herstellung von Membranen geeignet und reduziert den notwendigen Einsatz von organischen Lösemitteln. Sowohl als Mittel zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit als auch als Beitrag zum Umweltschutz durch grüne Chemie sollte dieser Weg zur Herstellung von Membranen weiterverfolgt werden.

Die vorliegende Arbeit bietet Ansätze zur Weiterentwicklung in vielen Bereichen.

Zum vollständigen Verständnis der Abläufe während des Schäumens ist es notwendig, Charakterisierungsmethoden und -verfahren zu verfeinern und auszuweiten, wie beispielsweise weiterführende Messungen an der Hochdruck-DSC. Das sollte zu tieferen Erkenntnissen führen, welche Materialien und Materialeigenschaften am besten geeignet sind, eine poröse Struktur durch das beschriebene Schäumverfahren zu generieren. Neben der Untersuchung von Blockcopolymeren mit hexagonal angeordneter zylindrischer Morphologie ist es dementsprechend erforderlich, auch sphärische, lamellare und doppelgyroidale Strukturen des PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren eingehender zu betrachten.

Zudem ist zu prüfen, ob weitere amphiphile Blockcopolymeren für die lösemittelfreie Membranherstellung durch Schäumen mit umweltfreundlichen Treibmitteln geeignet sind. Erstrebenswert sind Materialien, die bessere Membranleistungen aufweisen und dennoch kostengünstig und umweltschonend in ausreichenden Mengen hergestellt werden können. Dabei sollte der Fokus auf biokompatiblen Materialien für die Anwendung in medizinischen Produkten liegen, bei denen eine lösemittelfreie Herstellung bevorzugt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde die poröse Struktur an dünnen Blockcopolymerfilmen generiert. Weitere Entwicklungsarbeit zur Erhöhung der Membrandicke ist erforderlich, um die für die jeweilige Anwendung gewünschte Membranleistung zu erhalten. Möglicherweise führt auch eine Kombination mehrerer dünner Membranen zum gewünschten Ergebnis. Es wurde nachgewiesen, dass durch die Einstellung des Prozessparameters Schäumtemperatur gezielt Einfluss auf die Membranleistung genommen wird. Untersucht werden sollte, inwiefern weitere Prozessparameter für die anwendungsspezifische Konfektionierung der Membran genutzt werden können.

Letztendlich gilt es, aus den hier nachgewiesenen reproduzierbaren Ergebnissen technische und technologische Lösungen zu entwickeln.

8 Literaturverzeichnis

- [1] H. Lyko, *F+S Filtrieren und Separieren*, **2017**, 31, 90-97.
- [2] R. W. Baker, *Membrane Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**
- [3] https://www.bfarm.de/DE/Medizinprodukte/_node.html, aufgerufen am 23.07.2018.
- [4] L. M. Nollet, F. Toldrá, S. Benjakul, G. Paliyath, Y. Hui and B. K. Simpson, *Food Biochemistry and Food Processing*, John Wiley & Sons, **2012**
- [5] B. S. Lalia, V. Kochkodan, R. Hashaikeh and N. Hilal, *Desalination*, **2013**, 326, 77-95.
- [6] D. A. Bernards and T. A. Desai, *Soft Matter*, **2010**, 6, 1621-1631.
- [7] T. Xiao, P. Wang, X. Yang, X. Cai and J. Lu, *Journal of Membrane Science*, **2015**, 489, 160-174.
- [8] J. F. Kim, J. H. Kim, Y. M. Lee and E. Drioli, *Aiche Journal*, **2016**, 62, 461-490.
- [9] C. Capello, U. Fischer and K. Hungerbuhler, *Green Chemistry*, **2007**, 9, 927-934.
- [10] A. Figoli, T. Marino, S. Simone, E. Di Nicolo, X.-M. Li, T. He, S. Tornaghi and E. Drioli, *Green Chemistry*, **2014**, 16, 4034-4059.
- [11] E. Reverchon, R. Adami, S. Cardea and G. D. Porta, *The Journal of Supercritical Fluids*, **2009**, 47, 484-492.
- [12] T. Goldacker, Überstrukturen in Mischungen aus Blockcopolymeren, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1999**.
- [13] I. W. Hamley, *The physics of block copolymers*, Oxford University Press New York, **1998**
- [14] M. Szwarc, *Nature*, **1956**, 178, 1168.
- [15] A. H. E. Müller and K. Matyjaszewski, *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*, Wiley, **2009**
- [16] K. Matyjaszewski, Y. Gnanou and L. Leibler, *Macromolecular engineering*, Wiley Online Library, **2007**
- [17] D. Uhrig and J. W. Mays, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2005**, 43, 6179-6222.

- [18] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas and M. Pitsikalis, *J Polym Sci Pol Chem*, **2000**, 38, 3211-3234.
- [19] G. Strobl, *The physics of polymers - Concepts for understanding their structures and behaviors*, 3. Auflage, **2007**
- [20] J. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Springer Science & Business Media, 2. Auflage, **2012**
- [21] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, **1953**
- [22] M. L. Huggins, *The Journal of chemical physics*, **1941**, 9, 440-440.
- [23] Y. Mai and A. Eisenberg, *Chemical Society Reviews*, **2012**, 41, 5969-5985.
- [24] S. Förster and M. Antonietti, *Advanced Materials*, **1998**, 10, 195-217.
- [25] G. ten Brinke, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, Amsterdam, **2012**, S. 287-313.
- [26] C. R. Stewart-Sloan and E. L. Thomas, *European Polymer Journal*, **2011**, 47, 630-646.
- [27] A. A. Gavrilov, Y. V. Kudryavtsev and A. V. Chertovich, *The Journal of chemical physics*, **2013**, 139, 224901.
- [28] M. Matsen and F. Bates, *Macromolecules*, **1996**, 29, 1091-1098.
- [29] M. Matsen and F. Bates, *The Journal of chemical physics*, **1997**, 106, 2436-2448.
- [30] F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Annual review of physical chemistry*, **1990**, 41, 525-557.
- [31] M. Mocan, M. Kamperman and F. A. Leermakers, *Polymers*, **2018**, 10, 78.
- [32] R. J. Nap, *Self-Assembling block copolymer systems involving competing length scales*, Rijksuniversiteit Groningen, **2003**
- [33] F. S. Bates, *Science*, **1991**, 251, 898-905.
- [34] R. Bieringer, *Synthese und Charakterisierung von Homo- und Blockcopolymeren aus 5-(N, N-Dimethylamino)-isopren*, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1999**.
- [35] A. Philippovich, *Schäumen*, Springer, **1960**
- [36] P. Eyerer, T. Hirth and P. Elsner, *Polymer engineering*, Springer Science & Business Media, **2008**
- [37] K. Gehrke, M. Lechner and E. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie. Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Springer, Berlin/Heidelberg, 5. Auflage, **2014**

- [38] J. Knippers, J. Cremers, M. Gabler and J. Lienhard, *Atlas Kunststoffe+ Membranen: Werkstoffe und Halbzeuge, Formfindung und Konstruktion*, Institut für internationale Architekturdokumentation GmbH & Co. KG, Münschen, **2010**
- [39] U. A. Handge and V. Altstädt, *Journal of Rheology*, **2012**, 56, 743-766.
- [40] B. Krause, N. F. A. van der Vegt and M. Wessling, *Desalination*, **2002**, 144, 5-7.
- [41] S. Merlet, C. Marestin, F. Schiets, O. Romeyer and R. Mercier, *Macromolecules*, **2007**, 40, 2070-2078.
- [42] L. J. M. Jacobs, M. F. Kemmere and J. T. F. Keurentjes, *Green Chemistry*, **2008**, 10, 731-738.
- [43] X. Han, K. W. Koelling, D. L. Tomasko and L. J. Lee, *Polymer Engineering and Science*, **2002**, 42, 2094-2106.
- [44] M. Sauceau, J. Fages, A. Common, C. Nikitine and E. Rodier, *Progress in Polymer Science*, **2011**, 36, 749-766.
- [45] C. B. Park, A. H. Behravesch and R. D. Venter, *Polymer Engineering & Science*, **1998**, 38, 1812-1823.
- [46] Q. Huang, D. Paul and B. Seibig, *Desalination*, **2002**, 144, 1-3.
- [47] S. Frerich, Schäumen und Pulverisieren ausgewählter Biopolymere, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **2012**.
- [48] J.-B. Bao, T. Liu, L. Zhao and G.-H. Hu, *The Journal of Supercritical Fluids*, **2011**, 55, 1104-1114.
- [49] L. Sorrentino, M. Aurilia and S. Iannace, *Advances in Polymer Technology*, **2011**, 30, 234-243.
- [50] G. Gedler, M. Antunes, V. Realinho and J. Velasco, 2012.
- [51] D. V. Rosato and D. V. Rosato, *Plastic engineered product design*, 2003 Elsevier Ltd, ISBN
- [52] C. Okolieocha, D. Raps, K. Subramaniam and V. Altstädt, *European Polymer Journal*, **2015**, 73, 500-519.
- [53] V. Altstädt, A. Mantey and A. Cramer, *Thermoplast-Schaumspritzgießen*, Hanser München, **2011**
- [54] S. Costeux, *Journal of Applied Polymer Science*, **2014**, 131, n/a-n/a.
- [55] Y. Kim, C. B. Park, P. Chen and R. B. Thompson, *Soft Matter*, **2011**, 7, 7351-7358.

- [56] http://www.hochschule-technik.de/pdf/87453_probe.pdf, aufgerufen am 27.06.2018.
- [57] J. S. Colton, The nucleation of microcellular thermoplastic foam, *Dissertation*, Massachusetts Institute of Technology, **1985**.
- [58] Q. Huang, Lösemittelfreie Herstellung von porösen polymeren Membranen durch Schaumextrusion, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2000**.
- [59] G. Trausch, *Physikalisch und chemisch getriebene Thermoplastschäume. Grenzen der Verfahren und Anwendungen. Schäume aus der Thermoplastischen Schmelze*, VDI Verlag, Düsseldorf, **1981**
- [60] A. PRALLER, *Kunststoffe*, **2005**, 95, 96-99.
- [61] D. Eaves, *Handbook of polymer foams*, **2004**
- [62] P. G. Jessop, *Green Chemistry*, **2011**, 13, 1391-1398.
- [63] S. G. Mosanenzadeh, H. E. Naguib, C. B. Park and N. Atalla, *Polymer Engineering & Science*, **2013**, 53, 1979-1989.
- [64] P. Girotra, S. K. Singh and K. Nagpal, *Pharmaceutical development and technology*, **2013**, 18, 22-38.
- [65] J. A. Reglero, P. Viot and M. Dumon, *Journal of Cellular Plastics*, **2011**, 47, 535-548.
- [66] R. Li, D. Zeng, Q. Liu, Z. Jiang and T. Fang, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **2015**, 54, 119-127.
- [67] P. Alessi, A. Cortesi, I. Kikic and F. Vecchione, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 88, 2189-2193.
- [68] J. R. Royer, Y. J. Gay, J. M. Desimone and S. A. Khan, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2000**, 38, 3168-3180.
- [69] J. S. Chiou, J. W. Barlow and D. R. Paul, *Journal of Applied Polymer Science*, **1985**, 30, 2633-2642.
- [70] E. Huang, X. Liao, C. Zhao, C. B. Park, Q. Yang and G. Li, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2016**, 4, 1810-1818.
- [71] Y. Mi and S. Zheng, *Polymer*, **1998**, 39, 3709-3712.
- [72] C. Wrana, *Polymerphysik: Eine physikalische Beschreibung von Elastomeren und ihren anwendungsrelevanten Eigenschaften*, Springer-Verlag, **2014**
- [73] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, John Wiley & Sons, 2. Auflage, **2012**

- [74] M. Lechtenfeld, Auswertung der rheologischen und optischen Untersuchungen während der Gelierung des Systems Gelatine/Wasser mit Hilfe der Perkolationstheorie, *Dissertation*, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg, **2001**.
- [75] H. Kara, Untersuchung des viskoelastisch exzentrischen Knickens von Polymeren, *Dissertation*, Technische Universität München, **2005**.
- [76] U. A. Handge, *Polymer International*, **2017**, 66, 521-531.
- [77] J. M. G. Cowie and V. Arrighi, *Polymers: chemistry and physics of modern materials*, CRC press, 3. Auflage, **2007**, S. 361-363.
- [78] B. Obi, *Polymeric Foams Structure-property-performance: A Design Guide*, William Andrew, **2017**
- [79] A. Walter, Rheologische Methoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Polyamid-Mikorkapseln, *Dissertation*, Universität GH Essen, **1999**.
- [80] http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Linear-viskoelastisches_Verhalten, aufgerufen am 29.06.2018.
- [81] B. Hochstein and R. Brummer, *Emulgiertechnik*, 3. Auflage, **2012**, S. 90-97.
- [82] M. Laun, D. Auhl, R. Brummer, D. J. Dijkstra, C. Gabriel, M. A. Mangnus, M. Rüllmann, W. Zoetelief and U. A. Handge, *Pure and Applied Chemistry*, **2014**, 86, 1945-1968.
- [83] *Measuring the Rheological Behavior of Polymer Solutions*, Malvern Panalytical; **2005**.
- [84] K. P. Menard, *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*, CRC press, 2. Auflage, **2008**, S. 95-112.
- [85] R. Powell, A. Collyer and D. Clegg, *Rheological Measurement*, 2. Auflage, **1988**, S. 4-7.
- [86] M. Langela, Struktur und rheologische Eigenschaften von PS-PI und PS-PB Blockcopolymeren, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **2002**.
- [87] T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*, FARBE UND LACK, 5. Auflage, **2016**, S. 180-182.
- [88] G. L. Chakkalakal, C. Abetz, U. Vainio, U. A. Handge and V. Abetz, *Polymer*, **2013**, 54, 3860-3873.

