

# Synergetische Organogelator-Polymer-Komposite

## Strukturbildung und Anwendungsmöglichkeiten

### Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
an der Fakultät für Chemie  
der Universität Duisburg-Essen

von

Felix Leven

„The top of the mountain is nothing without the climb”

*Simbiatu Abisola Abiola Ajikawo*

# DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

*Offen im Denken*

ub | universitäts  
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

**DOI:** 10.17185/duepublico/78908

**URN:** urn:nbn:de:hbz:465-20230914-112238-6

Alle Rechte vorbehalten.

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von Juni 2018 bis Mai 2023 am Lehrstuhl für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen, in Kooperation mit der Westfälischen Hochschule, unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht angefertigt.

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. M. Epple

Referent: Herr Prof. Dr. M. Ulbricht

Korreferent: Herr Prof. Dr. R. Ostermann

Tag der Disputation: 16.08.2023

Abgabe der Dissertation: 06.2023

„Hiermit bestätige ich, die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.“

Felix Leven

## Danksagung

Mein erster und größter Dank gebührt meinen beiden Doktorvätern Prof. Dr. Mathias Ulbricht und Prof. Dr. Rainer Ostermann für die engagierte Betreuung meiner Arbeit und den regelmäßigen Austausch. Die konstruktiven Diskussionen haben mir stets geholfen einen kritischen Blick für die Thematik beizubehalten und gleichzeitig immer wieder neue Ideen zu entwickeln.

Weitergehend danke ich allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises. Besonders hervorheben möchte ich dabei meinen guten Freund Johannes Limberg M.Sc. B.Sc. dda, der die Zeit meiner Promotion durch zahllose Exkurse in alle möglichen Bereiche der Chemie und das eine oder andere Schachspiel massiv bereichert hat. Ich hätte mir keinen besseren intellektuellen Sparringspartner wünschen können.

Im selben Rahmen danke ich Jessica Noll, Lennard Zimmermann, Christoph Weidmann, Steven Konopka und Ingo Schollmeyer für die gute Zusammenarbeit und viele zielführende Gespräche.

Ich bin meiner Familie tief verbunden und dankbar für die jahrelange Unterstützung und den Rückhalt, den ich erfahren durfte. Ihr habt mich stets motiviert, mir bei Bedarf einen Stoß in die richtige Richtung gegeben und geholfen meine Ziele anzugehen.

Ein besonderer Dank gebührt Dr. Gisbert Puzicha und seiner Frau Katalin Horvath, ohne die ich meinen Weg in die Chemie vielleicht nie gefunden hätte. Sie haben mich auf meinem Werdegang begleitet und meine fachliche, sowie persönliche Entwicklung entscheidend geprägt.

Ich danke meinen Freunden für die emotionale Unterstützung und den sozialen Ausgleich in stressigen Zeiten. Ihr habt den Lebensabschnitt meiner Promotion mitgestaltet und bereichert.

Ich danke dem Evangelischen Studienwerk Villigst für mein Promotionsstipendium, die ideale Förderung, den interdisziplinären Austausch, den offenen und warmherzigen Umgang miteinander und die Gelegenheit bei jedwedem Problem einen kompetenten, hilfreichen Ansprechpartner zu haben.

Ich gedenke Frau Prof. Dr. Sibylle Planitz, die leider viel zu früh von uns gegangen ist und meinen Weg nachhaltig geprägt hat.

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	III
Abkürzungsverzeichnis.....	V
Abstract.....	VIII
Zusammenfassung.....	IX
1 Einführung.....	1
2 Stand der Forschung und Grundlagen.....	3
2.1. Organogelatoren.....	3
2.2. Aerogele.....	5
2.3. Theorie des Wärmetransports in porösen Materialien.....	9
2.3.1. Allgemeiner Wärmetransport.....	9
2.3.2. Wärmetransport im Festkörper.....	10
2.3.3. Strahlungsbeitrag zum Wärmetransport.....	11
2.3.4. Wärmetransport in Gasen.....	11
2.3.5. Kopplungseffekte.....	13
2.4. Latente Wärmespeicher.....	14
3 Synergetisch aufgebaute Organogelator-Polymer-Kompositen.....	18
3.1 Hypothese und Konzept.....	18
3.1.1 Potenzielle Einflussgrößen.....	20
3.2 Lösungsweg und Aufgaben zum Nachweis der Hypothese.....	21
3.3 Lösungsweg und Aufgaben zur Anwendung des Konzepts.....	23
3.3.1 Aerogele als Dämmmaterial.....	24
3.3.2 Formstabile latente Wärmespeicher.....	24
4 Experimentelles.....	26
4.1 Synthese von Organogelatoren.....	26
4.1.1 Synthese von sorbitolbasierten Organogelatoren.....	26
4.1.2 Synthese des Dendrimer-basierten Gelators „F2“.....	28
4.2 Herstellung von organogelatorbasierten Aerogelen.....	30
4.2.1 Trocknung von Aerogelen.....	30
4.2.1.1 Gefriertrocknung.....	31
4.2.1.2 Überkritische Trocknung.....	31
4.3 Herstellung von formstabilen latenten Wärmespeichern.....	33
4.4 Charakterisierungsmethoden.....	34
4.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	34
4.4.2 Wärmeleitfähigkeit.....	35

4.4.3.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) .....	35
4.4.4.	Dichte .....	36
4.4.5.	Kontaktwinkel.....	36
4.4.6.	Oberflächenbestimmung mittels Gasadsorption .....	37
4.4.7.	Shore-Härte .....	38
4.4.8.	Druckfestigkeit.....	39
4.4.9.	Rückhaltefähigkeit von latenten Wärmespeichern.....	39
4.4.10.	Wärmetransport und Schmelzverhalten .....	40
4.4.11	Erweichungspunkt .....	40
5.	Ergebnisse und Diskussion .....	41
5.1.	Nachweis des postulierten Strukturbildungsverhaltens .....	41
5.1.1	Gelatoren.....	41
5.1.2	Polymere.....	46
5.1.3	Gelator-Polymer-Komposite.....	49
5.1.4	Einfluss der Kompositzusammensetzung .....	57
5.1.5	Multikomponentensysteme .....	64
5.1.5.1	Komposite mit mehreren Gelatoren .....	64
5.1.5.2	Komposite mit mehreren Polymeren .....	69
5.1.6	Trocknungsprozesse .....	72
5.1.6.1	Vergleich der Trocknungsmethoden .....	74
5.2.	Komposite in der Anwendung.....	80
5.2.1	Aerogele als Dämmstoff .....	80
5.2.2	Weitere Aerogel-Anwendungen.....	84
5.2.3	Latente Wärmespeicher .....	86
5.2.3.1	Rückhaltefähigkeit und mechanisches Verhalten der PCM-Komposite.....	87
5.2.3.1	Betrachtung thermischer Vorgänge im PCM-Kompositmaterial .....	96
5.2.3.3	Vergleich der hergestellten Komposite mit der aktuellen Literatur .....	100
6.	Fazit und Ausblick.....	103
6.1	Fazit .....	103
6.2	Ausblick.....	105
	Abbildungsverzeichnis.....	107
	Tabellenverzeichnis .....	111
	Literatur.....	112
	Anhang .....	117
	Chemikalienliste .....	118

## Abkürzungsverzeichnis

Boc <sub>2</sub> O	Di-tert-butylidicarbonat
Boc-Asp-OH	N-(tert.-Butoxycarbonyl)-L-asparaginsäure
D2,4-DMBS	1,3:2,4-Di-(2,4-dimethylbenzyliden)sorbitol
D3,4-DMBS	1,3:2,4-Di-(3,4-dimethylbenzyliden)sorbitol
DBS	1,3:2,4-Dibenzyliden-d-sorbitol
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCU	Dicyclohexylharnstoff
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DpEBS	Di-(4-ethylbenzyliden)sorbitol
DSC	Differential Scanning Calorimetry
H-Asp-OEt HCl	L-Asparaginsäure-Diethylester-Hydrochlorid
HDPE	High-Density Polyethylen
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
LMWG	Low-Molecular-Weight-Gelators
MBS	2,4-monobenzyliden-D-sorbitol
MSA	Maleinsäureanhydrid
PCM	Phase Change Material – latenter Wärmespeicher
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglykol
PMP	Poly(4-methyl-1-penten)
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SiO <sub>2</sub>	Siliziumoxid
tBuOH	tert-Butanol
TBPMN	1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)methylen]-nonitol
TBS	1,3:2,4:5,6-tribenzyliden-D-sorbitol
TCB	Trichlorbenzol

TD	Tetradecanol
TFA	Trifluoressigsäure
THB	Transient Hot Bridge
THF	Tetrahydrofuran
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
UHMWPE	Ultrahochmolekulares Polyethylen
WMO	Weltorganisation für Meteorologie

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits in folgenden Fachzeitschriften publiziert:

F. Leven, M. Ulbricht, J. Limberg, R. Ostermann, "Novel finely structured polymer aerogels using organogelators as a structure-directing component" *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9 (36), 20695 – 20702. DOI: 10.1039/D1TA06161E. (IF:14,511)

F. Leven, J. Limberg, J. Noll, M. Ulbricht, R. Ostermann, "Enhancing the phase change material properties by an energy-efficient one-step preparation method using organogelator-polyolefin composites" *Mater. Adv.* **2022**, 3 (21), 7872 – 7880. DOI: 10.1039/D2MA00578F (IF: n/a)

Auszüge der Ergebnisse wurden auf folgenden Veranstaltungen präsentiert:

Symposium "Energie-Campus" der Stiftung Energie & Klimaschutz im Rahmen des Ideenwettbewerbs „Energie und Umwelt – Meine Idee für morgen“ **2020**, Vortragstitel: „Nanostrukturierung von porösen Polymersystemen“

GDCh-Wissenschaftsforum Chemie (WiFo) **2021**, Postertitel: „One-step synthesis for stabilized PCM composites“

11th Young Chemists Symposium (JCS) Ruhr **2023**, Postertitel: "One-step synthesis of synergistically stabilised PCM composites"

## Abstract

This dissertation describes the synergetic structure formation of novel organogelator-polymer composites and their potential applications. For this purpose, a structure formation mechanism was postulated and its validity analyzed. According to the hypothesis, it is possible to mechanically stabilize otherwise very fragile networks of organogelators by attaching semi-crystalline polyolefins to their surface. Proving the assumptions is the core of this work. Since this is not possible in a direct way without leaving gaps, circumstantial evidence was collected via a large number of different experiments and conclusively assembled. In addition, the composites were successfully tested for several potential applications, such as thermal insulation and latent heat storage, and their performance was evaluated.

A variety of gelators and polymers were selected and considered for the composite formation. In order to recognize the limits of the system, materials were also deliberately selected which, according to the hypothesis, would have to be regarded as unsuitable in individual properties. During structure formation, the gelator and the polymer are homogeneously dissolved in a suitable solvent. During the subsequent cooling of the solution, the gel network must first be formed, whose fibrillar surface serves as a nucleation point for the crystallization of the polymer. The stabilized structures obtained can be transferred to an aerogel via supercritical or freeze drying and then be characterized. The best results were obtained with isosorbide-based gelators in combination with polyolefins. The influence of various parameters on the composite properties was investigated in this model system. Different polymers were used to assess the effect of different chain lengths, molecular masses, concentrations and mixing ratios on the obtained structure, mechanical stability, specific surface area, density and thermal conductivity. In this way, a general system understanding could be developed. Several drying methods were used to convert the composites into aerogels. As expected, with supercritical drying, less shrinkage occurs and higher specific surfaces are obtained. However, freeze-drying also yielded good results and in a novel method of freeze drying, parts of the gelator, which primarily has a structure-directing function, could be extracted and recycled in an initial solvent exchange to tert-Butyl alcohol.

For a practical application of the composites, their suitability as insulating materials was tested first. The aerogels produced for this purpose achieve minimum thermal conductivities of 27 mW/m·K, but they are very fragile. The composites are superhydrophobic and have specific surface areas of up to 133 m<sup>2</sup>/g. Materials with sufficient mechanical stability show a density of 0.1 g/cm<sup>3</sup> and a thermal conductivity of 30 mW/m·K. Thus, the obtained aerogels are superior to conventional insulating materials, but cannot compete with high-performance insulating materials.

The composites were also used as support materials for phase change materials (PCM). Here, the PCM can act as a solvent, which massively simplifies the manufacturing process. The materials obtained achieve extremely high loading rates and exhibit very low mass loss via thermal cycling. Paraffin, in particular, is especially suitable in combination with TBPMN\* and polyolefins. Composites with a solidification enthalpy of 177.5 J/g were obtained without suffering any loss of stability or retention capacity. The material therefore clearly surpasses the state of the art.

\* 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)methylene]-nonitol

## Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschreibt die synergetische Strukturbildung von neuartigen Organogelator-Polymer-Kompositen und deren Anwendungsmöglichkeiten. Hierzu wurde ein Strukturbildungsmechanismus postuliert und dessen Gültigkeit analysiert. Entsprechend der Hypothese ist es möglich ansonsten fragile Netzwerke von Organogelatoren mechanisch zu stabilisieren, indem teilkristalline Polyolefine auf deren Oberfläche angelagert werden. Der Nachweis der aufgestellten Annahmen bildet das Kernstück dieser Arbeit. Da dies auf direktem Weg nicht lückenlos möglich ist, wurden Indizienbeweise über eine Vielzahl verschiedener Versuche gesammelt und zu einem schlüssigen Bild zusammengesetzt. Darüber hinaus wurde der anwendungsnahe Nutzen der erhaltenen Komposite anhand von Beispielen beschrieben.

Für die Strukturbildung wurde eine Reihe von Gelatoren und Polymeren ausgewählt und betrachtet. Um die Grenzen des Systems zu erkennen, wurden bewusst auch Materialien ausgewählt, welche entsprechend der Hypothese in einzelnen Eigenschaften als ungeeignet zu betrachten wären. Bei der Strukturbildung werden der Gelator und das Polymer in einem geeigneten Lösemittel homogen gelöst. Beim darauffolgenden Abkühlen der Lösung muss zunächst das Gelnetzwerk gebildet werden, dessen fibrilläre Oberfläche als Keimstelle für die Kristallisation des Polymers dient. Die erhaltenen stabilisierten Strukturen können via überkritischer oder Gefriertrocknung in ein Aerogel überführt und analysiert werden. Die besten Ergebnisse wurden mit Gelatoren auf Isosorbid-Basis (insbesondere TBPMN\*) in Verbindung mit Polyolefinen erzielt. An diesem Modellsystem wurde der Einfluss diverser Parameter auf die Compositeigenschaften untersucht. Es wurden verschiedene Polymere eingesetzt um die Wirkung unterschiedlicher Kettenlängen, molekularer Massen, Konzentrationen und Mischungsverhältnisse auf die erhaltene Struktur, mechanische Stabilität, spezifische Oberfläche, Dichte und Wärmeleitfähigkeit zu erfassen. Auf diese Art konnte ein allgemeines Systemverständnis aufgebaut werden. Die Trocknungsmethoden um die Komposite in Aerogele zu überführen liefern unterschiedlich gute Resultate. Bei der überkritischen Trocknung tritt weniger Schrumpf auf und es werden höhere spezifische Oberflächen erhalten. In einem Sonderfall der Gefriertrocknung konnten jedoch in einem vorgeschalteten Lösemittelaustausch gegen tert-Butanol Teile des Gelators, welcher in erster Linie eine strukturdirigierende Funktion übernimmt, extrahiert und recycelt werden.

Für eine praktische Anwendung der Komposite wurde zunächst die Tauglichkeit als Dämmstoff getestet. Die hierzu hergestellten Aerogele erreichen minimale Wärmeleitfähigkeiten von 27 mW/m·K, dabei sind sie allerdings sehr fragil. Die Komposite sind superhydrophob und weisen spezifische Oberflächen bis 133 m<sup>2</sup>/g auf. Materialien mit hinreichender mechanischer Stabilität verfügen über eine Dichte von 0,1 g/cm<sup>3</sup> und eine Wärmeleitfähigkeit von 30 mW/m·K. Damit sind die erhaltenen Aerogele zwar konventionellen Dämmstoffen überlegen, können aber nicht mit Hochleistungsdämmstoffen konkurrieren.

Die Komposite wurden ebenfalls als Supportmaterial für latente Wärmespeicher (PCM) verwendet. Dabei kann das PCM die Rolle des Lösemittels übernehmen, was den Herstellungsprozess massiv vereinfacht. Die erhaltenen Materialien erreichen extrem hohe Beladungsraten und weisen über zyklische thermische Belastung einen sehr geringen Massenverlust auf. Insbesondere Paraffin eignet sich in Kombination mit TBPMN und Polyolefinen besonders gut. Es wurden Komposite mit einer Erstarrungsenthalpie von 177,5 J/g erhalten, ohne einen Verlust an Stabilität oder Rückhaltefähigkeit in Kauf nehmen zu müssen. Das Material übertrifft damit den Stand der Technik deutlich.

\* 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)methylen]-nonitol

# 1 Einführung

Der anthropogene Klimawandel und seine Folgen für Flora und Fauna stellen eine der größten Herausforderungen unserer Zeit dar. Bereits seit vielen Jahren ist diese Thematik im öffentlichen Bewusstsein, der Politik und Wirtschaft von hoher Relevanz. Hierbei geht es nicht nur um die Verknappung fossiler Energieträger, den stetigen Anstieg von Strom- und Gaspreisen und die Realisierung einer nachhaltig orientierten Energiewende, sondern um fundamentale Veränderungen in der Gesellschaft. 2007 wurde der Klimaschutz zu einem der zentralen Punkte auf dem G8 Gipfel in Heiligendamm. [1] Neben der Notwendigkeit zur globalen CO<sub>2</sub>-Reduktion wurde eine weltweit verbesserte Energieeffizienz als nachhaltiger und kostengünstiger Weg die Treibhausemissionen zu verringern bei gleichzeitiger Erhöhung der Energieversorgungssicherheit gefordert. [2] Obgleich an vielen Stellen ein Umdenken stattgefunden hat und Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler seit Jahrzehnten das Thema aus verschiedensten Blickwinkeln erforschen, ist unsere aktuelle Situation prekärer denn je. Bedingt durch die Erderwärmung kommt es immer öfter zu Extremwetterkatastrophen wie Stürmen, Überschwemmungen, Dürren und Bränden. Laut den Aufzeichnungen der Weltorganisation für Meteorologie (WMO) hat sich die Anzahl dieser Wetterphänomene in den vergangenen 50 Jahren verfünffacht. [3] Der Klima-Risiko-Index zeigt ein ähnliches Bild. Insbesondere große Teile Europas und Asiens sind bereits stark betroffen. [4] Summa Summarum besteht also weiterhin dringender Handlungsbedarf um die bereits deutlich sichtbare Problematik anzugehen.

Neben dem Ausbau der erneuerbaren Energien ist auch der Umgang mit der gewonnenen Energie entscheidend. Durch eine effiziente Nutzung kann der Energieverbrauch reduziert werden. Weltweit wird ein Drittel der Energie zur Klimatisierung von Gebäuden verwendet. [5] In Deutschland sind es 29%, wie aus Abbildung 1 zu entnehmen ist. [6–8] Optimierungen auf diesem Sektor haben ein entsprechend großes Potenzial die vorhandenen Ressourcen zu schonen und damit in direkter Folge CO<sub>2</sub> einzusparen. Hierfür eignen sich u. a. Hochleistungsdämmstoffe wie Aerogele um den Wärmeverlust von Gebäuden zu minimieren. Diese nanostrukturierten Festkörper erreichen Wärmeleitfähigkeiten von  $< 20 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$  und sind damit gebräuchlichen Dämmstoffen deutlich überlegen. Die Herstellung von Aerogelen ist allerdings sehr energie- und kostenintensiv, weswegen sie derzeit nur in Spezialanwendungen zum Einsatz kommen. Weitergehend können latente Wärmespeicher (PCM) zur (Rück-) Gewinnung von Abwärme verwendet werden. Dies ist insbesondere für Prozesswärme [8] (Abb. 1), Solarenergie-Speicher und die Temperaturkontrolle von elektrischen Anwendungen interessant. Für eine Vielzahl dieser Anwendungen werden die PCMs immobilisiert bzw. formstabil eingesetzt. Die hierzu verwendeten Supportmaterialien sind meist poröse Feststoffe,

**ANTEILE VON WÄRME AM ENDEENERGIEVERBRAUCH 2021**

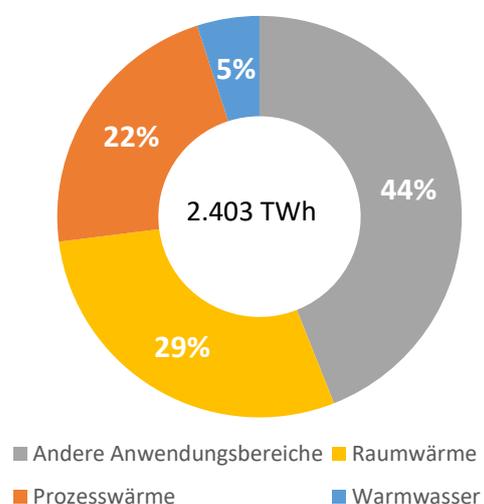


Abbildung 1: Anteile der Anwendungsbereiche von Wärme am Endenergieverbrauch in Deutschland 2021

welche mit dem latenten Wärmespeicher gefüllt werden. Die Leistungsfähigkeit der formstabilen PCMs hängt hierbei stark von der Struktur und Beladungsrate des Trägermaterials ab. Grundsätzlich gilt, je geringer der Anteil des Supportmaterials desto besser.

Ziel dieser Forschung ist die Herstellung und Charakterisierung von feinstrukturierten Feststoffen über einen neuartigen Ansatz, bei dem Organogelatoren via Anlagerung von Polyolefinen mechanisch stabilisiert werden. Hierzu muss zunächst der Strukturbildungsmechanismus analysiert und auf seine Grenzen getestet werden, um ein möglichst umfassendes Systemverständnis zu generieren. Die erhaltenen offenporigen Strukturen eignen sich für diverse Anwendungen. Insbesondere die Nutzung als Dämmmaterial und Träger für latente Wärmespeicher liegt nahe, weswegen diese eingehend in dieser Arbeit betrachtet werden. Die erhaltenen Materialien sollen idealerweise eine vergleichbare oder bessere Leistungsfähigkeit verglichen mit kommerziell etablierten Systemen aufweisen, bei gleichzeitig einfacher und energieeffizienter Herstellung und hoher Wiederverwendbarkeit.

## 2. Stand der Forschung und Grundlagen

### 2.1. Organogelatoren

Organogelatoren sind Moleküle, die mit Hilfe von chemischen und physikalischen Wechselwirkungen dreidimensionale Netzwerke in Lösungen und Schmelzen aufbauen können. Hierbei handelt es sich meist um Wasserstoffbrückenbindungen über OH- und NH-Funktionen,  $\pi$ -Stacking, ionische Wechselwirkung und van-der-Waals-Kräfte. [9–13] Bei den meisten Gelatoren handelt es sich um Moleküle mit (im Verhältnis zum späteren Gelnetzwerk) geringem Molekulargewicht, die in einem Sol-Gel-Prozess ein Netzwerk aufbauen. Diese werden „LMWG“ (Low-Molecular-Weight-Gelators) genannt. Auch Polymere können u.a. durch Anquellen Gele bilden, diese sind für diese Arbeit allerdings von untergeordneter Relevanz. Typische Stoffklassen auf denen Gelatoren beruhen sind unter anderem Aminosäuren [13, 14], Isosorbid-Derivate [10, 12, 15–18], Amine [18, 19] und Fullerene [18]. Die Moleküle selbst verfügen oft über mehrere funktionelle Gruppen und sind meist symmetrisch aufgebaut. Für die Vorhersage ob ein Molekül sich als Gelator eignet gibt es zwar rechnerische Ansätze via Molekulardynamik-Simulation, diese basieren allerdings auf rein empirischen Grundlagen und liefern keine mechanistische Erklärung. [20]

Für den Ablauf der Gelbildung existieren mehrere theoretische Ansätze. Die gängigste Methode das Phänomen zu erklären ist das Flory-Stockmayer-Modell, in dem der Sol-Gel-Übergang über die Änderung der rheologischen Eigenschaften definiert wird. Sobald die feste Phase des Gelatornetzwerks sich über das vollständige Probenvolumen erstreckt ist der Gelpunkt erreicht. Die Viskosität des Systems geht dabei gegen unendlich und am Gelkörper kann ein E-Modul bestimmt werden. [21] Bei der Bestimmung des Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmoduls ( $G''$ ) über den Gelationsvorgang, liegt der Gelpunkt am Schnittpunkt der Kurven. Bei der Messung ist allerdings zu beachten, dass die Gelbildung mechanisch weitestgehend ungestört ablaufen sollte.

Die meisten LMWG gehören zur Klasse der spontanen Gelatoren. Diese sind bei Raumtemperatur im zu gelierenden Lösemittel unlöslich und bilden ein Sol. Durch Erhitzen des Sols erhöht sich allerdings die Löslichkeit und eine echte Lösung entsteht. Wird diese dann wieder abgekühlt findet eine Selbstorganisation der Gelatormoleküle statt und das Netzwerk wird aufgebaut. [22] Alternativ zu den spontanen Gelatoren sind Quenchgelatoren und kalte Gelierer zu erwähnen. Wie bereits der Name nahe legt bilden Quenchgelatoren nur dann ein Gelnetzwerk aus, wenn diese aus einer heißen Lösung sehr schnell abgekühlt werden und eine übersättigte Lösung entsteht. Kalte Gelierer hingegen werden als heiße konzentrierte Lösung schnell dem kalten zu gelierenden Lösemittel zugegeben.

Ob ein LMWG zur Gelation eines Lösemittels geeignet ist hängt stark von seinen Wechselwirkungen mit dem Lösemittel ab. Hierbei muss die Selbstorganisation der Moleküle zu eindimensionalen Strukturen bei der Verwendungstemperatur des Gels bevorzugt sein. Ist die Löslichkeit zu hoch entsteht selbst nach vorheriger Unterkühlung langfristig eine echte Lösung, ist sie zu gering werden die Teilchen koagulieren und ausfallen. Um diesen Zusammenhang quantitativ beschreiben zu können werden Hansen-Parameter herangezogen. [22] Klassisch beschreiben diese die Löslichkeit von Stoffen in unterschiedlichen Lösemitteln bzw. Lösemittelkombinationen. Angewandt auf Gelatoren können drei Bereiche beschrieben werden: Löslich, Gelation und Unlöslich. Daraus ergeben sich für Gelationsversuche mit spontanen Gelatoren vier mögliche Szenarien:

1. Der Gelator ist unlöslich.

Die Wechselwirkung des Lösemittels mit dem Gelator ist schwächer als die der Gelatormoleküle untereinander. Die Solvatation setzt keine Energie/Enthalpie frei und findet nicht statt.

2. Der Gelator fällt beim Abkühlen aus.

Durch Erhitzen kann zwar eine Lösung hergestellt werden, im Kalten ist allerdings die Wechselwirkung der Gelatormoleküle untereinander dominierend und sie fallen aus der Lösung aus.

3. Der Gelator geht heiß in Lösung und bildet beim Abkühlen ein Gelnetzwerk aus.

Die Gelatormoleküle bilden beim Abkühlen durch Selbstorganisation ein dreidimensionales Netzwerk aus, wobei die Moleküle hinreichend miteinander wechselwirken um eine stabile Struktur aufzubauen, aber gleichzeitig von der Solvatation des Lösemittels um die gebildeten Fibrillen profitieren, da diese energetisch günstig ist.

4. Der Gelator geht in Lösung.

Die Solvatation des LMWG im Lösemittel ist energetisch bevorzugt und eine echte Lösung entsteht.

Abbildung 2 stellt das Verhalten eines gluconsäurebasierten Gelators (2%) in THF/Wasser-Mischungen entsprechend der Hansen-Parameter dar. [23]

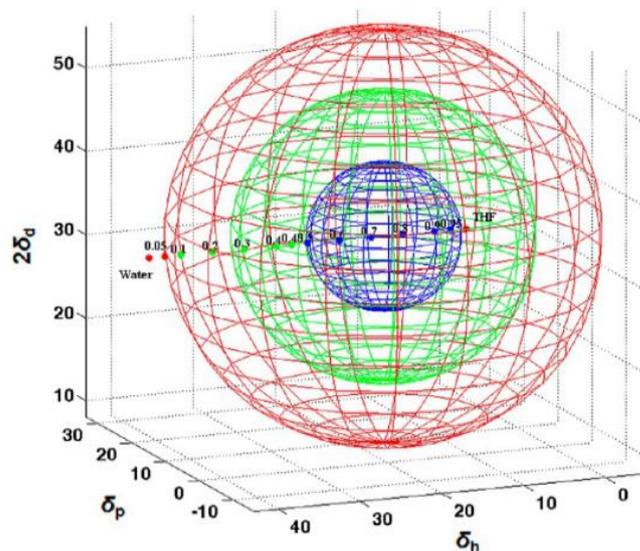


Abbildung 2: Auftragung des Löslichkeitsverhaltens eines Gelators über Hansen-Parameter in verschiedenen Lösemittelzusammensetzungen. (blau = löslich, grün = Gelbildung, rot = unlöslich) [23]

Für die Gelbildung und Netzwerkstruktur ist die eingesetzte Konzentration des LMWG entscheidend. Zunächst muss die minimale Gelationskonzentration überschritten sein, damit sich ein vollständiges Netzwerk bilden kann. Die Gelatormoleküle bilden entsprechend ihrer Geometrie zunächst Bänder, welche sich dann mit zunehmender Konzentration zu Bündeln, Fibrillen und Fasern zusammenschließen (Abb. 3). [22] Interessanterweise kann die Bedeutung der Gelatorgeometrie sehr einfach über die simultane Gelation der L- und D-Form des sonst gleichen Moleküls bewiesen werden. Diese bilden gegeneinander läufig drehende Bänder aus, was die Gelbildung verringert oder auch vollständig verhindern kann. Aus diesem Grund ist bei der Synthese von LMWG auf

Enantiomerenreinheit zu achten und es sollte die Bildung von racemischen Gemischen möglichst vermieden werden.

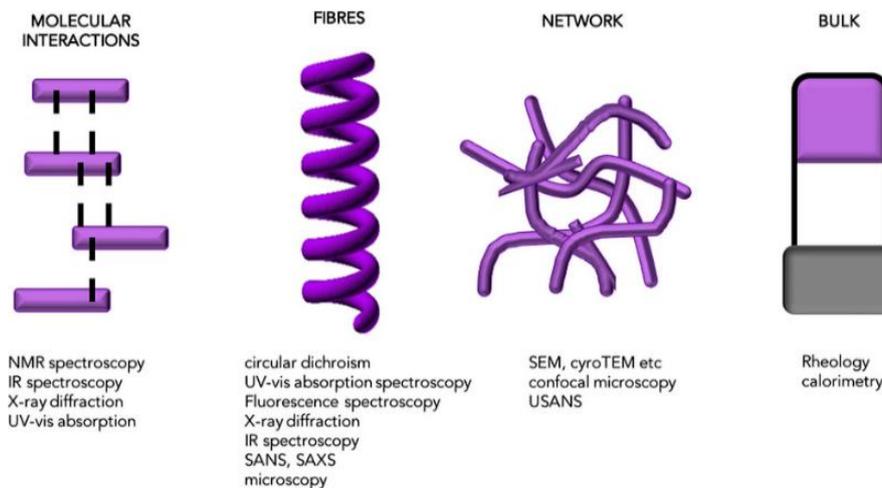


Abbildung 3: Aufbau von Gelnetzwerken und ihre analytischen Nachweise [22]

Eines der wichtigsten Anwendungsfelder ist die Verwendung als Clarifier, um die optischen Eigenschaften von teilkristallinen Kunststoffen zu verbessern. [12, 24] Das Gelnetzwerk dient hierbei als Keimbildner und reduziert die Größe der gebildeten Kristallite. Dabei ist die Strukturierung stark vom Lösemittel bzw. den Wechselwirkungen in der Schmelze abhängig. [15, 25] Aufgrund der Tatsache, dass die Gelnetzwerke über physikalische Wechselwirkungen in einem thermoreversiblen Prozess aufgebaut werden, können die Gelatoren prinzipiell beliebig wiederverwendet werden. Praktisch ist hierfür allerdings eine sortenreine Sammlung der Kunststoffe nötig.

Trotz ihrer nanoskaligen Struktur eignen sich Gelatoren nicht zur Darstellung von Aerogelen, da sie keine relevante mechanische Stabilität besitzen und nach Entfernen des Solvents in sich zusammenfallen. Das Fehlen von kovalenten Bindungen zwischen den einzelnen Molekülen führt zu einem Kollabieren der Gelstruktur und kompakten Bündeln assoziierter Gelatorstränge. Dies erschwert auch die Strukturanalyse von Gelnetzwerken enorm. [26]

## 2.2. Aerogele

Aerogele sind Werkstoffe mit geringer Dichte, welche über eine feine offenporige Struktur verfügen. Meist liegt die Porengröße im Nanometerbereich und die Festkörper haben eine extrem große spezifische Oberfläche. Das Porenvolumen kann bis zu 99% des Probenkörpers ausmachen, wodurch die Materialien extrem leicht sind. In den Poren selbst befindet sich in der Regel Luft. Das Bulkmaterial, aus dem die Gerüststruktur aufgebaut wird, kann stark variieren. Erstmals beschrieben wurde die Herstellung auf Basis von Siliziumoxid. [27] Hieraus entwickelten sich die klassischen Aerogele. Diese basieren auf Metalloxiden wie  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$ . Eine Besonderheit der klassischen Aerogele ist, dass diese oft über eine ausreichend große Bandlücke verfügen, sodass der Aerogelkörper transparent oder transluzent erscheint. Da insbesondere Silicat-Aerogele gleichzeitig über einen Brechungsindex um  $\approx 1,02$  verfügen entsteht durch die Rayleigh-Streuung das typische, mit Aerogelen assoziierte, Erscheinungsbild eines bläulich (halb-)transparenten Monolithen (Abb. 4).

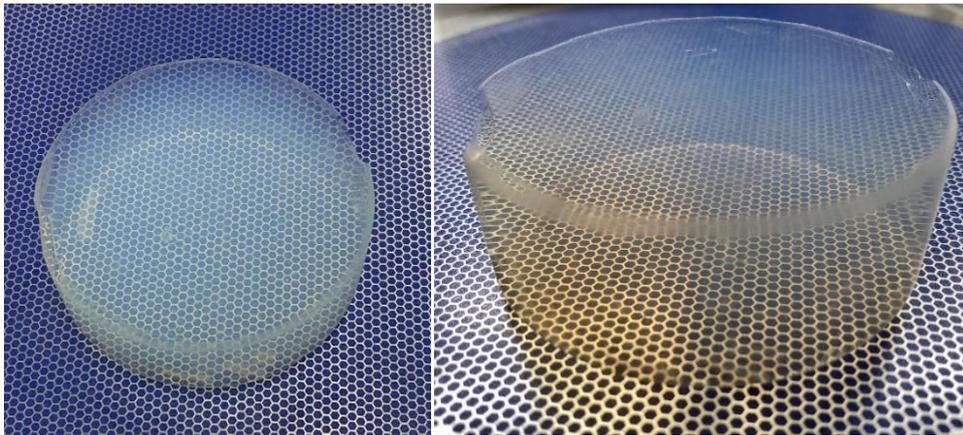


Abbildung 4: Fotografie eines Silicat-Aerogels

Alternative Basismaterialien, welche als feste Phase für Aerogele dienen können, sind u.a. Kunststoffe (wie Polyurethan, Polyethylen und Polystyrol) [28, 29], Biopolymere (wie Cellulose [30] und Stärke [31]) oder Kohlenstoff [32]. [33] Abhängig vom verwendeten Material ändern sich die Eigenschaften deutlich. Bezüglich der Dämmeigenschaften liefern die optimierten metalloxidbasierten Systeme mit Werten  $\leq 15 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$  die beste Leistung. Allerdings sind diese Stoffe in der Regel auch sehr spröde brüchig und eignen sich nur begrenzt für Bauanwendungen, obgleich sie nicht brennbar sind. Polymerbasierte Systeme bieten den Vorteil, dass hier Eigenschaften wie Festigkeit und Verformbarkeit bis zu einem gewissen Maß einstellbar sind. Durch die Verwendung von organisch-anorganischen Hybridsystemen können die Vorteile der verschiedenen Basismaterialien zusammengebracht werden.

Der am häufigsten verwendete Herstellungsweg zur Aerogel-Erzeugung ist der Sol-Gel-Prozess. Dabei wird eine Suspension der Edukte des späteren Gels in einem geeigneten Lösemittel hergestellt (Sol). Die Größe der Kolloide liegt dabei meist bei 1 – 100 nm. Durch eine Systemänderung wie Temperatur, pH-Wert, Katalysatorzugabe oder Bestrahlung wird eine Gelbildung induziert. Die Partikel bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus, welches auf Grund seiner

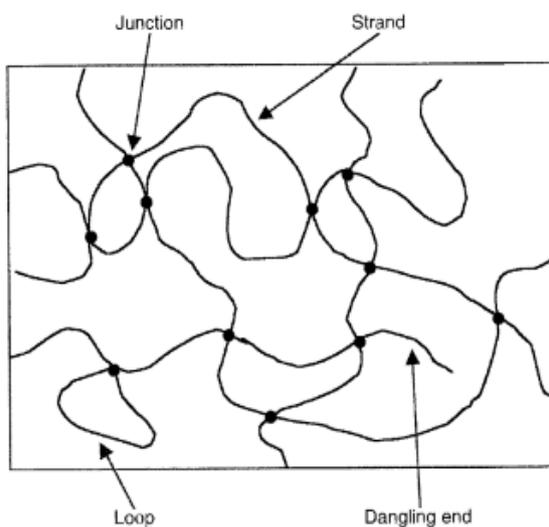


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Gelnetzwerks [34]

Größe und Beschaffenheit unlöslich wird und als Festphase ausfällt (Gel). [33] Diese dendritische Struktur aus agglomerierten Partikeln besteht in erster Linie aus Strängen/Ketten, welche über Knotenpunkte miteinander verbunden sind. Hierbei kommt es ebenfalls zur Bildung von Ringstrukturen und losen Kettenenden (Abb. 5 und 6). [34, 35]

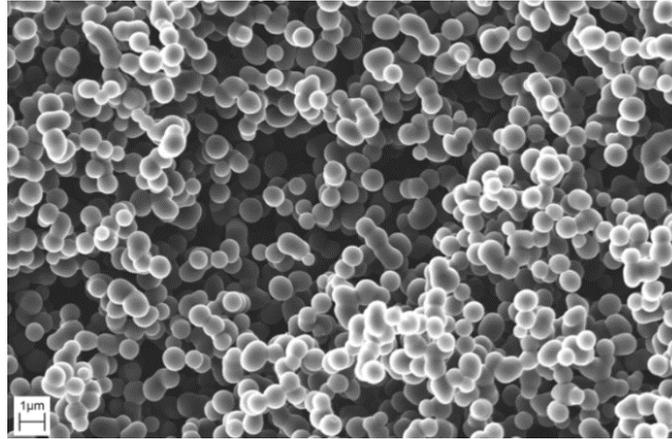


Abbildung 6: REM-Bild eines Resorcin-Formaldehyd-Aerogels [33]

Das entstandene Gel liegt in einem gequollenen Zustand vor, in dem die einzelnen Stränge flexibel bleiben und sich nicht zusammenknäulen. In den Zwischenräumen befindet sich weiterhin das Lösemittel, welches trotz der offenporigen Gelstruktur durch Kapillarkräfte im Gelblock festgehalten wird (Solvogel). Im Bereich der anorganischen Aerogele wird meist Wasser (Aquagel) oder Alkohol (Alkogel) als Lösemittel verwendet. Bei organischen Aerogelen werden weniger polare Lösemittel verwendet. Hier findet keine namentliche Unterscheidung statt.

Mit dem Einsetzen der Phasenseparation des gequollenen Gels ist die Reaktion im Regelfall noch nicht abgeschlossen. Der weitere Reaktionsverlauf am ausgefallenen Gel und die Bildung von weiteren ausfallenden Gelnetzwerken wird als Gelalterung bezeichnet und kann abhängig von den eingesetzten Edukten mehrere Tage in Anspruch nehmen.

Nachdem die Reaktion vollständig abgeschlossen ist wird das Lösemittel aus dem Gelnetzwerk entfernt, also das Solvogel ins Aerogel überführt. Hierbei muss die Bildung eines Xerogels verhindert werden. Ein Xerogel entsteht, wenn der Gelkörper bei der Trocknung durch die auftretenden Kapillarkräfte destabilisiert wird und das poröse Gerüst kollabiert. Ein erneutes Quellen und Trocknen eines Xerogels ist nur teilweise möglich, da die Feinstruktur im Gerüst des Materials meist irreversibel verformt oder irreparabel zerstört ist. Eo ipso muss der Kapillardruck zur erfolgreichen Aerogelherstellung möglichst minimal gehalten werden.