- [89] T. Gil Haenelt, P. Georgopoulos, C. Abetz, S. Rangou, D. Alisch, A. Meyer, U. A. Handge and V. Abetz, *Korea-Aust. Rheol. J.*, **2014**, *26*, 263-275.
- [90] S. Höfl, Einfluß von Topologie und Verscherung auf Dynamik und mechanische Parameter bei Homopolymeren, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2006**.
- [91] J. Honerkamp and J. Weese, *Rheol Acta*, **1993**, *32*, 65-73.
- [92] M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, *Journal of the American Chemical Society*, **1955**, *77*, 3701-3707.
- [93] F. Schwarzl and F. Zahradnik, *Rheol Acta*, **1980**, *19*, 137-152.
- [94] J. Dudowicz, J. F. Douglas and K. F. Freed, *Journal of Chemical Physics*, **2015**, *142*, 7.
- [95] W. K. Kipnusu, M. M. Elmahdy, E. U. Mapesa, J. Zhang, W. Boehlmann, D.-M. Smilgies, C. M. Papadakis and F. Kremer, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **2015**, *7*, 12328-12338.
- [96] J. Meissner, *Polymer Engineering & Science*, **1987**, *27*, 537-546.
- [97] O. Arnolds, Dehnrheologie verdünnter, halbkonzentrierter und konzentrierter Polymerlösungen untersucht mit Capillary Breakup Extensional Rheometry (CaBER), *Dissertation*, Karlsruher Institut für Technologie, **2011**.
- [98] J. Stange, Einfluss rheologischer Eigenschaften auf das Schäumverhalten von Polypropylenen unterschiedlicher molekularer Struktur, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **2006**.
- [99] https://www.htw-dresden.de/fileadmin/userfiles/biw_arch/bauing/baumech/Slavik/a10-14_44.pdf, aufgerufen am 26.07.2018.
- [100] J. Aho, V. Rolón-Garrido, S. Syrjälä and M. Wagner, *Rheol Acta*, **2010**, *49*, 359-370.
- [101] Freiburg, *Materials Research Center, Service group scientific data processing, NLREG (non-linear-regularization), Software Version May 2008*.
- [102] T. Roths, Rheologische Charakterisierung polymerer Materialien: Statistische Datenanalyse, Modellbildung und Simulation, *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Brsg., **2000**.
- [103] S. Berro, R. El Ahdab, H. H. Hassan, H. Khachfe and A. Hajj-Hassan, *Journal of Nanomaterials*, **2015**, DOI: 10.1155/2015/142195, 21.

- [104] D. F. Stamatialis, B. J. Papenburg, M. Gironés, S. Saiful, S. N. M. Bettahalli, S. Schmitmeier and M. Wessling, *Journal of Membrane Science*, **2008**, *308*, 1-34.
- [105] C. W. Macosko, H. K. Jeon and T. R. Hoyer, *Progress in Polymer Science*, **2005**, *30*, 939-947.
- [106] R. Adhikari and G. H. Michler, *Progress in polymer science*, **2004**, *29*, 949-986.
- [107] M. Buschnakowski, R. Adhikari, S. Ilisch, V. Seydewitz, R. Godehardt, W. Lebek, G. H. Michler, K. Knoll and C. Schade, *Macromolecular Symposia*, **2006**, *233*, 66-77.
- [108] M. Radjabian, J. Koll, K. Buhr, U. A. Handge and V. Abetz, *Polymer*, **2013**, *54*, 1803-1812.
- [109] Y. Xu, T. Liu, W.-k. Yuan and L. Zhao, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2015**, *54*, 7113-7121.
- [110] K.-V. Peinemann, V. Abetz and P. F. W. Simon, *Nat Mater*, **2007**, *6*, 992-996.
- [111] Y. Q. Wang, D. E. Noga, K. Yoon, A. M. Wojtowicz, A. S. P. Lin, A. J. Garcia, D. M. Collard and M. Weck, *Advanced Functional Materials*, **2008**, *18*, 3638-3644.
- [112] B. Sutisna, G. Polymeropoulos, E. Mygiakis, V. Musteata, K.-V. Peinemann, D.-M. Smilgies, N. Hadjichristidis and S. P. Nunes, *Polymer Chemistry*, **2016**, *7*, 6189-6201.
- [113] Y. Zhang, J. L. Sargent, B. W. Boudouris and W. A. Phillip, *Journal of Applied Polymer Science*, **2015**, *132*, n/a-n/a.
- [114] M. Gargiulo, L. Sorrentino and S. Iannace, in *IVth International Conference on Times of Polymers*, **2008**, S. 109-111.
- [115] Y. Ye, C. Jo, I. Jeong and J. Lee, *Nanoscale*, **2013**, *5*, 4584-4605.
- [116] M. Bhamidipati, A. M. Scurto and M. S. Detamore, *Tissue Engineering Part B-Reviews*, **2013**, *19*, 221-232.
- [117] J. Pinto, M. Dumon, M. A. Rodriguez-Perez, R. Garcia and C. Dietz, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, *118*, 4656-4663.
- [118] T. Barroso, M. Temtem, T. Casimiro and A. Aguiar-Ricardo, *The Journal of Supercritical Fluids*, **2011**, *56*, 312-321.
- [119] X. Liao, H. Zhang and T. He, *Journal of Nanomaterials*, **2012**, *2012*, 12.

- [120] T. Shinkai, M. Ito, K. Sugiyama, K. Ito and H. Yokoyama, *Soft Matter*, **2012**, 8, 5811-5817.
- [121] H. Yokoyama and K. Sugiyama, *Macromolecules*, **2005**, 38, 10516-10522.
- [122] A. Zhang, Q. Zhang, H. Bai, L. Li and J. Li, *Chemical Society Reviews*, **2014**, 43, 6938-6953.
- [123] I. Tsvintzelis, E. Pavlidou and C. Panayiotou, *The Journal of Supercritical Fluids*, **2007**, 42, 265-272.
- [124] R. Zhang and H. Yokoyama, *Macromolecules*, **2009**, 42, 3559-3564.
- [125] C. I. R. Boissard, P.-E. Bourban, P. Tingaut, T. Zimmermann and J.-A. E. Månson, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **2011**, 30, 709-719.
- [126] N. Zhao, L. H. Mark, C. Zhu, C. B. Park, Q. Li, R. Glenn and T. R. Thompson, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2014**, 53, 11962-11972.
- [127] Z. Xu, Z. Zhang, Y. Guan, D. Wei and A. Zheng, *Journal of Cellular Plastics*, **2013**, 49, 317-334.
- [128] J. Stange and H. Münstedt, *Journal of Rheology (1978-present)*, **2006**, 50, 907-923.
- [129] A. K. Chaudhary and K. Jayaraman, *Polymer Engineering & Science*, **2011**, 51, 1749-1756.
- [130] K. C. Song, S. M. Lee and D. H. Lee, *Polymer-Korea*, **2001**, 25, 679-690.
- [131] K. C. Song, S. M. Lee and D. H. Lee, *Polymer-Korea*, **2002**, 26, 218-226.
- [132] M. J. Wingert, S. Shukla, K. W. Koelling, D. L. Tomasko and L. J. Lee, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2009**, 48, 5460-5471.
- [133] C. D. Han, D. M. Baek, J. K. Kim and S. G. Chu, *Polymer*, **1992**, 33, 294-305.
- [134] L. Fang, Y. Takahashi, A. Takano and Y. Matsushita, *Macromolecules*, **2013**, 46, 7097-7105.
- [135] F. Wode, L. Tzounis, M. Kirsten, M. Constantinou, P. Georgopoulos, S. Rangou, N. E. Zafeiropoulos, A. Avgeropoulos and M. Stamm, *Polymer*, **2012**, 53, 4438-4447.
- [136] M. Rubinstein and R. H. Colby, *Polymer Physics*, OUP Oxford, **2003**
- [137] R. Nießner and A. Schäffer, *Organic Trace Analysis*, De Gruyter, 1. Auflage, **2017**

- [138] <https://www.unternehmen-region.de/de/7927.php>, aufgerufen am 20.06.2018.
- [139] J. L. König, *Microspectroscopic imaging of polymers*, American Chemical Society, 1. Auflage, **1998**
- [140] R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to polymers*, CRC press, 3. Auflage, **2011**
- [141] L. De Broglie, *Physikalische Blätter*, **1950**, 6, 311-312.
- [142] L. Reimer, *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Springer-Verlag, 3. Auflage, **1993**
- [143] C. P. Hauser, Strukturbildung und optische Eigenschaften von Hybrid-Nanomaterialien synthetisiert via Miniemulsionspolymerisation, *Dissertation*, Universität Ulm, **2011**.
- [144] G. H. P. D. Michler, *Atlas of Polymer Structures: Morphology, Deformation and Fracture Structures*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, **2016**
- [145] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer, 2. Auflage, **2009**
- [146] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter and B. Voit, *Polymer synthesis: theory and practice: fundamentals, methods, experiments*, Springer Science & Business Media, 5. Auflage, **2013**
- [147] N. T. Hassankiadeh, Z. Cui, J. H. Kim, D. W. Shin, S. Y. Lee, A. Sanguineti, V. Arcella, Y. M. Lee and E. Drioli, *Journal of Membrane Science*, **2015**, 479, 204-212.
- [148] H. Flammersheim, W. Hemminger and G. Höhne, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2. Auflage, **2003**
- [149] https://www.mt.com/de/de/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/HP_DSC/HP_DSC_2Plus.html, aufgerufen am 19.06.2018.
- [150] E. Aionicesei, M. Škerget and Ž. Knez, *Journal of supercritical Fluids*, **2008**, 47, 296-301.
- [151] J. Crank and G. S. Park, *Diffusion in Polymers Academic Press, New York*, **1968**.
- [152] Y. Sato, T. Takikawa, S. Takishima and H. Masuoka, *Journal of Supercritical Fluids*, **2001**, 19, 187-198.

- [153] J. Rother, Systematische Untersuchung von festen und flüssigen Sorbentien für die Reinigung wasserstoffhaltiger und biogener Gase, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **2012**.
- [154] <http://www.rubotherm.de/magnetschwebewaage-rubotherm.html>, aufgerufen am 22.06.2018.
- [155] J. Honerkamp and J. Weese, *Rheol Acta*, **1993**, *32*, 57-64.
- [156] Bedienungsanleitung, *Dichte-Kit für Flüssigkeiten und Festkörper*, Mettler Toledo; **2010**.
- [157] <http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Rasterelektronenmikroskopie>, aufgerufen am 22.06.2018.
- [158] G. H. Michler and W. Lebek, *Electron Microscopy of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc, **2016**
- [159] J. Hahn, Darstellung, Entwicklung und Charakterisierung von integral-asymmetrischen Blockcopolymermembranen, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2014**.
- [160] G. O. R. Alberda van Ekenstein, R. Meyboom, G. ten Brinke and O. Ikkala, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 3752-3756.
- [161] S. H. Han, D. H. Lee and J. K. Kim, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 7416-7419.
- [162] W. Zha, C. D. Han, D. H. Lee, S. H. Han, J. K. Kim, J. H. Kang and C. Park, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 2109-2119.
- [163] C. J. Clarke, A. Eisenberg, J. La Scala, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, Z. Li, S. Qu, D. Nguyen, S. A. Schwarz, Y. Strzhemechny and B. B. Sauer, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4184-4188.
- [164] E. Helfand and Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, **1976**, *9*, 879-888.
- [165] V. M. Hoffmann, *Die Makromolekulare Chemie*, **1971**, *144*, 309-321.
- [166] C. Gutiérrez, J. F. Rodríguez, I. Gracia, A. de Lucas and M. T. García, *Journal of Applied Polymer Science*, **2015**, *132*, n/a-n/a.
- [167] J. Q. Pham, K. P. Johnston and P. F. Green, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, *108*, 3457-3461.
- [168] J. Forrest, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2001**, *94*, 167.
- [169] E. Kiran, P. G. Debenedetti and C. J. Peters, *Supercritical fluids: fundamentals and applications*, Springer Science & Business Media, 1. Auflage, **2012**, S. 3.

- [170] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe and D. R. Bloch, *Polymer handbook*, Wiley New York etc, 4. Auflage, **1989**
- [171] J. Rieger, *Polymer testing*, **2001**, 20, 199-204.
- [172] M. Shibata, Y. Kimura and D. Yaginuma, *Polymer*, **2004**, 45, 7571-7577.
- [173] K. Dunham, J. Faber, J. Vandenberghe and W. Fowler Jr, *Journal of Applied Polymer Science*, **1963**, 7, 897-908.
- [174] H. Gao and J. P. Harmon, *Thermochimica Acta*, **1996**, 284, 85-102.
- [175] A. Brunacci, J. Cowie, R. Ferguson, J. Gomez Ribelles and A. Vidaurre Garayo, *Macromolecules*, **1996**, 29, 7976-7988.
- [176] J. Vapaavuori, R. H. A. Ras, M. Kaivola, C. G. Bazuin and A. Priimagi, *Journal of Materials Chemistry C*, **2015**, 3, 11011-11016.
- [177] C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters: a user's handbook*, CRC press, 2. Auflage, **2007**, S. 32.
- [178] H. Yu, X. Qiu, N. Moreno, Z. Ma, V. M. Calo, S. P. Nunes and K. V. Peinemann, *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, 54, 13937-13941.
- [179] D. W. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis, *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier, **2009**, S. 213-216.
- [180] https://www.baua.de/DE/Angebote/Publikationen/Praxis/Poster/GHS-01.pdf?__blob=publicationFile&v=10, aufgerufen am 14.06.2018.
- [181] https://www.baua.de/DE/Angebote/Publikationen/Praxis/Poster/GHS-02.pdf?__blob=publicationFile&v=9, aufgerufen am 14.06.2018.

9 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Beispiele für Copolymerarchitekturen.....	5
Abb. 2.2: Phasendiagramm eines Diblockcopolymers nach MATSEN und BATES. Dargestellt sind der ungeordnete Bereich im unteren Abschnitt sowie die geordneten Bereiche der Mikrophasenseparation mit Lamellen, Doppelgyroiden, hexagonal angeordneten Zylindern (Zyl.) und Kugeln im kubisch-innenzentrierten Gitter (bcc) und mit kubisch dichtester Packung (cps). ^[29]	9
Abb. 2.3: Konzentrationsverlauf eines lamellaren Blockcopolymers mit dem Volumenanteil Φ_A des Polymers A entlang einer angenommenen Schnittkante x. Die Kurvenverläufe zeigen bei 1) $\chi N = 11$ eine schwache Entmischung in Form einer sinusförmigen Kurve und bei 5) $\chi N = 50$ eine starke Entmischung mit scharfen An- und Abstiegen und Bereichen ausschließlich eines Polymerblocks. ^[32]	10
Abb. 2.4: Morphologien von Diblockcopolymeren. Mit steigendem Volumenanteil eines Polymers A ändert sich die Morphologie von sphärisch zu zylindrisch zu doppelgyroidal zu lamellar. Ab einem Volumenanteil Φ_A von 0,5 verhält sich Polymer B wie zuvor Polymer A. ^[34]	11
Abb. 2.5: Einteilung der Schaumstoffe nach charakteristischen Eigenschaften..	12
Abb. 2.6: Relative Dichteverteilung von außen nach innen bei Schaumstoffen mit a) gleichmäßiger Dichteverteilung, konfektioniert, b) gleichmäßiger Dichteverteilung, unkfektioniert und c) integraler Dichteverteilung sowie d) bei einem Vollwerkstoff.....	14
Abb. 2.7: Reaktionsschema zur Herstellung eines Polyurethanschaums am Beispiel der Polyaddition von p-Phenylendiisocyanat und 1,4-Butandiol unter Zugabe von Wasser.....	15
Abb. 2.8: Physikalische Eigenschaften von Polymer und Treibmittel und die Prozessparameter während Sättigung und Schaumbildung.	16
Abb. 2.9: Schematische Darstellung des Batch-Schäumverfahrens. ^[50]	20

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Abb. 2.10: Verlauf der Gibbs-Energie ΔG^* für die homogene und heterogene Nukleierung mit dem Maximum bei der zu überschreitenden Energiebarriere zur Keimzellenstabilisierung. ^[53]	23
Abb. 2.11: Zeitlicher Ablauf des Zellwachstums mit den Änderungen der Treibmittelkonzentration in der Polymerschmelze c_{Poly} und in der Zelle c_{Zelle} sowie mit der Änderung der dynamischen Viskosität η_{Poly} , dargestellt am vereinfachten Modell.....	24
Abb. 2.12: Maxwell-Modell mit Feder und Dämpfer in Reihe geschaltet.	31
Abb. 2.13: Zeitabhängige Darstellung der Zugspannung σ und der Dehnung ϵ beim Maxwell-Modell mit t_1 als Entlastungszeit.....	32
Abb. 2.14: Kelvin-Voigt-Modell mit Feder und Dämpfer parallelgeschaltet.....	33
Abb. 2.15: Zeitabhängige Darstellung der Zugspannung σ und der Dehnung ϵ beim Kelvin-Voigt-Modell mit t_1 als Entlastungszeit.	34
Abb. 2.16: Burger-Modell mit einer Kombination aus Maxwell-Modell und Kelvin-Voigt-Modell.	35
Abb. 2.17: Kriechkurve (A-D) mit anschließender Kriecherholungskurve (D-F). .	36
Abb. 2.18: Vektorielle Darstellung des komplexen Schubmoduls G^* mit dem realen Anteil Speichermodul G' und dem imaginären Anteil Verlustmodul G''	37
Abb. 2.19: Hauptsächlich eingesetzte Geometrien von Rotationsrheometern zur Untersuchung von Polymerschmelzen.	39
Abb. 2.20: Beispiele für Scheranlaufkurven als Auftragung der Schubspannung τ über der Zeit t mit drei unterschiedlichen Scherraten γ	40
Abb. 2.21: Darstellung des viskoelastischen Verhaltens anhand des Speicher- und Verlustmoduls G' und G'' über der Kreisfrequenz ω für ein amorphes Polymer (durchgezogene Linie) und ein mikrophasensepariertes Blockcopolymer (gestrichelte Linie). ^[83] Es wird angenommen, dass beide Polymere linear auf-	

gebaut sind und gleiche, hohe Molekulargewichte mit einer engen Verteilung besitzen.	42
Abb. 2.22: Masterkurve eines Polystyrol-Homopolymers mit der Referenzkurve bei 75 °C. Kurven mit offenen Symbolen sind die Einzelmessungen, durchgezogene stärkere Kurven sind die Masterkurven. ^[86]	45
Abb. 2.23: Dehnung auf die Länge l unter uniaxialer Belastung eines Zylinders mit der Spannung σ und der Ausgangslänge l_0	47
Abb. 3.1: Eingesetzte Monomere Styrol, 4-Methylstyrol und 4-Vinylpyridin zur Synthese der Blockcopolymeren.....	52
Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Blockcopolymerensynthese mittels sequenzieller, anionischer Polymerisation.	53
Abb. 3.3: Schematische Darstellung des Schäumprozesses der Blockcopolymeren nach dem Batch-Schäumverfahren mit a) dem Treibmittel CO ₂ und b) den Treibmitteln CO ₂ und Wasser.....	57
Abb. 3.4: Schematische Abbildung der Gelpermeationschromatografie mit dem vereinfacht dargestellten Apparateaufbau, dem Messprinzip und den ausgegebenen Messdaten. Die Darstellung der porösen Partikel ist aus Referenz ^[138]	59
Abb. 3.5: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops. ^[142]	62
Abb. 3.6: Vereinfachte Darstellung einer DSC-Messapparatur und beispielhafte Auswertung einer schematischen DSC-Kurve mit Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisationstemperatur T_c und Schmelztemperatur T_m	65
Abb. 3.7: Wirkungsweise der Magnetschwebewaage a) während der Messung und b) während des Kalibrierens und Trierens. ^[154]	68
Abb. 3.8: Dichtebestimmungs-Kit der Firma Mettler Toledo zum Einsatz in einer Analysewaage. ^[156]	72

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Abb. 3.9: Aus den Wechselwirkungen zwischen Primärelektronen (PE) und Probe generierte Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuielektronen (RE) und Röntgenstrahlung (X). ^[157]	73
Abb. 4.1: Untersuchte Einflüsse auf die Qualität der generierten Schaumstruktur.	76
Abb. 4.2: TEM-Aufnahmen zur Untersuchung der Morphologie von PS-b-P4VP-Blockcopolymeren mit Molekulargewichten von 106 kg mol ⁻¹ bis 220 kg mol ⁻¹ . Die PS-Matrix ist hell, die P4VP-Mikrodomänen sind dunkel.....	79
Abb. 4.3: Durchmesser der zylindrischen Struktur der P4VP-Mikrodomänen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Blockcopolymeren.	80
Abb. 4.4: Abstand der P4VP-Zylinder zueinander in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Blockcopolymeren.	81
Abb. 4.5: Thermische Stabilität des PS ₈₀ -b-P4VP ₂₀ ¹⁶⁴ -Blockcopolymeren mit der relativen Masse m und deren Ableitung nach der Temperatur T in Abhängigkeit von der Temperatur T.....	82
Abb. 4.6: Einfluss des Treibmittels CO ₂ auf die Glasübergangstemperatur T _g der Homopolymere Polystyrol und Poly(4-vinylpyridin).	83
Abb. 4.7: Einfluss des Molekulargewichts der PS-b-P4VP-Blockcopolymeren auf die Glasübergangstemperatur T _g von Styrol bei einem CO ₂ -Druck von 20 bar.....	84
Abb. 4.8: Einfluss des Treibmittels CO ₂ auf die Glasübergangstemperatur T _g der beiden Blöcke Polystyrol und Poly(4-vinylpyridin) im lamellaren PS ₅₁ -b-P4VP ₄₉ ⁶⁰ -Blockcopolymer.....	85
Abb. 4.9: Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse mit Auftragung von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' des PS ₈₀ -b-P4VP ₂₀ ²²⁰ -Blockcopolymeren als Funktion der Temperatur T. Die Kreisfrequenz ω betrug 0,02 rad s ⁻¹	88
Abb. 4.10: Genäherte Masterkurven der dynamischen Moduln Speichermodul G' und Verlustmodul G'' in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω für das a) PS ₈₀ -b-	

P4VP₂₀⁵⁰-Blockcopolymer und b) PS₈₀-b-P4VP₂₀¹⁸³-Blockcopolymer. Die Kreisfrequenz ω wurde mit dem horizontalen Verschiebungsfaktor a_T multipliziert. ... 90

Abb. 4.11: Scheranlaufverhalten des PS₇₇-b-P4VP₂₃¹³⁴-Blockcopolymer bei einer konstanten Scherrate $\dot{\gamma}_0$. Darstellung der Viskosität η in Abhängigkeit von der Zeit t für verschiedene Scherraten $\dot{\gamma}_0$, gemessen bei 220 °C..... 91

Abb. 4.12: Stationäre Werte der Viskosität η_s als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}_0$ für die PS-b-P4VP-Blockcopolymer. 92

Abb. 4.13: Scheinbare Dehnviskosität $\eta_{e,app}$ (geschlossene Symbole) als Funktion der Zeit bei drei verschiedenen Hencky-Dehnraten ϵ_0 für das a) PS₇₇-b-P4VP₂₃¹⁰⁶-Blockcopolymer und b) PS₈₀-b-P4VP₂₀²²⁰-Blockcopolymer. Als Vergleich dienen die Scherviskosität (offene Symbole) multipliziert mit dem Trouton-Verhältnis 3 und die linear-viskoelastische Vorhersage (schwarze Linie) der Dehnviskosität. 93

Abb. 4.14: Schaumdichten ρ_s der PS-b-P4VP-Blockcopolymer in Abhängigkeit von der Schäumtemperatur T_s bei einem PS-Anteil von etwa a) 77 Gew.-% und b) 80 Gew.-%. 95

Abb. 4.15: Einfluss der Schäumtemperatur auf das Schäumverhalten anhand von REM-Aufnahmen (links) und Zellgrößenverteilungen (rechts) mit der relativen Häufigkeit h_n der Zelldurchmesser d und dem mittleren Zelldurchmesser d_c bei a) 100 °C, b) 110 °C und c) 120 °C des PS₈₀-b-P4VP₂₀¹⁶⁴-Blockcopolymer. 96

Abb. 4.16: Einfluss des Molekulargewichts auf das Schäumverhalten anhand von REM-Aufnahmen (links) und Zellgrößenverteilungen (rechts) mit der relativen Häufigkeit h_n der Zelldurchmesser d und dem mittleren Zelldurchmesser d_c von a) PS₇₇-b-P4VP₂₃¹⁰⁶-, b) PS₈₀-b-P4VP₂₀¹⁶⁴- und c) PS₈₀-b-P4VP₂₀²²⁰-Blockcopolymeren bei 110 °C. 98

Abb. 4.17: Schaumdichte ρ_s in Abhängigkeit vom CO₂-Druck p für die PS-b-P4VP-Blockcopolymer mit a) niedrigen und b) hohen Molekulargewichten. 100

Abb. 5.1: Einfluss des matrixbildenden Polymerblocks auf das Schäumverhalten der Blockcopolymer im Vergleich zu den Homopolymeren. 102

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Abb. 5.2: TEM-Aufnahmen zur Analyse der Morphologie a) des PS₈₀-b-P4VP₂₀¹⁸³-Blockcopolymers und b) des P4mS₈₁-b-P4VP₁₉¹⁷²-Blockcopolymers. Die Matrix ist hell, die P4VP-Mikrodomänen sind dunkel..... 104

Abb. 5.3: Einfluss des Treibmittels CO₂ auf die Glasübergangstemperatur T_g des matrixbildenden Blocks für das PS-b-P4VP und das P4mS-b-P4VP-Blockcopolymer sowie das PS-Homopolymer und das P4mS-Homopolymer..... 105

Abb. 5.4: Genäherte Masterkurven der dynamischen Moduln Speichermodul G' und Verlustmodul G'' in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω für a) PS-Homopolymer und PS-b-P4VP-Blockcopolymer, b) P4mS-Homopolymer und P4mS-b-P4VP-Blockcopolymer und c) P4VP-Homopolymer. Die Kreisfrequenz ω wurde mit dem horizontalen Verschiebungsfaktor a_T multipliziert..... 109