Wie stark ein Solvogel bei der Trocknung zur Xerogelbildung neigt ist in erster Linie vom Porenradius und der mechanischen Stabilität des Bulkmaterials abhängig. Die gängigsten zwei Methoden zur Trocknung sind die Gefriertrocknung unter Hochvakuum und der Lösemittelaustausch mit überkritischem  $\text{CO}_2$  (Abb. 7). In seltenen Fällen ist auch ein Abdampfen von Lösemitteln mit geringer Oberflächenenergie bei Raumtemperatur aus flexiblen Gelkörper möglich. [36, 37]

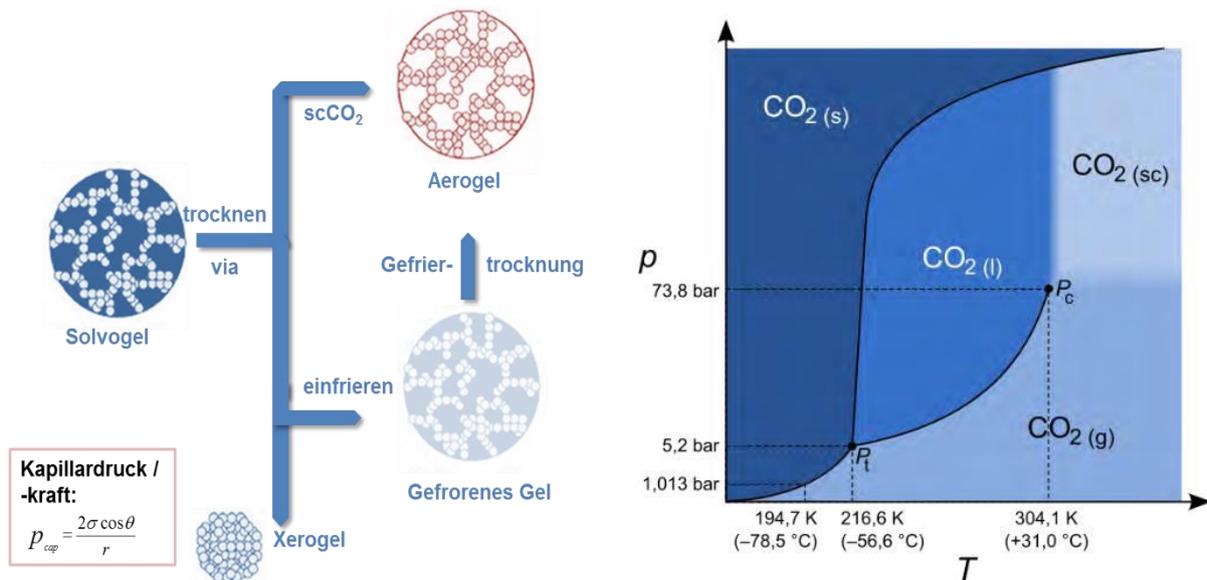


Abbildung 7: Aerogeltrocknung und p/T-Diagramm von CO<sub>2</sub> [33, 38]

Sowohl die überkritische Trocknung, als auch die Gefriertrocknung benötigen ein hohes Maß an Energie und Zeit. Dies ist einer der Gründe weswegen Aerogele derzeit ein Nischenprodukt sind. Die überkritische Trocknung kann als Direktextraktion oder über mehrere Stufen aufgebaut sein. Im einfachsten Fall ist das Prozesslösemittel aus dem Sol-Gel-Prozess mit CO<sub>2</sub> kompatibel und ein direkter Austausch möglich. Hierfür muss das Kohlendioxid in den überkritischen Zustand versetzt werden. Hierzu ist mindestens eine Temperatur von  $T \geq 31,1 \text{ °C}$  und ein Druck  $p \geq 73,8 \text{ bar}$  erforderlich, allerdings werden in der Praxis oft Temperaturen  $\geq 50 \text{ °C}$  und Drücke über 100 bar eingesetzt. Sind Lösemittel und überkritisches CO<sub>2</sub> allerdings nicht ineinander löslich, muss in einem mehrstufigen Verfahren zunächst das Prozesslösemittel gegen ein CO<sub>2</sub>-kompatibles ausgetauscht werden, um in Folge wie bei der Direktextraktion vorgehen zu können. Um einen vollständigen Lösemittelaustausch gegen CO<sub>2</sub> garantieren zu können, muss der Gelkörper mit einer vielfachen Menge CO<sub>2</sub> durchspült werden. Dies kann kontinuierlich oder stufenweise geschehen, wobei die Austauschzeit stark von der Geometrie und dem Volumen des Solvogels abhängt. Anschließend wird der Druck langsam reduziert, wodurch das CO<sub>2</sub> als Gas den Probenkörper verlässt. Der Übergang vom überkritischen Zustand zum Gas verläuft nahezu drucklos, wodurch die entstehenden Kapillarkräfte minimal sind. Damit wird die Bildung eines Xerogels verhindert.

Im Fall der Gefriertrocknung wird das Lösemittel im Gel zunächst eingefroren und anschließend über längere Zeit ein Hochvakuum angelegt. Dabei muss der Dampfdruck des erstarrten Lösemittels unterschritten werden um eine Sublimation aus dem Gel in relativ kurzer Zeit zu ermöglichen. Auch hier entsteht nur eine sehr geringe Kapillarkraft, da der Dampfdruck des festen Lösemittels im Gelkörper dem Außendruck entspricht. Ist dieser Vorgang abgeschlossen wird das Vakuum abgebaut und die vormals mit Lösemittel gefüllten Poren füllen sich mit der umgebenden Atmosphäre. Auch bei der Gefriertrocknung kann ein vorgeschalteter Lösemittelaustausch von Nöten sein. Insbesondere Lösemittel die dazu neigen harte Kristallite auszubilden können beim Einfrieren die Struktur beschädigen und makroskopische Schäden am Monolithen verursachen.

## 2.3. Theorie des Wärmetransports in porösen Materialien

### 2.3.1. Allgemeiner Wärmetransport

Wärmetransport kann grundsätzlich über verschiedene Mechanismen stattfinden, wobei die Art des Mediums, welches die Wärme leitet, entscheidend ist. Der Wärmefluss kann über Konvektion, Leitung und Strahlung ablaufen, wobei meist mehrere Transportvorgänge gleichzeitig beteiligt sind. Der einfachste Fall ist der Wärmetransport in einem massiven (nicht porösen), strahlungsundurchlässigen und elektrisch nichtleitenden Festkörper. Hier wird die thermische Energie über Phononen (Quasiteilchen) durch das Material geleitet. Diese Beschreibung entspringt der Festkörperphysik und stellt die kollektive Anregung der Gitterschwingung eines Festkörpers dar. Ist das Material ein elektrischer Leiter können zusätzlich Elektronen zum Wärmetransport beitragen. In transparenten oder schwach absorbierenden Festkörpern ist darüber hinaus der Energietransport durch Wärmestrahlung (Photonen) möglich.

Gase und Flüssigkeiten in denen weder laminare noch turbulente Strömungen vorliegen werden als ruhende Fluide bezeichnet. Konvektion muss also in diesen Systemen nicht berücksichtigt werden. Stattdessen findet der Wärmetransport durch Stöße zwischen den einzelnen Atomen/Molekülen statt. Die Häufigkeit dieser Stöße ist von der mittleren freien Weglänge abhängig. Sie gibt an, welche Strecke ein Teilchen durchschnittlich zurücklegen muss, um auf ein anderes zu stoßen. Ist die mittlere freie Weglänge im Verhältnis zur Gesamtabmessung des Materials klein, kann der Wärmetransport als Leitung betrachtet werden. Dies gilt ausschließlich für isotrope Materialien. Gemäß dem Fourier-Gesetz gilt:

$$\vec{q}_{diff}(\vec{r}, t) = -\lambda \cdot \vec{\nabla}T(\vec{r}, t) \quad (1)$$

$\vec{q}_{diff}$  beschreibt dabei den Wärmefluss,  $\vec{\nabla}T$  die Proportionalität mit dem Temperaturgradienten und  $\lambda$  die materialspezifische Wärmeleitfähigkeit. [39–42]

Bei transparenten, transluzenten und porösen Materialien, sowie bei der Gaswärmeleitung in verdünnten Gasen kann die vereinfachte Betrachtung als Diffusionsvorgang allerdings nicht genutzt werden. Der Wärmefluss darf hier nicht mehr als konstanter Temperaturgradient abgeleitet werden, da die Matrix im porösen Festkörper eine Begrenzungsfläche für die Phononen darstellt, welche diese maßgeblich beeinflusst. Für offen- und geschlossporige Festkörper wie Schäume und Aerogele kann die Gesamtwärmeleitfähigkeit aus den Beiträgen der einzelnen Transportvorgänge dargestellt werden. Diese Näherung liefert gute Ergebnisse und erlaubt eine Aufschlüsselung in einzelne, teilweise separat messbare Faktoren.

$$\lambda_{Ges.} = \lambda_{FK} + \lambda_{Str} + \lambda_{Gas} + \lambda_{Kopp} \quad (2)$$

Die Gesamtwärmeleitfähigkeit  $\lambda_{Ges.}$  setzt sich aus der Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers  $\lambda_{FK}$ , dem Strahlungstransport  $\lambda_{Str}$ , der Wärmeleitfähigkeit des Gases in den Poren  $\lambda_{Gas}$  und  $\lambda_{Kopp}$  aus dem Beitrag der Kopplungsmechanismen zwischen Gas- und Festphase zusammen (Abb. 8). [43] Da in diesen Materialien nahezu keine Konvektion stattfindet, wird der Beitrag zur gesamten Wärmeleitfähigkeit vernachlässigbar klein und muss nicht weiter betrachtet werden.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Teilfaktoren zur Gesamtwärmeleitfähigkeit und ihre Einflussfaktoren beschrieben. [44]

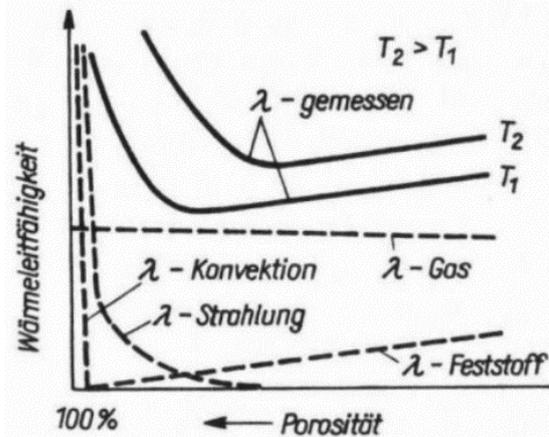


Abbildung 8: Wärmetransportmechanismen (gestrichelt) und effektive Wärmeleitfähigkeit (durchgezogen) bei hochporösen Dämmstoffen [44]

### 2.3.2. Wärmetransport im Festkörper

Die Wärmeleitfähigkeit in (porösen) Materialien setzt sich aus drei Komponenten zusammen, der Phononen-Leitung, der elektrischen Leitfähigkeit und einem Strukturfaktor. Da die Phononen im Festkörper analog zu Gasteilchen als Energieträger behandelt werden können, ergibt sich aus der kinetischen Theorie der Transportvorgänge folgendes:

$$\lambda_{Ph} = \frac{1}{3} \rho \cdot v \cdot c_p \cdot l_{Ph} \quad (3)$$

Dabei steht  $\lambda_{Ph}$  für die Phononenwärmeleitfähigkeit,  $\rho$  für die Dichte,  $v$  für die Phononen-Geschwindigkeit (Schallausbreitungsgeschwindigkeit im Festkörper),  $c_p$  für die spezifische Wärmekapazität und  $l_{Ph}$  für die mittlere freie Weglänge der Phononen. [45] Durch Streuprozesse von Phononen an Korngrenzen oder Gitterdefekten kann die mittlere freie Weglänge  $l_{Ph}$  bestimmt werden. Für teilkristalline Kunststoffe ist die Kristallitgröße in jedem Fall ein limitierender Faktor.

Die in dieser Arbeit verwendeten Polymere sind nicht elektrisch leitfähig, daher geht nur noch der Strukturfaktor in die Festkörper-Wärmeleitfähigkeit mit ein. Dieser ergibt sich aus der morphologischen Beschaffenheit des Materials. Da in porösen Festkörpern nicht zwingend ein „direkter Weg“ für den Wärmefluss besteht, muss die Festkörperwärmeleitfähigkeit um einen Labyrinthfaktor reduziert werden. Dieser resultiert aus den erzwungenen Umwegen des Wärmestroms bei der Leitung durch Ringe und lose Enden im Festkörpergerüst. Diese Verzweigungen gehen zwar in die Wärmekapazität des Materials ein, allerdings dienen sie nicht dem gerichteten Wärmetransport, weswegen dieser nichtleitende Anteil als „tote Masse“ bezeichnet wird. Dieser Effekt reduziert sich mit steigender Materialdichte, da die Wahrscheinlichkeit einer direkten Wärmeleitung steigt. Für das Skalierungsverhalten gilt:

$$\lambda_{FK} \propto \rho^b \quad (4)$$

Dabei steht  $\rho$  für die makroskopische Dichte des porösen Materials und  $b$  für den strukturbedingten Skalierungsexponenten. Für die in dieser Arbeit hergestellten polyolefinbasierten Aerogele wurden

keine b-Werte gemessen, allerdings weisen vergleichbare Kohlenstoffaerogele mit höherer Dichte typischerweise b-Werte von 1,5 bis 2,2 auf. [46]

### 2.3.3. Strahlungsbeitrag zum Wärmetransport

Beim Wärmetransport via Strahlung in porösen Festkörpern treten Photonen in Wechselwirkung mit dem Bulkmaterial. Dabei treten Streu- und Absorptionsprozesse auf. Mit Hilfe der mittleren freien Weglänge des Photons  $l_{phot}$  ist eine Beschreibung als wellenlängenabhängige Extinktion möglich. Der Extinktionskoeffizient, der durch Streuung und Absorption reduzierten elektromagnetischen Strahlung, entspricht demnach  $E = \frac{1}{l_{phot}}$ . Gleichzeitig ist eine Berechnung über den Streukoeffizient S und den Absorptionskoeffizient A möglich. Da sich der Extinktionskoeffizient direkt aus der Summe dieser beiden zusammensetzt, gilt ebenfalls  $E = S + A$ . [42, 47]

Die Berechnung des Strahlungsanteils zur Wärmeleitfähigkeit ist abhängig von der optischen Dichte  $\tau_0$  des Materials. Diese ergibt sich aus dem Verhältnis der durchstrahlten Probe zur mittleren freien Weglänge der Photonen ( $\tau_0 = \frac{d_{Probe}}{l_{phot}}$ ). Bei optisch dichten Materialien ist  $\tau_0 \gg 1$ , bei dünnen  $\tau_0 \ll 1$ .

Bei optisch dichten Materialien kann die Strahlungswärmeleitfähigkeit  $\lambda_{Str}$  als Diffusionsvorgang betrachtet werden. Daher gilt:

$$\lambda_{Str} = \frac{16 \cdot n^2 \cdot \sigma \cdot T^3}{3 \cdot \rho \cdot e(T)} \quad (5)$$

Dabei steht  $n$  für den Brechungsindex des Bulkmaterials,  $\sigma$  für die Boltzmann-Konstante,  $\rho$  für die Materialdichte und  $e(T)$  beschreibt den spezifischen Extinktionskoeffizienten, welcher sich aus  $e = \frac{E}{\rho}$  ergibt. Um sicherzustellen dass die Annahme des Diffusionsansatzes für optisch dicke Medien Gültigkeit besitzt, sollte  $e(t) * \rho * d_{Probe} > 15$  sein. [48]

Für optisch dünne Materialien muss das Diffusionsmodell um den durchschnittlichen Wandabstand  $d_{Wand}$  und die Emissionsgrade der Wände  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  erweitert werden, da ein direkter Strahlungsaustausch zwischen den Begrenzungsflächen möglich ist.

$$\lambda_{Str} = \frac{\frac{16}{3} \cdot n^2 \cdot \sigma \cdot T^3}{3 \cdot d_{Wand} \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right) \cdot \rho \cdot e(T)} \quad (6)$$

### 2.3.4. Wärmetransport in Gasen

Gase übertragen thermische Energie durch Stöße der Gasteilchen untereinander. Bei ruhenden, freien Gasen kann die Wärmeleitfähigkeit als Diffusion aufgefasst werden. Dabei muss die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen  $l_{Gas}$  deutlich kleiner als die Abstände L der Begrenzungsflächen des umgebenden Mediums (z.B. Porenwände) sein. Je näher diese Werte zusammenliegen, desto öfter kommt es zu Wechselwirkungen mit der umgebenden festen Phase, was die Wärmeleitfähigkeit reduziert. Weitergehend darf keine Konvektion stattfinden. Analog zur Phononenleitung gilt:

$$\lambda_{Gas(frei)} = \frac{1}{3} \cdot \bar{v} \cdot l_{Gas} \cdot \rho \cdot c_v \quad (7)$$

Die Wärmeleitfähigkeit des Gases ergibt sich aus der mittleren Geschwindigkeit der Gasteilchen  $\bar{v}$ , der mittleren freien Weglänge  $l_{Gas}$ , der Gasdichte  $\rho$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c_v$  des Gases bei konstantem Volumen. [48]

Alternativ ist auch eine Berechnung über den Streuquerschnitt der Gasteilchen  $\sigma_0$ , der Boltzmann-Konstante  $k_b$ , der Temperatur  $T$ , der Avogadrokonstante  $N_A$  und der molaren Masse  $M$  des Gases entsprechend folgender Formel möglich [49]:

$$\lambda_{Gas,0} = \frac{2 \cdot c_v}{3 \cdot \sigma_0} \sqrt{\frac{k_b \cdot T}{\pi \cdot N_A \cdot M}} \quad (8)$$

Da die mittlere Teilchengeschwindigkeit  $\bar{v}$  proportional zu  $T^{0,5}$  ist, nimmt die Wärmeleitfähigkeit bei den meisten Gasen mit steigender Temperatur ab. Dies gilt nicht für Moleküle mit einer höheren Anzahl an Freiheitsgraden, da diese erst bei steigender Temperatur aktiviert werden. Ein typisches Beispiel hierfür ist  $CO_2$ .

In feinporigen Festkörpern wie Aerogelen kann das Zellgas nicht länger als „frei“ betrachtet werden. Der Abstand der Begrenzungsflächen  $L$  entspricht hier dem Porendurchmesser  $d_{pore}$ . Stickstoff (Hauptbestandteil der Luft) verfügt bei Normalbedingungen über eine mittlere freie Weglänge von  $\approx 70$  nm. Dies ist in der Größenordnung der Porengröße vieler Aerogele. Mit abnehmendem Porendurchmesser finden also zunehmend Stöße mit Begrenzungsflächen statt, was die Beweglichkeit und damit den Wärmetransport des Gases reduziert. Dieses Phänomen ist als Knudsen-Effekt bekannt. Für die reduzierte Wärmeleitfähigkeit des Zellgases gilt:

$$\lambda_{Gas,p} = \frac{\lambda_{Gas,0}}{1 + 2\beta \cdot Kn} \quad (9)$$

Dabei ist  $\beta$  eine Konstante zur Darstellung der spezifischen Gaseigenschaften und  $Kn$  die Knudsenzahl. Diese kann über den Quotienten der mittleren freien Weglänge des Gases zum Porendurchmesser berechnet werden ( $Kn = \frac{l_{Gas}}{d_{pore}}$ ). Im Kontinuumsbereich ( $Kn \ll 1$ ) wird der Divisor in Formel 9 nahezu 1 und das Gas verhält sich weitestgehend wie im freien Zustand. Im molekularen Bereich ( $Kn \geq 1$ ) kommt es hauptsächlich zu Stößen mit den begrenzenden Wänden und die Wärmeleitfähigkeit wird stark reduziert.

Für die Berechnung des Knudsen-Effekts müssen  $\beta$  und  $l_{Gas}$  bei den Umgebungsbedingungen der Anwendung bekannt sein. Ist die mittlere freie Weglänge  $l_{Gas}$  z.B. für die Anwendungstemperatur nicht literaturbekannt, kann es wie folgt berechnet werden:

$$l_{Gas} = \frac{k_b \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \sigma_0 \cdot \rho_{Gas}} \quad (10)$$

Um die spezifischen Gaseigenschaften und Wechselwirkung der Gasteilchen mit Grenzflächen abzubilden ergibt sich für  $\beta$  folgender Zusammenhang:

$$\beta = \frac{5 \cdot \pi}{32} \cdot \frac{2 - \alpha_{ak}}{\alpha_{ak}} \cdot \frac{9\gamma - 5}{\gamma + 1} \quad (11)$$

Die Akkommodationszahl  $\alpha_{ak}$  bzw. der Wärmeübergangskoeffizient beschreibt dabei den Energieübertrag zwischen Gasteilchen und Begrenzungsflächen bei einem Aufeinandertreffen. Der Koeffizient ist  $\alpha_{ak} \leq 1$  und hängt von der mittleren Atommasse der wechselwirkenden Partner, der Temperatur und der Beschaffenheit der Wand (rau/glatt) ab. Der Adiabatenkoeffizient  $\gamma$  wiederum ergibt sich aus den Freiheitsgraden  $f$  des Gases über  $\gamma = \frac{f+2}{f}$ . Die Energie, welche ein Atom oder Molekül aufnehmen kann ist von der Anzahl seiner Freiheitsgrade abhängig. Für Atome besteht die Möglichkeit zur Translation in allen drei Raumrichtungen mit jeweils  $\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B \cdot T$ . Moleküle haben zusätzlich die Möglichkeit zu rotieren und zu schwingen. Die Rotation von linearen Verbindungen liefert allerdings nur zwei Freiheitsgrade, da die Rotation entlang der Bindung nur ein sehr kleines Trägheitsmoment aufweist. Die Schwingung von Molekülen ist zwar energiereicher als die Rotation entlang der Achse, trägt aber ebenfalls nicht zu den verfügbaren Freiheitsgraden nahe der Raumtemperatur bei. Abhängig vom Gas wären diese aber um 1000 °C zu berücksichtigen. In diesem Fall geht die Schwingung mit  $\langle E \rangle = k_B \cdot T$  ein. Für Stickstoff ( $N_2$ ) ergeben sich entsprechend fünf ( $f = 5$ ) Freiheitsgrade bei Normalbedingungen, drei durch Translation plus zwei durch Rotation.

Um den Anteil der Wärmeleitfähigkeit des Gases in einem porösen Material zu erhalten muss  $\lambda_{Gas,p}$  mit dem Quotienten aus Porenvolumen und Gesamtvolumen, also der Porosität  $\Pi$ , multipliziert werden.

$$\lambda_{Gas} = \Pi \cdot \lambda_{Gas,p} \quad (12)$$

### 2.3.5. Kopplungseffekte

Unter den Kopplungseffekten werden alle Beiträge zur Wärmeleitung zusammengefasst, die nicht oder nur schlecht über die separate Betrachtung von Festkörper, Gas und Strahlung beschrieben werden können. Die Vorhersage des Betrags von  $\lambda_{Kopp}$  ist nur näherungsweise aus bekannten Experimenten möglich. Zur Berechnung der Wärmeleitung über Kopplungseffekte muss die reale Wärmeleitfähigkeit der Probe gemessen und die Festkörper-, Strahlungs- und Gaswärmeleitung davon subtrahiert werden. Der Betrag von  $\lambda_{Kopp}$  kann stark variieren und hängt u.a. vom strukturellen Aufbau und dem Material selbst ab. Beispielsweise tragen lose Stränge und Ringe, welche in der Festkörperwärmeleitfähigkeit als „tote Masse“ bezeichnet werden, nicht oder nur gering zur Wärmeleitung bei. Dies kann über eine Wärmeleitfähigkeitsmessung im Vakuum verifiziert werden. Durch die Anwesenheit von Zellgas können diese losen Enden allerdings „kurzgeschlossen“ werden, wodurch sich der thermische Kontaktwiderstand lokal reduziert. Dies hat eine bessere Wärmeleitfähigkeit der Probe zur Folge. Der Beitrag von Kopplungseffekten ist insbesondere bei Pulverschüttungen und Fasermaterialien relevant, weswegen die Dämmeigenschaften dieser Stoffe immer an realen Probenkörpern geprüft werden sollten und nicht aus deren Schüttung.

Als Extrembeispiel kann hier Perlit herangezogen werden. Im evakuierten Zustand weist das Bulkmaterial eine Festkörperwärmeleitfähigkeit von 10 mW/m·K bei 300 K auf. Luft hat unter Normalbedingungen eine Wärmeleitfähigkeit von 26 mW/m·K. Das Material ist optisch sehr dick, wodurch der Strahlungsanteil gegen null geht. Die vereinfachte Summation, ohne Dichtekorrektur für

den Gasanteil, würde also einen Messwert zur Gesamtwärmeleitfähigkeit von etwa 36 mW/m·K erwarten lassen. Praktisch weist die belüftete Pulverschüttung von Perlit allerdings einen Messwert von 60 mW/m·K auf. [35] Dies ist jedoch ein Ausnahmefall. Bei monolithischen Proben ist  $\lambda_{Kopp}$  sehr gering und kann bei einigen Materialien vernachlässigt werden.

## 2.4. Latente Wärmespeicher

Es bestehen unterschiedliche Wege thermische Energie in Materialien zu speichern. Es kann die Exothermie von chemischen Reaktionen genutzt werden oder die Abwärme von physikalischen Prozessen. Die physikalische Wärmespeicherung wird in sensible bzw. fühlbare und latente Wärme unterteilt. [50] Die folgende Abbildung 9 gibt hierzu einen Überblick.

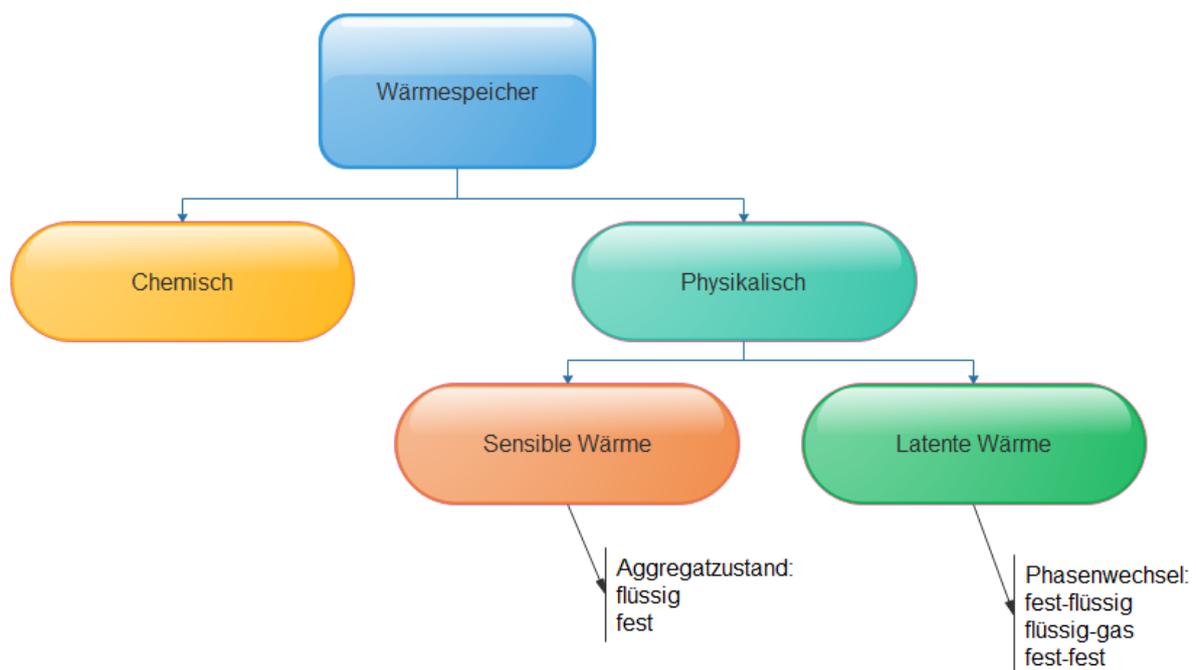


Abbildung 9: Methoden zur Speicherung von thermischer Energie (analog zu [50])

Bei sensiblen Wärmespeichern wird das Speichermaterial erhitzt und gibt über die Zeit Wärme ab. Es können sowohl Flüssigkeiten als auch Feststoffe verwendet werden. Typische Beispiele für sensible Wärmespeicher sind Wassertanks, welche besonders günstig sind und sich sowohl für Heiz- als auch Kühlanwendungen eignen. Ein weiteres Beispiel sind Nachtwärmespeicher, in denen meist Schamottesteine (bevorzugter Weise über Solarenergie) tagsüber erhitzt werden um nachts die Wärme langsam abzugeben. Die speicherbare Energie berechnet sich wie folgt:

$$Q_{sens} = C \cdot \Delta T = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (13)$$

Die Wärmeenergie  $Q_{sens}$  ergibt sich dabei aus dem Produkt der Masse  $m$ , der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  und der Temperaturänderung des Materials  $\Delta T$ . Da keine Phasenübergänge stattfinden bleibt  $c_p$  konstant und  $Q_{sens}$  verhält sich linear. [50]

Im Gegensatz zu den sensiblen Wärmespeichern nutzen Latentwärmespeicher die Energie der Phasenübergänge aus. Als Phasenwechsel gelten sowohl die Änderung des Aggregatzustand (fest-flüssig, flüssig-gasförmig), als auch Umkristallisationen zwischen unterschiedlichen Kristallstrukturen (fest-fest). Die gespeicherte Energie  $Q_{lat}$  variiert dabei stark, sowohl zwischen den Übergangsformen, als auch materialspezifisch.

$$Q_{lat} = \Delta H = m \cdot \Delta h \quad (14)$$

Die Enthalpie H ist bei Umkristallisationen verhältnismäßig klein und daher für Anwendungen uninteressant. Aus praktischen Gründen ist auch der eigentlich sehr energiereiche Aggregatzustandswechsel zwischen flüssig und gasförmig für PCMs ungeeignet. Dies liegt an der immensen Volumenänderung. Die meisten Schmelz-/Kristallisationsprozesse zeigen ein  $\Delta V$  von  $\leq 10\%$ , wohingegen beim Verdampfen das Volumen um etwa das 1000-fache zunimmt.

Latente Wärmespeicher verfügen oft über eine hohe Schmelzenergie und sind besonders für den Wärmetransport im fluiden- sowie die Wärmeaufnahme und Speicherung im immobilisierten festen Zustand interessant. Typische Anwendungen für PCMs finden sich in der Solartechnik [51–54], der Wärmerückgewinnung von industriellen Prozessen [55] und der Energiespeicherung in Gebäuden [56]. Da bei einem Phasenwechsel die zugeführte thermische Energie für den entsprechenden Umwandlungsprozess genutzt wird, können PCMs auch zur Temperaturkontrolle eingesetzt werden (Abb. 10). [57] Dies ist insbesondere für elektronische Anlagen wie Batterie-Stacks sinnvoll.

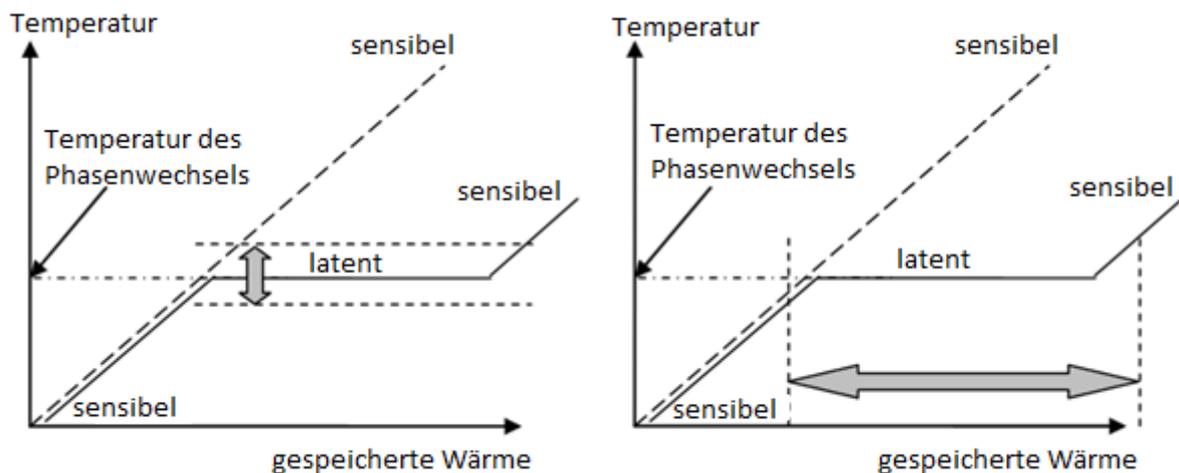


Abbildung 10: Mögliche Anwendungsbereiche von PCMs: Temperaturregelung (links) und Speicherung und von Wärme oder Kälte mit geringer Temperaturänderung (rechts) [50]

Als latente Wärmespeicher eignen sich sowohl organische, als auch anorganische Materialien. Bei Letzteren werden oft Salzhydrate und eutektische Salzlösungen eingesetzt. [58, 59] Typische verwendete organische Stoffgruppen sind Fettsäuren [60], Wachse [58, 61] und Polyethylenglykol (PEG) [62–64]. In Abbildung 11 wird eine Übersicht der am häufigsten verwendeten latenten Wärmespeicher inklusive ihrer Schmelzenergie und Einsatztemperatur gegeben.

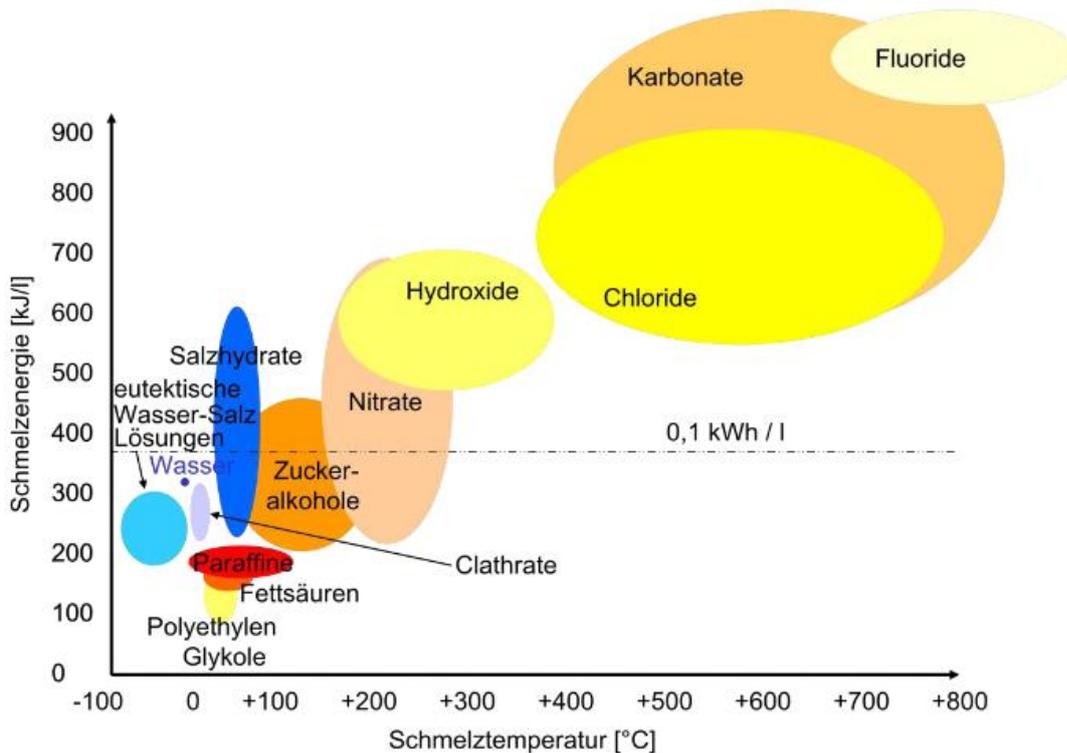


Abbildung 11: Übersicht der Materialklassen mit typischen volumetrischen Schmelzenergie- und Schmelztemperaturbereichen (Urquelle: ZAE Bayern) [65]

Die Anforderungen an einen latenten Wärmespeicher sind stark von der Anwendung abhängig. Neben den physikalischen Eigenschaften müssen ebenfalls technische und ökonomische Ansprüche erfüllt werden.

Die Temperatur des Phasenübergangs ist extrem wichtig. Diese kann insbesondere bei Salzen sehr exakt gewählt werden. Im Fall von Paraffinen oder PEG liegen meist Bereiche vor, da der Schmelzpunkt abhängig von der Kettenlänge ist. Weitergehend ist eine hohe Schmelzenthalpie vorteilhaft um eine möglichst hohe Energiedichte im Speicher zu erhalten. Der Phasenübergang sollte zyklenstabil ablaufen. Das bedeutet, dass sich auch nach vielen Schmelz- und Erstarrungszyklen weder die latente Wärmemenge, noch die Temperatur des Überganges ändert. Dies kann u.a. durch Alterung oder Separationsprozesse eintreten. Bei Anwendungen, in denen in kurzer Zeit viel Wärme aufgenommen werden muss, kann eine gute Wärmeleitfähigkeit von Relevanz sein. In seltenen Fällen können auch Unterkühlungseffekte eine Rolle spielen.

Aus technischer Sicht ist es wichtig Materialverlust zu vermeiden. Daher sollte das eingesetzte Material einen möglichst geringen Dampfdruck aufweisen. Zudem kommt es im geschmolzenen Zustand leicht zu Leckagen. Um dies zu verhindern werden PCMs oft in einem Trägermaterial mikroverkapselt und so immobilisiert. Hierzu eignen sich u.a. mikroporöse Polymere [66], Polymer-Blends [61, 67], Aerogele auf Graphen- [60, 68] und SiO<sub>2</sub>-Basis [64, 69], Graphit [70, 71] und Kieselgur [72, 73]. Auch Gelatoren können eingesetzt werden [74, 75], allerdings zeigen diese in Relation zu anderen Kompositen meist eine schlechtere Rückhaltefähigkeit. [75, 76] Um Materialverlust zu vermeiden muss das PCM eine hohe Phasenkompatibilität zum Trägermaterial aufweisen und im flüssigen Zustand gut zurückgehalten werden, ohne den Träger selbst zu erweichen. [77] Die Herstellung und das Fluten des

Supports machen hierbei den Hauptteil der Produktionskosten aus. Weitergehend sollte die Volumenänderung zwischen den Phasenübergängen möglichst klein sein und das Material eine gute chemische Stabilität gegenüber den umgebenden Materialien bei den benötigten Einsatzbedingungen aufweisen. Das PCM sollte je nach Anwendung nicht giftig, korrosiv oder brennbar sein.

Aus ökonomischer Perspektive ist ein möglichst geringer Preis bei gleichzeitig hoher Leistungsfähigkeit wichtig. Aufgrund der Vielzahl an kompetitiven Technologien im Bereich Heizung und Kühlung muss sich die Verwendung eines PCMs langfristig lohnen. Zwar sind latente Wärmespeicher verhältnismäßig unflexibel in ihrer Anwendung, dafür erzeugen sie meist keine oder nur geringe fortlaufende Kosten. Die Materialien sind darüber hinaus oft gut verfügbar und können generell mit geringem Aufwand recycelt werden.

Typischerweise zeigen die meisten organischen Materialien einen niedrigen Schmelzpunkt und haben weniger Probleme mit der Phasenseparation über die Schmelz- und Erstarrungszyklen, Unterkühlungseffekten und Korrosion. Anorganische Materialien wie Salzhydrate sind nicht brennbar und verfügen meist über eine höhere Dichte, was zu einer besseren Schmelzenergie auf das verfügbare Volumen bezogen führt. Weitergehend ist die Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien meist besser. [65]

### 3. Synergetisch aufgebaute Organogelator-Polymer-Kompositen

#### 3.1 Hypothese und Konzept

Die zugrundeliegende Idee ist die Stabilisierung von Gelatornetzwerken durch Anlagerung von Polymerketten auf der Oberfläche (Abb. 12). Hierbei soll der Gelator die spätere Feinstruktur bereitstellen, während das teilkristalline Polymer für eine optimierte Mechanik sorgt. Idealerweise sollten sich dabei die Kristallite entlang der Gelatorfaser aufbauen, so dass ein dünner aber dennoch stabiler Mantel entsteht. Damit eine solche Struktur gebildet werden kann müssen Gelbildung und Kristallisation zeitlich versetzt stattfinden. Weitergehend sollte die Oberfläche des Gelnetzwerks möglichst kompatibel zum verwendeten Polymer sein.

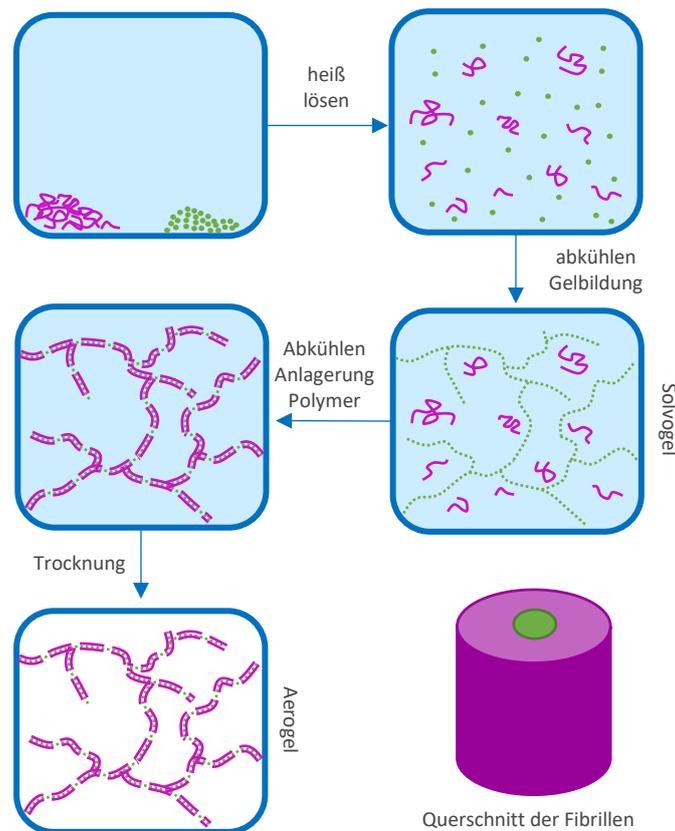


Abbildung 12: Schematische Darstellung der postulierten Gelator-Polymer-Kompositbildung für Aerogele. (Polymer - Lila / Gelator – Grün) (basierend auf [74])

Da klassische Organogelatoren beim Gelationsvorgang keine kovalenten Bindungen aufbauen, sind die gebildeten Strukturen mechanisch instabil. Solange diese solvatisiert vorliegen besteht zwar eine gewisse Festigkeit, diese verringert sich allerdings enorm beim Entfernen des Lösemittels. Es ist zwar grundsätzlich möglich Organogele via Gefriertrocknung oder Lösemittelaustausch gegen überkritisches CO<sub>2</sub> in ein Aerogel zu überführen, dieses verfügt aber über keinen mechanischen Widerstand und zerfällt meist bei geringfügiger Belastung. [78–81] Weitergehend lagern sich die ursprünglich nanoskaligen Fibrillen während dieses Vorgangs oft zu wesentlich dickeren Strängen zusammen, wodurch ein großer Teil der Feinstruktur und Oberfläche verloren geht. Durch die Anlagerung von phasenkompatiblen Polymeren an der Oberfläche des Gelnetzwerks soll dies verhindert werden. Triebkraft für die Ummantelung ist die angebotene Grenzfläche, welche als Keimstelle für die Kristallisation der gelösten Polymerketten dienen kann.

Wird eine heiße Polymerlösung eines Thermoplasts ohne zusätzliche Initiationskeime abgekühlt, finden Keimbildung und Keimwachstum statt. Bei Kristallisation aus homogener Phase müssen sich hinreichend viele perfekt angeordnete Kettensegmente zusammenfinden, um einen Keim von ausreichender Größe zu bilden. Dieser Prozess ist sehr langsam. Die heterogene Keimbildung findet in der Praxis deutlich öfter statt. Dabei nutzt das Polymer meist feinste Verunreinigungen im Material, Katalysatorreste oder bewusst zugesetzte Keimbildner. Der Prozess ist thermodynamisch günstiger, da bei der Anlagerung Oberflächenenergie eingespart wird. Das Wachstum von Keimen findet an den bereitgestellten Flächen und Kanten statt. Hierbei sind Einbaurrate und Diffusionsgeschwindigkeit der Polymere relevant. Ist der Transport schneller als der Einbau handelt es sich um einen grenzflächenkontrollierten Prozess. Im umgekehrten Fall ist der Vorgang diffusionskontrolliert. Die Kristallisationsrate für grenzflächenkontrolliertes Kristallwachstum entspricht dem Produkt von Keimbildungsrate und Stofftransportrate. Wie in Abbildung 13 dargestellt ergibt sich somit ein glockenförmiger Zusammenhang über die Temperatur. [82]

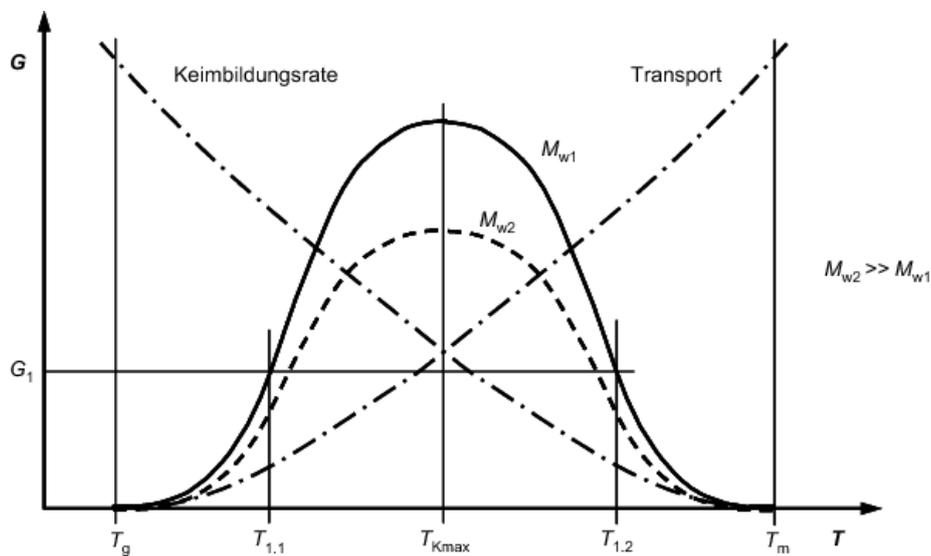


Abbildung 13: Temperaturabhängige Kristallisationsrate als Produkt von Keimbildung und Stofftransport [82]

Wie aus der Grafik hervorgeht, kann die gleiche Kristallisationsrate (z.B. im Y-Achsenabschnitt  $G_1$ ) bei verschiedenen Bedingungen beobachtet werden. Dabei ist die Art der Kristallite aber keineswegs identisch. Bei tiefen Temperaturen ( $T_{1.1}$ ) ist die Keimbildung sehr schnell, bei gleichzeitig verlangsamtem Stofftransport. Dies führt zu vielen kleinen Kristalliten. Bei  $T_{1.2}$  hingegen bilden sich nur wenige Keimstellen, welche aber durch den schnellen Transport zügig wachsen, wodurch größere Kristallite entstehen. Bei identischen Polymeren nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit mit höherem Molekulargewicht ab und die gesteigerte Wahrscheinlichkeit zur Verschlaufung erschwert die Keimbildung. Daher verläuft die Kurve  $M_{w2}$  flacher, als die von  $M_{w1}$ . [83] Wie zuvor beschrieben dient das Netzwerk des Organogelators als Heterogenität im System, wodurch auch bei höheren Temperaturen mehr kleine Sphärolithe gebildet werden können.

### 3.1.1 Potenzielle Einflussgrößen

Der Logik des postulierten Mechanismus folgend, sollte eine Vielzahl von möglichen Variablen vorliegen, die Einfluss auf das System nehmen. Zunächst ist eine Betrachtung der Ausgangsstoffe zur Kompositherstellung relevant. Die folgende Abbildung 14 gibt eine Übersicht zu den betrachteten Stoffgruppen und Einflussgrößen.

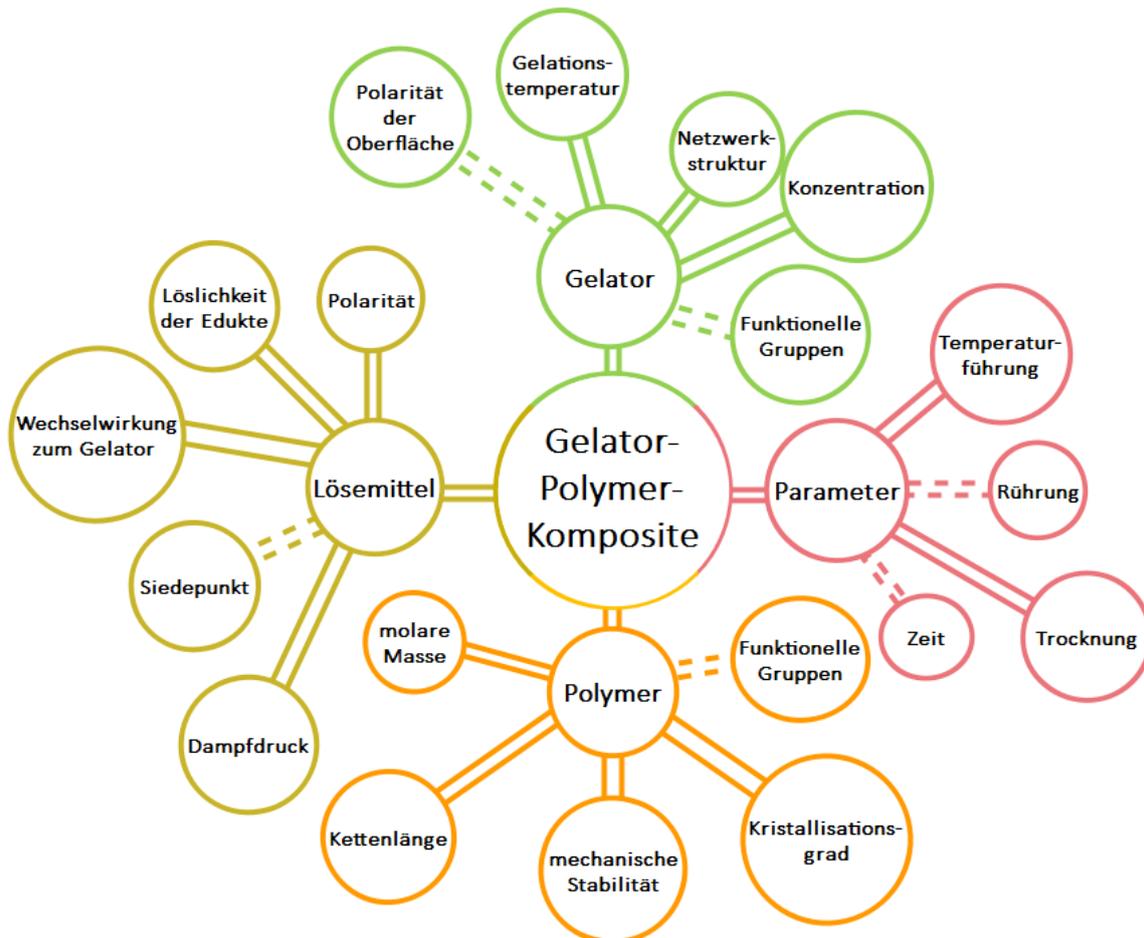


Abbildung 14: Mindmap der Stoffgruppen und Einflussgrößen (gestrichelt = weniger explizit betrachtet)

Der verwendete Organogelator muss ein Gelnetzwerk ausbilden, bevor das Polymer kristallisiert. Somit wird die Auswahl geeigneter Gelatorgruppen relevant eingeschränkt. Darüber hinaus ist eine möglichst feine Struktur wünschenswert, was in direkter Verbindung zur Molekülstruktur und eingesetzten Konzentration steht. Zuletzt sollte das gebildete Netzwerk eine Oberfläche anbieten, mit dem die Polymerkomponente besonders gut in Wechselwirkung treten kann.

Das Polymer ist entscheidend für die Stabilität des erhaltenen Komposits. Hierbei müssen Faktoren wie Kristallisationsgrad und Kettenlänge betrachtet werden. Auch die eingesetzte Menge, im Verhältnis zum Gelator, sollte möglichst hoch sein. Dies begründet sich einerseits in der potenziell besseren mechanischen Stabilität, andererseits in der höheren Verfügbarkeit und den deutlich geringeren Materialkosten. Abhängig von der Anwendung kann es auch Sinn ergeben chemisch modifizierte Polymere zur weiteren Funktionalisierbarkeit einzusetzen.

Da für die Strukturbildung Gelator und Polymer heiß gelöst werden müssen bieten sich hochsiedende Lösemittel an. Alternativ kann der Prozess aber auch unter Druck durchgeführt werden. Die

Wechselwirkung zwischen Gelator und Lösemittel wirkt sich direkt auf die Morphologie des Gelnetzwerks aus. Daher sollten diese Komponenten möglichst gut aufeinander abgestimmt sein. Idealerweise kommt es zur Bildung möglichst feiner, gut solvatisierter Fibrillen. Zur Betrachtung der Struktur im Aerogel ist teilweise das Austauschen von Lösemitteln vor der Trocknung erforderlich. Auch hierbei kann es durch Nachkristallisation von Polymeren oder Zusammenlagern von Gelatorsträngen zu Strukturveränderungen kommen, weswegen auch dies berücksichtigt werden muss.

Zuletzt können Parameter wie Temperaturführung und Rührung einen Einfluss auf die Kompositbildung haben. Insbesondere Homogenität und das Entkoppeln von Gelation und Kristallisation sind entscheidend für den Erhalt gleichmäßiger Probenkörper. Für die Herstellung von Aerogelen gilt selbiges für die jeweils relevanten Parameter des Trocknungsschritts.

### 3.2 Lösungsweg und Aufgaben zum Nachweis der Hypothese

Für die Betrachtung des Systems wurden verschiedene Variablen und messbare Größen definiert. Diese werden in Abbildung 15 dargestellt.

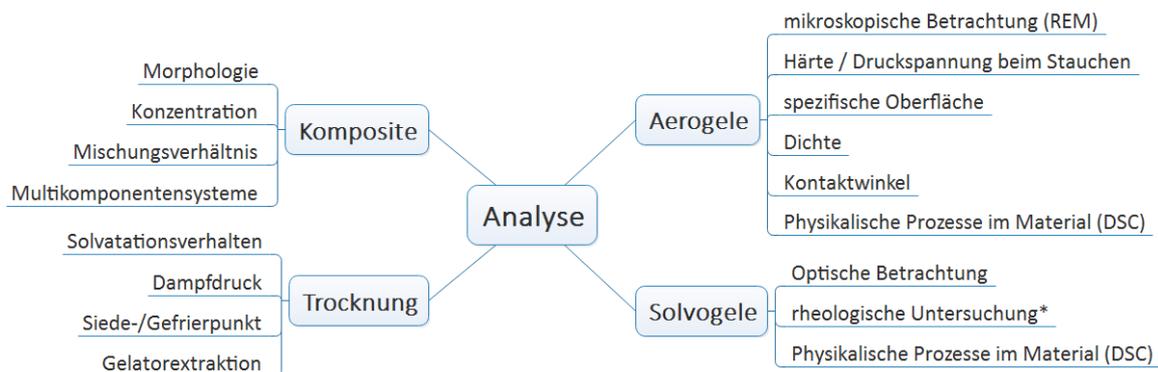


Abbildung 15: Variablen und Messgrößen zur Beurteilung des Systems  
\* nicht weiterführend betrachtet

Die angestrebte Struktur wird in einem Lösemittel gebildet, welches anschließend entfernt werden kann. Entsprechend ist eine Analyse des Kompositmaterials nur im Solvogel oder Aerogel möglich. Dies wirft praktische Probleme auf. Eine rheologische Untersuchung von Solvogelen kann zwar grundsätzlich Aufschluss über Strukturbildung und Eigenschaften liefern, eignet sich aber nicht um eine Aussage über den exakten Aufbau zu erhalten. Optische Messmethoden an Gelkörpern werden meist durch Streueffekte stark gestört und sind im vorliegenden Fall ebenfalls nicht zielführend. Anhand von Aerogelproben ist eine mikroskopische Betrachtung möglich. Hier ergibt sich allerdings die Schwierigkeit der Zuordnung der betrachteten Strukturen. Entsprechend der Hypothese sollten relevante Anteile der Netzwerkstruktur des Organogelators oberflächlich mit Polymer belegt sein. Einen Einblick in den Querschnitt einer Faser, bei simultaner Analyse des Feststoffes in der erwarteten Größenordnung, ist kaum möglich. Weitergehend muss hierbei angenommen werden, dass keine Änderung des Materials während des Trocknungsschrittes stattfindet. Ein direkter Nachweis der Hypothese ist somit schwer zu erbringen. Um einen indirekten Beweis zu erbringen wurde eine Reihe an Experimenten durchgeführt.

Um das System vollständig zu verstehen, ist es wichtig zunächst, das Verhalten der einzelnen Komponenten zu betrachten. Es werden Isosorbid-Derivate, Aminosäuren und Trisamide auf ihre grundsätzliche Eignung getestet und darauf basierend eine Selektion vorgenommen. Die wichtigsten Kriterien sind dabei die Gelbildungstemperatur in geeigneten Lösemitteln, Feinheit, Stabilität der Struktur und die Kompatibilität zu den später verwendeten Polymeren. Zur Betrachtung können die Gelatoren (mit und ohne Polymer) einem Trocknungsprozess unterzogen werden um die resultierenden Aerogele im REM zu betrachten.

Zum Sondieren welche Polymere geeignet sind werden verschiedene teilkristalline Materialien getestet. Analog zum Gelator sind auch hier Kristallisationstemperatur und Kristallinität im geeigneten Lösemittel von großer Wichtigkeit. Darüber hinaus muss eine gute Kompatibilität zum verwendeten Gelator vorliegen. Auch die Verwendung von unpassenden Stoffkombinationen gibt Aufschluss über die Strukturbildung, da so die Grenzen des Systems betrachtet werden können.

Aufgrund der angesammelten Informationen können geeignete Gelator-Polymer-Komposite ausgewählt und näher betrachtet werden. Hierbei sind die Verhältnisse der Komponenten und die Konzentration der Lösung interessant. Auch das Molekulargewicht und die damit verbundene Kettenlänge der Polymere sollte einen Einfluss auf die erhaltenen Strukturen zeigen. Das Kristallisationsverhalten kann mittels DSC analysiert werden. Abhängig von den eingesetzten Mischungen und Konzentrationen ist es möglich Dichte und Härte der Proben einzustellen.

Der simultane Einsatz mehrerer Gelatoren und Polymere auf die erhaltene Morphologie ist ebenfalls zu prüfen. Im Fall der Gelbildner könnten sich die jeweiligen Netzwerke entweder positiv ergänzen oder stören. Bei chemisch ähnlichen Polymeren sollte sich eine Konkurrenz zwischen der Kristallisation am Gelator und dem zuerst kristallisierten Polymer einstellen. Wird das Polymer bevorzugt an bereits bestehenden Kristalliten angelagert oder die Oberfläche des Gelators bereits weitgehend belegt sein könnten sich hierbei lokal dichtere Strukturen ausbilden.

Da insbesondere Analytik an Aerogelproben durchgeführt wird, muss die Trocknung genau betrachtet werden. Für den Fall der Gefriertrocknung ist ein vorgeschalteter Lösemittelaustausch unabdingbar, da die Proben in hochsiedenden Flüssigkeiten hergestellt werden. Über diesen Vorgang kann eine strukturelle Änderung der vorliegenden Struktur nicht ausgeschlossen werden. In Anbetracht der Tatsache, dass Strukturen von Gelnetzwerken stark von ihrer Solvation abhängen, ist ein Zusammenlagern von Strängen in schlechteren Lösemitteln naheliegend, da diese nicht mehr hinreichend stabilisiert werden. Ähnliches ist bei Polymeren denkbar. Bei einem Wechsel zu einem besser geeigneten Lösemittel können Segmente solvatisiert werden, welche in Folge dessen nachkristallisieren und dabei energetisch günstigere größere Kristallite bilden. Dies würde ebenso zu einem partiellen Verlust der Feinstruktur führen. In den Bestrebungen den Gelator nach der Kristallisation des Polymers zurück zu gewinnen, kann ein Sonderfall des Austauschs gesehen werden. Es kann einerseits ein geeignetes Lösemittel für den Gelator oder ein chemischer Abbau des Netzwerks durch Umsetzung mit einer geeigneten Substanz stattfinden. Diese Fälle müssen ebenfalls behandelt werden. Zur Trocknung werden „ambient pressure drying“ (langsames Abdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur und Normaldruck), Gefriertrocknung und überkritische Trocknung mittels CO<sub>2</sub> getestet. Die unterschiedlichen Verfahren können anhand von Schrumpfung, spezifischer Oberfläche und

der erhaltenen Struktur bewertet werden. Für den Sonderfall der Gelatorextraktion ist ebenfalls die Rückgewinnung zu bestimmen. Weitergehend kann hier über den Vergleich von extrahierten zu nicht-extrahierten Probenkörper mittels REM-Raman-Kopplung ein tieferes Systemverständnis erlangt werden.

### 3.3 Lösungsweg und Aufgaben zur Anwendung des Konzepts

Feinstrukturierte Netzwerke haben ein breites Spektrum an Anwendungsfeldern. Entsprechend den variablen Anforderungen können Eigenschaften kreiert und optimiert werden. Die hohe Oberfläche solcher Materialien kann beispielsweise für Anwendungen in der heterogenen Katalyse oder als Absorbermaterial genutzt werden. Die offenporige Struktur eignet sich ebenfalls für akustische Isolatoren. Eine andere Anwendung welche sich aufgrund der Barriereigenschaften anbieten könnte ist der Einsatz als Membransupport oder Membranmaterial. Der Stofftransport ist dabei u.a. von der Porengrößenverteilung, der Dichte und der Oberflächenenergie abhängig. In den folgenden Unterkapiteln 3.3.1 und 3.3.2 werden die relevanten Größen für die Anwendung als Aerogel zur Isolation und Trägermaterial in formstabilen latenten Wärmespeichern beschrieben. Abbildung 16 gibt eine Übersicht zu den wichtigsten möglichen Einsatzgebieten.



Abbildung 16: Übersicht zu möglichen Anwendungen für die Kompositmaterialien.

### 3.3.1 Aerogele als Dämmmaterial

Für die Anwendung der Kompositmaterialien als Dämmstoff ist die Wärmeleitfähigkeit die zentrale Kenngröße. Diese kann über verschiedene Messaufbauten analysiert werden. Die meisten Verfahren benötigen allerdings verhältnismäßig große Proben, deren Herstellung im Rahmen dieser Arbeit sehr aufwändig ist. Daher wird in diesem Fall eine Hot Bridge zur Analyse verwendet. Vorteil dieser Messmethode ist, dass relativ kleine Proben mit guter Genauigkeit analysiert werden können. Dies liegt am Messprinzip. Ein Sensor wird in die Probe eingebracht und erzeugt einen Hitzeimpuls, welcher über die Probe abtransportiert wird. Aus der Geschwindigkeit des Wärmetransports ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit. Diese wiederum steht in direkter Verbindung zur Struktur und Dichte des Materials. Sollten die Porengrößen im Bereich der mittleren freien Weglänge des Zellgases liegen, kann es zum Knudseneffekt kommen, welcher den Gasanteil zur Wärmeleitung reduziert. Auch lose Enden und Ringstrukturen können die Wärmeleitfähigkeit im Feststoff beeinflussen. Liegt kein Knudseneffekt vor ist eine möglichst geringe Dichte bei dennoch bestehender mechanischer Stabilität anzustreben, um den Feststoffanteil an der Wärmeleitung zu reduzieren. Durch das Beimischen von IR-Absorbern wie Flammruß kann ebenfalls Einfluss genommen werden. [84–86]

Wie zuvor erwähnt besteht eine direkte Beziehung zwischen Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Härte der Proben. Da es sich bei den Aerogelen um stark unpolare Stoffe mit einer Dichte  $\ll 1 \text{ g/cm}^3$  handelt ist eine Messung über den Auftrieb in Wasser möglich. Die Härtemessung wirft ähnliche Probleme wie die Messung der Wärmeleitfähigkeit auf. Die Proben können nicht in großer Anzahl in der Form von Normprüfkörper hergestellt werden. Daher eignet sich die verhältnismäßig einfache Härtemessung nach Shore besonders gut. Zudem kann die Druckfestigkeit in guter Annäherung an das normierte Prüfverfahren durchgeführt werden. Abhängig von den Probenzusammensetzungen, Dichte, Härte und Wärmeleitfähigkeit sollten die Produkteigenschaften eingestellt werden können.

Ein praktisches Problem bei der Verwendung von offenporigen Dämmstoffen ist die Gefahr der Wasseraufnahme. Silicabasierte Materialien müssen daher in einem nachgelagerten Schritt hydrophobiert werden um sich als Isolationsmaterial zu eignen. Die polyolefinbasierten Komposite sollten bereits unpolar sein. Zur genaueren Betrachtung wird der Kontaktwinkel von Wassertropfen auf der Oberfläche bestimmt.

### 3.3.2 Formstabile latente Wärmespeicher

Im Fall der formstabilen latenten Wärmespeicher dient das Kompositmaterial als Träger für den eigentlichen Wärmespeicher. Abhängig von der Anwendung ist die dauerhafte Einbindung des PCMs in eine Supportstruktur wichtig. Da das Trägermaterial in erster Linie der Stabilität dient, allerdings selbst nicht an der Wärmespeicherung teilnimmt, sollten möglichst geringe Mengen verwendet werden. Weitergehend ist der Support meist die teurere Komponente. Eine hohe Kompatibilität und Rückhaltefähigkeit bei geringen Einsatzmengen ist daher von Bedeutung. Der Massenverlust an PCM über mehrere Schmelz- und Erstarrungszyklen kann dies widerspiegeln. Die Art und Weise der Bestimmung ist allerdings nicht standardisiert, weshalb verschiedene Messaufbauten auf ihre Tauglichkeit getestet werden.

Am einem geeigneten Setup können in Folge verschiedene stabilisierte PCM-Komposite bezüglich ihres Massenverlustes vermessen werden. Im Zuge dessen können simultan Informationen zum Kriechverhalten gewonnen werden. Insbesondere Paraffinwachse sollten eine hohe Kompatibilität zu den eingesetzten Polymeren zeigen. Polyethylenglykol ist ebenfalls ein interessanter latenter Wärmespeicher, da hier die Eigenschaften stark vom Molekulargewicht abhängig sind. Die jeweiligen Schmelz- und Erstarrungstemperaturen, sowie die zugehörigen Enthalpien können mittels DSC bestimmt werden. Auch der Wärmetransport durch den Probenkörper kann eine Rolle spielen. Die DSC liefert zwar auch hier Hinweise auf das Verhalten, eine gesonderte Messung an größeren Probenkörpern ist allerdings sinnvoll. Die Formstabilität der Proben kann neben den Beobachtungen aus den Zyklenversuchen auch anhand von kleineren Handversuchen belegt und dokumentiert werden. Da die beschriebenen Kompositmaterialien neuartig sind, ist eine Einordnung in die aktuellen vergleichbaren Materialien durchzuführen, um die Sinnhaftigkeit des Ansatzes zu prüfen.

## 4. Experimentelles

### 4.1. Synthese von Organogelatoren

#### 4.1.1 Synthese von sorbitolbasierten Organogelatoren

In dieser Arbeit wurden sowohl kommerziell verfügbare, als auch selbst hergestellte Gelatoren verwendet. Hauptsächlich wurden Isosorbid-Derivate betrachtet. Im Folgenden werden die Synthesen von 1,3:2,4-Dibenzyliden-d-sorbitol (DBS), Di-(4-ethylbenzylidene)sorbitol (DpEBS), 1,3:2,4-Di-(2,4-dimethylbenzylidene)sorbitol (D2,4-DMBS) und 1,3:2,4-Di-(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol (D3,4-DMBS) beschrieben. Die Strukturen der Produkte werden in Abbildung 17 dargestellt. Die Reaktionsführung zur Herstellung der Isosorbid-Derivate wurde in Anlehnung an das Patent EP0051681B1 von Kobayashi et al. geplant und durchgeführt. [87] Aufgrund der Tatsache das die Synthesen sehr ähnlich sind wird im Folgenden ein grundsätzlicher Ablauf beschrieben. Die für das jeweilige Produkt einzusetzenden Stoffe können Tabelle 1 entnommen werden.

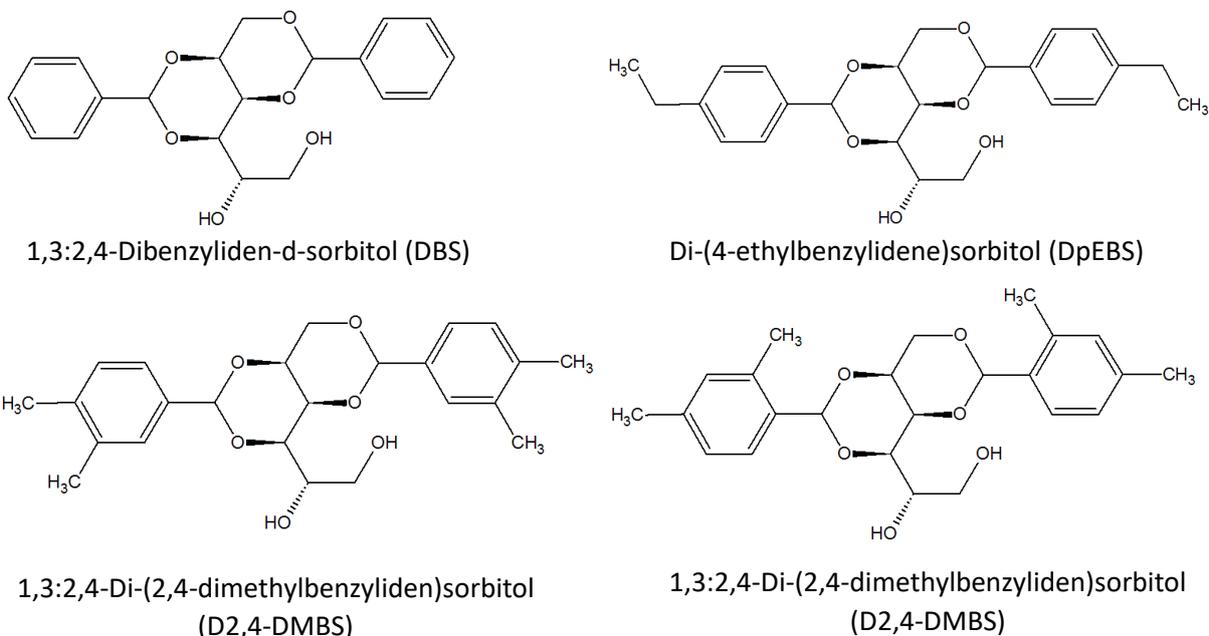
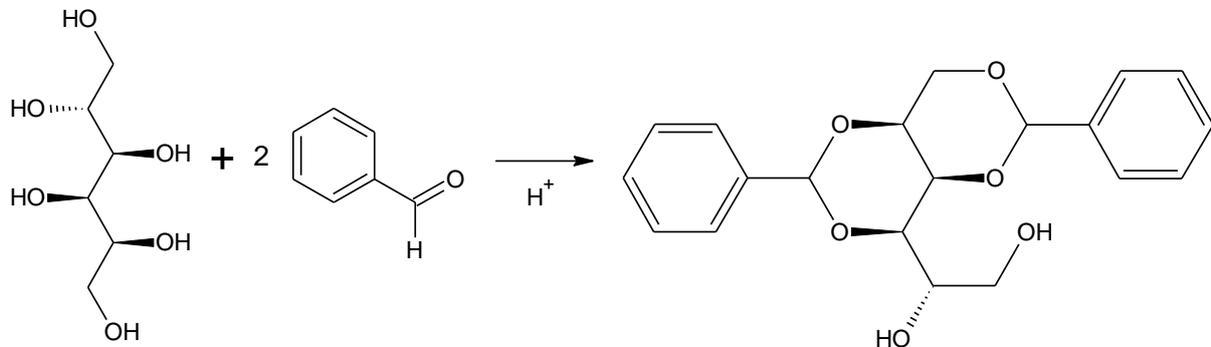


Abbildung 17: Isosorbidderivate

Für die Synthese der sorbitolbasierten Organogelatoren werden D-Sorbitol und Benzaldehydderivate im molaren Verhältnis 1:2 eingesetzt. Die Stöchiometrie sollte dabei exakt eingehalten werden, da es neben der gewünschten zweifachen Umsetzung auch zur einfachen und dreifachen Funktionalisierung kommen kann. Die erhaltenen Nebenprodukte, 2,4-monobenzyliden-D-sorbitol (MBS) und 1,3:2,4:5,6-tribenzyliden-D-sorbitol (TBS), stören die spätere Gelbildung und müssen entfernt werden. [16] Zur Katalyse werden organische Säuren als Protonendonator verwendet. Eine Menge von 5 mol%, bezogen auf das eingesetzte Sorbitol, ist dafür ausreichend.

Für die Reaktion wird D-Sorbitol zusammen mit der Benzaldehyd-Komponente und dem Lösemittel(-Gemisch) in einen Kolben gegeben und mit dem Katalysator angesäuert. Das Reaktionsgemisch wird konstant mit Stickstoff überspült und unter Rühren bis zum Sieden erhitzt. Der Ansatz wird für 2,5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei kann das Produkt bereits als weißlicher

Niederschlag ausfallen. Nach Ablauf der Zeit wird die Säure mit verdünnter NaOH-Lösung neutralisiert. Spätestens jetzt sollte sich das Produkt entmischen. Der erhaltene Feststoff wird abgenutscht und mit geeigneten Lösemitteln gewaschen. Das erhaltene Pulver wird bei moderaten Temperaturen oder über Vakuum getrocknet.



Reaktionsgleichung 1: Herstellung von DBS

Tabelle 1: Einsatzstoffe zur Gelatorsynthese

Produkt	Edukt	Lösemittel	Katalysator	Lösemittel zum Waschen
DBS	Benzaldehyd	Cyclohexan Methanol	Dodecylbenzolsulfonsäure	Wasser Methanol
DpEBS	4-Ethylbenzaldehyd	Chloroform	Dodecylbenzolsulfonsäure N,N-Dimethylformamid (0,5 mol/mol Sorbitol)	Isopropanol Ethanol Aceton Wasser (heiß)
D2,4-DMBS	2,4-Dimethylbenzaldehyd	Cyclohexan Ethanol Anisol	Toluolsulfonsäure	Ethanol Aceton Wasser (heiß)
D3,4-DMBS	3,4-Dimethylbenzaldehyd	Cyclohexan Ethanol Anisol	Toluolsulfonsäure	Ethanol Aceton Wasser (heiß)

Tabelle 2 gibt die Ausbeute der aufgereinigten Produkte in Relation zur Literatur an. [87]

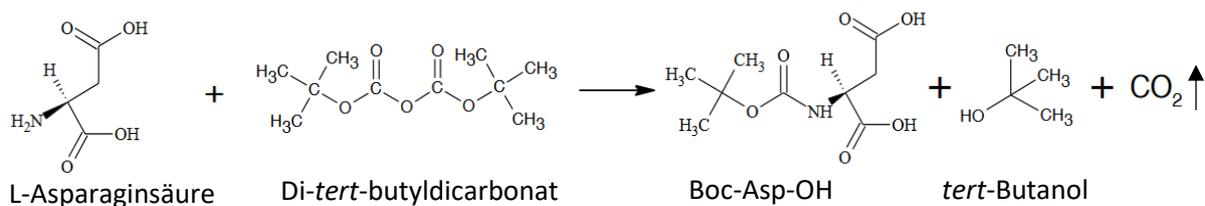
Tabelle 2: Ausbeute der Gelatorsynthesen

Gelator	D2,4-DMBS	D3,4-DMBS	DpEBS
Ausbeute in %	72	38	86
Literaturwert in %	93	-	96

#### 4.1.2 Synthese des Dendrimer-basierten Gelators „F2“

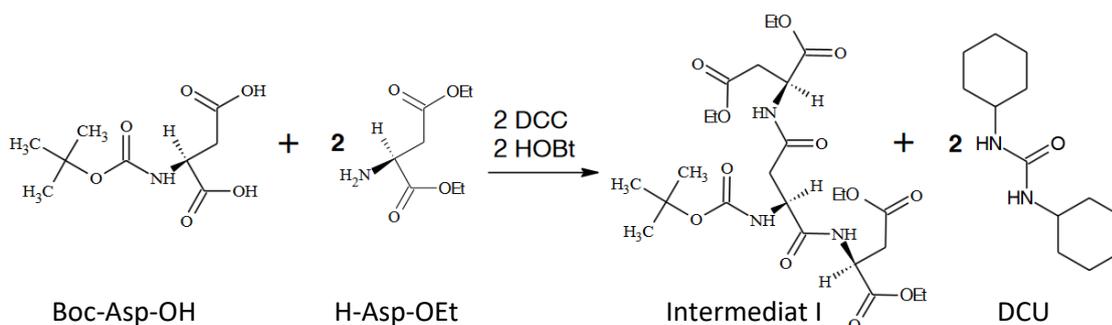
Der Gelator F2 wurde von Palui et al. beschrieben. [88, 89] Die Synthese verläuft über vier Stufen und wurde wie folgt durchgeführt.

Im ersten Schritt werden jeweils 10 mmol L-Asparaginsäure und Boc<sub>2</sub>O in einer Mischung aus 10 mL NaOH (1,5 M) und 7,5 mL tert-Butanol gelöst und in ein Schlenkrohr überführt. Eine Waschflasche wird angeschlossen um die CO<sub>2</sub>-Entwicklung zu kontrollieren. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden gerührt, unter Vakuum getrocknet und der feste Rückstand mit einer n-Propanol/Wasser-Mischung (3:1) aufgenommen. Das Produkt (Boc-Asp-OH) wird mit DMSO aus der wässrigen Phase extrahiert und durch Vakuumdestillation gewonnen.



Reaktionsgleichung 2: Schützen der L-Asparaginsäure mit einer Boc-Schutzgruppe

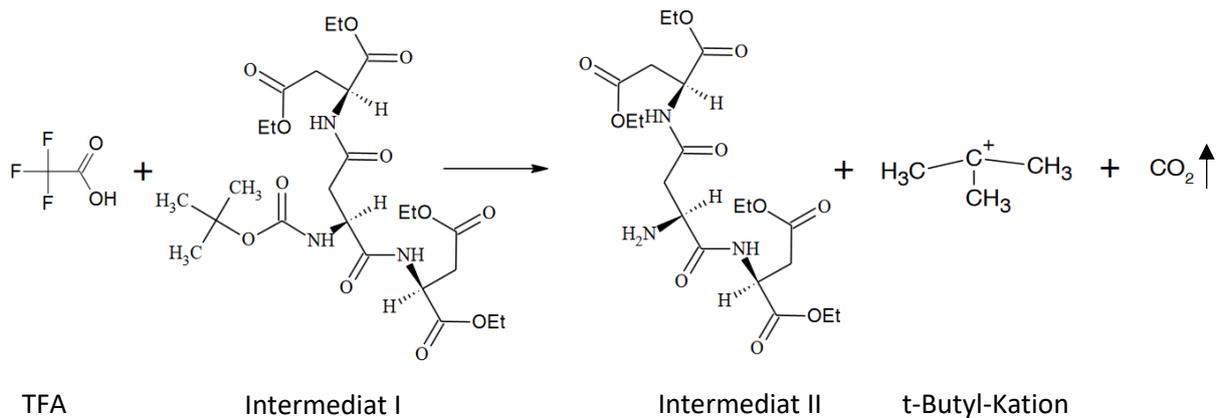
Für den zweiten Schritt wird zunächst das hypochlorische Salz H-Asp-OEt HCl (8 mmol) in einer geringen Menge Wasser aufgenommen und äquimolar via Natronlauge neutralisiert. Durch mehrfaches Ausschütteln mit Ethylacetat kann der nun vorliegende Asparaginsäureester extrahiert werden. Die abgetrennte Ethylacetatlösung wird anschließend auf ein Volumen von 5-10 mL eingedampft. Unterdessen werden in einem Schlenkrohr 3 mmol Boc-Asp-OH in 18 mL DMF gelöst. Die Kupplungsreagenzien DCC und HOBT (je 6,2 mmol) werden ebenfalls getrennt voneinander in kleinen Volumina Ethylacetat aufgenommen. Alle Reaktanden werden für 30 Minuten in einem Eisbad vortemperiert und anschließend ineinander gegeben. Die Reaktion läuft über 72 Stunden unter Rühren, wobei sich bereits nach kurzer Zeit ein weißlicher Niederschlag bilden sollte.



Reaktionsgleichung 3: Herstellung vom ersten Zwischenprodukt

Nach der Reaktion wird der Niederschlag abfiltriert und mit 20 mL Ethylacetat im Scheidetrichter mit 3 x 15 mL 2 M Salzsäure, 2 x 15 mL gesättigte NaCl-Lösung, 3 x 15 mL 1 M Natriumcarbonat-Lösung und 2 x 15 mL gesättigte NaCl-Lösung gewaschen. Diese Waschschrte sind essenziell für die Reinheit des Produktes. Beim Ausschütteln mit verd. HCl-Lösung werden nicht umgesetzte H-Asp-OEt Anteile am Amin protoniert und entfernt. Weitergehend setzt sich überschüssiges Carbodiimid (DCC) katalysiert zum entsprechenden Harnstoffderivat um. [90] Dieses fällt aus und kann als Mischphase abgetrennt werden. Beim Waschen mit Natriumcarbonat werden Boc-Asp-OH und HOBT aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die organische Phase wird via Natriumsulfat (wasserfrei) getrocknet und erneut filtriert. Über Vakuum wird das restliche Lösemittel entfernt und Intermediat I bleibt als weißer Feststoff zurück.