Abb. 5.5: Der Verlustfaktor $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω für alle untersuchten Materialien bei der Referenztemperatur T_{ref} 160 °C..... 111

Abb. 5.6: Der horizontale Verschiebungsfaktor a_T in Abhängigkeit von der Temperatur T. Die Referenztemperatur liegt bei 160 °C..... 112

Abb. 5.7: Aus den Scheranlaufkurven bestimmte stationäre Scherviskosität η_s als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}_0$ 114

Abb. 5.8: Dehnviskosität η_e (geschlossene Symbole) als Funktion der Zeit bei drei verschiedenen Hencky-Dehnraten ϵ_0 für das a) PS-b-P4VP-Blockcopolymer und b) P4mS-b-P4VP-Blockcopolymer. Als Vergleich dienen die Scherviskosität (offene Symbole) multipliziert mit dem Trouton-Verhältnis 3 und die linear-viskoelastische Vorhersage (schwarze Linie) der Dehnviskosität. 115

Abb. 5.9: Dehnviskosität η_e (geschlossene Symbole) als Funktion der Zeit bei drei verschiedenen Hencky-Dehnraten ϵ_0 für a) Polystyrol und b) Poly(4-methylstyrol). Als Vergleich dienen die Scherviskosität (offene Symbole) multipliziert mit dem Trouton-Verhältnis 3 und die linear-viskoelastische Vorhersage (schwarze Linie) der Dehnviskosität..... 117

Abb. 5.10: REM-Aufnahmen zur Untersuchung der Schaummorphologie des PS-b-P4VP-Blockcopolymers (linke Spalte) und des P4mS-b-P4VP-Blockcopolymers

(rechte Spalte) bei den Schäumtemperaturen a,b) 110 °C, c,d) 150 °C, e,f) 180 °C und g,h) 200 °C.....	119
Abb. 5.11: Schaumdichten ρ_s der beiden Blockcopolymeren in Abhängigkeit von der Schäumtemperatur T_s	120
Abb. 5.12: Zellgrößenverteilungen mit der relativen Häufigkeit h_n der Zelldurchmesser d und dem mittleren Zelldurchmesser d_c für das PS-b-P4VP-Blockcopolymer (linke Spalte) und das P4mS-b-P4VP-Blockcopolymer (rechte Spalte) bei unterschiedlichen Schäumtemperaturen.....	121
Abb. 5.13: Vergleich der Schaummorphologien bei einer Schäumtemperatur von 150 °C für das a) PS-b-P4VP-Blockcopolymer, b) P4mS-b-P4VP-Blockcopolymer, c) PS-Homopolymer und d) P4mS-Homopolymer.	123
Abb. 5.14: Schaumstruktur im Randbereich des PS-b-P4VP-Blockcopolymeren, geschäumt mit CO ₂ und Wasser bei 120 bar und 150 °C.....	124
Abb. 6.1: Generierung einer porösen Schaumstruktur durch den optimierten Batch-Schäumprozess an dünnen Filmen aus PS-b-P4VP-Blockcopolymeren.	126
Abb. 6.2: Einfluss des Treibmittels Wasser auf die Glasübergangstemperatur T_g des Homopolymers Poly(4-vinylpyridin).....	129
Abb. 6.3: Änderung der Glasübergangstemperatur T_g in Abhängigkeit von der Wasseraufnahme im lamellaren PS-b-P4VP-Blockcopolymer. Die offenen Symbole geben die Wasseraufnahme bezogen auf die Masse des P4VP-Blocks an, die geschlossenen Symbole die Wasseraufnahme bezogen auf die Masse des gesamten Blockcopolymeren.	130
Abb. 6.4: Einfluss der Treibmittel CO ₂ und Wasser auf die Glasübergangstemperatur T_g der P4VP-Phase im lamellaren PS-b-P4VP-Blockcopolymer.....	131
Abb. 6.5: Das PS-b-P4VP-Blockcopolymer mit einer Filmdicke von 50 μm , geschäumt mit a) CO ₂ sowie b) CO ₂ und Wasser.....	132
Abb. 6.6: TEM-Aufnahme des 50 μm PS-b-P4VP-Blockcopolymerfilms a) einer Zellwand und b) eines Ausschnitts einer Zellwand mit den helleren Bereichen der	

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

PS-Matrix und den dunkleren Bereichen der P4VP-Mikrodomänen. Das eingebettete Epoxy-Harz erscheint ebenfalls hellgrau mit dunkleren Schattierungen.

..... 134

Abb. 6.7: Beispiel einer Pore innerhalb der Zellwand des mit CO₂ und Wasser geschäumten PS-b-P4VP-Blockcopolymerfilms..... 135

Abb. 6.8: PS-b-P4VP-Blockcopolymerfilme mit einer Ausgangsprobendicke von a) 50 µm und b) 80 µm, geschäumt bei konstanten Prozessparametern mit CO₂ und Wasser. 136

Abb. 6.9: REM-Aufnahmen der Membran M1 mit a) einer Gesamtansicht, b) einer Detailansicht und c) der Membranoberfläche, geschäumt mit CO₂ und Wasser bei Raumtemperatur. 138

Abb. 6.10: REM-Aufnahmen der Membran M2 mit a) einer Gesamtansicht, b) einer Detailansicht und c) der Membranoberfläche, geschäumt mit CO₂ und Wasser bei 90 °C. 139

Abb. 6.11: REM-Aufnahmen der Membran M3 mit a) einer Gesamtansicht, b) einer Detailansicht und c) der Membranoberfläche, geschäumt mit CO₂ und Wasser bei 150 °C. 140

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Übersicht der Moduln mit dazugehöriger einwirkender Kraft und Art der Deformation. ^[73]	29
Tabelle 4.1: Molekulare Eigenschaften und weiterführende Bezeichnungen der synthetisierten PS-b-P4VP-Blockcopolymeren.	77
Tabelle 4.2: Bestimmung der Dichte der Polymere und Untersuchung des Sorptionsverhaltens der Polymere anhand der spezifischen CO ₂ -Aufnahme und des Diffusionskoeffizienten von CO ₂ in das Polymer bei einem CO ₂ -Druck von 40 bar und einer Temperatur von 30 °C.....	87
Tabelle 5.1: Molekulare Eigenschaften des PS-b-P4VP- und des P4mS-b-P4VP-Blockcopolymeren und der zum Vergleich untersuchten Homopolymere.	103
Tabelle 5.2: Untersuchung des Sorptionsverhaltens der Polymere anhand der Wasseraufnahme bei 30 °C sowie der spezifischen CO ₂ -Aufnahme und des Diffusionskoeffizienten von CO ₂ in das Polymer, gemessen bei einem CO ₂ -Druck von 40 bar und einer Temperatur von 30 °C.....	106
Tabelle 5.3: Nullscherviskosität η_0 und Plateau-Modul G_N^0 für eine Referenztemperatur von 160 °C. Für die mikrophasenseparierten Blockcopolymeren existiert keine Nullscherviskosität eines Maxwell-Fluids.....	112
Tabelle 5.4: Die aus der WLF-Gleichung angefitzten WLF-Konstanten c_1 und c_2 und die Vogel-Temperatur T_∞	113
Tabelle 6.1: Drei bei unterschiedlicher Temperatur geschäumte Membranen der Ausgangsdicke 45 μm mit den Eigenschaften Schaumdichte, Membrandicke, Porendurchmesser auf der Membranoberfläche, Porendichte auf der Membranoberfläche und Wasserfluss.....	137
Tabelle A.1: Mittleres Segmentvolumen V_0 und Hansen-Löslichkeitsparameter δ_D , δ_P und δ_H (Dispersion, Polarität, Wasserstoffbrückenbindung) der einzelnen Polymere und die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{1,2}$ der PS-b-P4VP und P4mS-b-P4VP-Blockcopolymeren.	181

A Anhang

A.1 Berechnung der molekularen Zusammensetzung und des Molekulargewichts der synthetisierten Blockcopolymeren

Die Ermittlung der molekularen Zusammensetzung der Blockcopolymeren erfolgte mithilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Das generierte Spektrum wurde mit dem Programm MestReNova 8 (Mestrelab Research) analysiert. Dabei wurden die Protonen dem jeweiligen Messsignal des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zugeordnet (Abb. A.1).

Am Beispiel des $\text{PS}_{77}\text{-}b\text{-P4VP}_{23}^{134}$ -Blockcopolymeren werden die einzelnen Schritte beschrieben.

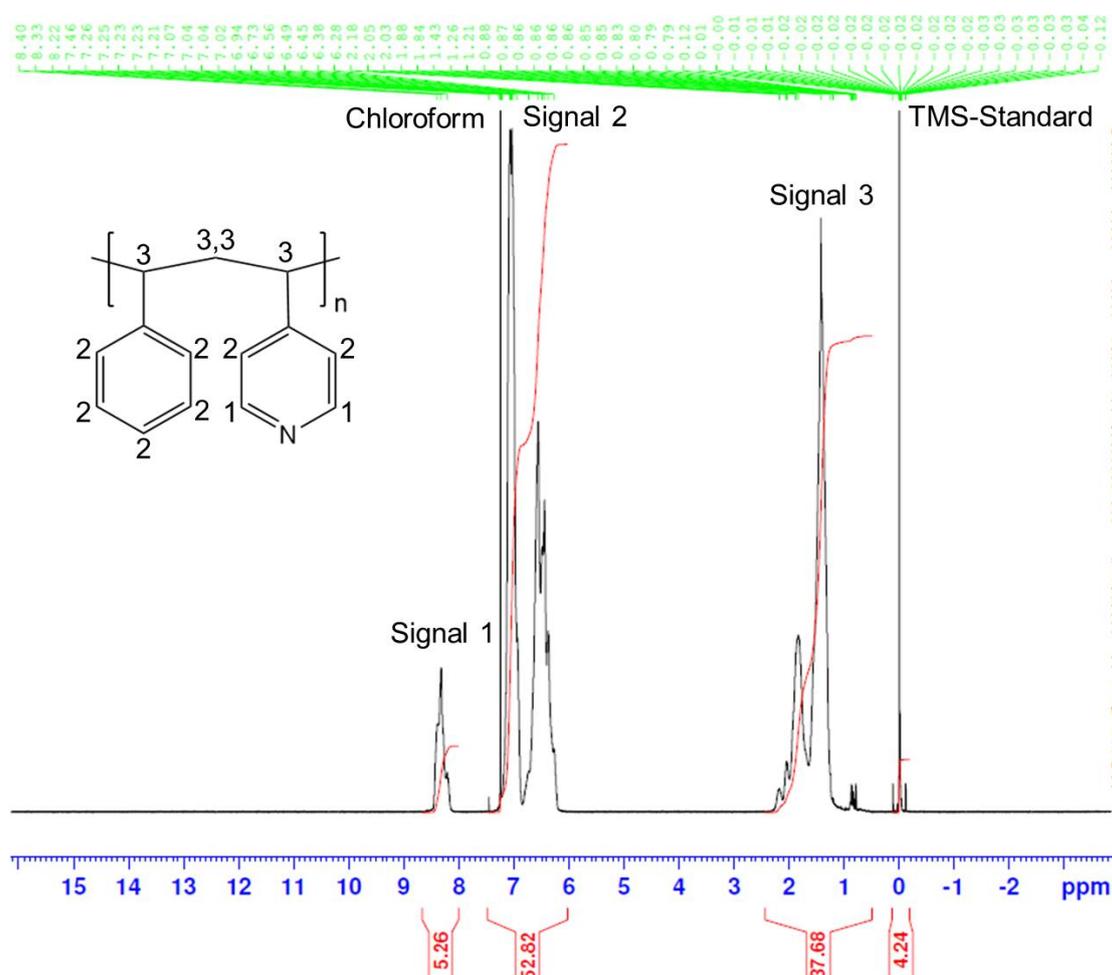


Abb. A.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des $\text{PS}_{77}\text{-}b\text{-P4VP}_{23}^{134}$ -Blockcopolymeren.

Die beiden scharfen Peaks bei 0 ppm und etwa 7,2 ppm gehören zum TMS-Standard und zum deuterierten Chloroform. Das Messsignal 1 zwischen 8 ppm

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

und 9 ppm lässt sich den beiden dem Stickstoffatom benachbarten Protonen des Poly(4-vinylpyridins) zuordnen. Das Messsignal 2 zwischen 6 ppm und 7,5 ppm gehört zu den fünf aromatischen Protonen des Polystyrols und zu den beiden Protonen des Poly(4-vinylpyridins) ohne direkte Nachbarschaft zum Stickstoffatom. Das Messsignal 3 zeigt die Protonen am Rückgrat der Polymerkette.

Für die Auswertung wichtig sind die Messsignale 1 und 2. Die Kurven der beiden Messsignale werden integriert, wobei das Messsignal 1 den Wert 1 erhält (Abb. A.2).