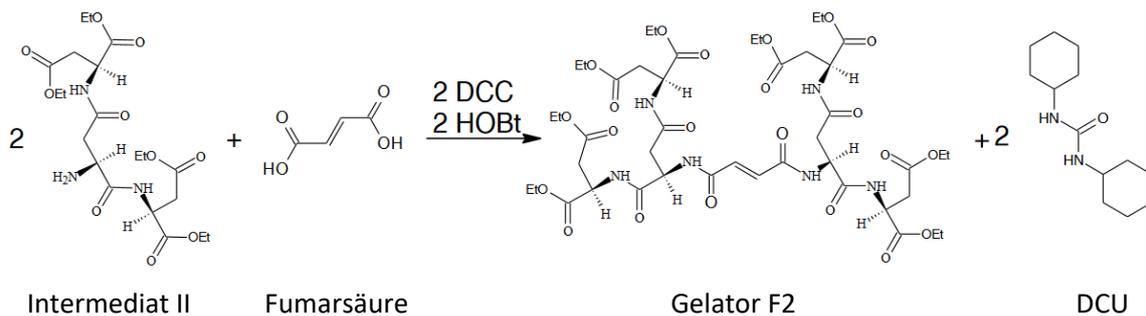
Zum Entschützen von Intermediat I wird dieses mit einem Überschuss Trifluoressigsäure (TFA) versetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei Gelb und die Viskosität steigt an.



Reaktionsgleichung 4: Entschützen des Zwischenproduktes

Nach der Reaktion wird mittels Vakuum die überschüssige Menge TFA entfernt und der Rückstand in 25 mL Wasser aufgenommen. Die Lösung wird zwei Mal mit 10 mL Diethylether gewaschen um die organischen Nebenprodukte zu entfernen und anschließend der pH-Wert der wässrigen Phase via Natriumhydrogencarbonat-Lösung (10%) auf 8 eingestellt. Dabei wird die Aminofunktion des Reaktionsproduktes deprotoniert. Durch dreimaliges Ausschütteln der wässrigen Phase mit jeweils 10 mL Ethylacetat wird das Intermediat II in die organische Phase überführt. Diese wird mittels Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel mittels Vakuum entfernt. Zurück bleibt das weiße, kristalline Intermediat II.

Im letzten Schritt reagiert das Intermediat II über eine Kupplungsreaktion mit Fumarsäure zum Gelator F2. Hierzu werden in einem Schlenkrohr 3 mmol der Disäure in DMF gelöst vorgelegt. Jeweils 6,2 mmol Intermediat II, DCC und HOBT werden getrennt voneinander in Ethylacetat gelöst und alle Reaktanden in einem Eisbad für 30 Minuten vorgekühlt. Die Edukte werden zusammengegeben und über 72 Stunden gekühlt gerührt.



Reaktionsgleichung 5: Synthese des Gelators F2

Der DCU-Niederschlag wird abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Die weitere Aufarbeitung verläuft analog zur Herstellung des Intermediat I. Am Ende sollte das Produkt F2 als weißer Feststoff vorliegen.

## 4.2. Herstellung von organogelatorbasierten Aerogelen

Für die Aerogel-Darstellung werden definierte Mengen Polymer (z.B. PE, UHMWPE oder PP) und der Gelator (z.B. TBPMN) in Trichlorbenzol (oder ein anderes hochsiedendes Lösemittel mit äquivalenter Phasenkompatibilität) gegeben und unter Rühren erhitzt bis eine homogene Lösung entstanden ist. Die Rührung wird eingestellt und die Lösung kontrolliert abgekühlt. Hierbei kommt es (abhängig von den eingesetzten Konzentrationen) zu einer bläulichen Verfärbung während der Gelation. Insbesondere bei hohem Polymeranteil kann eine weißliche Verfärbung während der Kristallisation folgen. Anschließend wird das Solvogel getrocknet und so in ein Aerogel überführt. Die Abbildungen 18, 19 und 20 stellen exemplarische Solvogele vor der Trocknung und im lösemittelfreien Zustand dar.

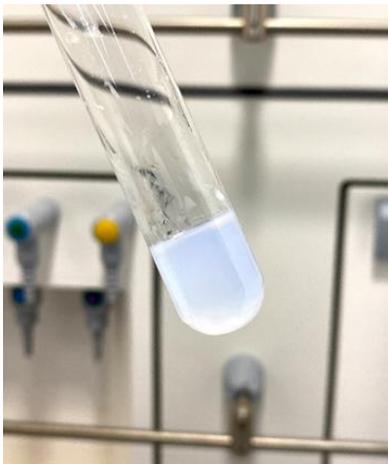


Abbildung 18: PP-Solvogel mit relativ hohem Polymeranteil (35%) im Polymer/Gelator-Gemisch



Abbildung 19: UHMWPE-Solvogel mit relativ geringem Polymeranteil (4%)



Abbildung 20: PP-Aerogel

### 4.2.1. Trocknung von Aerogelen

Bei der Trocknung von Solvogelen zum Aerogel muss darauf geachtet werden, dass der entstehende Kapillardruck möglichst gering ist. Andernfalls kann die Gelstruktur Schaden nehmen und ein Xerogel entstehen. Nicht jedes Material ist äquivalent robust in der Trocknung. Insbesondere starre Strukturen mit spröde brüchigem Verhalten und kleinem Porenradius sind in ihrer Trocknung sehr anspruchsvoll. Es gilt:

$$p_{kap} = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (15)$$

Dabei fungiert  $\sigma$  als Oberflächenspannung,  $\theta$  als Kontaktwinkel und  $r$  als Porenradius. Übersteigt die Kapillarkraft die Stabilität der Gerüststruktur kann diese irreversible Schäden nehmen. Ist das Material flexibel kann in seltenen Fällen sogar eine Trocknung durch sehr langsames Abdampfen des Lösemittels vollzogen werden. [36] Die zwei gängigen Methoden zur Trocknung von Aerogelen sind die Gefriertrocknung und der Austausch mit überkritischem  $\text{CO}_2$ . In den folgenden Unterkapiteln wird die Durchführung dieser beschrieben.

#### 4.2.1.1. Gefriertrocknung

Für eine erfolgreiche Gefriertrocknung muss das Lösemittel im festen Zustand einen möglichst hohen Dampfdruck aufweisen. Da die Solvogele in hochsiedenden Lösemitteln wie TCB hergestellt werden, wird zunächst ein Lösemittelaustausch vorgenommen. Der Gelkörper wird aus seinem Gefäß entfernt und das Lösemittel durch mehrfaches Waschen (mindestens drei Mal) in der 3-Fachen Menge eines tiefsiedenden Lösemittels ausgetauscht. Für aromatische Lösemittel eignet sich Benzol, für aliphatische Cyclohexan. Anschließend kann eine Gefriertrocknung bei 0 °C unter Hochvakuum (3 µbar) durchgeführt werden. Die zuvor transluzenten Gelkörper werden dabei zu weißen, intransparenten Aerogelen mit geringer Volumenkontraktion ( $\leq 5\%$ ). Sollte der Lösemittelaustausch nicht vollständig abgeschlossen oder die Temperatur während der Trocknung zu hoch sein, bildet sich ein Xerogel mit Volumenkontraktion deutlich größer 10%.

Eine alternative, schwerer kontrollierbare Methode ist der Lösemittelaustausch mit tert-Butanol. Dieses löst TCB nur im heißen Zustand und ist in der Lage simultan Anteile des Gelators zu entfernen und zurück zu gewinnen. Auf diese Art kann die Feinstruktur erhalten und gleichzeitig der Bedarf an der kostenintensiven Komponente deutlich reduziert werden. Die Herausforderung liegt hierbei in der Kontrolle der vollständigen Extraktion und dem Vermeiden von Schrumpfung im späteren Aerogel-Körper, da eine zu intensive Extraktion des Gelators zu Strukturverlust führen kann. Bei einer 5g Probe, mit einem Feststoffanteil von 1,5 w% in TCB, eignet sich eine Soxhlet-Extraktion von 4 Stunden mit anschließender Gefriertrocknung. Die benötigte Zeit ist allerdings stark von der Dichte des Gelnetzwerks, dem Probenvolumen und der Form des Gelkörpers abhängig. Daher muss der Austausch den jeweiligen Proben angepasst werden. Für die Rückgewinnung des Gelators wird der Extraktionssumpf abgekühlt, wobei zwei Phasen entstehen. Das TCB wird mittels Scheidetrichter entfernt. Der Gelator, welcher einen schlierenartigen Niederschlag bildet, kann abfiltriert und bei 90 °C von tBuOH-Resten befreit werden. Das tert-Butanol kann bei Bedarf durch Sublimation an einem Kühlfinger aufgereinigt werden.

#### 4.2.1.2. Überkritische Trocknung

Für die überkritische Trocknung muss das Lösemittel im Solvogel mit CO<sub>2</sub> kompatibel sein. Ist dem nicht so wird zunächst ein Lösemittelaustausch zu einem geeigneten Lösemittel durchgeführt. Der eigentliche Prozess kann je nach Aufbau kontinuierlich oder diskontinuierlich ablaufen. In dieser Arbeit wurde der Austausch batchweise durchgeführt. Hierzu wurde ein hochdrucksicherer Reaktor zusammengestellt (Abb. 21). Alle verwendeten Bauteile sind für eine Verwendung bis 140 bar ausgelegt und das Überdruckventil auf 130 bar eingestellt.

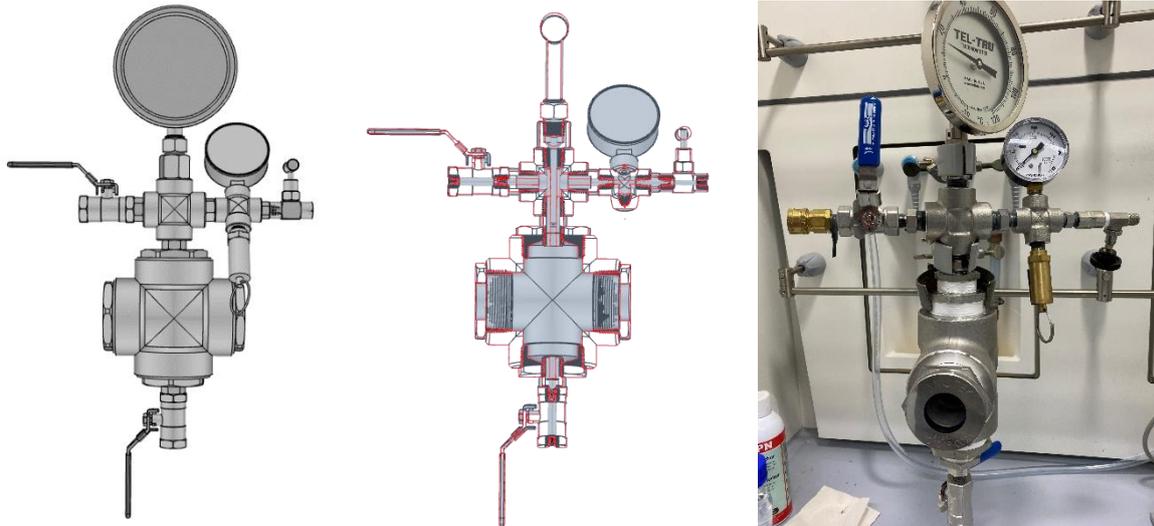


Abbildung 21: Reaktormodell, Querschnitt und tatsächlicher Aufbau.

Zum Trocknen der Probe wird diese in eine selbstgebaute löchrige Schutzhülle gelegt und verschlossen. Dabei verbleibt sie in überschüssigem Lösemittel. Der Reaktor wird geöffnet, indem das vordere 2" Sichtglas entfernt wird. Wichtig ist das die Verschraubung nach jedem Öffnen neu mit PTFE-Band versehen wird. Um sicher zu stellen, dass in der Zeit zwischen Probenaufgabe in den Reaktor und Fluten mit CO<sub>2</sub> kein Lösemittel aus der Probe verdampft, wird eine kleine Menge Lösemittel zusammen mit der Probe eingesetzt und das System verschlossen. Das Sichtglas wird über einen Drehmomentenschlüssel mit 120 Nm angezogen und der Reaktor aufgehängt. Eine CO<sub>2</sub>-Flasche mit Steigrohr wird am oberen Kugelhahn angeschlossen. Vor dem Befüllen wird das Überschüssige Lösemittel durch das untere Ventil abgelassen. Der Reaktor wird zu etwa 60% mit flüssigem CO<sub>2</sub> befüllt, indem Gasflasche und oberer Kugelhahn vollständig und das obere Feinventil minimal geöffnet werden. Ist der Füllstand erreicht werden alle Ventile geschlossen. Die Probe befindet sich nun in einem großen Überschuss von flüssigem CO<sub>2</sub> und der erste Lösemittelaustausch findet statt. Nach 8 Stunden wird ein Becherglas direkt unter dem unteren Kugelhahn plaziert und das CO<sub>2</sub> bis kurz über der Probe abgelassen. Hierbei werden das entstehende Trockeneis, zusammen mit dem extrahierten Lösemittel aufgefangen. Durch Abdampfen kann die Menge des entfernten Lösemittels mit einer kleinen Ungenauigkeit bestimmt werden. Dies dient zur Abschätzung wie vollständig der Austausch bereits abgeschlossen ist. Anschließend wird der Reaktor auf den vorherigen Füllstand mit CO<sub>2</sub> aufgefüllt. Das Prozedere wird mindestens drei Mal wiederholt, öfter wenn noch wahrnehmbare Mengen Lösemittel entfernt werden. Ist der Austausch abgeschlossen wird der Reaktor in einem Wasserbad auf 60 °C erhitzt. Simultan steigt der Druck im Reaktor auf etwa 100 bar und das CO<sub>2</sub> wird überkritisch. Wie hoch der Druck ansteigt ist abhängig vom Volumenverhältnis der vorherigen flüssigen Phase zum Gasanteil. Abbildung 22 stellt den Übergang von CO<sub>2</sub> in den überkritischen Zustand dar.

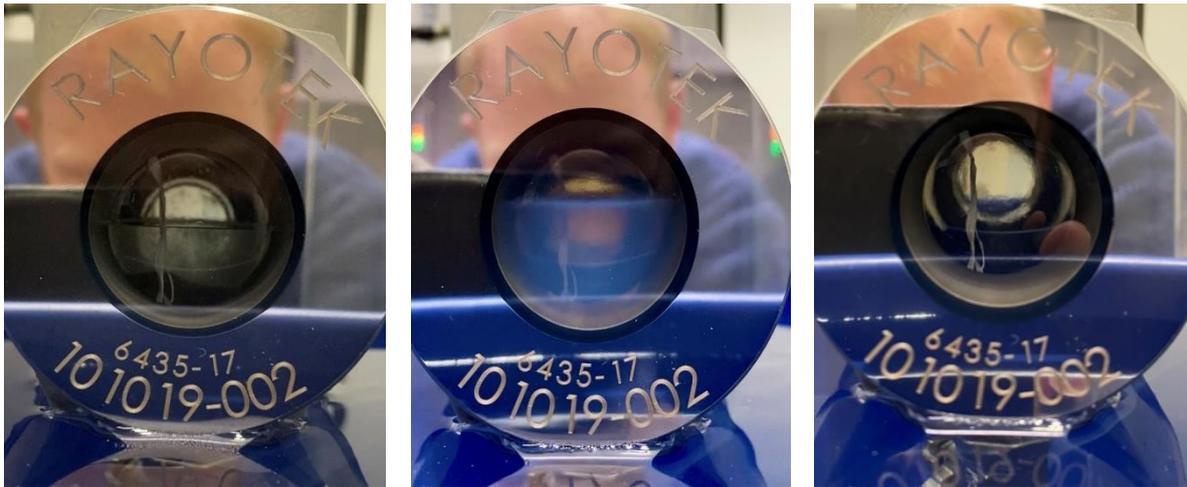


Abbildung 22: Reaktor mit CO<sub>2</sub> (Links = flüssig / Mitte = im Übergang zum überkritischen Zustand / Rechts = überkritisch)

Über das Feinventil wird das CO<sub>2</sub> über einen Zeitraum von einer Stunde abgelassen. Hat das System einen Druck von 50 bar erreicht wird vorsichtig auch der obere Kugelhahn zur verschlossenen Gasflasche geöffnet, um ebenfalls das dort anstehende flüssige CO<sub>2</sub> sicher zu entfernen. Bei Raumdruck kann der Reaktor geöffnet und die Aerogelprobe entnommen werden.

#### 4.3. Herstellung von formstabilen latenten Wärmespeichern

Für die Herstellung der formstabilen latenten Wärmespeicher wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet (Schematische Darstellung in Abb. 23). Zum einen wurden Aerogele als Trägermaterial (wie in Kapitel 3.2 beschrieben) hergestellt und mit dem PCM geflutet. Hierzu wird ein Überschuss an PCM, welches das Aerogel benetzen kann aufgeschmolzen und der Aerogelkörper darin versenkt. Über die Zeit tauscht sich die Luft in den Poren des Supportmaterials gegen den Wärmespeicher aus. Abhängig von der Struktur des Aerogels kann dieser Vorgang mehrere Stunden dauern und es kann nicht garantiert werden, dass sich alle Poren mit dem PCM füllen. Nachdem der Vorgang abgeschlossen ist wird der Gelkörper entfernt und abgekühlt. Überschüssiges Material, welches sich außen am Monolithen befindet, kann entfernt werden indem der Probenkörper in ein gerührtes Bad aus Nichtlösemittel oberhalb der Schmelztemperatur des PCM gegeben wird. Für Polyolefin-Aerogele in Kombination mit Paraffinwachs eignet sie beispielsweise ein Wasserbad.

Der zweite und bevorzugte Weg einen formstabilen PCM-Körper zu erhalten ist analog zur Solvogelbildung der Aerogelsynthese, wobei das PCM als Lösemittel fungiert. Das Material, welches als Wärmespeicher genutzt werden soll, wird aufgeschmolzen und mit definierter Menge Polymer und Gelator versetzt. Die Komponenten werden unter Rühren heiß gelöst bis das System homogen ist. Anschließend wird die Rührung eingestellt und das Material auf RT abgekühlt. Dabei kommt es zur Gelation des Gelator, der Kristallisation des Polymers auf der Gelatorstruktur und der Verfestigung des PCMs (in dieser Reihenfolge). Wie zuvor beschrieben kann überschüssiges Material durch Rühren in erhitztem Nichtlösemittel entfernt werden. Vorteile dieser Methode sind die schnelle Durchführbarkeit und die Sicherstellung, dass der Körper vollständig mit PCM gefüllt ist. Nachteilig ist,

dass die Materialien eine ähnlich gute Strukturbildung wie in der Aerogelsynthese aufweisen müssen. Hierzu ist eine entsprechend gute Kompatibilität zu Polymer und Gelator erforderlich.

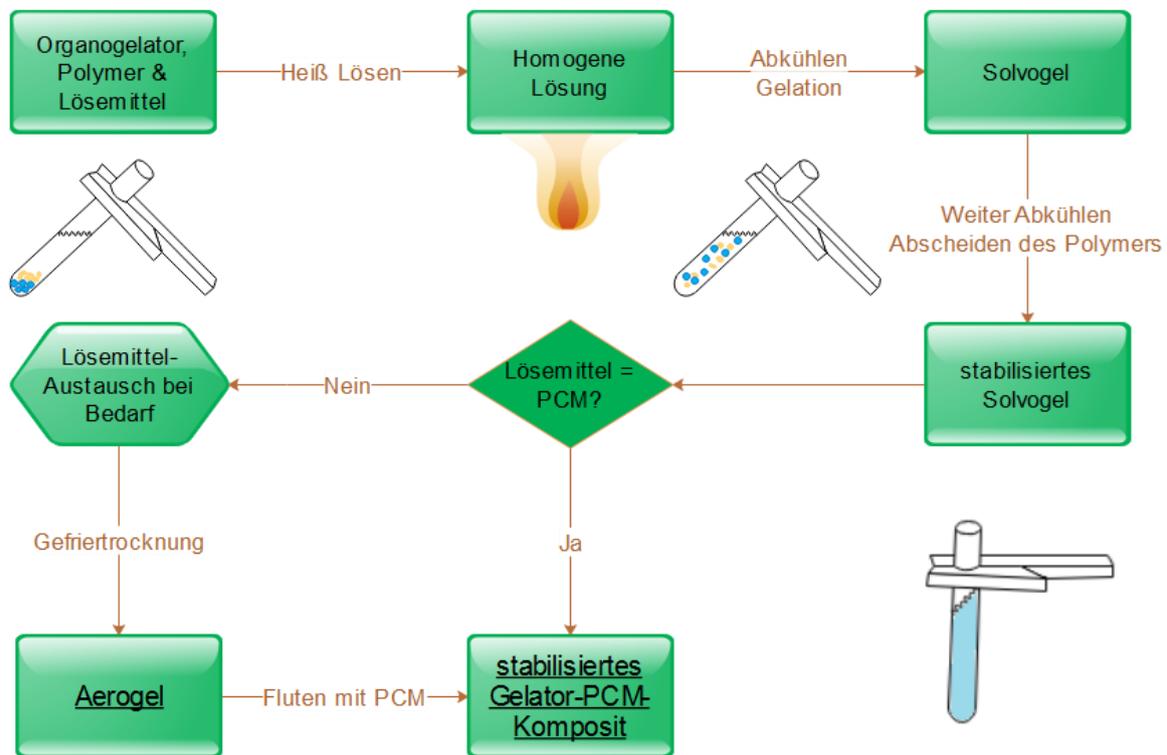


Abbildung 23: Schematische Darstellung der möglichen Herstellungsrouten zur Synthese formstabiler latenter Wärmespeicher

#### 4.4. Charakterisierungsmethoden

##### 4.4.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie ist eine Methode zur Erzeugung vergrößerter Abbildungen von Oberflächenstrukturen (Topographie) kompakter, nicht durchstrahlbarer Objekte, was sie für die Analytik von porösen Materialien wie Aerogelen besonders interessant macht. Bei der Messung wird die Probe im Hochvakuum mit einem fokussierten Elektronenstrahl systematisch abgetastet (gerastert). Hierzu wird eine Beschleunigungsspannung zwischen 1 und 30 kV angelegt. Eine hohe Spannung kann die Probe belasten, sorgt aber auch für eine bessere Tiefenschärfe. Der Elektronenstrahl wechselwirkt mit den Oberflächenatomen und erzeugt dabei Sekundärelektronen, welche vom Detektor erfasst und zu einem Bild umgesetzt werden. Leitfähige Oberflächen sind dabei deutlich einfacher zu analysieren, weswegen fast alle Probenflächen via Sputter Coater mit Gold belegt wurden. Ausgenommen sind lediglich die Proben, welche mit Zeiss Sigma 300 RISE (REM-Raman Kopplung) betrachtet wurden. Grund dafür war die simultane Raman-Analyse. Bei dieser wird der im REM betrachtete Probenausschnitt nach der Bildaufnahme ebenfalls über eine Raman-Sonde abgetastet und die orts aufgelösten Spektren zugeordnet. Durch diese Technik können chemische Verbindungen lokal unterschieden werden, was allein über das REM-Bild nicht möglich wäre.

Die meisten Proben wurden mit dem JEOL JSM-6460LV vermessen. Zur Vorbereitung wurden die Probenkörper im Vakuum getrocknet, da keine leicht verdampfenden Stoffe ins REM eingebracht werden dürfen. Da die verwendeten Polyolefine eine Glasübergangstemperatur von weit unter 0 °C aufweisen wurden alle Proben zur Präparation in flüssigen Stickstoff gegeben. Auf diese Art konnte ein spröder Bruch im Material erzeugt werden, an dessen Fläche die ursprüngliche Struktur sichtbar ist. Bei Schneiden/Brechen oberhalb des  $T_G$  werden die Poren der Probe deformiert oder zugedrückt. Eine Aussage über die Beschaffenheit des Materials ist dann nicht mehr möglich. Die Bruchstücke wurden auf einen Probenträger geklebt, vergoldet und im REM vermessen. Es wurden immer mehrere Bereiche einer Probe betrachtet, um eine Aussage über die Homogenität des Materials treffen zu können.

#### 4.4.2. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit ist einer der wichtigsten Kenngrößen für Aerogele, kann aber auch für latente Wärmespeicher von Interesse sein. Wie in Kapitel 2.2.1 und den folgenden Unterkapiteln beschrieben gibt es zahlreiche Faktoren die einen Einfluss auf den Wärmetransport zeigen. Idealerweise wird die Wärmeleitfähigkeit in einem geschlossenen isolierten System zwischen zwei temperierten Platten bestimmt. Die Messungen mit diesem Setup sind sehr genau, da sie gut kontrollierbar sind und viele Randeffekte durch das große Probenvolumen verschwindend gering werden. Hier offenbart sich allerdings auch ein Problem der Methode. Da die Herstellung von entsprechend großen Probenkörper im Forschungsbetrieb sehr zeitaufwändig und kostenintensiv ist, wurde stattdessen eine Hot-Point-Methode verwendet.

Hierzu wurde die Transient Hot Bridge THB 100 von Linseis eingesetzt. Dabei wird ein kleiner Sensorkopf in das Probenmaterial eingebracht und durch leichten Druck kontaktiert. Hierzu kann entweder ein Einschnitt in den Probenkörper oder zwei Halbstücke verwendet werden. Der Sensor erzeugt bei der Messung einen Wärmestoß und misst die Temperaturabnahme durch das umgebende Material über die Zeit. Je besser der Dämmstoff, desto langsamer die Wärmeabfuhr. Es wurden 5-fach Bestimmungen durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt. Bei Ausreißern wurde die Anzahl der Messungen erhöht. Diese entstehen meist dann, wenn die Probe kürzlich berührt wurde und die Messung durch Körperwärme verfälscht wird. Der Messfehler liegt bei  $\leq 5\%$ .

#### 4.4.3. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

In der DSC wird die Wärmeenergie gemessen, welche eine Probe bei Temperaturänderungen aufnimmt oder abgibt. Auf diese Art können die Temperaturbereiche und Energien von verschiedenen Umwandlungsprozessen bestimmt werden. Im Fall der Polymere sind insbesondere Schmelz- und Erstarrungstemperatur, Glasübergang und Kristallisationsgrad von Bedeutung. Bei PCMs ist die Schmelz- und Erstarrungsenergie besonders relevant, da diese, abhängig von der Materialdichte, die Leistungsfähigkeit des Materials beschreibt. Auch die Gelbildung von Gelatoren kann mittels DSC betrachtet werden, allerdings macht hier der Gelator nur wenige Prozent der Probe aus und der

Übergang ist relativ energiearm, weswegen die Signale meist sehr klein sind und die Auswertung entsprechend herausfordernd ist.

Zur Probenanalytik wurden die DSC 822 von Mettler Toledo und DSC 214 Polyma von Netzsch verwendet. Das Temperaturprogramm wurde grundsätzlich den zu beobachtenden Effekten der Probe angepasst. Bei nicht flüchtigen Materialien wurden 5 bis 40 mg Probe in einem Normdruck Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel gegeben und mindestens zwei Heiz- und Kühlfahrten (10 – 20 K/min) im relevanten Bereich durchgeführt. Für lösemittelhaltige Proben wurden Mitteldrucktiegel (sicher bis 20 bar) verwendet. Im Fall der Aerogele wurde die Auswertung aus dem ersten Heizintervall durchgeführt, da die Probe aufschmilzt und sich die Materialeigenschaften nach dem thermischen Reset verändern können.

#### 4.4.4. Dichte

Die Dichte von porösen Materialien kann mit Hilfe einer Auftriebswaage bestimmt werden. Entgegen dem klassischen Aufbau einer Waage verfügt diese über einen Messarm, an dem ein Korb befestigt werden kann, welcher die Probe in einer Flüssigkeit am Auftauchen oder Absinken hindert. Verfügt der Probenkörper über eine geringere Dichte als die ihn umgebende Flüssigkeit, entspricht die gemessene Masse der Auftriebskraft. Für diese Methode darf allerdings keine Flüssigkeit ins Material eindringen. Poröse Körper müssen also eine geschlossene Zellstruktur besitzen oder kein Eindringen der Hilfsflüssigkeit zulassen. Die in dieser Arbeit hergestellten Aerogele verfügen zwar über eine offenporige Struktur, sind allerdings hinreichend hydrophob, sodass Wasser (die hier verwendete Hilfsflüssigkeit) nicht in die Probe eindringen kann. Zur Dichtebestimmung wird der Probenkörper an der Luft und in der Hilfsflüssigkeit gewogen. Die Materialdichte berechnet sich wie folgt:

$$\rho_P = \frac{m_g}{m_g - m_l} \cdot (\rho_l - \rho_g) + \rho_g \quad (16)$$

Dabei gibt  $m_g$  die Masse der Probe in Luft,  $m_l$  die Masse der Probe in der Hilfsflüssigkeit,  $\rho_l$  die Dichte der Hilfsflüssigkeit und  $\rho_g$  die Dichte der Luft an. Wichtig ist hierbei, dass die Dichten der Medien bei den tatsächlich vorliegenden Temperaturen verwendet werden. Andernfalls kann der resultierende Fehler eine rechnerische Dichteänderung in der Größenordnung von 0,1 bis 1 ‰ pro K verursachen. [91]

#### 4.4.5. Kontaktwinkel

Der Kontaktwinkel  $\Theta$  beschreibt die Form eines Flüssigkeitropfens auf der Oberfläche eines Feststoffs und liefert somit ein Maß für die Benetzungsfähigkeit. Dies erlaubt u. a. Rückschlüsse auf die Oberflächenenergie und Feinstruktur des betrachteten Materials. Die Beschaffenheit der Oberfläche verstärkt dabei grundsätzlich die bereits vorhandenen Eigenschaften des zugrundeliegenden Materials. Das bedeutet eine tendenziell hydrophobe Probe (Begrenzungswinkel von Wasser auf der Oberfläche  $> 90^\circ$ ) wird mit zunehmend feinstrukturierter Oberfläche wasserabweisender, bis hin zum

Lotoseffekt ( $\Theta > 160^\circ$ ). Andersherum gilt das Gleiche. Hydrophile Materialien mit feiner Struktur werden zunehmend gut benetzbar. Diesen Zusammenhang beschrieb R. Wenzel bereits 1936. [92]

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wurde die *sessile drop* Technik verwendet. Dabei wird mit einer Spritze ein einzelner Flüssigkeitstropfen auf eine makroskopisch ebene Probenfläche aufgesetzt und mit Hilfe einer Kamera abgelichtet. Das Bild wird seitlich aufgenommen, sodass die Probenfläche eine Ebene ergibt, auf der der Tropfen und sein Kontakt zum Festkörper gut sichtbar sind. Zur Auswertung wird eine Vermessungssoftware verwendet. Über die Höhe-Breite-Methode kann dann der Kontaktwinkel ermittelt werden. Dabei wird angenommen, dass die Tropfenform einen Kreisbogen auf der Probenoberfläche beschreibt. Es wurden Fünffachbestimmungen durchgeführt.

#### 4.4.6. Oberflächenbestimmung mittels Gasadsorption

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist nur eine der Kenngrößen, welche über die Messung einer Adsorptionsisotherme gewonnen werden kann. Es können ebenfalls Informationen zur Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens, der Struktur, sowie dem Volumen und der Größenverteilung der Probe erhalten werden. Die Porengröße wird dabei als der Abstand zwischen den Porenwänden betrachtet. Für zylindrische Strukturen entspricht dies dem Durchmesser. Gemäß IUPAC kann eine Klassifizierung in drei Gruppen vorgenommen werden. Stoffe mit einer Porengröße von  $< 2$  nm gelten als mikroporös;  $2 - 50$  nm als mesoporös und  $> 50$  nm als makroporös.

Für die Messung einer Adsorptionsisotherme wird eine (meist über Temperatur und Vakuum) entgaste Probe in eine Messkammer eingebracht, temperiert und mit einem Sondenmolekül schrittweise begast. Typische Sondenmoleküle sind Kohlendioxid und Stickstoff, grundsätzlich eignen sich aber auch andere Gase. In diesem Fall wurde mit  $N_2$  gearbeitet, weswegen die Messtemperatur auf 77 K gesetzt wurde. Bei jedem Teilschritt zur Begasung wird eine Dosis Messgas eingeleitet, welches auf der Probe adsorbieren kann. Der Teilschritt ist abgeschlossen, wenn der Gleichgewichtsdruck  $p$  erreicht ist. Hierzu wird die adsorbierte Menge Gas volumetrisch über den Druckabfall gegenüber einer Leermessung als Referenz bestimmt. Die Adsorptionsisotherme wird schrittweise aufgetragen und ergibt sich aus dem relativen Druck  $p$  der Teilschritte dividiert durch den Sättigungsdruck  $p_0$ . Ist die Adsorptionsmessung abgeschlossen kann anschließend analog die Desorption bestimmt werden. Der resultierende Verlauf der Sorptionsisotherme erlaubt Rückschlüsse auf die innere Struktur der Probe, da so Mikro- und Mesoporen analysiert werden können, solange diese dem Messgas zugänglich sind.

Zur Auswertung der Adsorptionsisotherme muss ein Modell der Adsorption herangezogen werden. Für klassische Isothermen, welche auf eine Sättigung zulaufen, hat sich das Langmuir-Modell bewährt. Hierbei wird angenommen, dass es auf der Oberfläche der Probe eine Anzahl gleichwertiger Adsorptionsplätze gibt, welche von Sondenmolekülen belegt werden können. Zwischen den Adsorbatteilchen gibt es bei dieser Betrachtung keine Wechselwirkung und auch keine Multilagen-Adsorption. Das hat zur Folge, dass wenn  $a$  (Anzahl der belegten Plätze) =  $a_\infty$  (maximale Anzahl der Plätze auf der Probenoberfläche) bei der Messung erreicht wird, über die benötigte Fläche eines Adsorbatteilchens die spezifische Oberfläche der Probe berechnet werden kann. Im Freundlich-Modell läuft  $a$  gegen  $a_\infty$ , kann diesen Wert allerdings nicht erreichen, da hier angenommen wird, dass die

Belegung des verfügbaren Platzes nicht perfekt abläuft und mit zunehmendem Belegungsgrad weniger Sorbat aufgenommen werden kann.

Da es praktisch oft zu Multilagen-Adsorption kommt wird hier das Modell von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Modell) herangezogen. Dieses kann als Erweiterung des Langmuir-Modells aufgefasst werden, wobei angenommen wird, dass nahe der vollständigen Oberflächenbelegung auch der Aufbau weiterer Lagen beginnt. Dabei unterscheiden sich die Kräfte aller weiterer Sorbatlagen zu der ersten Schicht, welche direkten Kontakt zum Adsorptionsmittel hat. [93]

Die Messungen wurden an einem Quantachrome Quantasorb mit Stickstoff als Sondenmolekül bei 77,35 K durchgeführt. Alle Proben wurden vor der Messung für 18 h entgast. Da die Messkurven eine S-Form mit leichter Hysterese zeigen ist davon auszugehen das Mesoporen vorliegen und eine Analyse entsprechend dem BET-Ansatz sinnvoll ist. Für die Auswertung wurde die Multi-Point-BET-Methode der Software Quantachrome AsiQWin genutzt.

#### 4.4.7. Shore-Härte

Als Härte wird der mechanische Widerstand eines Werkstoffes gegen das Eindringen eines anderen Körpers beschrieben. Dies ist nicht gleichzusetzen mit der Festigkeit, welche die Widerstandsfähigkeit gegen Trennung und Verformung angibt. Zur Härteprüfung eignen sich sowohl statische, als auch dynamische Verfahren, welche den Prüfkörper unterschiedlich belasten, weswegen es verschiedene Arten von Härte gibt. Bei einer dynamischen Härteprüfung wird die Belastung schlagartig aufgebracht. Im statischen Fall ist die Krafteinwirkung gleichbleibend oder langsam zunehmend. Zu den wichtigsten Verfahren dieser Gruppe gehören die Härteprüfung nach Vickers, Brinell, Rockwell und Shore. Die Auswahl des passenden Verfahrens wird meist an den erwarteten Eigenschaften des zu prüfenden Materials festgemacht. [94]

Zur Analyse der Härte der Aerogelproben wurden Shore-Härte-Messungen durchgeführt. Dabei wird ein Durometer plan auf das Prüfmaterial aufgesetzt und leicht angedrückt. Im Zuge dessen drückt sich der Eindringkörper in die Oberfläche der Probe. Die Tiefe der Penetration hängt von der Härte des Materials, seinem viskoelastischen Verhalten, der Form und dem Radius der Messspitze und der Kraft der Feder im Durometer hinter der Spitze ab. Aufbau des Eindringkörpers und Federkraft variieren je nach Typ der Shorehärtemessung. In DIN EN ISO 868 und DIN ISO 7619-1 wird die normgerechte Prüfung von Shore A, D und A0 beschrieben. Typ D eignet sich besonders für harte Materialien. Das Durometer verfügt hier über eine kegelförmige Spitze, welche mit einer maximalen Federkraft von 44,45 N in die Probenoberfläche gedrückt werden kann. Die Typen A (Pyramidenstumpf als Spitze) und A0 (Kugel) verfügen beide über eine Feder mit 8,05 N. Abhängig von der Eindringtiefe der Prüfspitze ins Material ergibt sich ein Messwert zwischen 0 und 100 auf der jeweiligen Typenskala. Idealerweise wird das Durometer so gewählt, dass ein Messwert zwischen 20 und 80 entsteht. Für die Vermessung der Aerogele eignete sich Shore A0 am besten. Die Messungen wurden mit einem Shore-A0-Härtetester der Firma Sauter GmbH durchgeführt. [95, 96]

#### 4.4.8. Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit der Proben wurde analog zur DIN EN ISO 7214:2012-07 und DIN EN ISO 3386-1:2015-10 bestimmt. Hierzu wurde eine Zwick / Z2.5 Prüfmaschine verwendet. Da die Probekörper nicht normgerecht sind, wurde der Messfehler für die Auswertung verdoppelt. [97, 98]

Bei der Messung wird der zylindrische Prüfkörper zentral zwischen zwei Drucktellern platziert. Der obere Teller wird bei der Messung langsam abgesenkt und so die Probe zusammengestaucht. Dabei wird ortsabhängig die benötigte Kraft zum Kompaktieren aufgenommen. Über die aufgenommenen Messpunkte können Kenngrößen wie der Druck-E-Modul bestimmt werden. Für die Analyse der Aerogelkörper wurde die Druckspannung bei 50% Stauchung verwendet. Es wurden Dreifachbestimmungen anhand von Teilstücken einer zylinderförmigen Probe durchgeführt, welche zu diesem Zweck äquidistant geschnitten wurde.

#### 4.4.9. Rückhaltefähigkeit von latenten Wärmespeichern

Die Rückhaltefähigkeit von formstabilen latenten Wärmespeichern über mehrere Zyklen ist eine der wichtigsten Kenngrößen für diese Werkstoffgruppe. Da es allerdings kein normiertes Testverfahren gibt ist die Vergleichbarkeit der gewonnenen Daten nur begrenzt möglich. Prinzipiell wird meist ein Aufbau verwendet, in dem die Probe relativ freistehend temperiert werden kann und der latente Wärmespeicher die Möglichkeit hat abzufließen. Die angestrebte Temperatur muss oberhalb des Schmelzpunktes des PCMs liegen. Je höher die Endtemperatur gewählt ist, desto anspruchsvoller ist der Test für das Material. Insbesondere große Volumenausdehnung in starrem Supportmaterial kann dafür sorgen, dass systematisch Material verloren geht, bis die verbleibende Menge sich nicht über die Systemgrenzen ausdehnen kann. Die Messung verläuft in der Regel über mehrere Zyklen, wobei die Probenmasse regelmäßig erfasst wird.

Der Massenverlust der Proben wurde in einem Ofen bei 95 °C bestimmt. Abbildung 24 skizziert den Versuchsaufbau. Alle Proben wurden pro Zyklus für  $\geq 1$  Stunde erhitzt, eine weitere Stunde auf RT abgekühlt und anschließend auf einer Analysenwaage gewogen. Hierzu wurde eine Nimbus NBL 164i

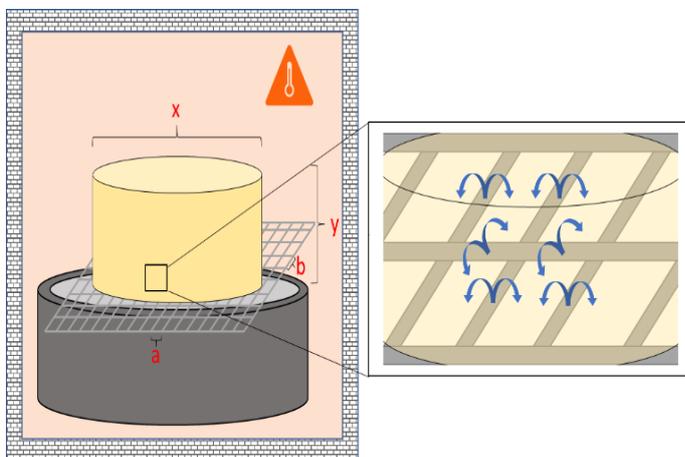


Abbildung 24: Skizze des Messaufbaus zur Bestimmung des Massenverlustes über mehrere Schmelz-/Erstarrungszyklen

Analysenwaage verwendet. Als Gitter wurden folgende Materialien eingesetzt: PE-Gitter; 1 mm Dicke; 10x10 mm Maschenweite, PTFE-Gitter; 1 mm Dicke 4x4 mm Maschenweite, Stahl-Gitter; 1 mm Dicke; 3x3 mm Maschenweite, Aluminiumpanel; 12 mm Lochdurchmesser.

Zusätzlich zu diesen Versuchen wurden Proben auf Filterpapier im Ofen erhitzt und der Materialverlust betrachtet. Dieser Versuchsaufbau liefert allerdings

ungenauere Ergebnisse, insbesondere wenn eine Sättigung des Filters einsetzt. Als Schauexperiment für einen einfachen und schnellen optischen Vergleich ist es dennoch geeignet.

#### 4.4.10. Wärmetransport und Schmelzverhalten

Abhängig vom Anwendungsfall müssen latente Wärmespeicher in der Lage sein die zugeführte Temperatur schnell aufzunehmen und gleichmäßig im Material zu verteilen. Insbesondere bei immobilisierten Kompositen ist allerdings der Wärmefluss im geschmolzenen Zustand reduziert, da der Support Konvektion unterdrückt. Um eine Vorstellung vom Wärmetransport in den verwendeten PCMs zu bekommen wurde ein Messaufbau entworfen.

Für die Messung der Temperaturzunahme im Material wurden Proben mit einem zentrierten Temperaturfühler hergestellt und in einem dafür zugeschnittenen Heizblock platziert. Der Temperaturfühler wurde mittels 3D-gedrucktem, über dem Setup montierten Halter auch bei Schmelzen der Probe zentriert gehalten. Während der Messung wurden über einen Arduino gleichzeitig die Temperaturen vom Heizblock, dem Probenkern und dem Raum aufgezeichnet. Der Heizblock wurde im Vorfeld auf 80 °C temperiert. Die erhaltenen Temperaturverläufe erlauben einen Rückschluss auf die Wärmeleitfähigkeit der Probe bei verschiedenen Temperaturen.

#### 4.4.11 Erweichungspunkt

Zur Betrachtung wann die hergestellten Solvogele erweichen, wurden Kugelfallversuche durchgeführt. Hierzu wurden 5 g Proben in Reagenzglasern präpariert und auf RT abgekühlt. Anschließend wurden Gewichte auch die Oberfläche des Gelkörpers gelegt und die Probe langsam erwärmt. Es wurden 5 g und 17,2 g schwere Auflastkörper verwendet. Als Start des Erweichungsbereichs wurde das allmähliche Absinken des Gewichts im Solvogel definiert. Der Bereich endet, wenn der Lastkörper das Solvogel durchdrungen hat.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Nachweis des postulierten Strukturbildungsverhaltens

Eine der wichtigsten Herausforderungen dieser Arbeit ist der Nachweis für den postulierten Strukturbildungsmechanismus (vgl. Abb. 12). Da ein direkter Nachweis allerdings nicht möglich ist, werden in den folgenden Unterkapiteln die Einflüsse von verschiedenen Komponenten, deren Eigenschaften und Handhabung beschreiben. Aus den gewonnenen Informationen sollte sich am Ende ein Gesamtbild ergeben, welches die Hypothese und ihre Anwendungsgrenzen fundamental stützt.

#### 5.1.1 Gelatoren

Im diesem Kapitel wird eine Auswahl an Gelatoren für die Strukturbildung basierend auf ihren Eigenschaften beschrieben. Es werden Isosorbid-Derivate, ein kommerzielles Trisamind und Aminosäure-Derivate betrachtet. Die vorgestellten Organogelatoren unterscheiden sich insbesondere in der Gelbildungstemperatur, Gelstruktur und mechanischen Stabilität.

##### *TBPMN (1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)methylen]-nonitol)*

Der in dieser Arbeit relevanteste Gelator ist TBPMN. Dieser ist unter dem Handelsnamen Millad NX 8000 kommerziell erhältlich und wird von der Firma Milliken vertrieben. Da TBPMN für die Anwendung als Clarifier für PP optimiert ist und hauptsächlich dort Verwendung findet ist eine gute Kompatibilität zu Polyolefinen sichergestellt. Weitergehend erlaubt die hohe Gelbildungstemperatur die Kombination mit einem breiten Spektrum an gängigen Polyolefinen. Auch die Wiederverwertung scheint kein Problem darzustellen. Grundsätzlich ist anzunehmen, dass Polymer-Gelator-Mischungen durch homogenes Aufschmelzen, erneute Gelation und Kristallisation thermisch zurückgesetzt werden, wodurch sie erneut verwendet werden können. Natürlich tritt dabei allerdings über die Zeit ein Verlust von molarer Masse beim Polymer und ein langsames Zersetzen des Gelators (insbesondere in Anwesenheit von Luftsauerstoff) auf. Wie bei allen Additiven muss aber auch hier die Recyclbarkeit geprüft werden. Entsprechend unabhängigen Labortests wirft TBPMN keine Probleme beim Recycling von PP auf und ist mit den europäischen Verfahren kompatibel. [99]

Abbildung 25 stellt die Strukturformel von TBPMN dar. Prinzipiell kann die Struktur, genau wie die der nachfolgend beschriebenen Isosorbid-Derivate, in drei Strukturabschnitte unterteilt werden. Im Zentrum befindet sich das ursprüngliche Sorbid-Gerüst. Über eine Reaktion mit Benzaldehyd(-Derivaten) werden zwei Acetale aufgebaut und Aromaten ins Molekül eingebracht, welche  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen erlauben. Die zwei weiterhin bestehenden OH-Funktionen können gleichzeitig Wasserstoffbrücken aufbauen. Abhängig von den meist aliphatischen Resten an den aromatischen Ringen kann die äußere Polarität des Gelators eingestellt werden. Im Fall von TBPMN befinden sich n-Propyl-Reste an der para-Position des Aromaten. Zusätzlich wird eine Propylgruppe am Sorbid eingebracht. Im gelierten Zustand erscheinen die gebildeten Fibrillen somit sehr unipolar und sind daher besonders phasenkompatibel zu den verwendeten Polyolefinen.

In Abbildung 26 werden mögliche Arrangements von TBPMN dargestellt. Die Art der Anordnung ist allerdings von der Matrix abhängig und kann daher nicht pauschal angegeben werden. Insbesondere die Anwesenheit von Aromaten und/oder Molekülen welche zu Wasserstoffbrückenbindung fähig sind können Einfluss nehmen. Würden sich ideale einmolekulare Stränge ausbilden, so hätten diese eine Breite von ca. 17 Å und eine molekulare Distanz von ca. 2,24 Å. Praktisch bilden sich allerdings immer Bündel von Strängen mit einem deutlich höheren Durchmesser. [12]

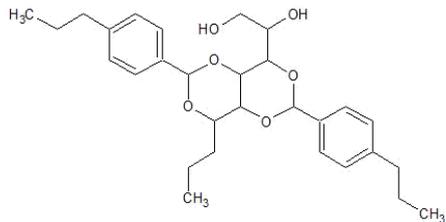


Abbildung 25: Strukturformel von TBPMN

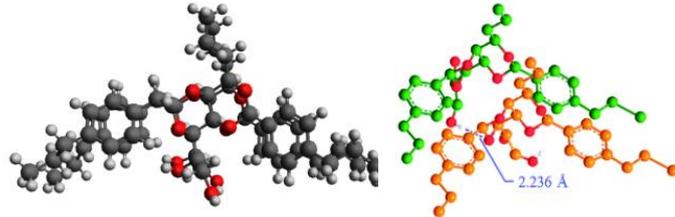


Abbildung 26: Mögliches Arrangement von TBPMN-Molekülen nach der Gelation  
(links – Avogadro Software / rechts – ChemBio 3D Ultra Software[11])

Trichlorbenzol ist als aromatisches hochsiedendes Lösemittel für TBPMN-Gele sehr gut geeignet. Ab einem Gelatoranteil von 0,25 w% können leicht bläuliche Solvocele erhalten werden. Diese sind allerdings mechanisch sehr instabil. Mit steigender Gelatorkonzentration werden zunehmend dickere Fibrillenbündel gebildet, wodurch der Farbton intensiver und der Gelkörper stabiler wird. In Abbildung 27 ist eine REM-Aufnahme der Struktur einer unstabilierten TBPMN-Probe zu sehen. Das Gelnetzwerk ist fein verwoben und offenporig. Der monolithische Probenkörper verfügt allerdings über keine mechanische Stabilität und zerfällt unter Krafteinwirkung sofort. Bei geringeren Gelatorkonzentrationen wird es zunehmend schwieriger zusammenhängende Körper zu erhalten.

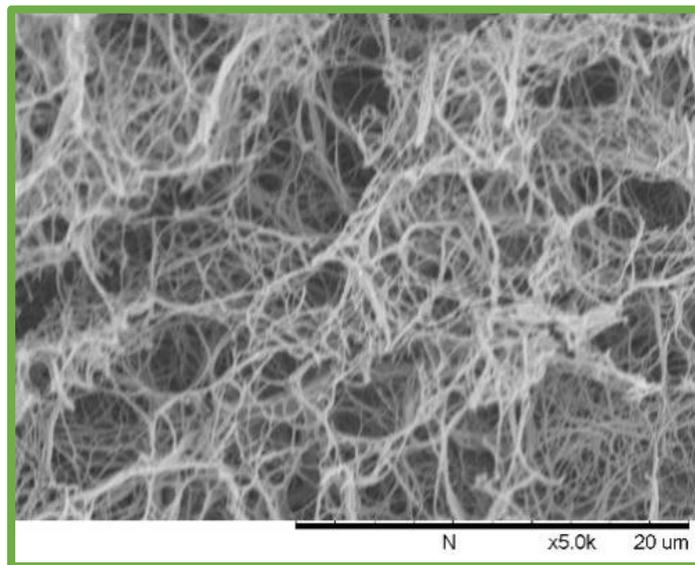


Abbildung 27: REM-Bild von einem überkritisch getrockneten TBPMN-Gel (3 w%) aus TCB

Der Trocknungsprozess via überkritischem CO<sub>2</sub> erscheint deutlich schonender als die Gefriertrocknung. Die in Abbildung 28 dargestellten Strukturen, welche über Sublimation erhalten wurden, verdeutlichen dies. Die Trocknung aus Benzol ist aufgrund des Schmelzpunkts und des hohen Dampfdrucks in der festen Phase vorteilhaft.

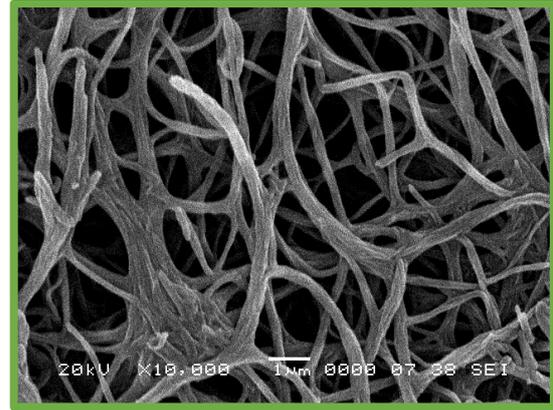
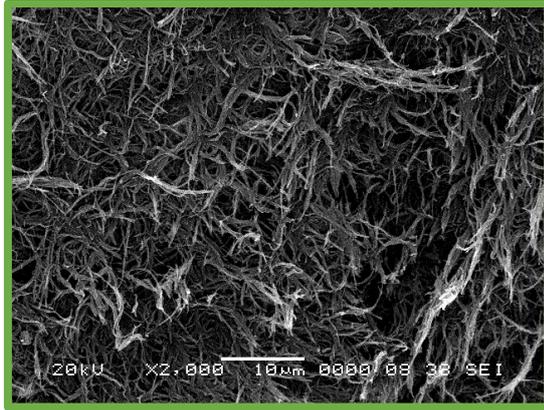


Abbildung 28: REM-Bilder von einem TBPMN-Gel (3 w%) nach Gefriertrocknung aus Benzol

Im direkten Vergleich (Abb. 27 zu 28) fällt auf, dass sich bei der Gefriertrocknung deutlich mehr Fibrillen zu dickeren Strängen zusammengelagert haben. Da sich die Ergebnisse von stabilisierten Kompositen weniger deutlich unterscheiden, ist diese Beobachtung auf die allein stehend instabilen Gelnetzwerke zurückzuführen (Siehe Kapitel 5.1.3). Allgemein gilt die überkritische Trocknung als das schonendere Verfahren. Eine genauere Diskussion folgt im Kapitel 5.1.6.

#### Weitere Isosorbid-Derivate

Aufgrund der ähnlichen Struktur wurden weitere Isosorbid-Derivate ausgewählt, welche sich ebenfalls für die Anlagerung von Polyolefinen eignen könnten. Dabei variieren insbesondere die Alkylreste, welche für die Interaktion der einzelnen Substanzen relevant sind (Abb. 29).

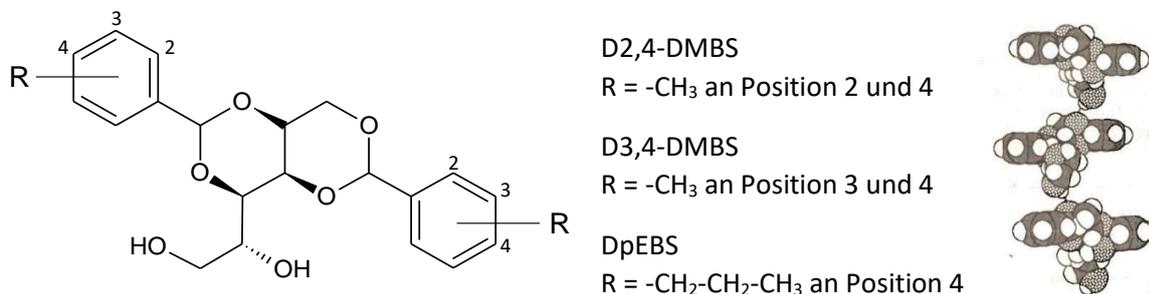


Abbildung 29: Strukturformel vom Grundgerüst der verwendeten Isosorbid-Derivate und Modell der Aggregate von 1,3:2,4-Dibenzyliden-d-sorbitol (DBS) [10]

Aufgrund der geringen Gelbildungstemperatur (25 °C in PEG [12]) ist das unsubstituierte DBS für diese Arbeit als Vergleichssubstanz nicht zu verwenden. Wie auch TBPMN sind diese Isosorbid-Derivate symmetrisch aufgebaut, was relevant für die Gelbildungsfähigkeit ist. Die Gelatoren D2,4-DMBS, D3,4-DMBS und DpEBS wurden selbst hergestellt und analysiert.

Um die Gelationseigenschaften zu prüfen wurden die selbst hergestellten Gelatoren in verschiedene Lösemittel gegeben (1 w%), erhitzt, abgekühlt und das Resultat beobachtet. Die Ergebnisse der Gelationsversuche werden in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Ergebnisse der Gelbildungsversuche mit den selbst hergestellten Gelatoren

Lösemittel	D2,4-DMBS	D3,4-DMBS	DpEBS
Aceton	N	N	N
Ethylacetat	N	N	N
Methanol	N	N	N
Chloroform	N	L, G	N
n-Octanol	L, G	L, A	L
1-Decanol	L, G	L, G	L, G
Dodecan	L, G	L, G	N
TCB	L, G	L, G	L, G
Xylol	L, G	L, G	L, A

L = Gelator löst sich beim Erhitzen im Lösemittel  
G = Gelbildung beim Abkühlen  
A = Gelator fällt beim Abkühlen aus der Lösung aus  
N = Auch bei erhöhter Temperatur ist der Gelator nicht löslich

Während DBS für alle aufgelisteten Lösemittel als Gelator verwendet werden kann, ist das Verhalten der unpolaren strukturverwandten Derivate anders. Wie zu erwarten war eignen sich D2,4-DMBS, D3,4-DMBS und DpEBS nicht für polare Lösemittel. Im Fall von n-Octanol ist der unpolare Anteil hinreichend groß, dass alle Gelatoren in Lösung gehen, allerdings kommt es lediglich beim D2,4-DMBS zur Gelbildung. Die Anwesenheit von OH-Gruppen im Lösemittel erschwert die Gelbildung deutlich. Dies ist auch für 1-Decanol zu beobachten. Es werden zwar Gele ausgebildet, diese verfügen aber über eine sehr geringe Stabilität. Die Gelbildung der Isosorbid-Derivate findet sowohl über Wasserstoffbrücken, als auch über  $\pi$ -Stacking statt. In Anwesenheit von Lösemitteln welche ebenfalls H-Brücken aufbauen können tritt eine Konkurrenz auf, welche sich negativ auf die Gelbildung auswirkt. Die besten Ergebnisse wurden mit TCB erzielt. Im aromatischen Lösemittel werden die Fibrillen besser solvatisiert, wodurch sich homogen verteilte Feinstrukturen ausbilden.

In Tabelle 4 werden die Schmelzbereiche der selbst hergestellten Isosorbid-Derivate angegeben.

Tabelle 4: Gelbildungsverhalten von Isosorbid-Derivaten in TCB (gemessen via DSC) (Beispielmessung im Anhang)

Gelator	Schmelzbereich [°C]	Peak-Spitze [°C]
Di-(2,4-dimethyl-benzylidene)sorbitol (D2,4-DMBS)	120 - 127	121
Di-(3,4-dimethyl-benzylidene)sorbitol (D3,4-DMBS)	118 - 139	124
Di-(4-ethylbenzylidene)sorbitol (DpEBS)	127 - 143	132

Die tendenziell polarereren D2,4-DMBS, D3,4-DMBS und DpEBS schmelzen und gelieren bei deutlich tieferen Temperaturen als TBPMN ( $\approx 170$  °C in TCB). Dies schließt die Anwendung in Kombination mit PP als stabilisierende Komponente aus. Die Gelbildung von D2,4-DMBS findet zwischen 111 °C und 96 °C statt mit einem Peak bei 105 °C. Im Fall von D3,4-DMBS und DpEBS konnte die Gelation nicht in der DSC beobachtet werden. Handversuche mit Thermometer ergaben allerdings das die Gelation beider Stoffe wenige Grad über der des D2,4-DMBS stattfindet. Das liegt u.a. daran das der Anteil des Gelators an der Probe nur wenige Prozent beträgt. Weitergehend ist die Energie entscheidend, welche

beim Aufbau des Netzwerks freigesetzt wird. Analog zu Kristalliten verfügen auch Gelnetzwerke über eine Art Gitterenergie, welche gleichzeitig ein Maß für deren Stabilität ist. Während diese Gelbildungsenthalpie mit  $\approx 147$  J/g für TBPMN in Paraffin sehr hoch ist, ist die der anderen Derivate kaum bzw. nur mit hoher Ungenauigkeit messbar. Wie zuvor erwähnt zersetzt sich TBPMN bei jedem Aufschmelzen in hochsiedenden Lösemitteln, insbesondere in Anwesenheit von Luftsauerstoff, langsam. Somit verkleinert sich das Integral der Gelbildung in der DSC abhängig vom Messprogramm sichtbar.

### 1,3,5-Tris(2,2-Dimethylpropionylamino)benzol

Wie auch TBPMN und D2,4-DMBS ist auch 1,3,5-Tris(2,2-Dimethylpropionylamino)benzol (Handelsname Irgaclear XT 386 von BASF) ein bekannter Clarifier für iPP. [100] Das symmetrisch aufgebaute Trisamid ist thermisch sehr beständig und schmilzt als Reinstoff ab  $427$  °C. DSC-Messungen weisen allerdings schon ab  $\approx 330$  °C auf einen Massenverlust des Materials hin. Abbildung 30 zeigt die Strukturformel des Irgaclear XT 386 und eine REM-Aufnahme einer Fibrille.

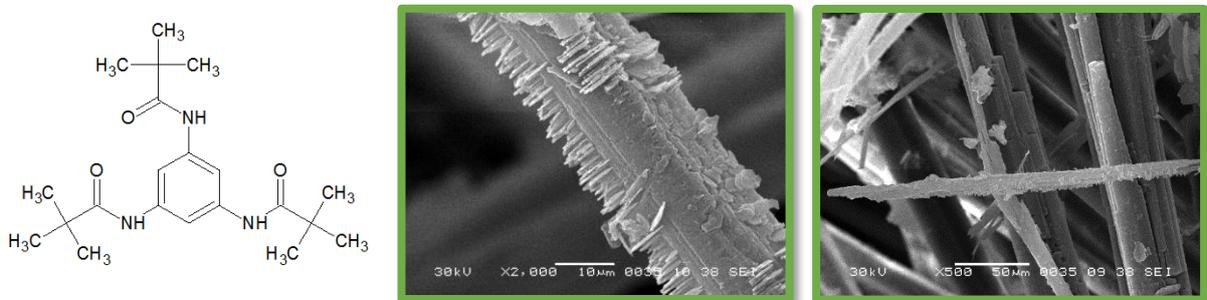


Abbildung 30: Strukturformel von 1,3,5-Tris(2,2-Dimethylpropionylamino)benzol (Irgaclear XT 386) (links) REM-Aufnahmen einer Fibrille nach Gefriertrocknung aus Benzol (mitte) und mit angelagertem syndiotaktischen Polystyrol (sPS) (rechts)

Die gefundenen Strukturen sind zwar (für getrocknete Gelatoren) relativ stabil, allerdings auch deutlich gröber als die der Isosorbid-Derivate. Die getrockneten Fibrillen sind mit bloßem Auge sichtbar. Das Material verhält sich spröde und unter geringer Krafteinwirkung fallen die stäbchenförmigen Stränge auseinander, bleiben aber als solche intakt. Sollten sich diese groben Strukturen bereits bei der Gelation bilden, kann kein feinstrukturiertes Kompositmaterial in Verbindung mit Polymeren erwartet werden.

### Aminosäurebasierte Gelatoren

Es wurden weitergehend aminosäurebasierte Gelatoren getestet. Hierzu wurden zunächst L-Isoleucin- und L-Valine-Derivate eingesetzt. [13, 101] Abbildung 31 zeigt stellvertretend die Strukturformel eines L-Valin-Derivats und eine REM-Aufnahme nach der Trocknung aus Benzol.

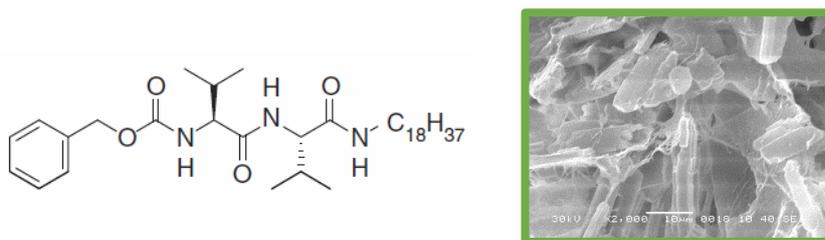


Abbildung 31: Strukturformel eines L-Valin-Organogelators und REM-Aufnahme eines Gels nach Gefriertrocknung (2,5 w%)

Wie aus der REM-Aufnahme zu entnehmen ist, konnte keine Feinstruktur erhalten werden. Trotz Bedampfen mit Gold haben sich die Proben unter dem Elektronenstrahl stark aufgeladen und sind teilweise geschmolzen. Die erhaltenen Gele sind relativ weich und die Gelbildung findet nahe Raumtemperatur statt. Bei einer unstabilierten Trocknung findet ein sichtbarer Strukturverlust statt. Die Zugabe von Polyolefinen zeigt wie zu erwarten keine Änderung, da die Kristallisation bereits vor der Gelbildung abgeschlossen ist.

Entsprechend der Vorschrift von Palui et al. wurde der Gelator "F2" hergestellt und getestet. [89] Dieser ist insbesondere für aromatische Lösemittel wie 1,2-Dichlorbenzol, TCB, Xylol und Toluol geeignet. Die Gelation einer 1 w% Lösung in TCB findet bei 102 °C statt, was im Kristallisationsbereich von Polyethylenen liegt. Es ist davon auszugehen, dass die Vorgänge getrennt voneinander ablaufen müssen, um eine homogene, stabilisierte Struktur zu erhalten. Im besten Fall könnten dünne Gelatorfibrillen direkt nach der Bildung von Polymer umschlossen werden um feinere Strukturen zu erhalten. Deutlich wahrscheinlicher ist aber eine Formation von kruden, nicht vorhersagbaren Netzwerkstrukturen und Kristalliten.

Abbildung 32 zeigt die Strukturformel des Gelators. Durch die nach außen orientierten aliphatischen Ethylreste sollte das resultierende Gelnetzwerk relativ unpolar sein. Nichts desto trotz ist davon auszugehen, dass TBPMN eine bessere Kompatibilität zu unpolaren Polymeren aufweist.

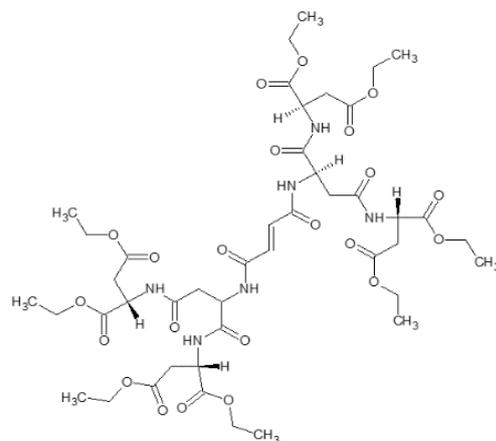


Abbildung 32: Struktur des L-Asparaginsäure-basierten Gelators "F2"

### 5.1.2 Polymere

Der maßgebliche Anspruch an das Polymer im Rahmen der Strukturbildung ist die Fähigkeit zur Kristallisation auf der Oberfläche eines Gelnetzwerks, um dieses zu stabilisieren. Im Idealfall sollten hierzu Materialien mit guter Verfügbarkeit und hoher Kristallinität eingesetzt werden. Wie zuvor beschrieben, ist eine Abstimmung des Polymers hinsichtlich der Gelatoreigenschaften wie Polarität und Gelbildungstemperatur erforderlich. Passend zu den Isosorbid-Gelatoren bieten sich Polyolefine bezüglich ihres Eigenschaftsprofils an. Insbesondere Polyethylen und Polypropylen sind aufgrund ihrer Kompatibilität, sowie Vielfalt hinsichtlich der Eigenschaften interessant. Sie zeigen eine hohe thermische und chemische Stabilität, sind in verschiedenen Kettenlängen erhältlich und können bei Bedarf chemisch modifiziert werden. Die hohe Kristallinität der meisten Polyolefine sollte sich positiv auf die Stabilität der Proben auswirken. Weitergehend sind HDPE und PP auch als Recyclingmaterial verfügbar. Auch Polyhalogenolefine und nachhaltige Substitutmaterialien könnten für die Strukturbildung interessant sein.

In der folgenden Tabelle 5 werden die wichtigsten verwendeten Polymere und ihre Eigenschaften aufgelistet.

Tabelle 5: Liste einiger eingesetzter Polymere mit zugehöriger molarer Masse, Schmelzpunkt und Kristallinität

Polymer	$M_w$ [g/mol]	Schmelzpunkt [°C]	Kristallinität [%]
PP	300.000	163	50-58
PP-MSA-Graft	9.100	154	51-55
HDPE (1)	500.000	134	70-77
HDPE (2)	$1.2 \cdot 10^6$	133	68-74
UHMWPE	$3-6 \cdot 10^6$	130	54-60
*niedermolekulare Polyolefine	< 50.000	$\leq 100$	$\leq 14$
Poly(4-methyl-1-penten)		240	$\approx 65$
PE1818	200.000	102	-
syndiotaktisches Polystyrol (sPS)	260.000	270	$\approx 54$
Polyvinylchlorid	-	Zersetzung ab $\geq 180$ °C	12-18

\* Es handelt sich um verschiedene (Co-) Polymere, welche auf Ethen, Propen, Buten, Octen und 1,7-Octadien basieren und aufgrund ihrer geringen molaren Masse und Kristallinität als Schmelzklebstoff geeignet sein könnten.

### Polyolefine

Polypropylen weist einen relativ hohen Schmelzpunkt auf, was die Auswahl der Gelatoren einschränkt. Alle anderen Parameter passen allerdings in das gewünschte Eigenschaftsprofil. Der PP-MSA-Graft (8 - 10 w% MSA)(Abb. 33) sollte aufgrund seiner geringen molaren Masse deutlich schlechtere mechanische Eigenschaften aufweisen. Weitergehend ist nicht sichergestellt, dass die Maleinsäureanhydrid-Gruppe den Gelationsprozess durch Wasserstoffbrückenbildung oder Reaktion mit dem verwendeten Gelator nicht stört. Nichts desto trotz könnte dies eine interessante Möglichkeit sein, eine Oberfläche mit zugänglichen funktionellen Gruppen zu erhalten, welche für weitere Anwendungen (z.B. in der heterogenen Katalyse) nützlich sein könnten. Eine Mischung von PP und PP-MSA-Graft ist ebenfalls möglich um potenziell bessere mechanische Eigenschaften zu erhalten und die Anzahl der Funktionalitäten einzustellen.

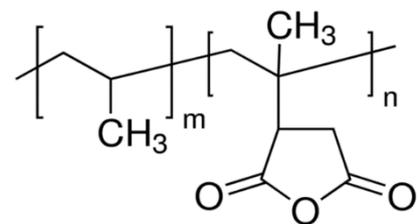


Abbildung 33: Strukturformel eines PP-MSA-Graft [102]

Da das Kristallisationsverhalten von Polyolefinen mit zunehmender Kettenlänge durch Verschlaufungen gestört wird, wurden mit HDPE (1), HDPE (2) und UHMWPE drei Materialien gewählt die sich in diesem Punkt deutlich unterscheiden. Analog zu PP sollten auch diese besonders gut mit den ausgewählten Gelatoren kompatibel sein. Vorteilhaft ist der geringere Schmelzpunkt der linearen hochmolekularen Polyethylene.

Im Kontrast hierzu stehen die (teilweise verzweigten) niedermolekularen Polyolefine. Die ausgewählten Materialien verfügen alle über eine geringe molare Masse, einen Schmelzpunkt  $\leq 100$  °C und einen Kristallisationsgrad unter 14%. Dies hat zur Folge, dass die Produkte eher wachsartig sind und bereits durch leichtes Erwärmen kriechfähig werden. Dieses Verhalten wird durch Anwesenheit eines geeigneten Lösemittels zusätzlich verstärkt. Polyolefine weisen naturgemäß eine sehr geringe

Glasübergangstemperatur auf, welche typischerweise weit unter 0 °C liegt. Die Einsetzbarkeit von HDPE und PP im alltäglichen Gebrauch beruht auf der hohen Kristallinität. Den ausgewählten niedermolekularen Polyolefinen fehlt diese weitestgehend, weswegen ein stabilisierender Effekt auf ein Gelnetzwerk nach dem beschriebenen Prozess nicht zu erwarten ist.

Poly(4-methyl-1-penten) ist ein sehr hochschmelzendes Polyolefin, welches nur langsam kristallisiert. Da für die erfolgreiche Kompositherstellung das Gelnetzwerk zuerst entstehen muss, könnte PMP bestenfalls in Kombination mit 1,3,5-Tris(2,2-Dimethylpropionylamino)benzol oder TBPMN als Gelator geeignet sein. Insbesondere in Kombination mit dem Isosorbid-Derivat muss allerdings die Kristallisationsrate so gering sein, dass sich das Gelnetzwerk vor dem Hauptteil der Kristallisation ausbilden kann. In diesem Fall wäre eine Stabilisierung möglich. Aus zwei Gründen ist dies allerdings sehr unwahrscheinlich. Zum einen findet die Gelbildung von TBPMN (dem am höchsten gelierenden Isosorbid-Derivat) bei deutlich tieferen Temperaturen als der Beginn der Kristallisation von PMP statt. Zum anderen beschleunigt die Anwesenheit von ersten Gelatoragglomeraten die Kristallisationsrate massiv, was eine simultane Kristallisation und Gelation zur Folge haben müsste.

#### *Polyester (HDPE-Substitut)*

Um auch eine nachhaltige, bioabbaubare Alternative für HDPE zu betrachten, wurde der Polyester PE1818 von Prof. Dr. S. Mecking et al. (Universität Konstanz) eingesetzt. Die Strukturformel ist in Abbildung 34 dargestellt.

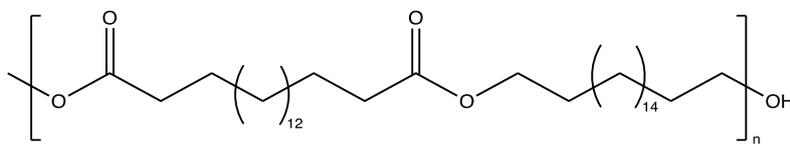


Abbildung 34: Strukturformel von PE1818

Durch die langen aliphatischen Ketten zwischen den regelmäßig angeordneten Esterfunktionen ähneln die Eigenschaften des Polymers stark denen von HDPE. Es wurde eine Kristallisationsenthalpie von 141,7 J/g im Kristallisationspeak bei 80 °C via DSC bestimmt. Die Kristallite von PE1818 aus verdünnter Lösung unterscheiden sich von typischen HDPE-Kristallen. Durch die Regelmäßigkeit der Faltungen bilden sich plättchenartige Sphärolithe. In Abbildung 35 werden ausgefallene PE1818-Kristallite aus einer TCB-Lösung dargestellt.

Trotz der großen Ähnlichkeit zu HDPE kann die Anlagerung an Isosorbid-Derivaten potenziell anders verlaufen. Wie zuvor beschrieben können Stoffe, welche in der Lage sind Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen, die Gelbildung stören. Hierbei kommt es natürlich stark auf die Art und Menge der Substanz an. Das eine Gelbildung von DBS, D3,4-DMBS und TBPMN in Polyethylenglykol möglich ist wurde bereits beschrieben und der Einfluss auf die Orientierung der Gelatormoleküle simuliert. [12] Massenmäßig

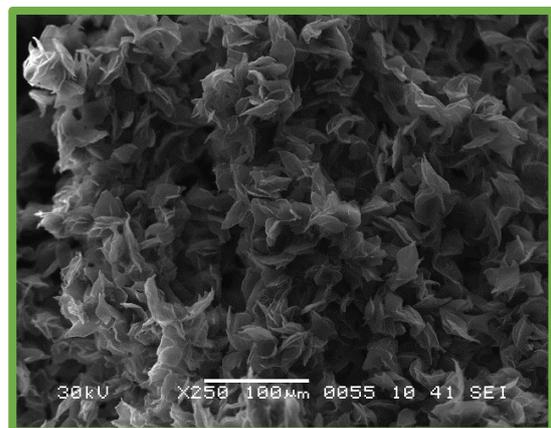


Abbildung 35: PE1818 Kristallite aus 3% Lösung in TCB

beträgt der Sauerstoff der Estergruppen in PE1818 nur  $\approx 6\%$  des Backbones. Da das Polymer in deutlich geringeren Anteilen als der Gelator eingesetzt wird, ist eine relevante Störung der Gelbildung nicht zu erwarten. PEG verfügt wie PE1818 über OH-Funktionen am Kettenende. Da diese bekanntermaßen ebenfalls die Gelbildung nicht inhibieren, sollten PE1818 und weitere analoge Polymere zur Stabilisierung von Gelnetzwerken verwendet werden können.

### Polyvinylchlorid

Neben PE und PP stellt PVC das Polymer mit dem größten Produktionsvolumen global dar. Das Polyhalogenolefin ist weniger kristallin als die analogen halogenfreien Polyolefine. Die Chloratome am Backbone sorgen für eine etwa 1/3-höhere Oberflächenenergie, was Auswirkungen auf die Interaktion mit den verwendeten Gelatoren haben sollte. Es ist anzunehmen, dass PVC aufgrund der geringeren Kristallinität, weniger stabile Kompositmaterialien liefert. Weitergehend kann nicht davon ausgegangen werden, dass Lösemittel und Gelatoren, welche für Polyolefine geeignet sind, gleichermaßen gute Ergebnisse erzeugen. Abgesehen von diesen Faktoren sollte PVC nicht die bevorzugte Wahl für die geplanten Anwendungen als Aerogel oder Support für latente Wärmespeicher sein, da u.a. im Brandfall Chlorwasserstoffe, Dioxine und Aromaten freigesetzt werden.

### 5.1.3 Gelator-Polymer-Komposite

Nachdem in Kapitel 5.1.1 und 5.1.2 die Ausgangsmaterialien für die Kompositsynthese beschrieben wurden, folgt nun eine Betrachtung der erhaltenen Strukturen. Hierzu wurden, entsprechend dem postulierten Prozess, Gelatoren und Polymere in einem hochsiedenden Lösemittel (meist TCB) unter Erhitzen gelöst, langsam abgekühlt und die erhaltenen Organogele getrocknet. Die erhaltenen Strukturen wurden im Rasterelektronenmikroskop betrachtet und bewertet.

#### TBPMN/PP-Komposite

TBPMN, welches als vielversprechendster Gelator für die synergetische Nutzung mit HDPE und PP betrachtet wurde, geliert sichtbar vor der Kristallisation des Polymers. Abhängig von den Konzentrationen ist beim Abkühlen der Lösung zu erkennen, dass zunächst ein bläulich transparentes Organogel entsteht, bevor die Kristallisation des Polymers zu einer weißlich, teilweise intransparenten Eintrübung führt (analog zu Abb. 18-20). Die zeitliche Trennung der Vorgänge kann auch via DSC bestätigt werden. Abbildung 36 zeigt drei REM-Bilder einer TBPMN/PP-Aerogelprobe.

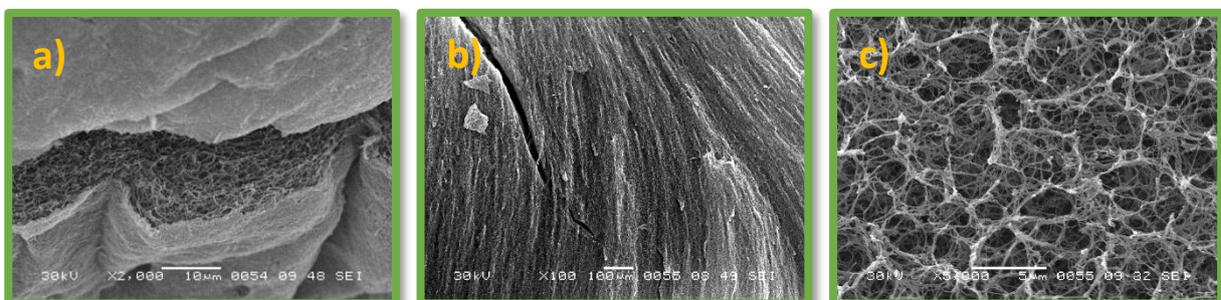


Abbildung 36: REM-Bilder von TBPMN/PP-Aerogelen mit 1,5 w% Feststoffanteil (25% Polymer) (Gefrier-trocknung)

In Bild a) ist die aufgebroschene Außenwand eines Probenkörpers zu sehen. Die Wand ist etwa  $1\ \mu\text{m}$  dick und deutlich dichter als das Material im Kern der Probe, welches homogen verteilt vorliegt. Für diese Beobachtung gibt es zwei Gründe. Bei der Herstellung kühlen die Proben von außen nach innen

ab. Dadurch beginnt die Gelbildung am Rand der Probe. Die Strukturen wachsen von ihren Keimpunkten aus in alle verfügbaren Raumrichtungen. Dabei bildet sich eine etwas dichtere Außenschicht und ein Fibrillennetzwerk, welches radial in Richtung Probenkern wächst. Hierbei entsteht eine Vorzugsrichtung, welche auf Bild b) gut zu sehen ist. Der zweite, stärkere Effekt, welcher für die dichtere Außenwand sorgt, ist die Belastung bei der Trocknung. Insbesondere im Fall der Gefriertrocknung aus Benzol reicht die kurze Zeit zwischen Entfernen aus dem überschüssigen Lösemittel und Einfrieren der Probe aus, um geringe Mengen Lösemittel verdampfen zu lassen. Dabei entstehen Kapillarkräfte, welche die Netzwerkstruktur beschädigen. Da auch die Trocknungsprozesse von außen nach innen ablaufen zeigen sich hier am ehesten Fehler bei der Durchführung des Arbeitsschrittes. Die Bildung einer Außenwand und einer makroskopischen Vorzugsrichtung des Netzwerks findet sich bei allen erfolgreich stabilisierten Proben wieder, unabhängig von der Art des Gelators und des Polymers.

Die erhaltenen stabilisierten Feinstrukturen sind in Bild c) zu sehen. Das Aerogelnetzwerk folgt lokal keiner erkennbaren Ordnung. Die Fibrillen sind stark verzweigt und verteilen sich im Innenraum der Probe gleichmäßig. Der Raum zwischen den Strukturen ist wesentlich größer als das Volumen der festen Phase, was für eine geringe Dichte spricht. Die Fibrillen selbst weisen eine Dicke von  $<100 - 500$  nm auf. Dabei liegt der Hauptteil aller Fasern im Bereich  $\leq 250$  nm. Dickere Strukturen finden sich vor allem an Knotenpunkten.

Trotz der Maleinsäureanhydrid-Gruppen verhält sich der PP-MSA-Graft analog zu PP. Auch wenn die Proben aufgrund der geringeren molaren Masse und damit reduzierten mechanischen Stabilität wesentlich fragiler sind, unterscheiden sie sich strukturell kaum voneinander. In Abbildung 37 ist ein Überblick (x1000) über den Innenbereich der Probe und eine nähere Aufnahme dargestellt.