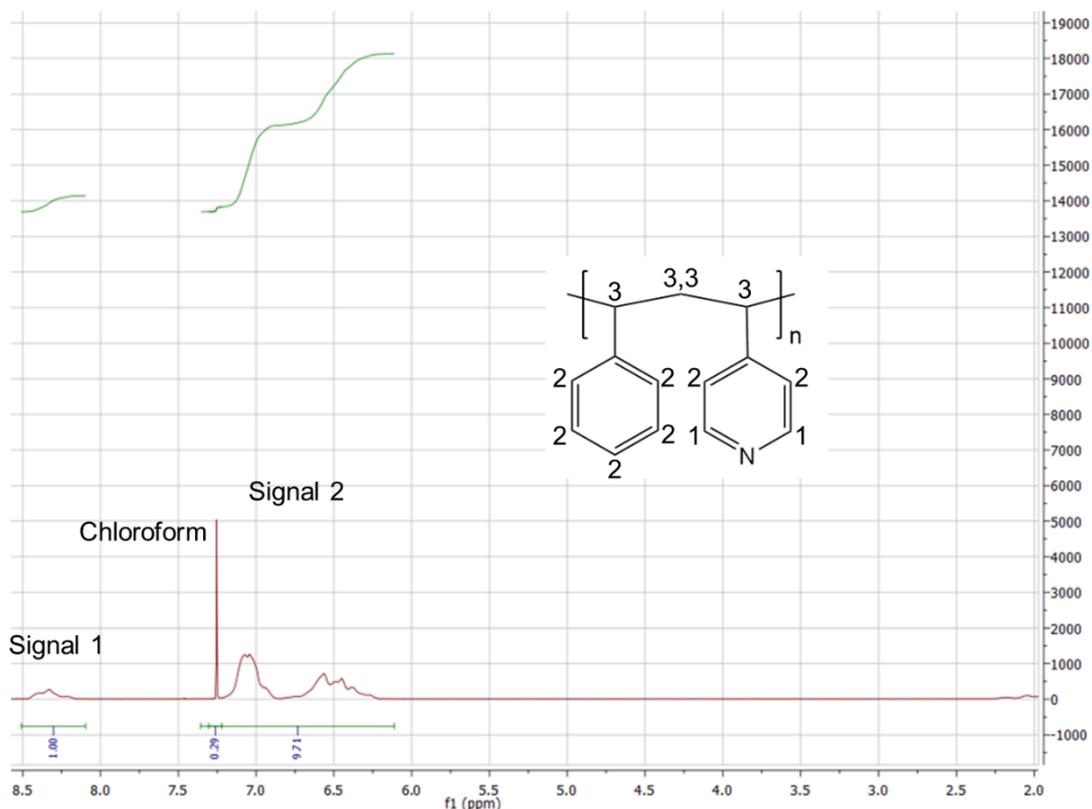


Abb. A.2: Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums durch Integration der Kurven der Messsignale 1 und 2.

Durch die folgende Berechnung lässt sich die Zusammensetzung des Blockcopolymer bestimmen. Im ersten Schritt wird der Anteil des Polystyrols ermittelt, indem vom Integral des Messsignals 2 das Integral des Chloroform-Peaks und das Integral der beiden Protonen des Poly(4-vinylpyridins), das im Gesamtintegral des Messsignals 2 enthalten ist, abgezogen werden und diese Differenz durch die Gesamtanzahl der aromatischen PS-Protonen dividiert wird. Im zweiten Schritt

wird der Anteil des Poly(4-vinylpyridins) bestimmt, indem das Integral vom Messsignal 1 durch die Anzahl der Stickstoff-benachbarten Protonen dividiert wird.

$$\text{PS: } \frac{9,71 - 0,29 - 1}{5} = 1,684 \qquad \text{P4VP: } \frac{1}{2} = 0,5$$

Die Summe der beiden Werte ergibt den Wert des Blockcopolymers. Setzt man die einzelnen Werte ins Verhältnis zum Gesamtwert, lässt sich der Anteil der beiden Polymerblöcke berechnen.

$$\text{PS: } \frac{1,684}{1,684 + 0,5} = 0,77 \qquad \text{P4VP: } \frac{0,5}{1,684 + 0,5} = 0,23$$

Das als Beispiel gezeigte PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer hat somit eine Zusammensetzung von 77 Gew.% Polystyrol und 23 Gew.% Poly(4-vinylpyridin).

Für die Bestimmung der Molekulargewichte M_n und M_w wurden die GPC-Ergebnisse aus der Zwischenstufe der Polymerisation verwendet (Abb. A.3).

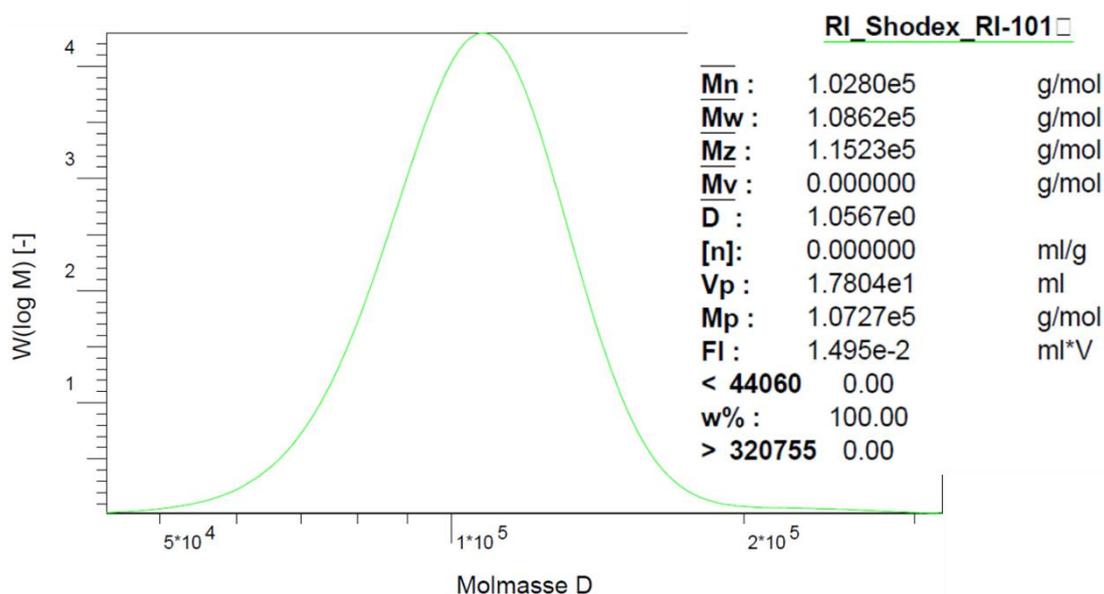


Abb. A.3: Ergebnis der GPC-Messung für die Zwischenstufe, d.h. für das Polystyrol im PS₇₇-*b*-P4VP₂₃¹³⁴-Blockcopolymer.

Die Zwischenstufe entspricht dem PS-Block des späteren Blockcopolymers. Für das PS₇₇-*b*-P4VP₂₃¹³⁴-Blockcopolymer ergab die Messung ein zahlenmittleres

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Molekulargewicht von 103 kg mol^{-1} und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 109 kg mol^{-1} . Der Wert entspricht 77 Gew.% des gesamten Blockcopolymers.

Dementsprechend ergibt sich ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 134 kg mol^{-1} und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 142 kg mol^{-1} für das $\text{PS}_{77}\text{-}b\text{-P4VP}_{23}^{134}$ -Blockcopolymer. Diese vereinfachte Berechnung ist aufgrund der sehr ähnlichen Molekulargewichte der Monomere (Styrol $104,15 \text{ g mol}^{-1}$, 4-Vinylpyridin $105,14 \text{ g mol}^{-1}$) anwendbar.

A.2 Auswertung der Hochdruck-DSC bei Messungen mit zwei Treibmitteln

In Abbildung A.4 ist die Schwierigkeit der Hochdruck-DSC-Messungen mit beiden Treibmitteln zu sehen. Bei niedrigeren CO₂-Drücken überlagert sich der Wasserpeak mit dem Glasübergang des Poly(4-vinylpyridins); eine Auswertung ist nicht möglich. Erst bei höheren CO₂-Drücken bzw. bei geringerem Wassergehalt ist eine Auswertung durchführbar. Bei Messungen von wasserenthaltenden Proben ohne CO₂ wurde zur Unterdrückung des Wasserpeaks ein Stickstoff-Druck von 50 bar aufgebracht.

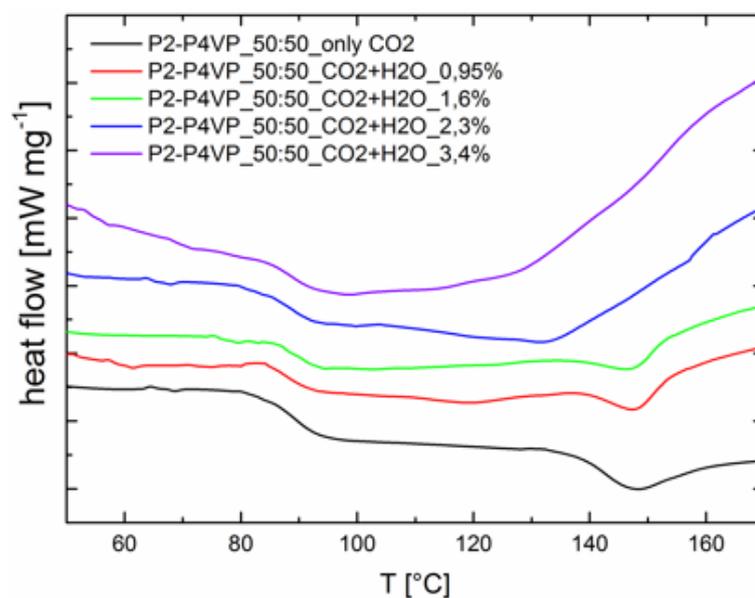


Abb. A.4: Hochdruck-DSC-Kurven bei einem CO₂-Druck von 10 bar und einem Wassergehalt zwischen 0 Gew.% und 3,4 Gew.%.

Die Abbildungen auf den folgenden Seiten fassen die Messergebnisse der Hochdruck-DSC zusammen.

Abbildung A.5 und Abbildung A.6 zeigen die Hochdruck-DSC-Kurven für Messungen nur mit CO₂ und nur mit Wasser für das lamellare PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer (Seite 162 und Seite 163).

Abbildung A.7 und Abbildung A.8 verdeutlichen die unterschiedliche Wasseraufnahme der beiden Homopolymere Polystyrol und Poly(4-vinylpyridin) und den daraus resultierenden Einfluss auf die Glasübergangstemperatur (Seite 164 und Seite 165).

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

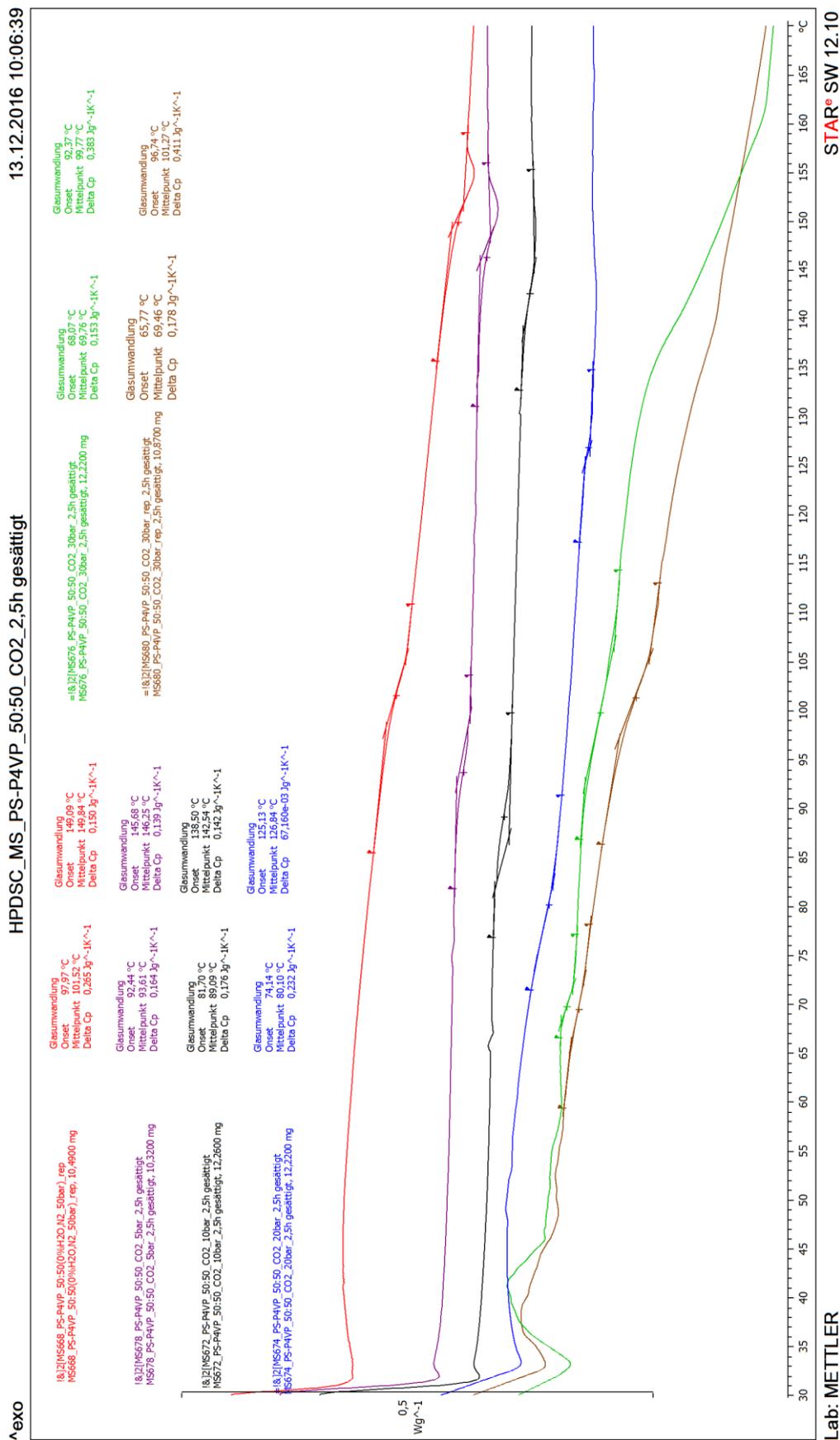


Abb. A.5: Hochdruck-DSC-Kurven für verschiedene CO₂-Drücke zwischen 0 bar CO₂ und 40 bar CO₂. 50 bar N₂ für Messung bei 0 bar CO₂.

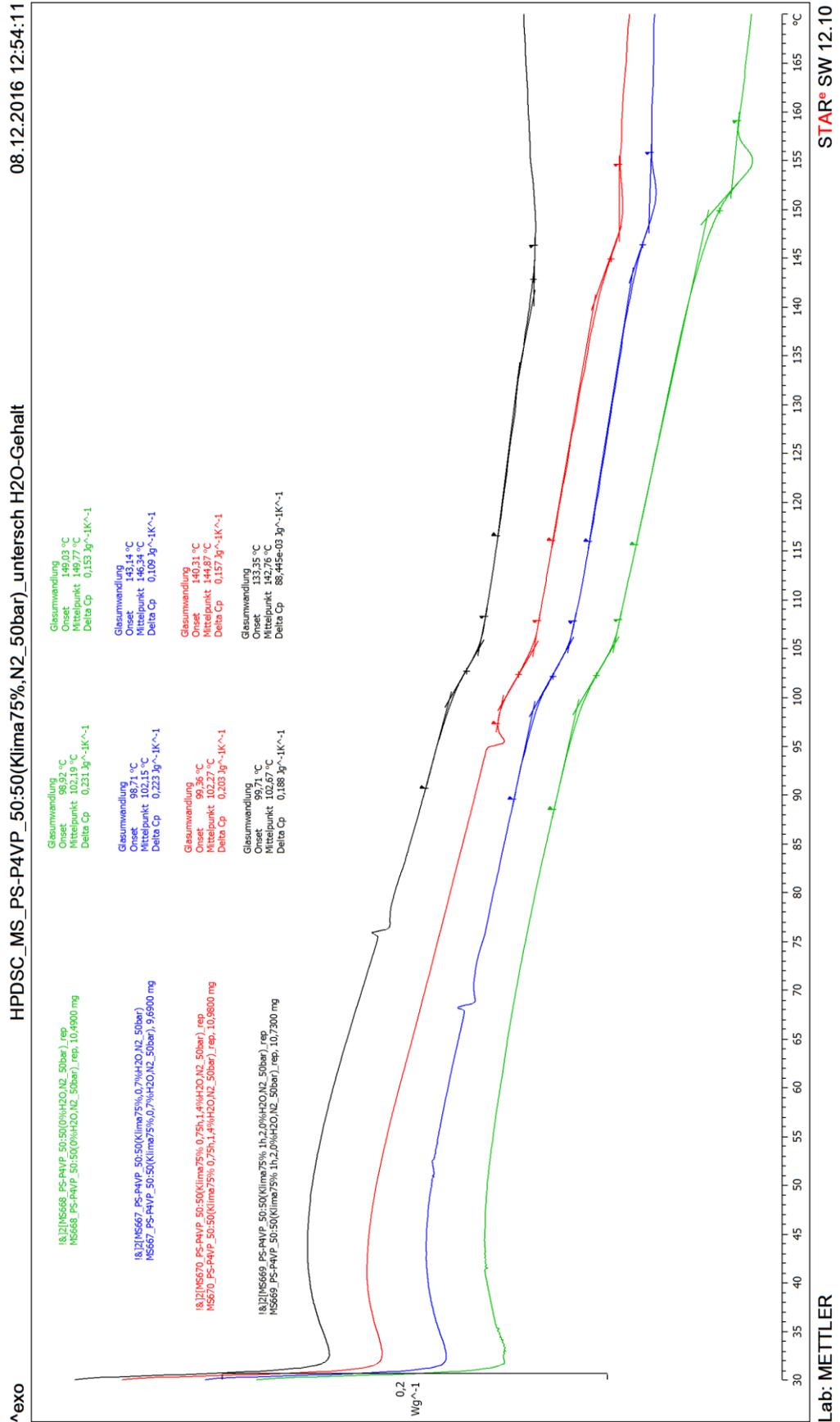


Abb. A.6: Hochdruck-DSC-Kurven für einen Wassergehalt zwischen 0 Gew.% und 2 Gew.%.

Lösemitelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

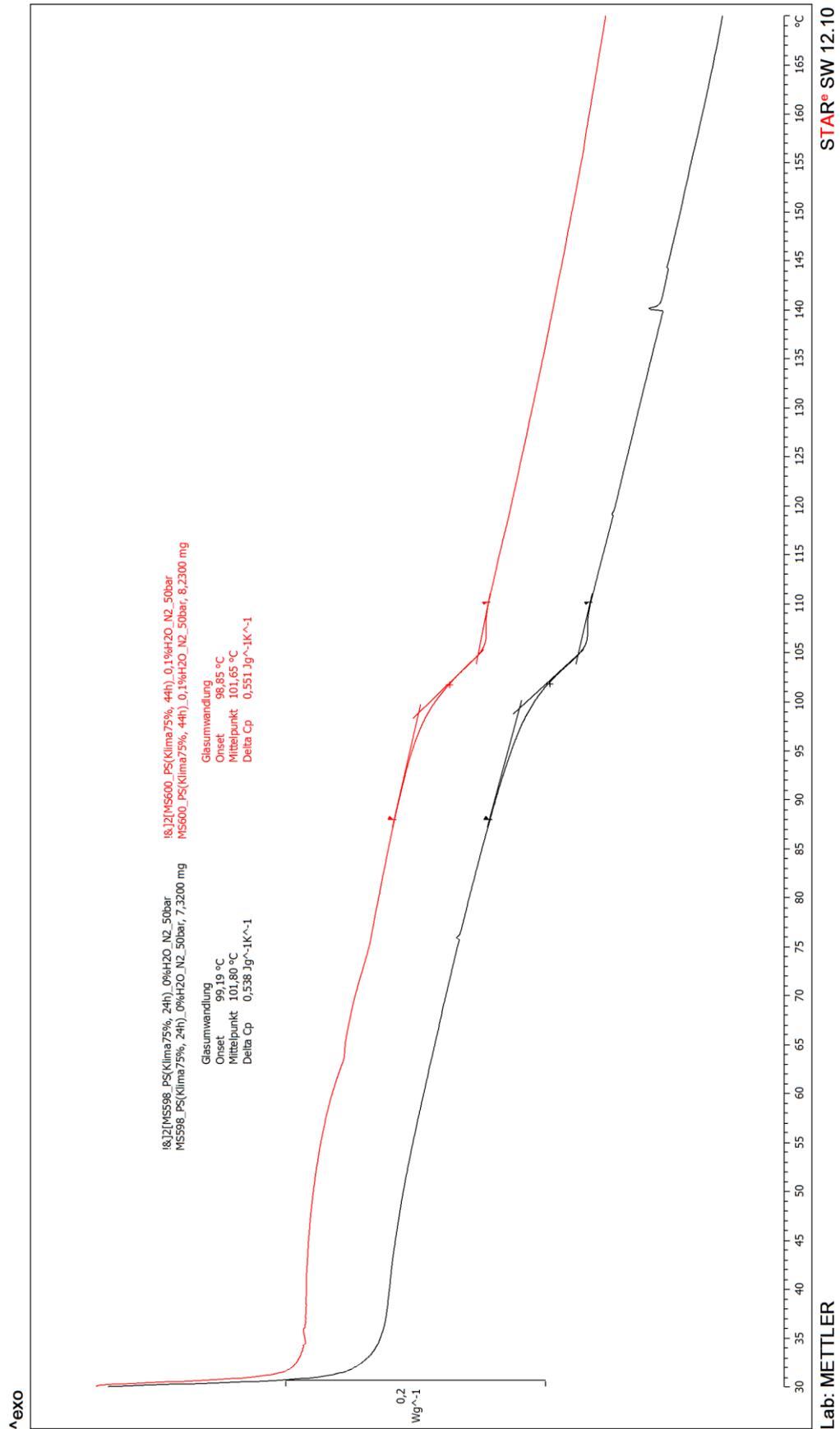


Abb. A.7: Hochdruck-DSC-Kurven für das PS-Homopolymer. Die schwarze Probe war 24 h im Klimaschrank bei 50% Luftfeuchtigkeit und die rote Probe 44 h.

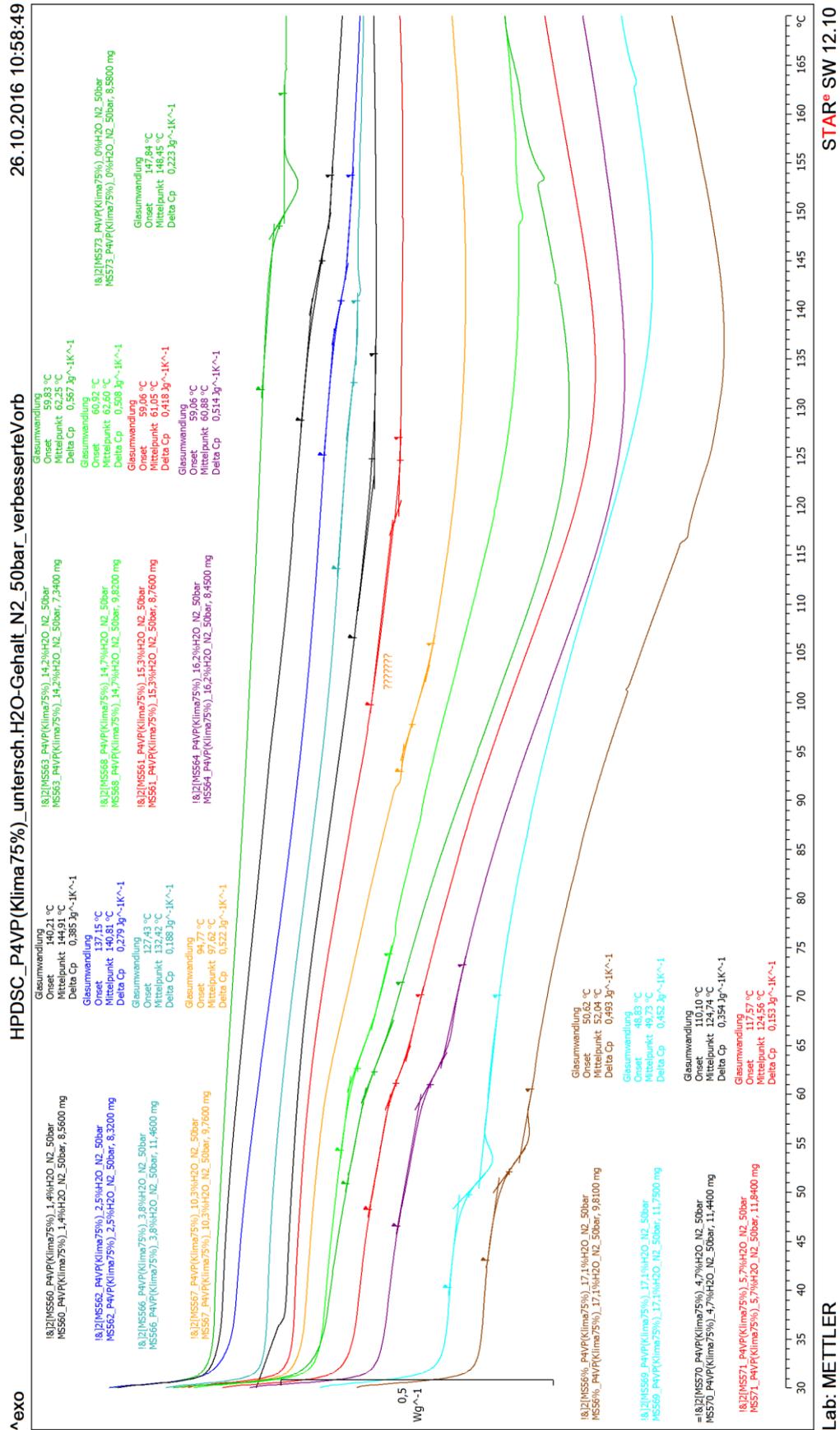


Abb. A.8: Hochdruck-DSC-Kurven für das P4VP-Homopolymer. Der Wassergehalt variiert zwischen 0 Gew.% und 17,1 Gew.%.