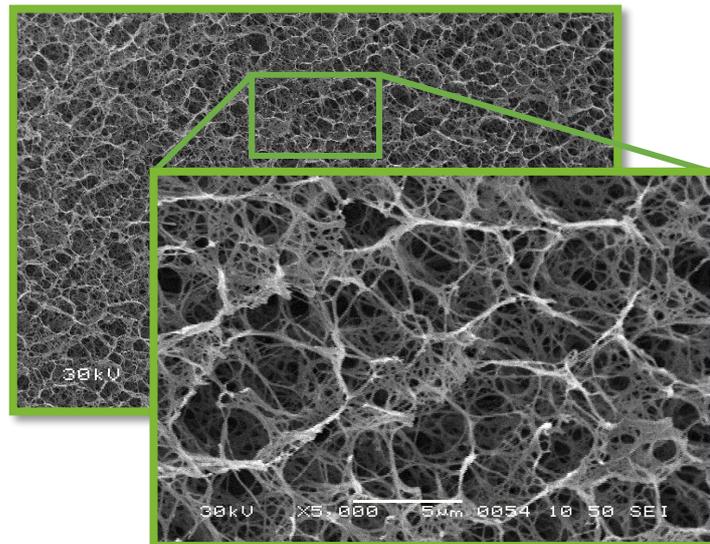


Abbildung 37: REM-Bilders eines TBPMN-PP-MSA-Aerogels; 1,5 w% Feststoffanteil (10% Polymer) (Gefriertrocknung)

Die funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Polymers sind weiterhin zugänglich und können für Folgereaktionen genutzt werden. Der PP-MSA-Graft verfügt über 8-10 w% MSA-Funktionen. Sollte ein geringerer Anteil gewünscht sein ist eine partielle vorgeschaltete Imid-Bildung möglich. Hierzu wird das Polymer in einem geeigneten Lösemittel mit einem primären Amin umgesetzt. Bei über  $100$  °C reagiert die MSA-Funktion unter Wasserabspaltung zu einem cyclischen Imid. Durch das Einbringen von Alkylresten verändert sich das stabilisierende Verhalten des PP-MSA-Graft nicht.

### TBPMN/PE-Komposite

Da die ausgewählten Polyethylene bei deutlich tieferen Temperaturen kristallisieren als PP ist der geplante Ablauf der Strukturbildung sichergestellt. Um den Einfluss der Kettenlänge absehen zu können wurden die in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Materialien ausgewählt. In adäquaten Mischverhältnissen eignen sich alle Drei für die Kompositherstellung. Abbildung 38 zeigt exemplarische HDPE- bzw. UHMWPE-stabilisierte Strukturen von TBPMN.

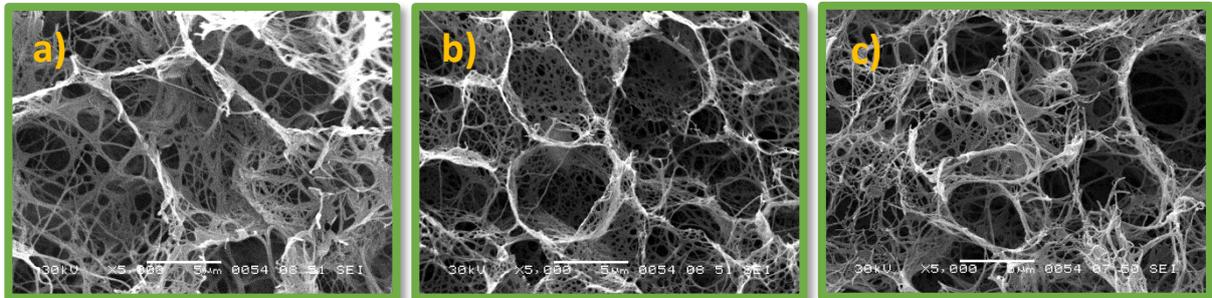


Abbildung 38: REM-Bilder von TBPMN/Polyethylen-Aerogelen (5000-fache Vergrößerung) (2 w% Feststoffanteil; Polymeranteil 10 %); (a = HDPE (1), b = HDPE (2), c = UHMWPE)

Die stabilisierten Strukturen der TBPMN-Aerogele sind bei den hier gezeigten Verhältnissen sehr ähnlich. Auf die Veränderung abhängig Mischungen wird im folgenden Kapitel eingegangen. Grundlegend kann gesagt werden, dass sich die langkettigen, linear aufgebauten Polyethylene für die Strukturbildung eignen, was auch an ihrer hohen Kristallinität liegt. Im Vergleich zu den zuvor abgebildeten TBPMN/PP-Aerogelen ist die Struktur allerdings weniger fein. Es ist zu vermuten, dass dies mit der Kettenlänge zusammenhängt. Die langen, durch das Gelnetzwerk weniger mobilen Ketten lagern sich bei der Kristallisation zusammen. Für eine möglichst feine, stabilisierte Struktur sollte dies idealerweise entlang des Netzwerkes passieren. Praktisch wird dies nicht immer der Fall sein. Das Freiwerden der Schmelzenthalpie von 293 J/g ist zudem eine starke Triebkraft zur Kristallisation. Es kann vermutet werden, dass die in Abbildung 38 gezeigten korb- oder lochartigen Strukturen, welche meist über einen dickeren Rand verfügen, durch Strukturschäden bei der Kristallisation entstanden sind. Dieses Verhalten tritt abhängig vom Polymeranteil auf und wird im folgenden Kapitel 5.1.4 näher betrachtet.

### TBPMN/Copolymer-Komposite

Basierend auf der geringen Kristallinität der niedermolekularen Polyolefine wurde ein stabilisierender Effekt als unwahrscheinlich erachtet. Die (Co-) Polymere, welche auf Ethen, Propen, Buten, Octen oder 1,7-Octadien basieren, sollen die Grenzen des Systems deutlich machen. Auch wenn die geringe molare Masse (analog zum PP-MSA-Graft) keine Hinderung darstellen sollte, ist die Kriechfähigkeit durch den geringen Kristallinitätsgrad und den tiefen Glasübergang doch kritisch zu bewerten. Bei mechanischer Beanspruchung kommt es zu einer Kaltverformung anstelle eines Sprödbruchs. Da für die Stabilisierung der Gelstruktur ein weitgehend immobiles Material mit einem Mindestmaß an Härte notwendig sein sollte, ist ein langfristiger Strukturhalt nahezu ausgeschlossen. Bereits bei Raumtemperatur zeigen die ausgewählten (Co-) Polymere ein leicht adhäsives Verhalten. Die folgende Abbildung 39 zeigt drei repräsentative Proben, welche diese Annahme stützen.

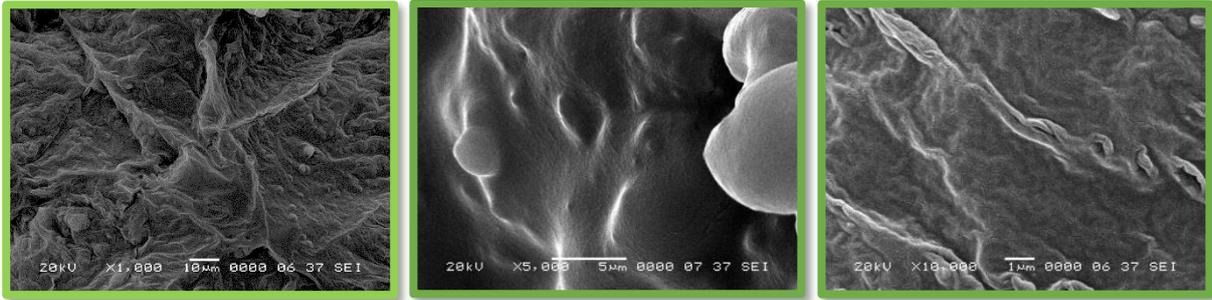


Abbildung 39: REM-Bilder von TBPMN-Proben mit C3/C4-Copolymeren nach Gefriertrocknung aus Benzol

Die ursprünglich offenporige Gelatorstruktur wird vom Polymer nicht hinreichend gestützt. Das Organogel schrumpft bei der Trocknung stark und der amorphe Anteil des Polymers füllt die Zwischenräume des Netzwerkes auf. Dies konnte für alle niederkristallinen Polyolefine beobachtet werden.

#### TBPMN/PMP-Komposite

Die Kristallisation von Poly(4-methyl-1-penten) beginnt zwar vor der Gelbildung von TBPMN, was eigentlich ein Ausschlusskriterium sein sollte, ist aber sehr langsam. Aus diesem Grund könnte die Bildung von stabilisierten Strukturen dennoch möglich sein. Abbildung 40 zeigt REM-Aufnahmen der erhaltenen Strukturen von TBPMN/PMP-Proben nach der Trocknung.

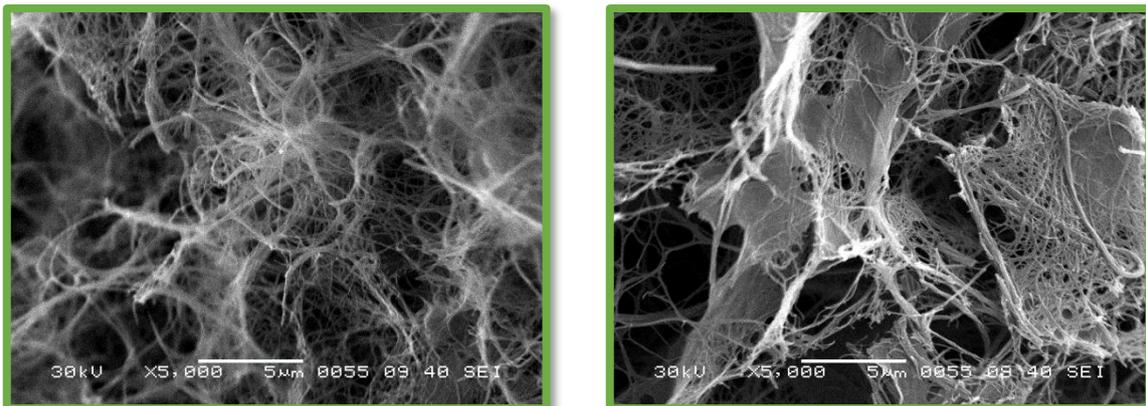


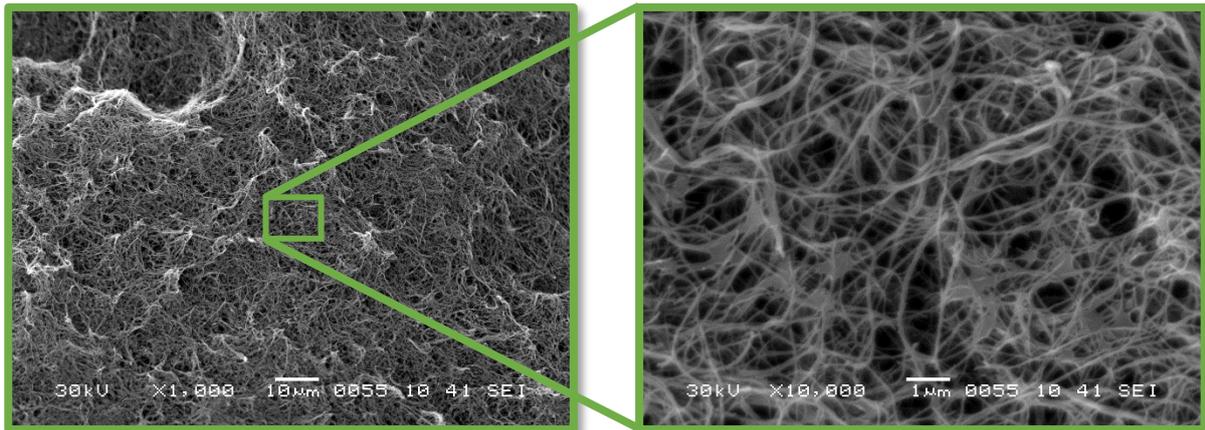
Abbildung 40: REM-Bilder eines TBPMN-PMP-Aerogels; 1,5 w% Feststoffanteil (10% Polymer) (Gefriertrocknung)

Die erhaltenen Proben sind mechanisch instabil und inhomogen. Die REM-Bilder bestätigen das bereits in Kapitel 5.1.2 dargelegte Problem. Grundsätzlich finden sich in der Probe vier verschiedene Strukturtypen. Es gibt vereinzelte Sphärolithe, welche scheinbar vor der Gelbildung des Gelators entstanden sind, stabilisierte Gelatorstrukturen, zusammengefallene Gelatorbündel und Polymerwände, welche meist zwischen Netzwerkstrukturen gewachsen sind. Die Anwesenheit von ersten Polymerkeimen ist die natürliche Folgerung aufgrund der vor der Gelbildung einsetzenden Kristallisation. Auch die teilweise stabilisierten Gelatorstrukturen folgen der Logik der überlappenden Vorgänge. Der Aufbau von Wänden bei entsprechend geringen Polymerkonzentrationen hingegen ist sehr interessant. Eigentlich ist dieses Verhalten erst bei höheren Polymeranteilen zu erwarten, wenn die Oberfläche des Gelators bereits weitgehend besetzt ist, aber weiterhin Polymer auf der Oberfläche ausfällt. Dies ist voraussichtlich ein kinetischer Effekt. Da die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten energetisch etwas günstiger ist als die mit dem Gelator, führt eine langsame Kristallisation eher zur Bildung von getrennten Polyolefindomänen. Auch wenn teilweise stabilisierte Bereiche vorliegen, eignet sich PMP nicht für den beschriebenen synergetischen Strukturaufbau, da

die Inhomogenitäten die Struktur relevant stören. Auch das rapide Absenken der Temperatur zur Beschleunigung der Gelation konnte an diesem Verhalten nichts ändern.

#### *TBPMN/PE1818-Komposite*

In Anbetracht der Tatsache, dass PE1818 sehr nah an den Eigenschaften von HDPE ist und die Strukturbildung mit dem PP-MSA-Graft trotz seiner polaren, funktionellen Gruppen funktioniert hat, ist der Einsatz des aliphatischen Polyesters vielversprechend. Die folgende Abbildung 41 zeigt zwei REM-Aufnahmen von der Oberfläche einer TBPMN/PE1818-Aerogelprobe in verschiedenen Vergrößerungen.



*Abbildung 41: REM-Bilder von TBPMN/PE1818-Aerogelen mit 1,5 w% Feststoffanteil (10% Polymer) (Gefriertrocknung)*

Tatsächlich unterscheiden sich die erhaltenen Strukturen sichtbar von denen der Polyethylene. Die TBPMN/PE1818-Aerogele verfügen über Fibrillen mit einem Durchmesser um 100 nm. PE1818 lagert sich scheinbar in dünneren Schichten auf der Oberfläche ab und stabilisiert diese. Ein Grund dafür könnte in der Kettenlänge und dem Kristallisationsverhalten zu finden sein. HDPE und UHMWPE bilden relativ harte, energiereiche Kristallite aus. Obgleich das Gelnetzwerk als Keimstelle dienen kann, muss es auch dem (teilweise verschlauften) Polymer bei diesem Prozess einen gewissen mechanischen Widerstand bieten. Insbesondere bei längeren Polymerketten kann es durch Verschlaufungen mit dem Gelnetzwerk zu lokalen Zusammenlagerungen kommen, wodurch potenziell größere Hohlräume entstehen. Eine weitergehende Betrachtung dieses Verhaltens folgt in Kapitel 5.1.4. Im Fall des PE1818 ist dieses Phänomen nicht zu beobachten. Die geringere Kettenlänge scheint für den Erhalt feinerer Strukturen förderlich zu sein. Dies bringt allerdings auch Nachteile mit sich. Die mechanischen Eigenschaften von PE1818 sind schlechter als die der Polyolefine. Dies spiegelt sich auch in den entsprechenden erhaltenen Aerogelen wieder.

Neben der Kettenlänge könnten auch die Esterfunktionen einen positiven Einfluss auf die feinere Abscheidung des Polymers auf dem Gelnetzwerk haben. Dies wäre allerdings nur möglich, wenn eine Interaktionsmöglichkeit zwischen den OH-Funktionen im Gelatorstrang mit dem Polymer besteht. Aufgrund des Fibrillenaufbaus in unpolaren Lösemitteln ist dies fraglich, aber nicht ausgeschlossen.

### TBPMN/PVC-Komposite

Die Verwendung von PVC ist vielversprechender als die der niedermolekularen Polyolefine, obgleich die Kristallinität nur geringfügig höher ist. Aufgrund der höheren Glasübergangstemperatur ( $\approx 79\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sollten die erhaltenen Strukturen bei schonender Trocknung nicht zusammenfallen (Abb. 42).

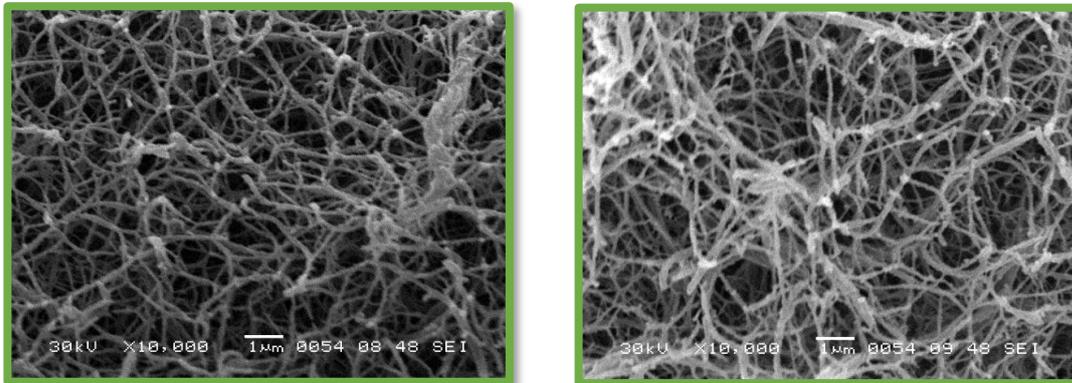


Abbildung 42: REM-Bilder von TBPMN/PVC -Aerogelen mit 1,5 w% Feststoffanteil (33% Polymer) (Gefriertrocknung aus Cyclohexan)

Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Proben wurde hier eine Gefriertrocknung aus Cyclohexan statt Benzol durchgeführt (weitere Informationen hierzu finden sich in Kapitel 5.1.6). Die erhaltenen Strukturen sind ähnlich fein wie die der TBPMN/PE1818-Aerogele, unterscheiden sich aber in ihrer Beschaffenheit deutlich. Es finden sich mehr Knotenpunkte, an denen Polymer lokal entmischt wurde. Weitergehend scheinen die Strukturen sehr starr und unflexibel. Die erhaltenen Probenkörper sind sehr fragil und spröde brüchig. Interessanterweise wurde festgestellt, dass PVC auch im Überschuss in Verhältnis zum Gelator (bis zu 4:1) eingesetzt werden kann. Die Proben bleiben dabei mesoporös, bilden aber dichtere Strukturen aus. Nichtsdestotrotz bleiben sie mechanisch instabil.

### D2,4-DMBS, D3,4-DMBS und DpEBS als Gelator

Die weiteren Isosorbid-Derivate eignen sich aufgrund ihrer geringeren Gelbildungstemperatur nicht für die Kombination mit PP oder anderen höherschmelzenden Polymeren. Bereits die Organogele dieser Gelatoren verfügen über eine geringere Stabilität als die TBPMN-Proben bei identischer Konzentration. Auch die resultierenden stabilisierten Aerogelkörper sind deutlich fragiler. Die DpEBS-haltigen Proben haben sich sichtbar unter dem Elektronenstrahl im REM verformt bzw. wurden von ihm geschmolzen. Im Fall von D2,4-DMBS und D3,4-DMBS kam es zwar regelmäßig zu lokalen Aufladungen, dennoch konnten REM-Bilder angefertigt werden. Abbildung 43 zeigt ein UHMWPE-stabilisiertes D3,4-DMBS-Aerogel.

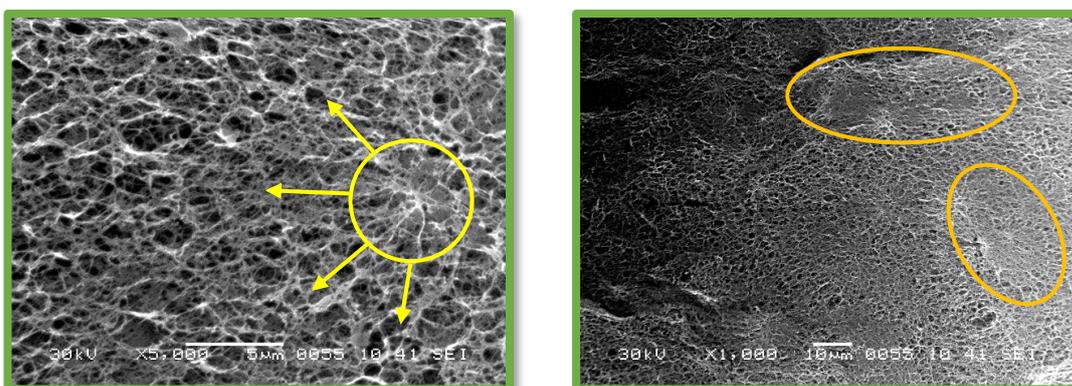


Abbildung 43: REM-Bilder von D3,4-DMBS/UHMWPE-Aerogelen mit 1,5 w% Feststoffanteil (10% Polymer; Gefriertrocknung)

Die D3,4-DMBS/UHMWPE-Aerogele scheinen geringfügig feiner strukturiert zu sein als die TBPMN-Komposite mit identischer Zusammensetzung. Allerdings verfügen sie auch über regelmäßig verteilte dichtere Domänen (Orange). Aufgrund der sehr geringen Stabilität kann nicht klar zugeordnet werden, ob es sich dabei um Präparationsfehler handelt oder ob diese sich bereits während der Herstellung bilden. Zweiteres kann als wahrscheinlicher erachtet werden, da die besagten Strukturen in der gesamten Probe zu finden sind und keine Vorzugsrichtung zeigen. Neben diesen Arealen zeigt der D3,4-DMBS/UHMWPE-Komposit eine weitere Unterscheidung von den TBPMN-Proben. Es finden sich Keimstellen, von denen aus sich große Teile der Gelstruktur ausgebildet haben (Abb. 43, gelb). Ein möglicher Grund hierfür sind kleine Verunreinigungen im Gelator, welche beim Abkühlen den Netzwerkaufbau induzieren können. Das Wachstum vom Probenrand in Richtung Mitte kann nicht beobachtet werden. Die Strukturierung verläuft radial um die Keimstellen und bildet nach wenigen  $\mu\text{m}$  ein offenporiges fibrilläres Gitter.

Obleich bei D2,4-DMBS die Methylgruppe am Aromaten nur um eine Stelle verschoben ist unterscheiden sich die Strukturen deutlich vom D3,4-DMBS. In den REM-Aufnahmen in Abbildung 44 sind die Strukturen von D2,4-DMBS/UHMWPE-Kompositen abgebildet.

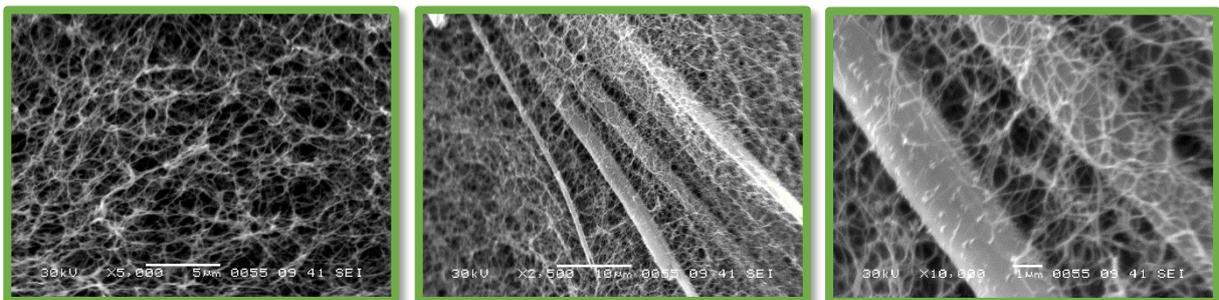


Abbildung 44: REM-Bilder von D2,4 DMBS/UHMWPE-Aerogelen mit 1,5 w% Feststoffanteil (10% Polymer)(Gefriertrocknung)

Die Tendenz des D2,4-DMBS Fibrillen zu vergleichsweise dicken Bündeln zusammen zu lagern ist deutlich stärker, als dies bei den strukturverwandten Gelatoren der Fall ist. Die Probe wird großflächig von Gelatorsträngen mit einem Durchmesser von 2-5  $\mu\text{m}$  durchzogen. Zwischen diesen finden sich weitere, fein verteilte Netzwerkstrukturen.

### 1,3,5-Tris(2,2-Dimethylpropionylamino)benzol-Komposite

Wie zuvor beschrieben neigt Irgaclear XT 386 zum Aufbau von verhältnismäßig groben Gelatorstrukturen. Dies steht im Widerspruch zum erklärten Ziel möglichst feinstrukturierte, stabilisierte Netzwerke zu erhalten. Die folgende Abbildung 45 zeigt den Versuch zur Anlagerung von syndiotaktischem Polystyrol an der Gelatoroberfläche.

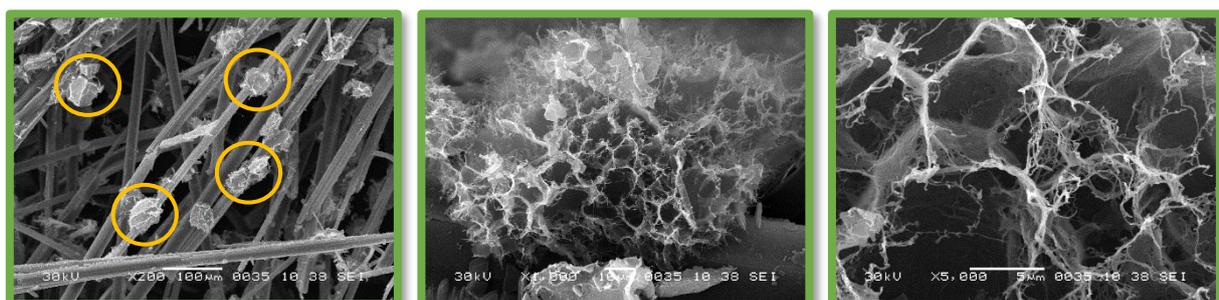


Abbildung 45: REM-Aufnahmen eines 1,3,5-Tris(2,2-Dimethylpropionylamino)benzol-Aerogel mit sPS-Anlagerungen (Gefriertrocknung aus Benzol)

Trotz der Eignung als Clarifier für iPP konnte keine Stabilisierung durch Anlagerung von Polymeren aus verdünnter Lösung beobachtet werden. In einem Versuch mit sPS wurden vereinzelte Kristallite auf der Gelatoroberfläche gut sichtbar abgeschieden (Beispiele eingekreist). Dies ist allerdings problematisch für die Herstellung der beschriebenen Kompositmaterialien, da hierzu eine möglichst homogene Ummantelung von dünnen Fibrillen gewünscht ist. Die einzelnen Polymerablagerungen interagieren nicht miteinander, weswegen die vollständige Probe instabil wird. Bei höherem Polymeranteil können die Kristallite zwar zusammenwachsen, gleichzeitig steigt dabei allerdings auch die Dichte und der Einfluss des Gelators auf die Struktur wird zunehmend unterdrückt. Irgaclear XT 386 eignet sich aus diesem Grund nicht für die Strukturbildung, zeigt aber deutlich die Notwendigkeit einer guten Gelator/Polymer-Interaktion auf.

#### *Aminosäurebasierte Gelator-Komposite*

Die Isoleucin- und Valin-Derivate, welche eine Gelbildungstemperatur nahe der Raumtemperatur aufweisen, eignen sich nicht zur Kompositherstellung. Die Probenkörper fallen aufgrund der fehlenden Stabilisierung zusammen und es konnten keine offenen Poren im REM gefunden werden. Das L-Asparaginsäure-Derivat F2 war der einzige Gelator dieser Gruppe, über den eine Aerogelprobe hergestellt werden konnte. Abbildung 46 zeigt die erhaltenen Strukturen einer F2/UHMWPE-Kompositprobe.

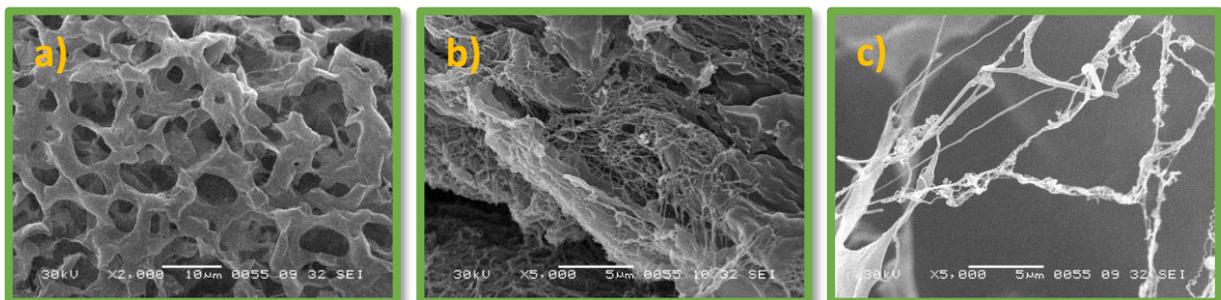


Abbildung 46: REM-Bilder vom L-Asparaginsäure-basierter Gelator F2 als Komposit mit UHMWPE

Da sich Gelbildung und Kristallisation des Polymers überlagern, kommt es zu inhomogenen Strukturen. Es findet zwar augenscheinlich keine ideale Kristallisation des Polymers statt, allerdings finden sich auch nur vereinzelt Fibrillen aus dem Gelator die stabilisiert wurden. In Bild a) ist ein Ausschnitt aus einer relativ großen Domäne gezeigt, in der sich scheinbar etwa 5 µm dichte Polymerschichten um eine Gelatorstruktur gelegt haben. Teile dieses Bereiches sind nahezu massiv. Da kaum typische Kristallitkanten zu sehen sind, ist es möglich, dass sich auch unstabilisierter Gelator bei der Trocknung dort abgeschieden hat. Eine Zone, in der intakte Fibrillen in direkter Umgebung zu den Strukturen aus a) dargestellt sind, findet sich in b). Die abgebildeten Stränge weisen eine Dicke von 50 – 1000 nm auf, wobei die meisten Fäden im Bereich um 150 nm liegen. Das Bild c) zeigt alleinstehende Gelatorstrukturen. Diese sind deutlich massiver, als die in b) abgebildeten Netzwerke, allerdings auch wesentlich weniger dicht verteilt. Die Fibrillendicke liegt im Bereich um 1 µm.

Dieses Beispiel zeigt sehr anschaulich wie groß die Relevanz ist Gelbildung und Kristallisation zeitlich zu trennen. Andernfalls ist keine Homogenität der Proben oder Reproduzierbarkeit des Prozesses gegeben. Das Trennen der Effekte durch beispielsweise rasches Abkühlen war nicht möglich. Wie in Kapitel 3.1 anhand von Abbildung 13 beschrieben, führen mehr Kristallisationskeime zu einer höheren Kristallisationsgeschwindigkeit. In dem Moment, in dem der Gelator durch Abkühlen zur Gelation

gebracht wird, steigt auch die Anzahl der Keimstellen schlagartig an, was wiederum die Kristallisation des Polymers beschleunigt. Es wurde kein Weg gefunden diese Effekte zu entkoppeln, somit ist die Materialkombination F2 mit HDPE und UHMWPE nicht funktional.

#### 5.1.4 Einfluss der Kompositzusammensetzung

Für die Kompositherstellung hat sich TBPMN als Gelator bewährt. Insbesondere in Verbindung mit Polyolefinen konnten homogene, mesoporöse und stabile Aerogelkörper mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten werden. Dies wurde im vorherigen Kapitel anhand von Einzelbeispielen dargestellt. In diesem Zusammenhang konnten allerdings nicht die Systemgrenzen und Strukturvariationen abhängig von der gewählten Zusammensetzung gezeigt werden. Im folgenden Kapitel werden TBPMN/Polyolefin-Komposite als Modell für diese Beschreibung herangezogen.

In den bislang dargestellten Bildern wurde der Gelator immer in deutlich höheren Anteilen als das Polymer eingesetzt. Entsprechend der Hypothese soll die Gelstruktur möglichst weitgehend erhalten bleiben, ohne dass die Eigenschaften des Polymers überwiegen. Hierzu ist ein Mindestmaß an Polymer unverzichtbar, allerdings ergibt sich damit auch eine natürliche Obergrenze. Abbildung 47 zeigt REM-Bilder von TBPMN/HDPE(1)-Proben mit unterschiedlich hohem Polymeranteil am gesamten Feststoffgehalt. Mit zunehmendem Polyethylengehalt werden die beobachteten Strukturen deutlich gröber. In Bild a) ist eine feinverteilte Gelstruktur abgebildet, die durch das HDPE(1) stabilisiert wurde. Die eingesetzten 4% Polymer an der Gesamtmischung reichen aus, um das Gelnetzwerk nach der Gefriertrocknung zu erhalten (Vergleich Kapitel 5.1.1, Abbildung 28 für die nicht-stabilisierte Struktur). Der Probenkörper verfügt allerdings nur über eine sehr geringe Festigkeit. Dies ist wenig verwunderlich, da das Polymer in diesem Fall nur 0,06% des gesamten Ansatzes (inklusive Lösemittel) ausmacht und der Gelator nicht relevant zur Stabilität des Aerogels beitragen kann. Die im vorherigen

Kapitel gezeigten Strukturen mit 10% Polymer unterscheiden sich nur geringfügig, ganz im Gegensatz zu den Strukturen in Bild b). Die Probe mit 35% HDPE(1) verfügt zwar noch über sichtbare Teile des ursprünglichen Gelatornetzwerks, diese sind aber an vielerlei Stellen durch Polymerwände verbunden und einzelne Stellen weisen auf Gelator-unabhängige Kristallisation hin. Der erklärten Hypothese folgend entspricht das erhaltene Netzwerk nicht mehr der Definition des synergetischen Komposits, wobei die Strukturen aus reinem Polymer nicht zwingend nachteilig sein müssen. Es liegt lediglich kein einheitlicher Aufbau mehr vor. Das Erzeugen von Wänden oder

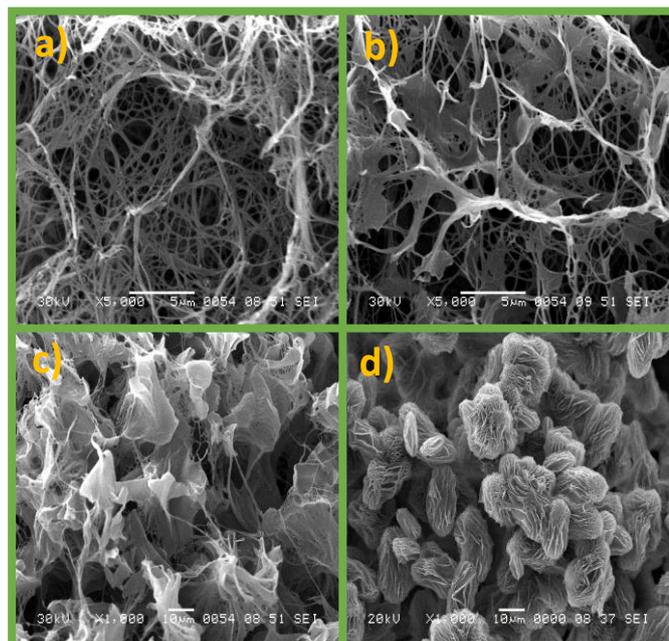


Abbildung 47: REM-Bilder von TBPMN/HDPE(1)-Aerogelen; 1,5 w% Feststoffanteil; Polymeranteil a) 4%, b) 35%, c) 80%, d) 100%

anderen massiveren Strukturen kann, je nach Anwendung, wünschenswert sein. Weitergehend werden die Komposite mit zunehmendem Polymergehalt kostengünstiger. Dennoch findet in dieser Arbeit eine Abgrenzung zwischen möglicherweise funktionalen und postuliert beschriebenen Strukturen statt. Bei einem Polymeranteil von 80% schrumpft das Material bei der Trocknung stark (> 20%). Ohne hinreichende Anteile an Gelator wird kein stabiles, raumerfüllendes Netzwerk aufgebaut, welches für die angestrebten hochporösen Materialien essenziell ist. Die Struktur entspricht zunehmend einer Agglomeration von Sphärolithen, wie man sie bei 100% Polymeranteil finden würde, welche durch das kaum noch erkennbare Gelnetzwerk verbunden sind (Bild c)). Bild d) zeigt im direkten Vergleich das kristallisierte HDPE(1) ohne Gelator bei analoger Handhabung. Diese Sphärolithe sind wesentlich einheitlicher und zeigen die typischen Lamellen, im Gegensatz zur Gelator-haltigen Probe.

Die TBPMN/UHMWPE-Komposite verhalten sich ähnlich, dabei ist allerdings der Einfluss der deutlich höheren Kettenlänge nicht zu vernachlässigen. Diese spiegelt sich u.a. in der Festigkeit der Proben wieder. Analog hergestellte Monolithe weisen mit UHMWPE als Polymer relevant bessere mechanische Eigenschaften auf, als ihr Pendant mit HDPE(1). Abbildung 48 zeigt REM-Bilder verschiedener TBPMN/UHMWPE-Aerogele.

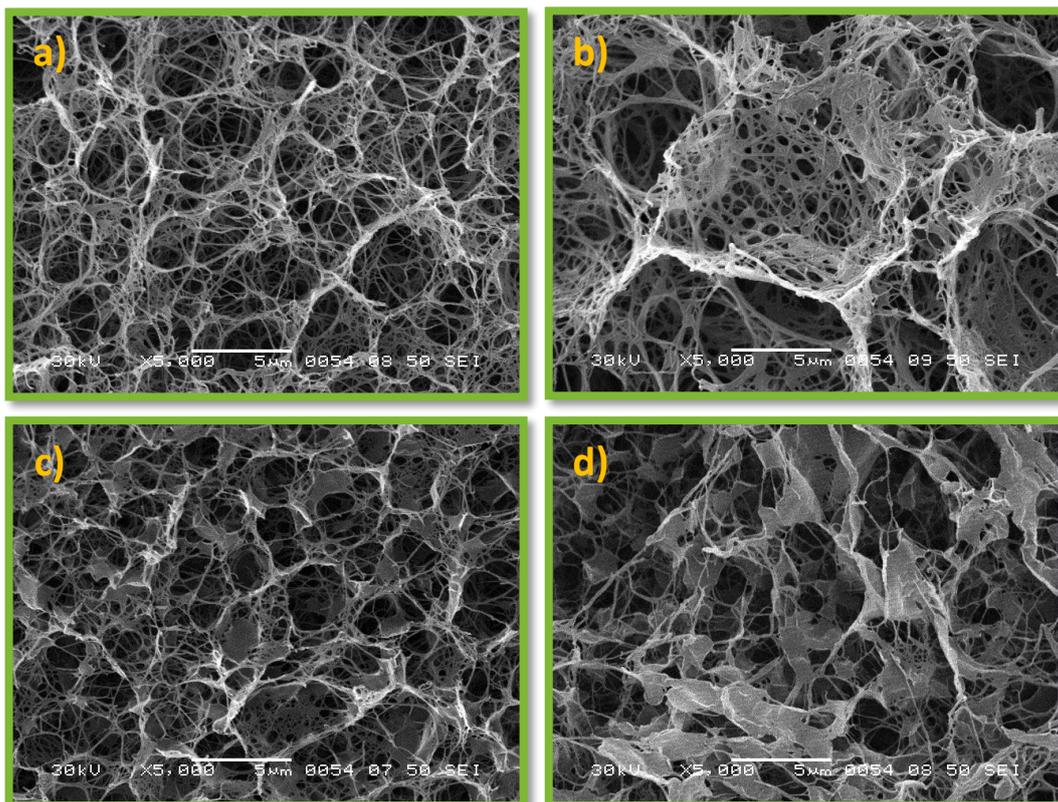


Abbildung 48: REM-Bilder von UHMWPE/TBPMN-Aerogelen mit 1,5 w% Feststoffanteil; a) 4%, b) 10%, c) 35% und d) 65% Polymer

Die Verwendung von UHMWPE ermöglicht die Stabilisierung von feineren Strukturen, bei gleichzeitig besserer Mechanik, im Bereich  $\leq 10\%$  Polymer (Bild a) & b)). Dies ist insbesondere auf die Kettenlänge zurückzuführen. Die teilweise verschlufften Polymerstränge lagern sich gleichmäßig dünn auf der Netzwerkstruktur ab und stabilisieren diese. Der Drang zur Kristallisation in Form von Sphärolithen scheint weniger stark ausgeprägt, allerdings bilden sich bereits kurz über 10% erste Wandstrukturen

aus. Mit steigender Polymerkonzentration verstärkt sich dieser Effekt mit sichtlichem Einfluss auf das Gelnetzwerk (Bild c) & d)), allerdings bleiben sie feiner als es bei HDPE(1) der Fall ist. Die höhere Kettenlänge ist bei Polyethylenen entsprechend vorteilhaft.