A.3 Bestimmung des mittleren Zelldurchmessers und der Zellgrößenverteilung

Für die Analyse des mittleren Zelldurchmessers und der Zellgrößenverteilung wurden zwei verschiedene Softwares angewendet. Die ersten Schäume aus Kapitel 4 wurden mit der Software *analySIS* (Olympus) ausgewertet. Dazu wurde eine REM-Aufnahme mit einem Bildbearbeitungsprogramm in eine Schwarz-weiß-Aufnahme umgewandelt (Abb. A.9). Das *analySIS*-Programm bestimmte aus diesem Bild die Fläche der Objekte. Der Kontrast der REM-Aufnahmen reichte bei diesem Programm nicht aus, um die Schaumzellen zu erkennen. Ein Kreis diente als Maßstab, mit dem man über eine Verhältnisrechnung den Durchmesser der Schaumzelle erhielt. Nachteil dieser Methode ist, dass kein Formfaktor in der Berechnung erhalten ist. Dadurch wird jede Schaumzelle als Kreis betrachtet. Dennoch ist eine Tendenz klar erkennbar und die Qualität der Schaumstruktur für die verschiedenen PS-*b*-P4VP-Blockcopolymerer interpretierbar.

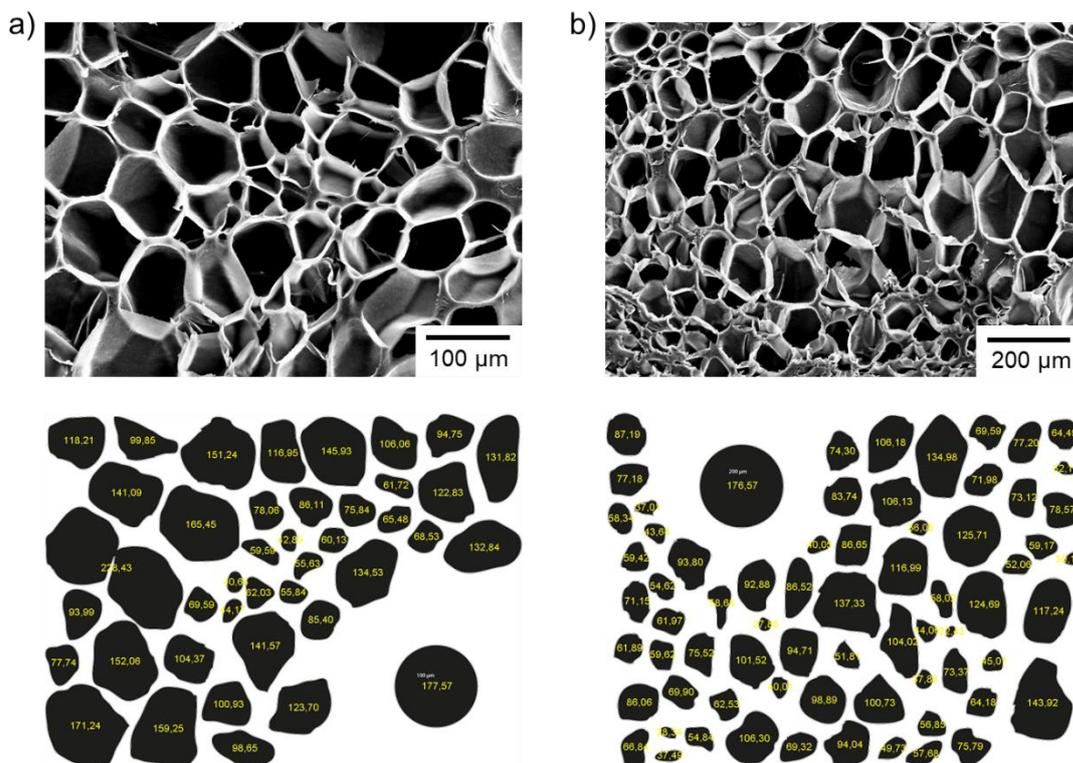


Abb. A.9: Beispiel für die Umwandlung zweier REM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen in schwarz-weiß-Aufnahmen zur Auswertung der Zellgröße für das PS₈₀-*b*-P4VP₂₀²²⁰-Blockcopolymer, geschäumt bei 110 °C.

Mithilfe der Software Imagic client IMS (Imagic AG) wurden die Schäume aus Kapitel 5 charakterisiert. Am Beispiel des $\text{PS}_{80}\text{-}b\text{-P4VP}_{20}^{183}$ -Blockcopolymers wird das Programm kurz erläutert. In der Software werden die Zellen aufgrund des Kontrasts in den REM-Aufnahmen erkannt (Abb. A.10). Der Kontrast kann über die Software so verstärkt werden, dass genügend Schaumzellen auswertbar sind.

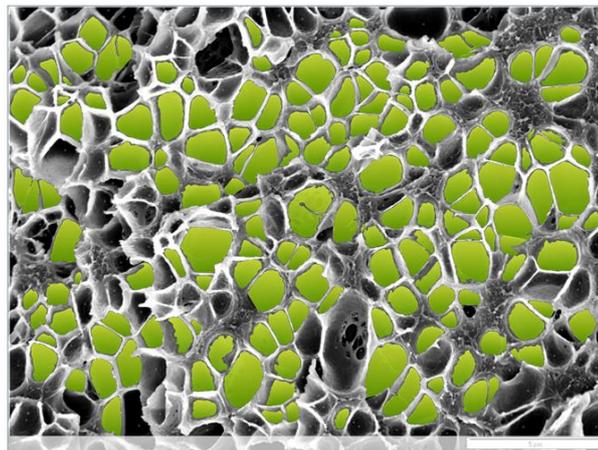


Abb. A.10: Automatische Markierung der Schaumzellen durch die Software Imagic client ims.

Nach der Eingabe des Maßstabs führt das Programm mit den markierten Schaumzellen eine statistische Analyse der REM-Aufnahme durch (Abb. A.11). Neben dieser Analyse erhält man eine Tabelle mit der Auflistung der Fläche, sowie dem Minimum, dem Maximum und dem mittleren Feret-Durchmesser aller ausgewerteten Schaumzellen.

 Statistische Analyse

Statistische Daten	Fläche
Anzahl Objekte	161
Minimum	52'753,9 nm ²
Maximum	2'507'582,8 nm ²
Mittelwert	717'090,5 nm ²
Standardabweichung	476'126,6 nm ²
Schiefe	0,0
Standardabweichung (n-1)	477'612,1 nm ²
Varianz	226'696'497'272,2 nm ⁴
Varianz (n-1)	228'113'350'380,1 nm ⁴
Summe	115'451'577,8 nm ²
Quadratsumme	119'287'370'903'771,6 nm ⁴
Kubiksumme	160'923'821'024'623'000'000,0 nm ⁶

Abb. A.11: Statistische Analyse der REM-Aufnahme.

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Zudem bietet das Programm eine grafische Auswertung der Zellgrößenverteilung nach der Fläche (Abb. A.12).

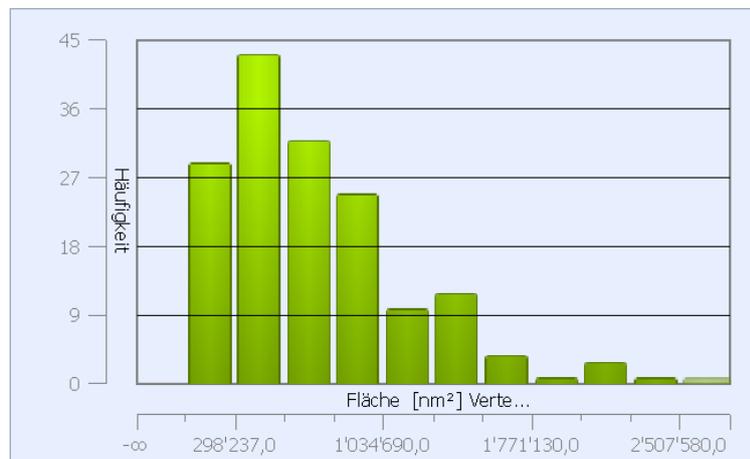


Abb. A.12: Zellgrößenverteilung nach der Fläche.

A.4 Bestimmung der mittleren Porengröße

Die Auswertung der mittleren Porengröße erfolgt wie die Auswertung der mittleren Zellgröße mit Imagic client ims. Es wird eine REM-Aufnahme zur Analyse verwendet. Dabei werden die Poren durch das Programm markiert und statistisch ausgewertet. Abbildung A.13 zeigt die Auswertung der Oberfläche der aus dem 45 µm dicken PS₈₀-*b*-P4VP₂₀¹⁸³-Blockcopolymerfilm hergestellten Membran.

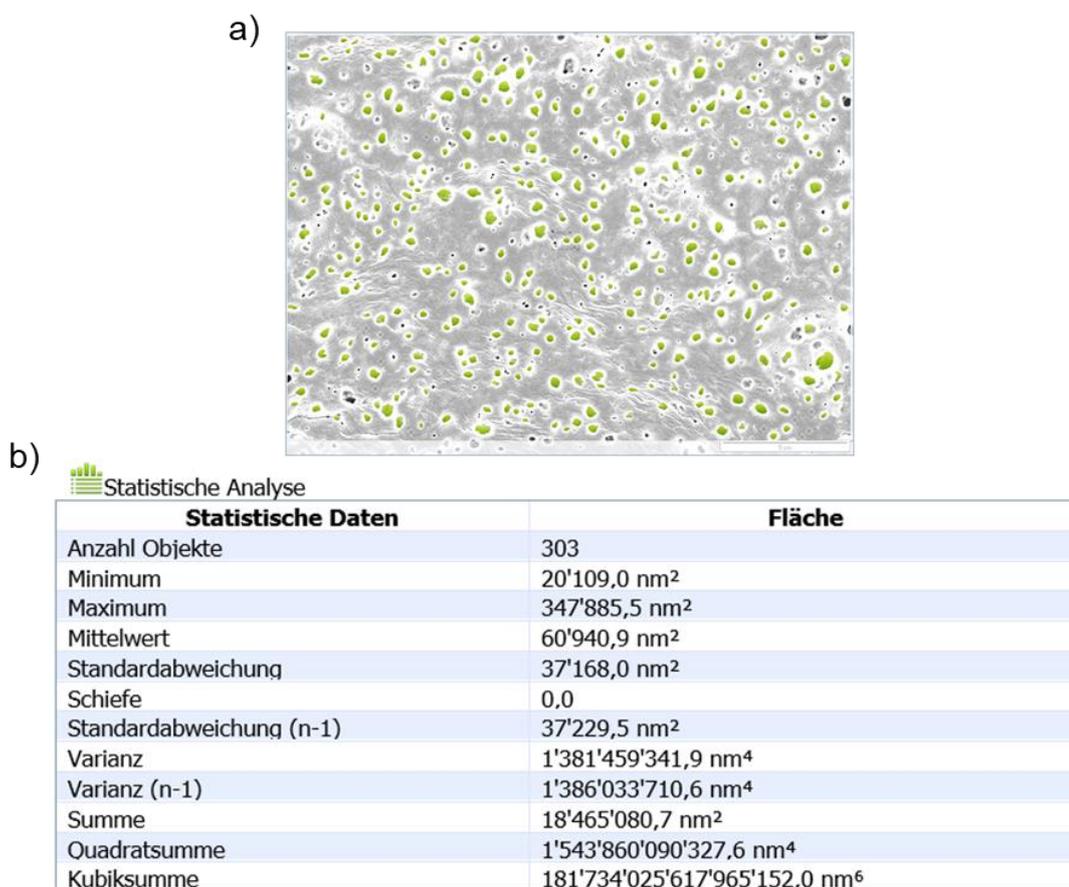


Abb. A.13: Bestimmung der Porengröße durch a) Erkennung der Poren auf der Oberfläche der Probe und b) statistische Analyse der markierten Poren mit der Software Imagic client ims.

A.5 Berechnung des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters $\chi_{1,2}$

Zuerst wurde aus den dreidimensionalen Hansen-Löslichkeitsparametern δ_D , δ_P und δ_H der beiden im Blockcopolymer enthaltenen Polymere der gemeinsame eindimensionale Hansen-Löslichkeitsparameter $A_{1,2}$ ermittelt. Anschließend erfolgte die Berechnung des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters $\chi_{1,2}$ unter Einbeziehung des mittleren Segmentvolumens des Blockcopolymer.^[177]

$$\chi_{1,2} = \frac{V_0}{RT} \cdot A_{1,2} \quad (\text{Gl. A.1})$$

mit

$$A_{1,2} = [(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + 0,25 \cdot (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + 0,25 \cdot (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2] \quad (\text{Gl. A.2})$$

und

$$V_0 = \frac{V_{0,1} + V_{0,2}}{2} \quad (\text{Gl. A.3})$$

und

$$V_{0,1} = \frac{M_1}{\rho_1} \quad \text{und} \quad V_{0,2} = \frac{M_2}{\rho_2} \quad (\text{Gl. A.4})$$

V_0	Mittleres Segmentvolumen des Blockcopolymer
$V_{0,1}, V_{0,2}$	Mittleres Segmentvolumen der Polymere
M_1, M_2	Molare Masse der Monomere
ρ_1, ρ_2	Dichte der Polymere bei 25 °C
$A_{1,2}$	Eindimensionaler Hansen-Löslichkeitsparameter
δ_{D1}, δ_{D2}	Hansen-Löslichkeitsparameter, Dispersion
δ_{P1}, δ_{P2}	Hansen-Löslichkeitsparameter, Polarität
δ_{H1}, δ_{H2}	Hansen-Löslichkeitsparameter, Wasserstoffbrücken

Die molaren Massen M und die Dichten ρ der Polymere und deren dreidimensionale Hansen-Löslichkeitsparameter δ_D , δ_P und δ_H (Dispersion, Polarität, Wasserstoffbrückenbindung) wurden der Literatur entnommen.^[178, 179]

In Tabelle A.1 sind die Literaturwerte und die berechneten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{1,2}$ für PS-*b*-P4VP und P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymere zusammengefasst.

*Tabelle A.1: Mittleres Segmentvolumen V_0 und Hansen-Löslichkeitsparameter δ_D , δ_P und δ_H (Dispersion, Polarität, Wasserstoffbrückenbindung) der einzelnen Polymere und die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{1,2}$ der PS-*b*-P4VP und P4mS-*b*-P4VP-Blockcopolymere.*

Polymer	V_0 [cm ³ mol ⁻¹]	δ_D [MPa ^{1/2}]	δ_P [MPa ^{1/2}]	δ_H [MPa ^{1/2}]	$\chi_{1,2}$
PS	99,2	18,5	4,5	2,9	
P4mS	117,0	18,0	1,0	0	
P4VP	91,4	19,0	8,8	5,9	
PS- <i>b</i> -P4VP					0,27
P4mS- <i>b</i> -P4VP					1,05

B Verwendete Gefahrenstoffe mit Sicherheitsdaten

Tabelle B.1: Auflistung der Gefahrenstoffe nach dem global harmonisierten System (GHS) mit dazugehörigen H-Sätzen (Gefahrenhinweise, engl. hazard statements) und P-Sätzen (Sicherheitshinweis, engl. precaution statements).

Chemikalie	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
4-Vinylpyridin	GHS02, GHS05, GHS06	H226, H301, H314, H317	P280, P301 + P310 + P330, P303 + P361 + P353, P304 + P340 + P310, P305 + P351 + P338, P333 + P313
Calciumhydrid	GHS02	H260	P223, P231 + P232, P370 + P378
Chloroform (auch deuteriert)	GHS06, GHS08	H302, H315, H319, H331, H336, H351, H361d, H372	P260, P280, P301 + P312 + P330, P304 + P340 + P312, P305 + P351 + P338, P403 + P233
Dibutylmagnesium	GHS02, GHS05	H260, H225, H304, H314, H336, H410	P280, P301 + P330 + P331, P305 + P351 + P338, P310, P261, P301 + P310, P331, P273, P402 + P404

Verwendete Gefahrstoffe

Chemikalie	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Dimethylacetamid	GHS07, GHS08	H312 + H332, H319, H360D	P201, P261, P280, P302 + P352 + P312, P304 + P340 + P312, P308 + P313
Ethylaluminium- dichlorid	GHS02, GHS05, GHS07, GHS08, GHS09	H250, H260, H314	P210, P231 + P232, P280, P303 + P361 + P353, P304 + P340 + P310, P305 + P351 + P338, P335 + P334, P370 + P378, P422
Epo-tek 301	GHS05, GHS07, GHS09	H302+H312+H332, H315, H317, H318, H411	P280, P302 + P352, P304 + P340, P305 + P351 + P338, P310, P333 + P313, P301 + P310, P501
Iod	GHS07, GHS08, GHS09	H312 + H332, H315, H319, H335, H372, H400	P260, P273, P280, P305 + P351 + P338, P314
Kohlenstoffdioxid	GHS04	H280	P410 + P403
Lithiumchlorid	GHS07	H302, H315, H319	P301 + P312 + P330, P305 + P351 + P338

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Chemikalie	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Methanol	GHS02, GHS06, GHS08	H225, H301+H311+H331, H370	P210, P270, P280, P303 + P361 + P353, P304 + P340, P308 + P311
Poly(4-vinylpyridin)	GHS07	H315, H319, H335	P261, P305 + P351 + P338
sec-Butyllithium	GHS02, GHS05, GHS07, GHS08, GHS09	H225, H250, H260, H304, H314, H336, H410	P210, P222, P223, P231 + P232, P370 + P378, P422
Styrol	GHS02, GHS07, GHS08	H226, H315, H319, H332, H361d, H372	P210, P302 + P352, P305 + P351 + P338, P314
Tetrahydrofuran	GHS02, GHS07, GHS08	H225, H302, H319, H335, H351	P210, P280, P301 + P312 + P330, P305 + P351 + P338, P370 + P378, P403 + P235
Tetramethylsilan	GHS02	H224	P210

Diese am Helmholtz-Zentrum Geesthacht synthetisierten Blockcopolymere sind noch nicht vollständig charakterisiert:

Polystyrol-*b*-Poly(4-vinylpyridin)

Poly(4-methylstyrol)-*b*-Poly(4-vinylpyridin)

Tabelle B.2: Gefahrensymbole nach GHS.^[180]

Kodierung	Piktogramm	Kennzeichnung (Kap.)
GHS01		Explosive Stoffe/Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoff (2.1), selbstzersetzliche Stoffe und Gemische und organische Peroxide (2.8, 2.15)
GHS02		Entzündbare Gase (2.2), Aerosole (2.3), entzündbare Flüssigkeiten und Feststoffe (2.6, 2.7), selbstzersetzliche Stoffe und Gemische und organische Peroxide (2.8, 2.15), Pyrophore (2.9 – 2.12)
GHS03		Oxidationsmittel (2.4, 2.13, 2.14)
GHS04		Gase unter Druck (2.5)
GHS05		Korrosiv gegenüber Metallen (2.16), Ätz-/ Reizwirkung auf die Haut (3.2), schwere Augenschädigung/-reizung (3.3)

Kodierung	Piktogramm	Kennzeichnung (Kap.)
GHS06		Akute Toxizität (3.1)
GHS07		Akute Toxizität (3.1), Ätz-/Reizwirkung auf die Haut (3.2), schwere Augenschädigung/-reizung (3.3), Sensibilisierung der Haut (3.4), spezifische Zielorgan-Toxizität (3.10), die Ozonschicht schädigend (5.1)
GHS08		Sensibilisierung der Atemwege (3.4), Keimzell-Mutagenität (3.5), Karzinogenität (3.6), Reproduktionstoxizität (3.7), spezifische Zielorgan-Toxizität (3.8, 3.9), Aspirationsgefahr (3.10)
GHS09		Akut und langfristig gewässergefährdend (4.1)

Tabelle B.3: Auflistung der Gefahrenhinweise.^[181]

H224	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
H250	Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
H260	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.

H280	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H317	Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H318	Verursacht schwere Augenschäden.
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H331	Giftig bei Einatmen.
H332	Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen.
H360D	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H361d	Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H370	Schädigt die Organe.
H372	Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
H312 + H332	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt oder Einatmen.
H301 + H311 + H331	Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
H302 + H312 + H332	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
H400	Sehr giftig für Wasserorganismen.
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Tabelle B.4: Auflistung der Sicherheitshinweise.^[181]

P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
P222	Keinen Kontakt mit Luft zulassen.
P223	Keinen Kontakt mit Wasser zulassen.
P260	Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
P261	Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.
P270	Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P231 + P232	Inhalt unter inertem Gas/... handhaben und aufbewahren. Vor Feuchtigkeit schützen.
P310	Sofort Giftinformationszentrum/Arzt/... anrufen.
P312	Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum/Arzt/... anrufen.
P314	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P330	Mund ausspülen.
P331	Kein Erbrechen herbeiführen.
P334	In kaltes Wasser tauchen (oder nassen Verband anlegen).
P335	Lose Partikel von der Haut abbürsten.
P301 + P310	Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum/Arzt/... anrufen.
P301 + P312	Bei Verschlucken: Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum/Arzt/... anrufen.

P302 + P352	Bei Berührung mit der Haut: Mit viel Wasser/... waschen.
P304 + P340	Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.
P308 + P311	Bei Exposition oder falls betroffen: Giftinformationszentrum/ Arzt/... anrufen.
P308 + P313	Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P333 + P313	Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P370 + P378	Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
P301 + P330 + P331	Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.
P303 + P361 + P353	Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen (oder duschen).
P305 + P351 + P338	Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
P402 + P404	An einem trockenen Ort aufbewahren. In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
P403 + P233	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten.
P403 + P235	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten.
P410 + P403	Vor Sonnenbestrahlung schützen. An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P501	Inhalt/Behälter ... zuführen.

Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymermembranen

Danksagung

Ich möchte diese Seite nutzen, um mich bei all denjenigen herzlich zu bedanken, die mich während meiner Promotion so tatkräftig unterstützt und geduldig begleitet haben.

Mein spezieller Dank gilt meinen beiden Betreuern: meinem Doktorvater und Institutsleiter Prof. Dr. Volker Abetz und meinem Abteilungsleiter PD Dr. Ulrich A. Handge. Sie ermöglichten mir die Bearbeitung des interessanten Themas und gaben mir die Chance, mich intensiv damit zu beschäftigen und die Ergebnisse internationalem Fachpublikum zu präsentieren.

Zudem bedanke ich mich bei Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Großer Dank geht an die Kollegen des Instituts. Die oft geführten Gespräche und Diskussionen dienten als Anregung und Denkanstoß. Sie standen mir immer mit Rat und Tat zur Seite. Besonderer Dank gilt den Mikroskopie-Feen Clarissa Abetz und Anke-Lisa Höhme, den Anionik-Experten Brigitte Lademann und Dr. Prokopios Georgopoulos, den Analyse-Spezis Maren Brinkmann und Silvio Neumann, der ebenfalls geduldig Hochdruck-DSC durchgeführt hat, den Schäum-Partnern Kristian Buhr und Joachim Koll, der Rheo-Dame Ivonne Ternes und allen anderen, deren Auflistung diese Seite sprengen würde.

Zudem gilt mein Dank den Doktoranden und Post-Docs des Instituts, die nicht nur den Arbeitsalltag, sondern auch diverse Abende mit Leben gefüllt haben: Christian, Thomas, Dave und Alberto – Ihr wart mir eine große moralische Hilfe.

Mein besonderer Dank richtet sich an meinen jetzigen Arbeitgeber, der mir den Freiraum gab, diese Dissertation anzufertigen, und an Dr. Andreas Peine, der mir in dieser Situation so viel Zuspruch entgegenbrachte.

Zuletzt danke ich meiner Familie und meinen Freunden, ohne die das Gesamtprojekt nicht zustande gekommen wäre.

Ganz, ganz vielen Dank!

Lebenslauf

Name: Maria Schulze
Geburtstag: 18.07.1987
Geburtsort: Dresden
Staatsangehörigkeit: Deutschland

Berufliche Tätigkeit und Ausbildung

seit 06/2017 Chemiker in der Entwicklung von Schaumsystemen,
W. Köpp GmbH & Co.KG, Aachen, Zweigwerk Bovenden

11/2013 – 01/2017 Doktorand am Institut für Polymerforschung,
Helmholtz-Zentrum Geesthacht
*„Lösemittelfreie Herstellung von porösen Polymer-
membranen durch Schäumen von Blockcopolymeren mit
physikalischen Treibmitteln“*

10/2011 – 10/2013 Masterstudium Chemie,
TU Clausthal
Abschluss: Master of Science, sehr gut

01/2013 – 09/2013 Masterpraktikum und Masterarbeit (Erasmus),
University of Surrey, Guildford, UK
*“Preparation and Characterization of Electrically Conduc-
tive Adhesives made with Reduced Graphene Oxide”*

10/2008 – 09/2011 Bachelorstudium Chemie- und Umwelttechnik,
Hochschule Merseburg
Abschluss: Bachelor of Engineering, gut

03/2011 – 09/2011 Bachelorpraktikum und Bachelorarbeit,
Celanese Emulsion Polymers, Frankfurt am Main
*„Messungen von leichtflüchtigen organischen
Verbindungen in Produkten auf Dispersionsbasis mit dem
Emissionsprüfkammerverfahren nach DIN EN ISO 16000“*

10/2006 – 08/2008 Bachelorstudium Chemie, TU Dresden

08/1998 – 07/2006 Abitur, Hans-Erlwein-Gymnasium, Dresden,
Abschluss: gut

Veröffentlichungen

M. Schulze, U.A. Handge, S. Rangou, J. Lillepärq, V. Abetz; *Thermal properties, rheology and foams of polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) diblock copolymers*; Polymer 70 **2015**, 88.

M. Schulze, U.A. Handge, V. Abetz; *Preparation and characterisation of open-celled foams using polystyrene-b-poly(4-vinylpyridine) and poly(4-methylstyrene)-b-poly(4-vinylpyridine) diblock copolymers*, Polymer 108 **2017**, 400.

Vorträge und Poster

M. Schulze, J. Bailer, J. Koll, U.A. Handge; *Herstellung von Polymerschäumen auf Basis von Polystyrol und Styrolcopolymeren*; eingeladener Vortrag beim ISCO-Anwendertreffen Pumpen und Fördern (03.11.2015), Heidelberg

M. Schulze, U.A. Handge, S. Rangou, J. Lillepärq, V. Abetz; *Influence of processing parameters on the foaming performance of polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) diblock copolymers*; Vortrag auf der Polymer Processing Society Conference (21.-25.09.2015), Graz, Österreich

M. Schulze, U.A. Handge, S. Rangou, J. Lillepärq, V. Abetz; *Influence of molecular architecture and processing parameters on the characteristics of foams of polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) diblock copolymers*; Posterbeitrag auf der Annual European Rheology Conference AERC2015 (14.-17.04.2015), Nantes, Frankreich

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Göttingen, den 26.10.2018

Maria Schulze

Erklärung über frühere Promotionsversuche

Hiermit erkläre ich, dass zuvor keine weiteren Promotionsversuche unternommen worden sind oder an anderer Stelle vorgelegt wurden.

Göttingen, den 26.10.2018

Maria Schulze