Analoge Konzentrationsreihen wurden mit PP als Polymer im REM vermessen (Abbildung 49).

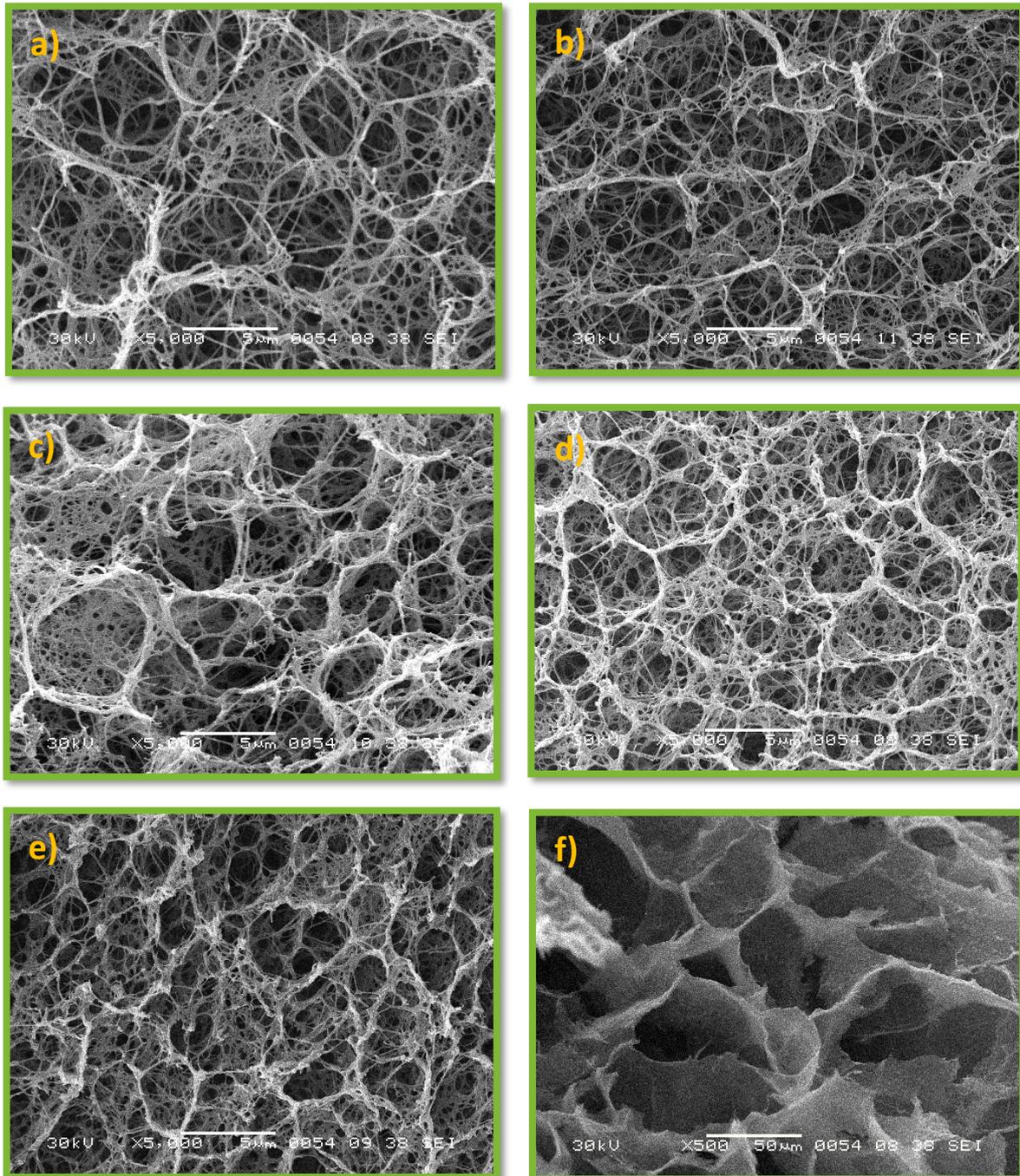


Abbildung 49: REM-Bilder von PP/TBPMN-Aerogelen mit 1,5 w% Feststoffanteil; a) 10%, b) 25%, c) 35%, d) 50%, e) 65% und f) 80%

Polypropylen eignet sich über einen erheblich größeren Bereich zur Stabilisierung der TBPMN-Netzwerke als dies bei Polyethylenen der Fall ist. Unterhalb von 10% Polymeranteil sind die erhaltenen Aerogele extrem instabil. Die Bilder a) und b) zeigen gleichwertig feinstrukturierte Komposite, welche trotz ihres deutlich höheren Polymergehaltes, vergleichbar mit der TBPMN/UHMWPE (4% Polymer) Probe sind. Die kürzere Kettenlänge in Verbindung mit der weniger energiereichen Kristallisation

(Schmelzenthalpie PP = 207 J/g) sorgen scheinbar für eine geringere Belastung des Gelnetzwerks bei der Kristallisation. Die etwas schlechtere Mechanik kann über den höheren Polymeranteil kompensiert werden. Für kommerzielle Anwendungen wäre PP entsprechend zu bevorzugen, da auf diese Art anteilig Gelator (die teuerste Komponente) eingespart werden könnte. Bei einem Polymergehalt zwischen 25% und 50% werden die resultierenden Strukturen zunehmend dicker. In den Bildern c) und d) fällt auf, dass insbesondere die Knotenpunkte im Netzwerk, aber auch sukzessive die Stege dazwischen massiver werden. Ab einem PP-Anteil  $\geq 50\%$  schrumpfen die Proben bei der Gefriertrocknung vermehrt (10-20% Volumenverlust). In Bild e) sind erste kleine Kristallite in der zunehmend gröber werdenden Struktur zu finden. Damit liegt kein ideales Kompositmaterial vor. Bei einem Mischungsanteil von 80% Polypropylen ist keine Feinstruktur mehr sichtbar. Bild f) zeigt die teilweise offenporigen Strukturen.

Summa summarum zeigen die REM-Aufnahmen und das beobachtete Verhalten der Aerogelkörper allgemein, dass die Stabilisierung des Gelnetzwerkes in funktionalen Mischungsverhältnissen möglich ist. Natürlich unterscheiden sich die Proben auch innerhalb dieser Grenzen voneinander. Das hier definierte Spektrum dient lediglich als Wegweiser, unter welchen Bedingungen homogen stabilisierte Netzwerke zu erwarten sind. Weitergehend bedeutet das Verlassen der Systemgrenzen nicht zwingend, dass keine feinstrukturierten Netzwerke erhalten werden können, sondern lediglich, dass die stabilisierte Gelstruktur nicht die Einzige zu erwartende ist. Tabelle 6 fasst die geeigneten TBPMN/Polyolefin-Mischungen zusammen.

Tabelle 6: Geeignete TBPMN/Polyolefin-Mischungen zum Erhalt der postulierten Kompositstrukturen (1,5 w% aus TCB).

Polymer	$M_w$ [g/mol]	Polymeranteil (Unter-/Obergrenze)* [%]
PP	300.000	10 – 50
HDPE (1)	500.000	2 – 20
HDPE (2)	$1.2 \cdot 10^6$	2 – 10
UHMWPE	$3-6 \cdot 10^6$	2 – 10

\* Unterhalb mangelnde mechanische Eigenschaften und Schrumpfung; Oberhalb Inhomogenitäten

Die angegebenen Daten sind nur für das beschriebene System gültig. Die Verwendung von anderen (wenn auch vergleichbaren) Polymeren, Gelatoren, Lösemitteln oder Herstellungsbedingungen können zu massiv abweichenden Resultaten führen. Nichts desto weniger erlauben die erhobenen Daten wissenschaftlich fundierte Abschätzungen über das Verhalten des Systems bei einfachen Variationen vorzunehmen.

Bezüglich der Polyethylene ist eine höhere Kettenlänge zwar für die Mechanik bei gleichem Polymeranteil sinnvoll, limitiert aber gleichzeitig den maximalen Polymergehalt, aufgrund der größeren Kräfte, die bei der Kristallisation auf das Gelnetzwerk einwirken. Die Verwendung von Polypropylen ist in einem breiteren Rahmen möglich, allerdings führen zu geringe Anteile hier früher zu einer unzureichenden Stabilisierung.

In keinem der betrachteten Fälle konnte das Polymer als Hauptkomponente verwendet werden. Insbesondere bei den höher molekularen Polyethylenen übersteigt der Massenanteil des Gelators den

des Polymers um das 9-fache. Der Grund hierfür ist nicht eindeutig klar, allerdings gibt es Denkansätze die diese Beobachtung logisch stützen:

Um ein stabilisiertes Gelnetzwerk zu erhalten muss ein Mindestmaß an Gelator vorliegen, welcher ein Netzwerk aufbaut. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, besteht dieses naturgemäß nicht aus einzelnen aneinandergereihten Molekülen, sondern aus gepackten Bündeln dieser Stränge. Diese Strukturen haben ein gewisses Aspektverhältnis, welches hauptsächlich von der Konzentration des Gelators, den Solvatationsfähigkeiten des Lösemittels und der Molekülstruktur selbst abhängig ist. Entsprechend verhält sich die Oberfläche des Gelnetzwerkes nicht linear zur Konzentration des Gelators, da mit zunehmender Konzentration auch dicker gebündelte Fibrillen entstehen. Ziel ist es zwar ein möglichst feines, homogenes Netzwerk zu erhalten, dieses muss allerdings zunächst bereitgestellt werden und hinreichende Stabilität zur Anlagerung des Polymers aufweisen. Das führt dazu, dass eine Mindestmenge an Gelator essenziell ist.

Neben den Strukturen mit ausreichender Stabilität ist die nutzbare Oberfläche der Gelatorstränge zur Anlagerung (analog Keimstelle) relevant. Idealerweise findet die Abscheidung des Polymers an den unpolaren funktionellen Gruppen des Gelators statt. Dies ist energetisch bevorzugt und sollte zu möglichst homogenen Strukturen führen. Im Fall des TBPMN machen die aliphatischen n-Propyl-Reste allerdings nur  $\approx 19\%$  der molaren Masse aus. Das bedeutet, dass sich rund 80% der Gelatormasse nicht relevant für die Anlagerung der Polymere eignen. Abbildung 50 stellt die TBPMN-Struktur, aufgeteilt in ihre grundlegenden Bereiche (analog zur Beschreibung in Kapitel 5.1.1) dar.

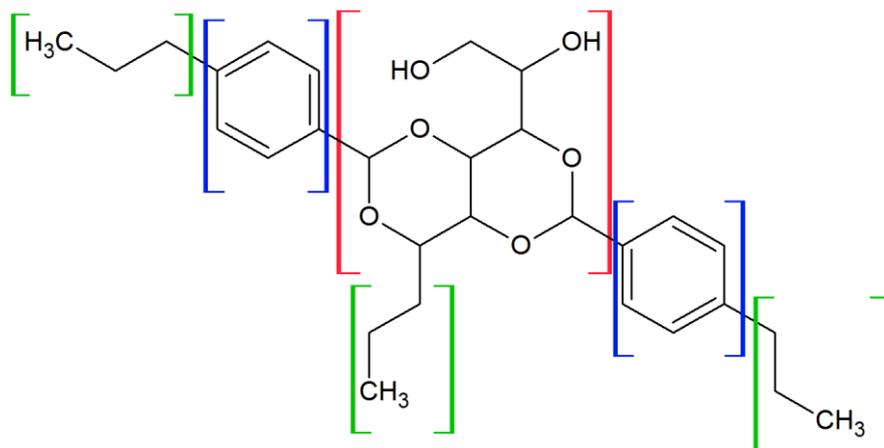


Abbildung 50: TBPMN-Struktur - Aufgeteilt in die unterschiedlichen Bereiche des Moleküls (Grün = aliphatisch/unpolar, Blau = aromatisch, Rot = aliphatisch/polar)

Der rote und blaue Bereich des Gelators entspricht, für sich genommen, dem Grundgerüst des Dibenzyliden-d-sorbitol, welches die Grundform aller verwendeten Isosorbid-Gelatoren darstellt. Die in Grün eingeklammerten n-Propyl-Reste verändern sowohl das Gelationsverhalten, als auch die Interaktion mit dem Polymer signifikant. Dementsprechend muss die Menge der zugänglichen Alkylgruppen nicht der Masse des Polymers im Komposit entsprechen, sollte aber hinreichend hoch sein, um eine energetisch günstige Anlagerung an stabilen Gelatorsträngen zu ermöglichen. Aus diesen Beobachtungen und Annahmen heraus, kann das Verhalten der Komposite bei verschiedenen Mischungen begründet werden. Die dabei aufgestellte Hypothese widerspricht keiner der bisherigen

zugrundeliegenden Ideen und ist auch stimmig bezüglich der weitergehenden Ergebnissen (inklusive anderer Gelator/Polymer-Komposite).

Das Kristallisationsverhalten von dem für das Komposit verwendetem Polymer sollte sich von dem aus seiner Schmelze unterscheiden. Durch die bereitgestellten Keimstellen sollte die Kristallbildung bei tendenziell höheren Temperaturen und höherer Geschwindigkeit ablaufen. In Abbildung 51 werden die Kristallisationspeaks von PP als Reinstoff, mit Gelator und nach der Kompositbildung als Aerogelprobe in der DSC dargestellt.

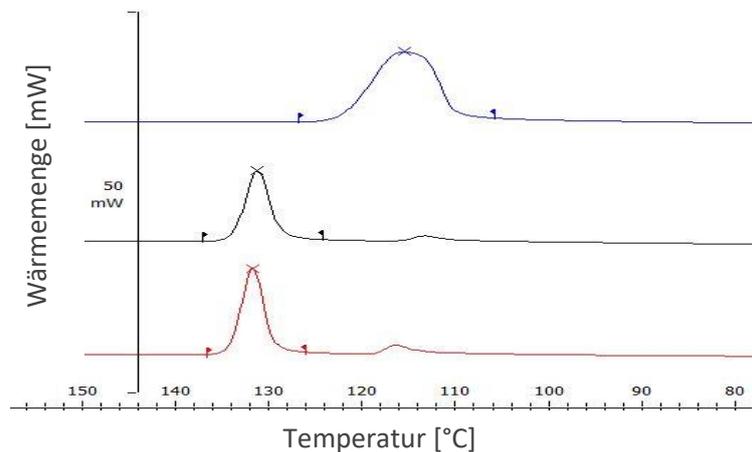


Abbildung 51: Verschiebung der Kristallisationstemperatur (PP - Blau, PP/TBPMN-Bulk - Schwarz, PP/TBPMN-Aerogel – Rot)

Es ist deutlich zu sehen, dass eine Verschiebung durch die Zugabe vom Gelator stattfindet. Die reine Polymerschmelze zeigt einen breiteren Kristallisationsbereich (Blau) mit einem Peak bei 116 °C. Sowohl als homogenisiertes Stoffgemisch, als auch nach der Verarbeitung zum Aerogel kristallisiert das PP deutlich früher und schneller (132 °C Peak). Zwar liegt im Fall der Aerogelprobe nach dem Aufheizen kein Aerogel mehr vor, die Stoffe bleiben aber fein ineinander verteilt. Derselbe Effekt ist auch bei Polyethylenen zu beobachten, allerdings weniger stark ausgeprägt. Hier shiftet die Kristallbildung von 114 °C zu 119 °C. Analoge Beobachtungen machten Hoffmann et al. in Versuchen mit PP und anderen Isosorbid-Derivaten. [103]

Über die Menge der eingesetzten Gelator/Polymer-Mischung kann die Dichte der Komposite und so auch ihre mechanische Stabilität eingestellt werden. Die resultierenden Strukturen ähneln den oben gezeigten Beispielen mit 1,5 w% Feststoffanteil in der Synthese. Mit zunehmender Dichte werden diese aber räumlich enger verteilt und bilden teilweise dickere Fibrillen und Knotenpunkte. Proben unter 1 w% sind aufgrund ihrer geringeren Stabilität anspruchsvoller bei der Trocknung. Dies äußert sich u.a. im Schrumpfen der Probenkörper oder an lokalen Defekten, sollte der Trocknungsschritt nicht ideal ablaufen. Proben mit über 2,5 w% Feststoffanteil zeigen zunehmend massive Strukturen. Da die Stabilisation von fein verteilten Netzwerken im Focus dieser Arbeit steht, wurden hauptsächlich Komposite zwischen 1 und 2,5 w% Feststoffanteil hergestellt, insbesondere aber mit 1,5 w% um möglichst vergleichbare Informationen zu den einzelnen Mischungen zu erhalten. Abbildung 52 zeigt zwei Aerogelproben mit relativ hohen Dichten ( $\approx 145 \text{ mg/cm}^3$ ).

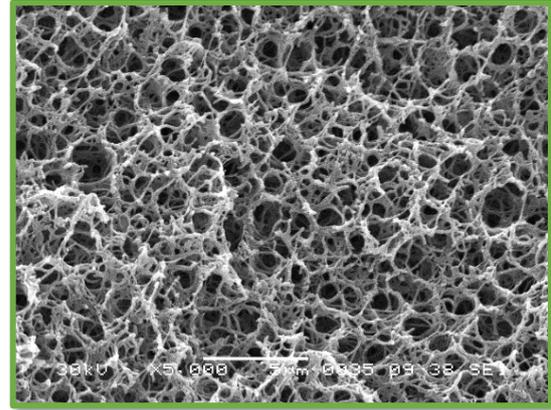
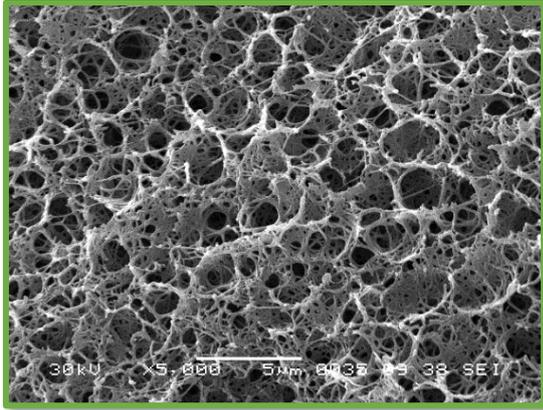


Abbildung 52: REM-Bilder von TBPMN-Proben mit 2,25 w% Feststoffgehalt (Links UHMWPE 10% Polymer/ Rechts PP 25% Polymer)

Die erhaltenen Strukturen entsprechen weitgehend denen, der Materialien mit 1,5 w% Feststoffgehalt. Die höhere Dichte ist allerdings optisch gut erkennbar, vergleicht man diese mit den oben gezeigten Kompositen. Da analoge Strukturen mit einstellbarer Dichte erhalten werden, sollten sich die mechanischen Eigenschaften ebenfalls proportional zum eingesetzten Feststoffgehalt verhalten. Um diesen Zusammenhang nachzuweisen, wurde die Druckspannung bei 50% Stauchung homogener (aber nicht normgerechter) Prüfkörper bestimmt. Abbildung 53 zeigt die erhaltenen Messwerte.

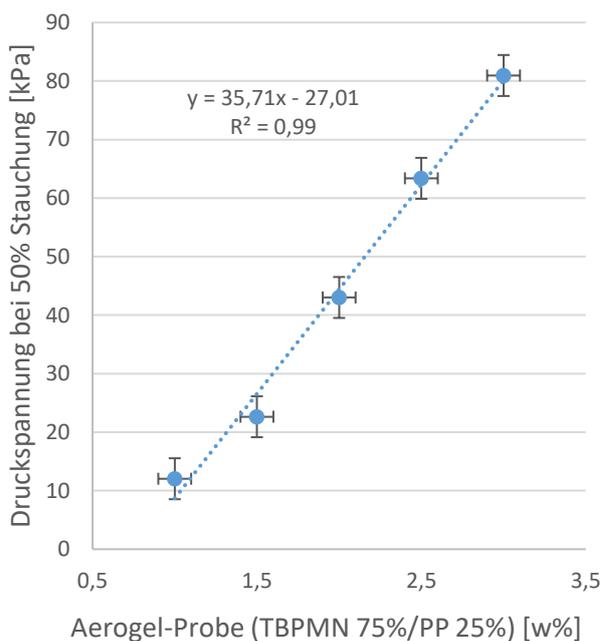


Abbildung 53: Zusammenhang zwischen der Druckspannung bei 50% Stauchung und dem Feststoffgehalt eines TBPMN/PP-Komposits mit konstantem Gelator/Polymer-Verhältnis

Die Messpunkte ergeben einen scheinbar linearen Zusammenhang zwischen der Druckspannung bei 50% Stauchung und dem Feststoffgehalt über den, als sinnvoll betrachteten, Messbereich. Außerhalb der hier betrachteten Grenzen ist allerdings davon auszugehen, dass keine dauerhafte Linearität vorliegt. Bei geringeren Konzentrationen muss die Kurve gegen 0 laufen, bei höheren gegen den Wert der reinen, verschmolzenen Mischung. Da nicht das standardisierte Messverfahren genutzt werden konnte wird für die Messung die doppelte Standardabweichung angegeben. Die Proben wurden aus einem Masterbatch angesetzt um sicher zu stellen, dass das Mischungsverhältnis konstant bleibt. Die erhaltenen Werte für die Druckspannung

bei 50% Stauchung sind vergleichbar mit denen von Polyurethanschäumen mit ähnlichen Dichten. [104] Eine weitergehende Betrachtung der Abhängigkeit zwischen Dichte und den resultierenden mechanischen Eigenschaften von TBPMN/Polymer-Kompositen folgt in Kapitel 5.2.

### 5.1.5 Multikomponentensysteme

Nachdem bisher nur Komposite mit zwei Komponenten betrachtet wurden, werden im Folgenden die Einflüsse von mehreren Gelatoren und Polymeren beschreiben. Im Fall der Gelatoren besteht die Möglichkeit ein zweites interpenetrierendes Netzwerk aufzubauen, wodurch bei den richtigen Verhältnissen idealerweise beide gleichmäßig feine Strukturen aufbauen, welche stabilisiert werden können. Um diese gewünschte Formierung zu erhalten, dürften sich die Gelatoren allerdings nicht gegenseitig stören und sollten losgelöst voneinander gelieren. Dies ist bei den ausgewählten Substanzen allerdings eher unwahrscheinlich. Der Einsatz von mehreren Polymeren wiederum könnte interessante Erkenntnisse bezüglich des Kristallisationsverhaltens liefern. Weitergehend könnten höhere Polymeranteile an der Gesamtmischung ermöglicht werden durch aufeinander folgende Anlagerungsschritte. Dies könnte ebenfalls der Stabilität der Proben zugutekommen.

#### 5.1.5.1 Komposite mit mehreren Gelatoren

Aufgrund der Tatsache, dass sich die TBPMN-Komposite am vielversprechendsten dargestellt haben, wurden diese mit verschiedenen anderen Isosorbid-Derivaten kombiniert. Da diese eine geringere Gelbildungstemperatur aufweisen, sollten sich zwei unabhängige Netzwerke bilden, sofern die Anwesenheit des anderen Derivates die Gelbildung nicht beeinträchtigt. Geringe Mengen von Verbindungen welche Wasserstoffbrücken aufbauen können haben die Gelbildung bislang nicht relevant beeinflusst. In Abbildung 54 werden TBPMN/D2,4-DMBS-Komposite mit verschiedenen Gelatoranteilen gezeigt. Es wurde UHMWPE als Polymer verwendet, um beide Netzwerke stabilisieren zu können.

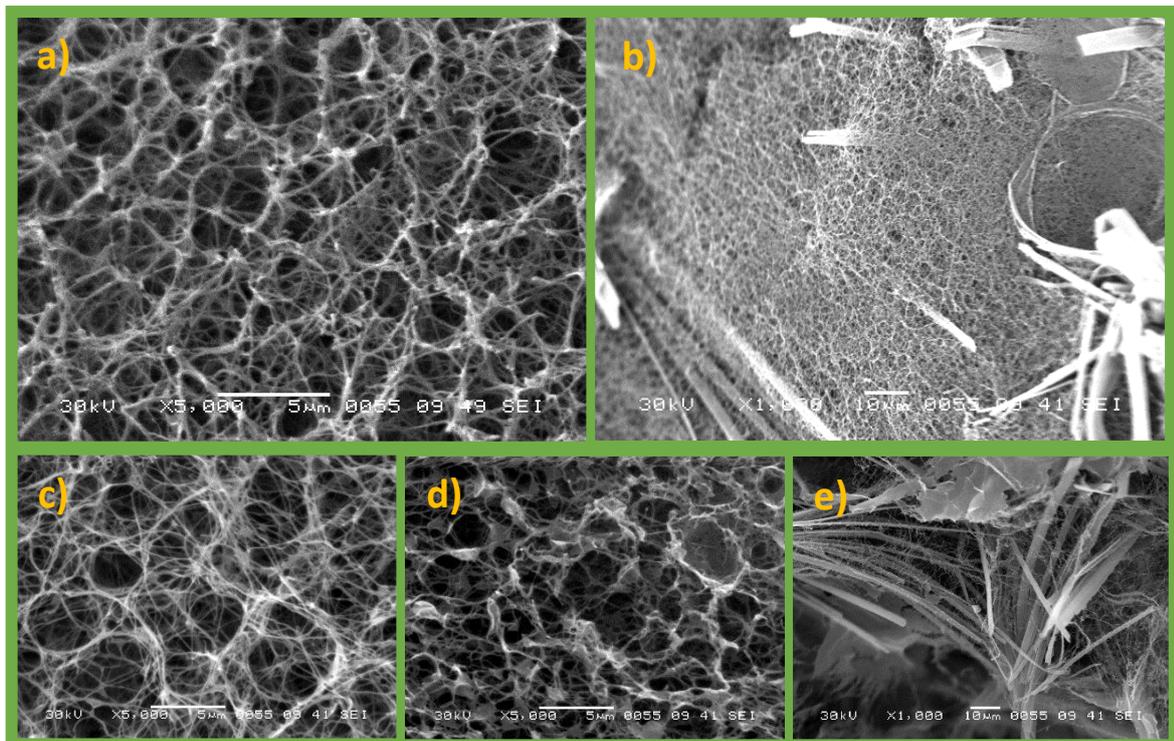


Abbildung 54: REM-Bilder von TBPMN/D2,4-DMBS-Proben mit UHMWPE stabilisiert (1,5 w% in TCB (5% Polymer)); a) TBPMN/UHMWPE, b) D2,4-DMBS/UHMWPE, c) TBPMN:D2,4-DMBS 3:1 /UHMWPE, d) TBPMN:D2,4-DMBS 1:1 /UHMWPE, e) TBPMN:D2,4-DMBS 1:3 /UHMWPE

Die Bilder a) und b) zeigen die erhaltenen Strukturen der Aerogele, wenn nur einer der entsprechenden Gelatoren eingesetzt wird. Wie in Kapitel 5.1.3 beschrieben liefert TBPMN ein sehr homogenes, feinstrukturiertes Netzwerk, wohingegen bei D2,4-DMBS immer wieder Defekte auftreten. Interessanterweise verschwinden diese groben Strukturen bei der Mischung von TBPMN:D2,4-DMBS 3:1 gänzlich. Bild c) zeigt das resultierende Netzwerk. Eine Unterscheidung der erhaltenen Strukturen zum entsprechenden Gelator ist dabei nicht möglich. Die Absenz der massiv zusammengelagerten Gelstrukturen des D2,4-DMBS kann durch den geringen Gesamtanteil erklärt werden. Scheinbar ist dieses Verhalten konzentrationsabhängig, wobei der entsprechende Anteil so gering ist, dass es kaum möglich sein dürfte homogen-feinstrukturierte Netzwerke mit hinreichender Stabilität zu erhalten, ohne einen weiteren Gelator einzusetzen. Trotz dieses Vorzugs weist die Probe allerdings eine schlechtere mechanische Stabilität als reine TBPMN-Proben auf. In diesem Verhältnis stören sich die Gelatoren zwar nicht und bilden ein gleichmäßig feinstrukturiertes Netzwerk aus, allerdings scheint es keinen offensichtlichen Vorteil dieser Koexistenz zu geben. Mit zunehmendem D2,4-DMBS-Gehalt verschlechtert sich die Strukturierung deutlich. In Bild d) werden die Gelatoren zu gleichen Teilen eingesetzt. Das resultierende Netzwerk verfügt zwar weiterhin über eine Feinstruktur, allerdings ist diese mit zahlreichen dicht zusammengelagerten Punkten durchsetzt. Weitgehend kommt es auch zur großflächigen Bildung von massiven Defekten, wie sie auch beim reinen D2,4-DMBS auftreten (Abbildung 55).

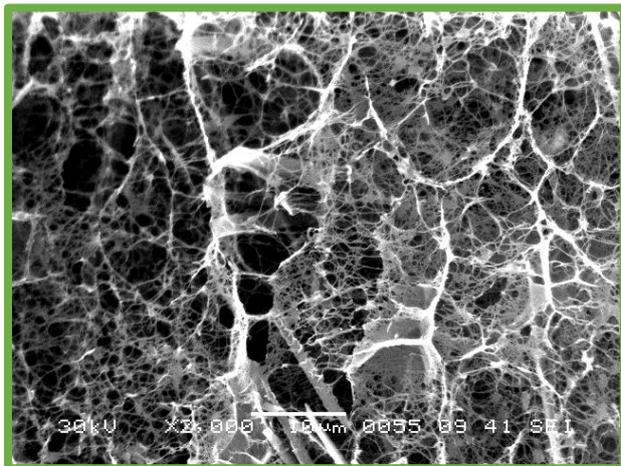


Abbildung 55: REM-Bild einer TBPMN:D2,4-DMBS 1:1 /UHMWPE-Probe (1,5 w% in TCB (5% Polymer))

Der äquivalente Einsatz der Gelatoren schadet scheinbar beiden Komponenten. Der Netzwerkanteil, welcher mit hoher Wahrscheinlichkeit dem TBPMN zugesprochen werden kann, weist kleinere Defekte wie punktuelle Anlagerungen auf. D2,4-DMBS hingegen sorgt für großflächige Defekte. Diese Beobachtung trifft auch auf Bild e) zu. Vom TBPMN, welches hier den geringeren Anteil ausmacht, ist keine alleinstehende stabilisierte Struktur zu identifizieren. Die Probe besteht aus massiv zusammengelagerten Strängen und Platten,

welche stellenweise von dünnen Fibrille umgeben werden. Die D2,4-DMBS-Strukturen sind somit deutlich schlechter, als die der reinen Probe. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass das zuerst gebildete TBPMN-Netzwerk als Keimstelle für die größeren Strukturen gedient hat. Diese Beobachtung lässt sich zwar auf die Zusammensetzungen in den Bildern d) und e) anwenden, dagegen spricht aber die Absenz selbiger Strukturen in der 3:1 TBPMN:D2,4-DMBS-Mischung. Wie zuvor beschrieben könnte sich dies aber in der geringen Konzentration des D2,4-DMBS begründen. Zusammenfassend kann über die TBPMN:D2,4-DMBS-Komposite gesagt werden, das TBPMN nicht von geringen Mengen D2,4-DMBS gestört wird, allerdings die Verwendung beider Gelatoren zusammen keinen positiven Effekt mit sich bringt.

Während die Proben mit TBPMN und D2,4-DMBS teilweise homogene Strukturen mit einigen Defekten gezeigt haben, ist dies unter Verwendung von D3,4-DMBS nicht der Fall. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit wurde eine vergleichbare Kompatibilität erwartet. Praktisch kommt es allerdings in allen Mischungsverhältnissen zur Ausbildung inhomogener Strukturen. Diese werden in Abbildung 56 dargestellt.

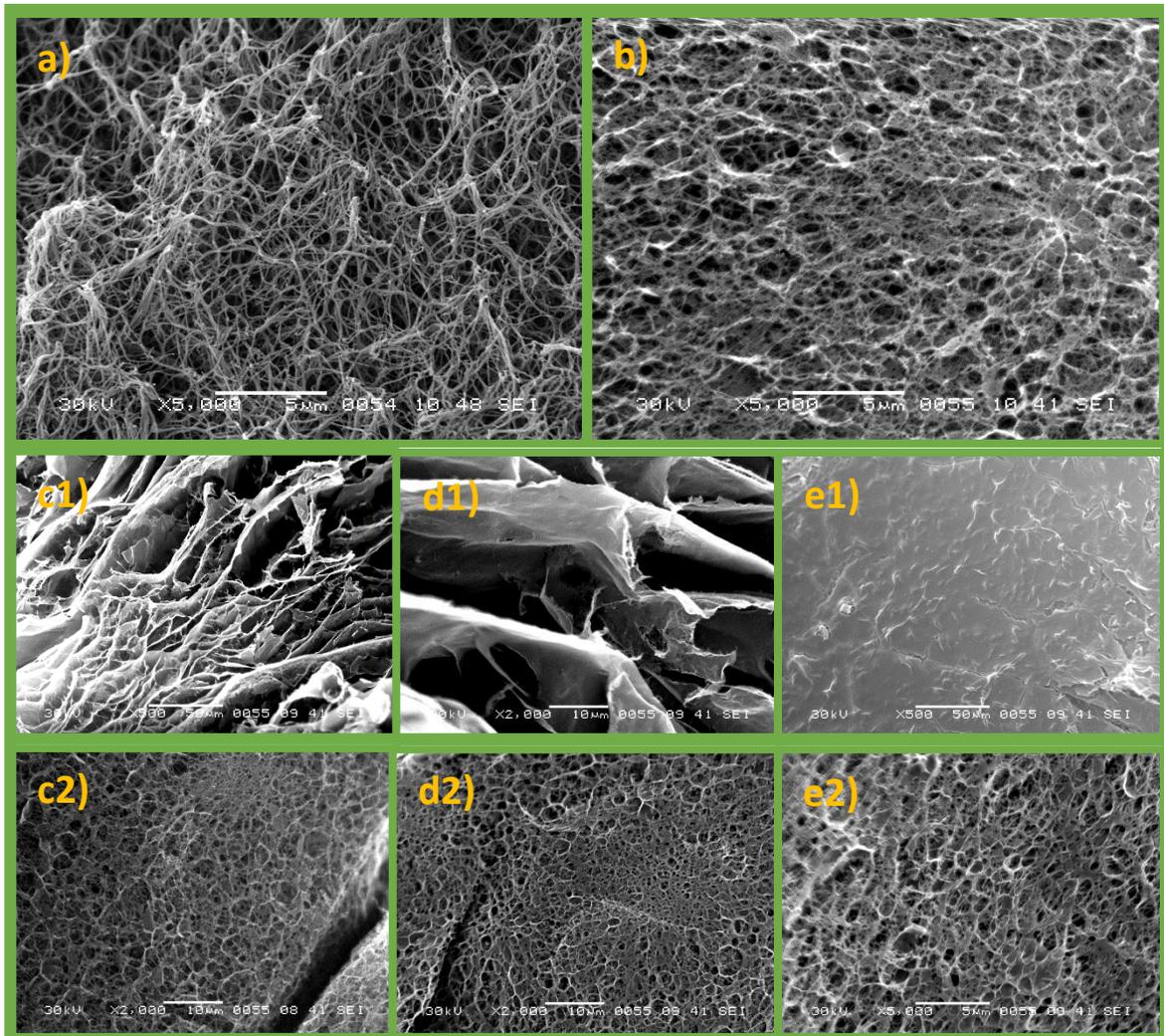


Abbildung 56: REM-Bilder von TBPMN/D3,4-DMBS-Proben mit UHMWPE stabilisiert (1,5 w% in TCB (5% Polymer));  
a) TBPMN/UHMWPE, b) D3,4-DMBS/UHMWPE, c) TBPMN:D3,4-DMBS 3:1 /UHMWPE,  
d) TBPMN:D3,4-DMBS 1:1 /UHMWPE, e) TBPMN:D2,4-DMBS 1:3 /UHMWPE

Während die Komposite mit einem Gelator gleichmäßig strukturierte Netzwerke ausgebildet haben (Bild a) und b)), kann selbiges nicht für die Mischungen behauptet werden. Alle TBPMN/D3,4-DMBS-Proben weisen sowohl kompakte- als auch offenporige niederdichte Bereiche auf. Die Bilder c1), d1) und e1) stehen in direktem Kontrast zu c2), d2) und e2). Der Vergleich illustriert die Inhomogenität der Proben. Mit abnehmendem TBPMN-Gehalt werden die resultierenden Strukturen dichter. Weitergehend ist zu beobachten, dass sich in allen Mischproben die in Kapitel 5.1.3 für D3,4-DMBS beschriebenen Keimstellen wiederfinden. Entgegen der Vermutung besteht scheinbar keine hinreichende Kompatibilität zwischen den beiden Gelatoren. Eine simultane Verwendung ist entsprechend nicht zielführend.

Als letztes Isosorbid-Derivat wurde die Kombination aus DpEBS und TBPMN mit UHMWPE zur Stabilisierung getestet. Abbildung 57 zeigt die REM-Bilder der Mischproben im Verhältnis 3:1, 1:1 und 1:3.

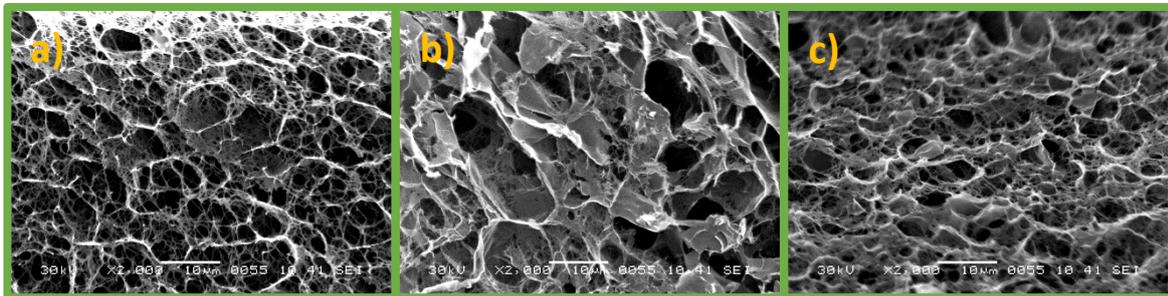


Abbildung 57: REM-Bilder von TBPMN/DpEBS-Proben mit UHMWPE stabilisiert (1,5 w% in TCB (5% Polymer)); a) TBPMN:DpEBS 3:1 /UHMWPE, b) TBPMN:DpEBS 1:1 /UHMWPE, c) TBPMN:DpEBS 1:3 /UHMWPE

DpEBS allein konnte nicht sinnvoll stabilisiert werden. Die aus dem Prozess erhaltenen Aerogele sind sehr instabil und wandern/verschmelzen unter dem Elektronenstrahl im REM. In Kombination mit TBPMN wurden etwas stabilere Probenkörper erhalten, allerdings treten auch hier Probleme auf. In Bild a) ist eine TBPMN-dominierte Struktur abgebildet. Allerdings finden sich in diesem Netzwerk regelmäßig Wände aus zusammengelagerten Fibrillen zwischen den Stegen. Weitergehend scheinen manche Fibrillen von nicht-stabilisiertem Gelator belegt zu sein, wodurch diese dicker werden. Bei gleichen Anteilen werden die Strukturen deutlich massiver. In Bild b) sind diese inhomogen verteilten Gebilde mit hohem Porenvolumen zu sehen. Bei einem höheren Anteil DpEBS bilden sich gleichermaßen dichte, zusammengefallene Areale, wie auch Netzwerke mit zahlreichen Defekten, welche wie im Fall des reinen Gelators im REM verlaufen. Bild c) stellt ein Areal mit Gelnetzwerk da, wobei an zahlreichen Stellen kollabierte oder zusammengelagerte Netzwerkstrukturen vorliegen.

Summa summarum konnte bei keiner der TBPMN/Isosorbid-Derivat-Kombinationen ein positiver Effekt in Form eines interpenetrierenden, stabilisierten Netzwerks beobachtet werden. Das beste Ergebnis wurde mit TBPMN/D2,4-DMBS 3:1 nach Stabilisierung durch UHMWPE erzielt, wobei das erhaltene Gelnetzwerk nah an dem von reinem TBPMN mit Polymer zu verorten ist und keine Optimierung darstellt.

Da die Polymeranlagerung an zwei (teilweise scheinbar konkurrierenden) Netzwerken nicht zielführend war, wurde alternativ PP als Polymer eingesetzt. Die Grundidee hierbei ist die Stabilisierung des TBPMN-Netzwerks, bevor der zweite Gelator seine Strukturen aufbaut. Hierdurch könnte ein nicht-stabilisiertes Gelnetzwerk durch die umgebende Kompositstruktur geschützt werden. Abbildung 58 zeigt die erhaltene Aerogelstruktur einer TBPMN/DpEBS (3:1)-Probe mit PP als Polymer.

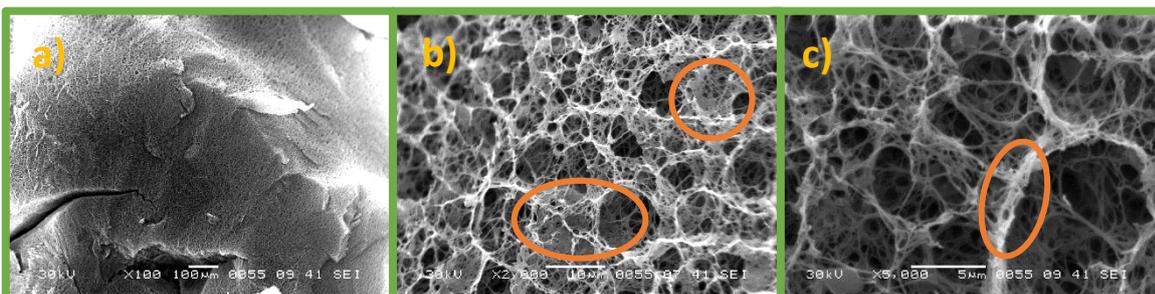


Abbildung 58: REM-Bilder von TBPMN/DpEBS-Proben (3:1) mit PP stabilisiert (1,5 w% in TCB (25% Polymer))

Im Gegensatz zu den UHMWPE-stabilisierten Proben, führt die Verwendung von PP zu homogenen Strukturen. Bild a) zeigt ein tiefkalt präpariertes Bruchstück bei geringer Vergrößerung (100x). Es zeigt das einheitliche offenporige Netzwerk. Bei näherer Betrachtung (Bild b) und c)) erinnert die erhaltene Struktur stark an reine TBPMN/PP-Komposite, allerdings mit einigen, auf Fibrillen bestehenden Wänden und Gelatorablagerungen auf manchen Fasern. Beispiele hierfür sind auf den Bildern orange markiert. Es ist davon auszugehen, dass es sich dabei um die Überreste des augenscheinlich kollabierten DpEBS-Netzwerkes handelt. Möglicherweise könnte eine schonendere Trocknung, als die Gefriertrocknung aus Benzol, diese Strukturen erhalten.

Bei analoger Probenvorbereitung mit D2,4-DMBS statt DpEBS scheinen relevante Teile des unstabilisierten Gelnetzwerkes auch nach der Trocknung noch intakt zu sein. Abbildung 59 zeigt REM-Aufnahmen einer mit PP stabilisierten TBPMN/D2,4-DMBS-Proben (3:1).

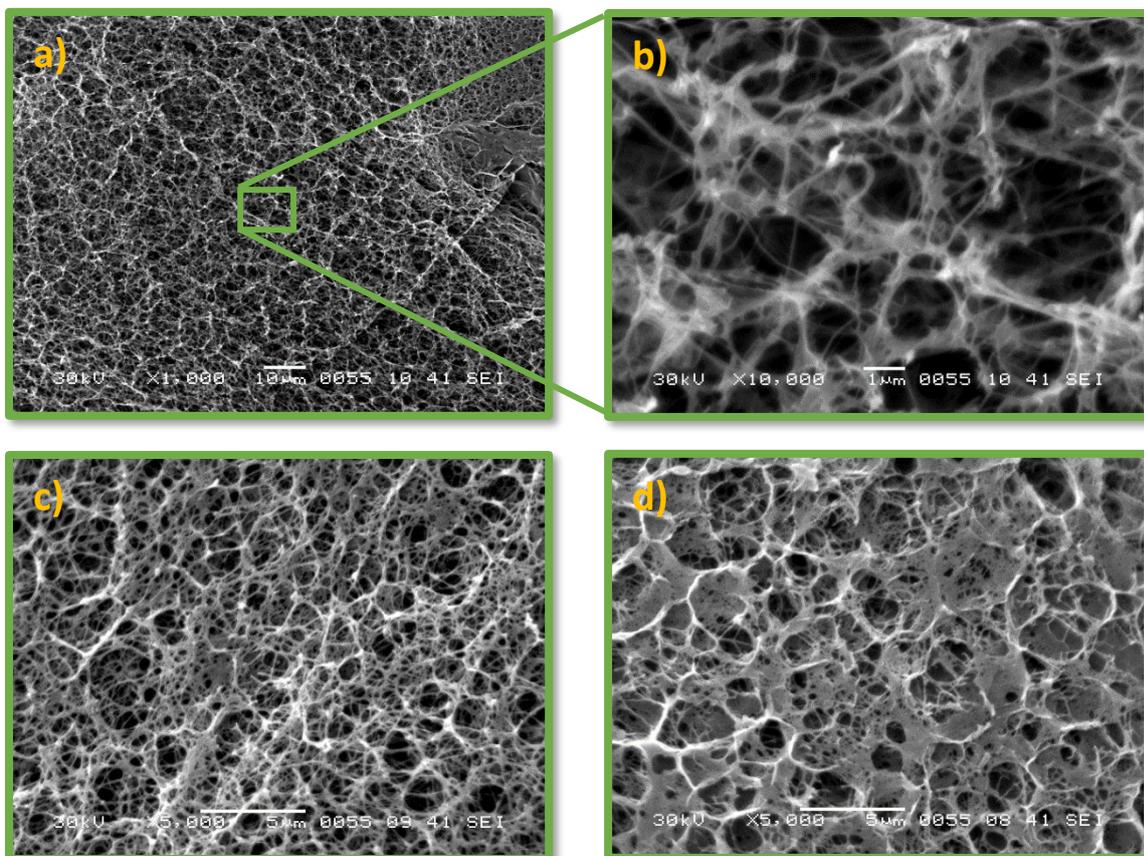


Abbildung 59: REM-Bilder von TBPMN/D2,4-DMBS-Proben (3:1) mit PP stabilisiert (1,5 w% in TCB (25% Polymer))

Bild a) gibt einen Überblick über die Struktur an einer Schnittfläche. Dabei ist der Defekt am rechten Probenrand auf die Präparation zurückzuführen und keine Inhomogenität der eigentlichen Probe. Bei 10.000-facher Vergrößerung (Bild b)) werden feine Fibrillen zwischen der bereits vorher erkennbaren Netzwerkstruktur sichtbar. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um unstabilisierte D2,4-DMBS-Stränge mit einem Durchmesser  $\leq 100$  nm. Diese bilden ein zweites interpenetrierendes Netzwerk in den Poren des ersten aus. Hierdurch erscheinen die Strukturen raumerfüllender, als dies bei der vergleichbaren TBPMN/PP-Probe (Vergleich Bild c) zu Kapitel 5.1.4; Abbildung 49) der Fall ist. Dennoch bleibt auch das D2,4-DMBS-Netzwerk nicht vollständig bestehen. Bild d) zeigt ein Areal, in dem es vermehrt zur Bildung von Wandstrukturen durch die Zusammenlagerung von Gelatorfibrillen

gekommen ist. Durch die ähnliche Polarität der Gelatorstrukturen lagern sich diese scheinbar bevorzugt an den bereits bestehenden Strukturen an.

Eo ipso zeigt das Beispiel des TBPMN/D2,4-DMBS-Materials mit PP, dass die Ausbildung von interpenetrierenden Gelnetzwerken möglich, aber herausfordernd ist. Insbesondere der Strukturverlust ist stark von der Stabilität des unstabilierten Gelnetzwerkes und dessen Trocknung abhängig.

Die Verwendung von D3,4-DMBS in Kombination mit TBPMN hatte bereits mit UHMWPE als stabilisierende Komponente zu stark inhomogenen Proben geführt. Diese verfügten zwar partiell über feine Strukturen, allerdings auch über großflächig dichte Areale. Mit PP als Polymer wird die Unverträglichkeit der Gelatoren miteinander noch deutlicher. Abbildung 60 zeigt REM-Aufnahmen einer TBPMN/D3,4-DMBS-Probe (3:1).

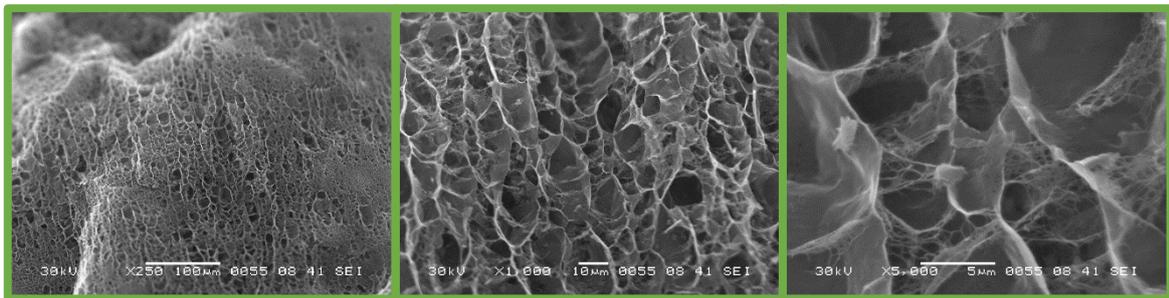


Abbildung 60: REM-Bilder von TBPMN / D3,4-DMBS-Proben (3:1) mit PP stabilisiert (1,5 w% in TCB (25% Polymer))

Die erhaltene Struktur scheint eine Vorzugsrichtung zum Probenzentrum aufzuweisen. Dabei ziehen sich weitgehend parallel angeordnete Wände in diese Richtung. Häufig, aber nicht regelmäßig, tauchen Querverbindungen zwischen diesen Wänden auf, welche dem Netzwerk eine wabenartige Struktur geben. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass die Wände aus zusammengelagerten Fibrillen bestehen. Teilweise finden sich Löcher im Bereich  $\leq 200$  nm in den Strukturen wieder. Weitergehend finden sich Überbleibsel der aus den einzelnen Gelatoren bekannten Netzwerkstrukturen wieder.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Ansatz mehrere Gelatoren zu verwenden ein potenziell interessantes Feld mit der Option neuartige und interessante Strukturen zu erhalten eröffnet, die hierzu beschriebenen Systeme aber nicht ideal sind. Möglicherweise ist die Verwendung von chemisch unterschiedlicheren Gelatoren, welche möglichst geringe Interaktionsmöglichkeit miteinander aufweisen vielversprechender. Hierbei stellt allerdings die Auswahl von Lösemittel und Polymer eine Herausforderung dar, da eine Kompatibilität zwischen allen Komponenten gegeben sein sollte.

#### 5.1.5.2 Komposite mit mehreren Polymeren

Die Verwendung mehrerer Polymere kann aus unterschiedlichen Gründen vorteilhaft sein. Zwar sind keine positiven Änderungen am Gelnetzwerk zu erwarten, allerdings können so möglicherweise bessere Stabilitäten, ein höherer Polymeranteil und/oder das Einbringen von funktionellen Gruppen möglich sein.

Ein gutes Beispiel hierfür ist die Verwendung von PP zusammen mit einem PP-MSA-Graft. Durch den Einsatz einer Mischung dieser beiden kann die Menge an MSA-Gruppen entsprechend dem Mischverhältnis angepasst werden, während gleichzeitig die Stabilität der Probe durch den Anteil des nicht-modifizierten Polymers steigt. Wie zuvor beschrieben können die Maleinsäureanhydrid-Gruppen zwar auch mit primären aliphatischen Aminen partiell abgesättigt werden, allerdings verfügt das Basispolymer nur über eine geringe Kettenlänge und damit verbunden auch entsprechend schlechte mechanische Stabilität. Die Verwendung einer Mischung vermeidet also nicht nur einen Reaktionsschritt, sondern verbessert auch die Stabilität der Probe deutlich. Die dabei erhaltenen Aerogele unterscheiden sich nicht von den in Kapitel 5.1.3 gezeigten Strukturen der TBPMN/PP- und TBPMN/PP-MSA-Komposite. Das Einbringen eines funktionalisierten Polymers ist allerdings nur sinnvoll, wenn die Kristallisation zuletzt oder zumindest gleichzeitig mit dem anderen Polymer stattfindet. Andernfalls kann die Zugänglichkeit der chemisch relevanten Reste nicht sichergestellt werden.

Bei der Verwendung mehrerer unmodifizierter Polymere ist das Ziel einen höheren Polymeranteil zu realisieren ohne die Struktur zu beeinträchtigen. Gleichzeitig können so potenziell mechanisch stabilere Probenkörper erhalten werden. Grundsätzlich ist anzunehmen, dass die später kristallisierende Polymerkomponente in geringerem Anteil eingesetzt werden sollte. Unter der Prämisse, dass die angebotenen Keimstellen annähernd gleichwertig sind, sollte so das Aufkommen von massiveren Strukturen reduziert oder vollständig vermieden werden. Die folgende Abbildung 61 zeigt REM-Aufnahmen eines TBPMN/PP:UHMWPE-Komposits in zwei Vergrößerungsstufen.

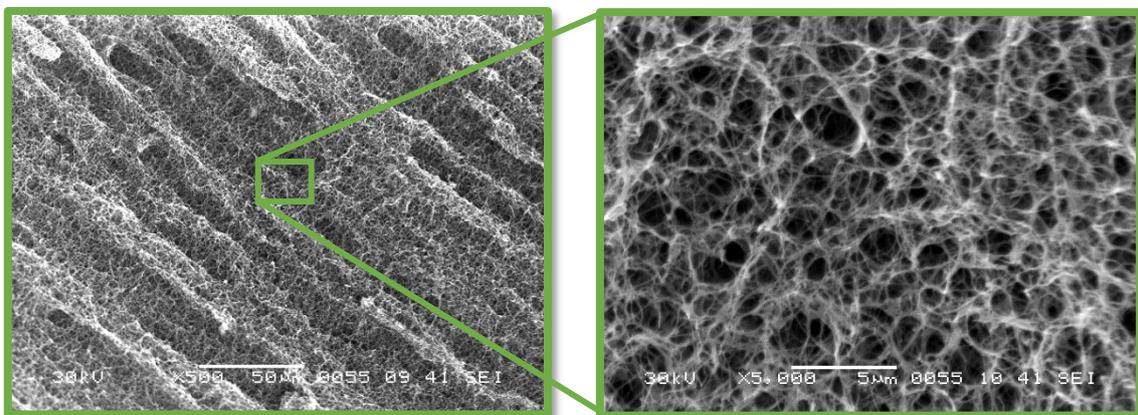


Abbildung 61: REM-Bilder von TBPMN/PP:UHMWPE stabilisierten Proben (1,5 w% in TCB (30% PP, 5% UHMWPE))

Die erhaltenen Aerogelnetzwerke sind sehr homogen und fein strukturiert. Auf der linken Seite (500x Vergrößerung) ist die Vorzugsrichtung, welche durch den Herstellungsprozess radial zur Probenmitte verläuft, gut sichtbar. Die Feinstruktur scheint mindestens gleichwertig zu Kompositen mit PP bei identischem Polymergehalt zu sein. Tatsächlich scheint sogar eine gleichmäßigere und feinere Verteilung vorzuliegen. Praktisch kann dies aber nicht mit Sicherheit aus den REM-Aufnahmen geschlossen werden, da es sich hierbei immer nur um lokale Beobachtungen verschiedener Probenstücke handelt. Die Messung der spezifischen Oberfläche (welche im Folgenden Kapitel 5.1.6 intensiver betrachtet wird) zeigt, dass die Proben im selben Bereich anzuordnen sind. Der geringe Anteil UHMWPE führt zu keiner sichtbaren strukturellen Verschlechterung. In der nachfolgenden Abbildung 62 wird die Struktur einer Probe mit einem erhöhten relativen Polyethylenanteil gezeigt.

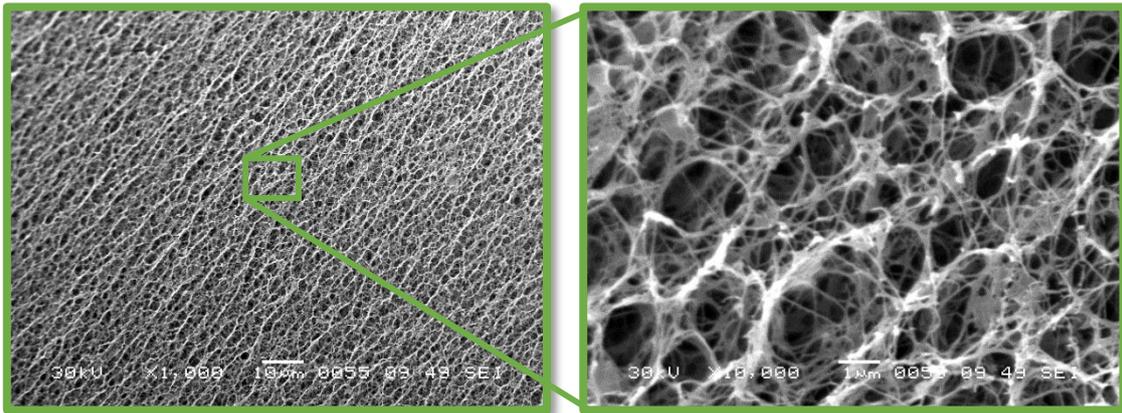


Abbildung 62: REM-Bilder von TBPMN/PP:UHMWPE stabilisierten Proben (1,5 w% in TCB (25% PP, 10% UHMWPE))

Analog zur vorherigen Probe wurde ein homogenes feinstrukturiertes Netzwerk erhalten. Die Strukturen entsprechen weiterhin denen eines TBPMN/PP-Kompositmaterials. Ohne Polypropylen wurde der Einsatz von 10% UHMWPE in einer 1,5 w% Probe als strukturell grenzwertig betrachtet. In Kombination ist es allerdings möglich UHMWPE, welches deutlich bessere mechanische Eigenschaften als PP aufweist, additiv zuzugeben, ohne das Netzwerk zu schädigen. Es fällt allerdings bei der 10.000x Vergrößerung auf, dass sich an einigen Stellen bereits sehr kleine Kristallite und massivere Strukturen ausbilden. Wie bereits angenommen besteht eine Obergrenze bezüglich der sinnvollen Einsatzmenge des tiefer kristallisierenden Polymers. Bei höheren Anteilen kommt es, entsprechend der angebotenen Keimstellen, zunächst zum Aufbau von planen Wänden bis hin zu Sphärolithen bei massivem Überschuss. Besagte Wandstrukturen werden in der folgenden Abbildung 63 anhand eines TBPMN/PP:PE1818-Komposits dargestellt.

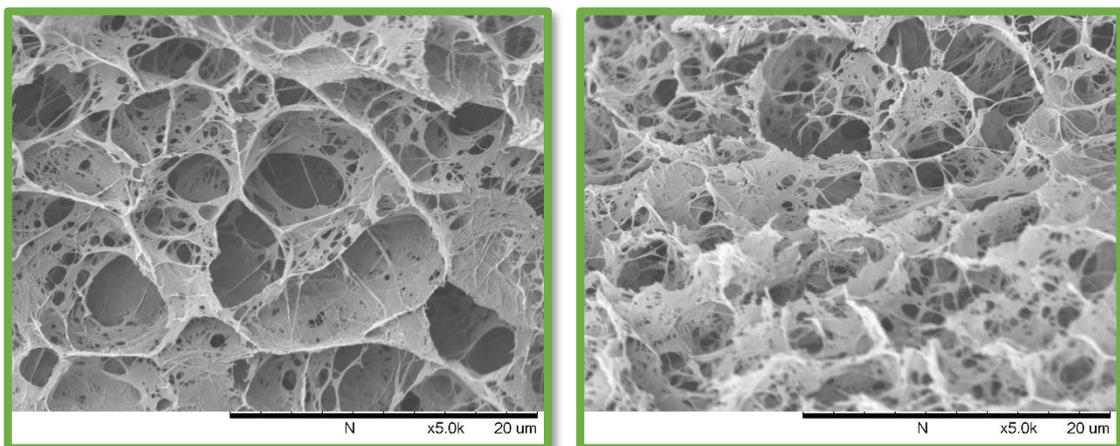


Abbildung 63: REM-Bilder von TBPMN/PP:PE1818 stabilisierten Proben (1,5 w% in TCB (10% PP, 25% PE1818))

Das ursprüngliche Gelnetzwerk ist nur noch punktuell zu erkennen. PE1818, welches im Verhältnis 2:5 zu PP eingesetzt wurde, hat gleichmäßig verteilte Wände in der vorgegebenen Struktur gebildet. Auch wenn sich die Probe grundlegend von den anderen Kompositen unterscheidet, ist sie doch in sich homogen. Die Wände verfügen über eine gleichmäßige Dicke und bilden offenporige Strukturen. Diese verfügen allerdings über eine sichtbar geringere Oberfläche und mechanische Stabilität, aus diesem Grunde ist der Einsatz von PP in einem angemessen höheren Anteil zu bevorzugen ist.

## 5.1.6 Trocknungsprozesse

### Überkritische Trocknung

Im Laufe der Arbeit hat sich TCB als bevorzugtes Prozesslösemittel etabliert. Neben den passenden Lösemitteleigenschaften hinsichtlich der verwendeten Komponenten und dem hohen Siedepunkt, was eine drucklose Homogenisierung erlaubt, ist es auch kompatibel zu flüssigem CO<sub>2</sub>. Dies ermöglicht eine überkritische Trocknung der TCB-haltigen Proben, ohne vorherigen Lösemittelaustausch. Beim Austausch mit flüssigem CO<sub>2</sub> bildet sich keine homogene Lösung. Vielmehr handelt es sich um eine TCB-reiche, dichtere Mischphase, welche sich im unteren Bereich der Druckapparatur sammelt. Diese Aussage lässt sich über das stufenweise Ablassen der Lösemittel aus dem (in Kapitel 4.2.1.2 abgebildeten) unteren Kugelhahn des Reaktors leicht beweisen. Zu Beginn wird eine Mischphase mit hohem TCB-Anteil abgelassen, der sich mit zunehmendem austretenden Volumen deutlich reduziert. Das flüssige CO<sub>2</sub> ist ein hinreichend gutes Lösemittel, um TCB aus der Kompositprobe zu verdrängen, bildet aber keine homogenen Lösungen bei RT. Dies ist insofern vorteilhaft, da beim Austausch nur der untere Teil des Reaktors abgelassen werden muss, um das TCB zu entfernen, was eine ressourcenschonendere Trocknung erlaubt. Grundsätzlich handelt es sich um ein mechanisch sehr schonendes Verfahren. Nachteilhaft ist allerdings das relativ geringe Volumen, welches die Proben im selbstgebauten Reaktor einnehmen können. Zusammen mit den hohen Zykluszeiten ist diese Art der Trocknung unvorteilhaft für größere Reihenversuche.

### Gefriertrocknung

Für eine erfolgreiche Gefriertrocknung muss das Prozesslösemittel TCB zunächst gegen ein geeignetes Lösemittel mit einem hohen Dampfdruck in der Festphase ausgetauscht werden. Dabei kann es allerdings zu Veränderungen im Material kommen. Abbildung 64 vergleicht TBPMN/Polyolefin-Proben nach dem Austausch von TCB gegen Cyclohexan und Benzol.

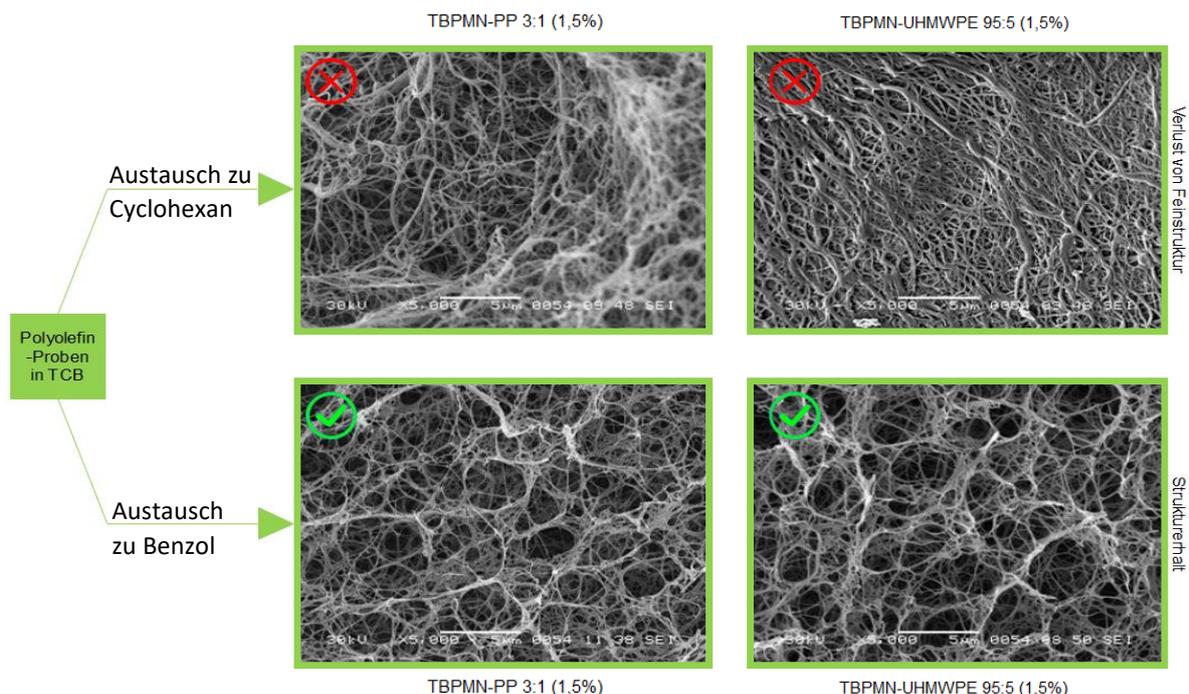


Abbildung 64: Lösemittelaustausch von TBPMN-Polyolefin-Kompositen

Das Ziehlösemittel kann zu strukturellen Veränderungen im Material führen. Cyclohexan und Benzol ähneln sich bezüglich ihrer, für die Gefriertrocknung relevanten, physikalischen Eigenschaften stark. Beim Lösemittelaustausch konnten allerdings Unterschiede beobachtet werden. Die Verwendung von Cyclohexan führte insbesondere bei PE-haltigen Proben zu einer optischen Trübung beim Austausch. Dies kann auf die Lösemiteleigenschaften zurückgeführt werden. Cyclohexan kann Teile der Polymerketten solvatisieren und induziert so Umlagerungen sowie Nachkristallisationen. Weitergehend ist es ein schlechteres Lösemittel für TBPMN, wodurch sich Teile der nicht- stabilisierten Stränge zu massiveren Verbänden zusammenlagern. Bei Polyethylen treten beide Schädigungsmechanismen auf, wohingegen bei Polypropylen lediglich der Strukturverlust des Gelators stattfindet. Aus diesem Grund ähneln sich die, in der Abbildung gezeigten REM-Bilder der PP-Proben deutlich stärker als die der UHMWPE-Proben. Die Eigenschaften des Lösemittels für den Austausch dürfen also nicht zu stark von denen des Prozesslösemittels abweichen.

In Anbetracht der Tatsache, dass PVC sich im Gegensatz zu Polyolefinen besser in aromatischen als in aliphatischen Lösemitteln löst, sollte hier ein inverses Verhalten der Komposite zu beobachten sein. Die in der folgenden Abbildung 65 gezeigten REM-Bilder bestätigen diese Hypothese.

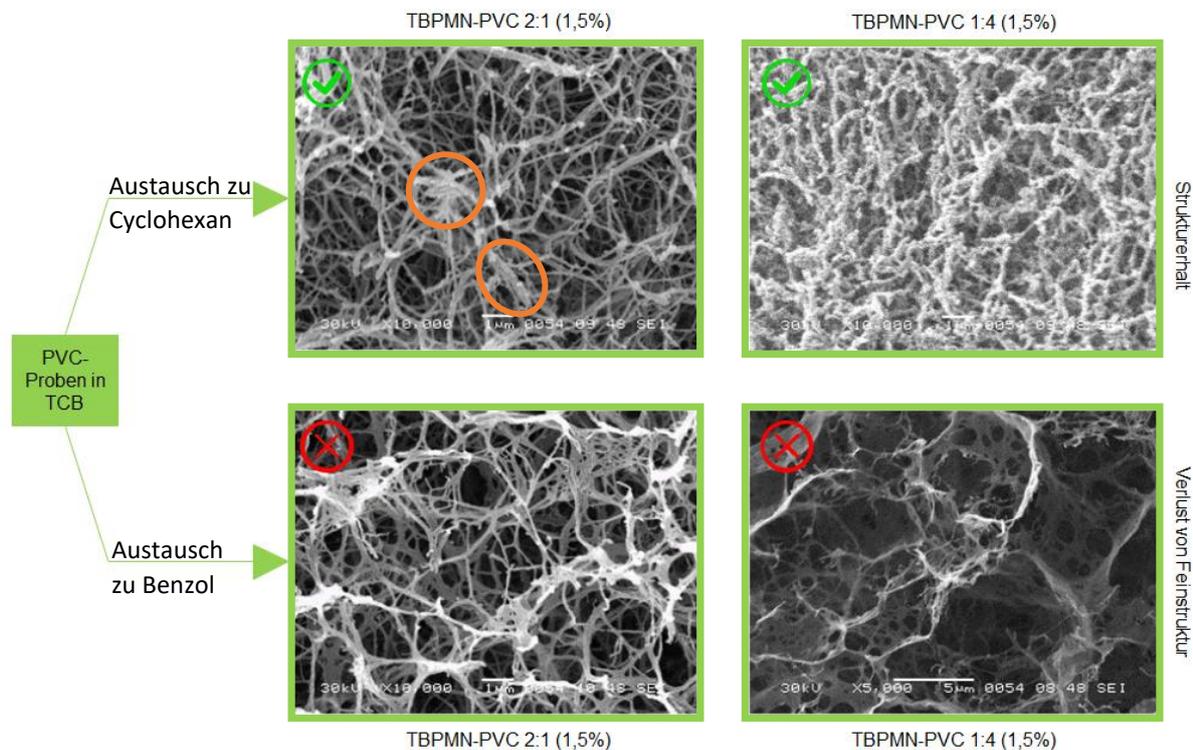


Abbildung 65: Lösemittelaustausch von TBPMN-PVC-Kompositen

Zwar finden sich nach dem Austausch gegen Cyclohexan in der Probe mit 33% PVC kleine Zusammenlagerungen (Orange), aber die stabilisierte Gelstruktur ist weitergehend intakt. Bei 80% Polymer scheint das Netzwerk vollständig stabilisiert zu sein. Der Lösemittelaustausch gegen Benzol hingegen führt zu einem deutlichen Strukturverlust. Es werden zwar weiterhin offenporige Aerogele erhalten, allerdings weisen diese eine sichtlich gröbere Struktur auf. Dies spiegelt auch die spezifische Oberfläche der Proben wieder. Die abgebildeten TBPMN/PVC-Komposite, welche zur Gefriertrocknung mit Cyclohexan ausgetauscht wurden, verfügen über Oberflächen zwischen 44,5 und 51,9 m<sup>2</sup>/g. PVC-haltige Proben, die aus Benzol getrocknet wurden liegen deutlich darunter (33,5 – 35,9 m<sup>2</sup>/g).

### 5.1.6.1 Vergleich der Trocknungsmethoden

Die Trocknung mit überkritischem CO<sub>2</sub> gilt gemeinhin als besonders probenschonendes Verfahren. Bei der Gefriertrocknung kommt es stark auf das zu sublimierende Lösemittel an. Bildet dieses tendenziell harte, große Kristallite beim Gefrieren, kann dies der Struktur der Probe schaden. Insbesondere bei relativ robusten Proben und geeignetem Lösemittel stellt die Gefriertrocknung aber ebenfalls ein valides Verfahren dar. In dieser Arbeit wurden beide Methoden verwendet. Abbildung 66 zeigt in diesem Zusammenhang vergleichende REM-Bilder gleicher Proben nach unterschiedlicher Trocknung.

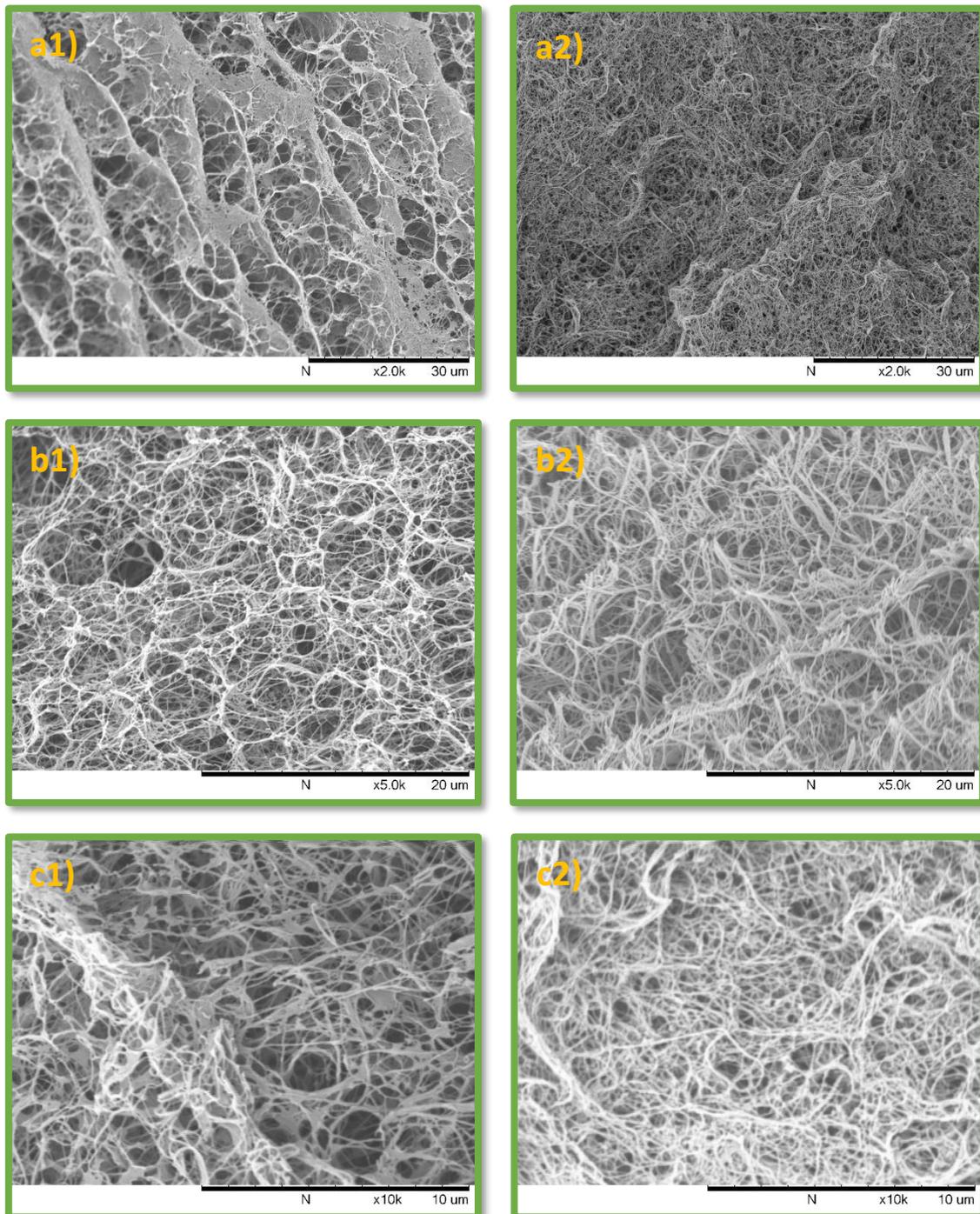


Abbildung 66: REM-Bilder von TBPMN / Polymer Proben (1,5 w%; 1=Gefriertrocknung, 2=überkritische Trocknung); a) TBPMN/PE1818 (20% Polymer), b) TBPMN/PP (20% Polymer), c) TBPMN/PP:PE1818 (20% Polymer 1:1)

Die Bilder a1) und a2) zeigen eine TBPMN/PE1818 Probe mit 20% Polymeranteil. Die erhaltenen Strukturen unterscheiden sich deutlich. Im Fall der Gefriertrocknung finden sich Wandstrukturen in der Probe, welche bei der überkritischen Trocknung nicht vorliegen. Bei geringerem Polymeranteil führt der Austausch von TCB zu Benzol nicht zu entsprechenden Strukturen, da hier nicht genügend Polymer vorhanden ist. In Bild a2) sind zwar auch punktuell dickere Ablagerungen zu sehen, diese bilden aber keine Wände aus. Es ist davon auszugehen, dass Benzol die Ketten des PE1818 teilweise solvatisiert und so die Umlagerung zu den thermodynamisch bevorzugten Strukturen ermöglicht. Dieses Problem besteht nicht bei den Polyolefinen. Die Strukturen auf den Bildern b1) und b2) sind miteinander vergleichbar. Für diese Proben ist die Wahl des Trocknungsverfahrens weniger kritisch. Einzig die Häufigkeit von dünnen mutmaßlich nicht-stabilisierten Fibrillen ist bei der überkritischen Trocknung etwas höher. Bei der Präparation fällt auf, dass diese Proben ein etwas zäheres Verhalten zeigen, dies spiegelt sich allerdings nicht in ihrer Härte wieder. Die TBPMN/PP:PE1818-Proben, welche auf Bild c1) und c2) gezeigt werden, zeigen die an a) und b) beschriebene Effekte. Während, wie bei reinem PP, ein offenporiges Netzwerk erhalten wird, sind bereits erste kleine plattenförmigen Strukturen sichtbar, wie sie bei PE1818 mit zunehmender Konzentration auftreten.

Neben den strukturellen Änderungen kann die Qualität der Trocknung auch über die erhaltene spezifische Oberfläche betrachtet werden. Je besser und schonender das Trocknungsverfahren ist, desto weniger Struktur sollte verloren gehen und entsprechend größer die gemessene Oberfläche ausfallen. Tabelle 7 vergleicht die spezifische Oberfläche von Kompositproben nach überkritischer Trocknung (SC) und Gefriertrocknung (FD).

Tabelle 7: Vergleich der spezifischen Oberfläche nach überkritischer Trocknung und Gefriertrocknung

TBPMN-Aerogelproben (1,5 w%)	Prozentuale Anteile der Polymere	SC Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	FD Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
PE1818	35%	61,1	35,3
PE1818/UHMWPE	30%; 5%	76,8	57,9
PE1818/UHMWPE	25%; 10%	89,4	50,7
PP	35%	131,1	93,3
PP/UHMWPE	30%; 5%	133,1	86,7
PP/UHMWPE	25%; 10%	125,2	88,3
PP/PE1818	25%; 10%	113,3	104,3
PP/PE1818	10%; 25%	92,9	58,1
PP	25%		56,9*
PP	20%	103	72,3
PE1818	20%	71,2	47,5
PP/PE1818	10%; 10%	102,1	82,7
PP/PE1818/UHMWPE	7,5%; 7,5%; 5%	98,1	71,0
HDPE	10%		24,6*
UHMWPE	4%		41,3*

\* Bei den gekennzeichneten Proben verlief die Gefriertrocknung nicht ideal. Der reale Messwert für entsprechende Komposite könnte höher sein.

Aus den BET-Messungen geht klar hervor, dass die Trocknung mit überkritischem CO<sub>2</sub> deutlich materialschonender ist als die Gefriertrocknung. Der Strukturverlust der nicht-stabilisierten Gelatorstränge macht einen relevanten Unterschied hinsichtlich der spezifischen Oberfläche aus. Die überkritisch getrockneten Proben weisen im Durchschnitt eine 29 m<sup>2</sup>/g größere Oberfläche auf. Die Messwerte sind allerdings nicht für eine statistische Auswertung geeignet, da es sich um Einfachbestimmungen an verschiedenen Proben handelt. Dennoch ist der erwartete Trend klar erkennbar. Die hohe Varianz der Abweichung einzelner Proben ist auf den weniger gut zu kontrollierenden Prozess der Gefriertrocknung und die Probenzusammensetzung als solche zurückzuführen. Die Komposit-Aerogele verfügen über vergleichbare, teilweise höhere spezifische Oberfläche als vergleichbare Polyolefin-Aerogele. [29, 66, 105] Grundsätzlich bleiben sie aber aufgrund der fehlenden Mikroporen hinter klassischen Silica-Materialien zurück.

### Gelatorextraktion in Kombination mit Gefriertrocknung

Entsprechend der Hypothese dieser Arbeit, fungiert der Gelator in erster Linie als strukturdirigierende Komponente. Nachdem diese Funktion erfüllt ist verbleibt er im Kompositmaterial. Da der Gelator einerseits die mit Abstand teuerste Komponente im Komposit darstellt und andererseits nach der Kristallisation des Polymers mutmaßlich keine, oder nur eine untergeordnete Rolle für die Materialeigenschaften spielt, erscheint eine nachgeschaltete Extraktion sinnvoll. Ein chemischer Abbau der Gelstruktur durch Reaktion an den OH-Funktionen des TBPMN via Zugabe von Säurechloriden, Trimethylsiloxan oder Siliciumtetrachlorid ermöglichte es 25% des Gelators aus dem Komposit zu entfernen. Die Zugänglichkeit im fertigen Kompositmaterial scheint sehr eingeschränkt zu sein und die folgende Aufarbeitung nicht rentabel, weswegen dieser Weg den Gelator zu entfernen frühzeitig verworfen wurde. Alternativ zum chemischen Abbau wurde die Extraktion des TBPMN mit verschiedenen Lösemitteln getestet. Die Abbildung 67 zeigt eine schematische Darstellung der Aerogelsynthese mit möglicher Gelatorextraktion.

Die Herausforderung bei der Extraktion ist, dass das Lösemittel mit TCB kompatibel sein muss, den Gelator bei moderaten Temperaturen löst, keine Veränderung der im Polymer vorherrschenden Struktur herbeiführt und idealerweise für eine nachfolgende Trocknung geeignet ist. Diese Anforderungen erfüllt tBuOH besonders gut. Nahe dem Siedepunkt löst es gleichermaßen TBPMN und bildet homogene Lösungen mit TCB.

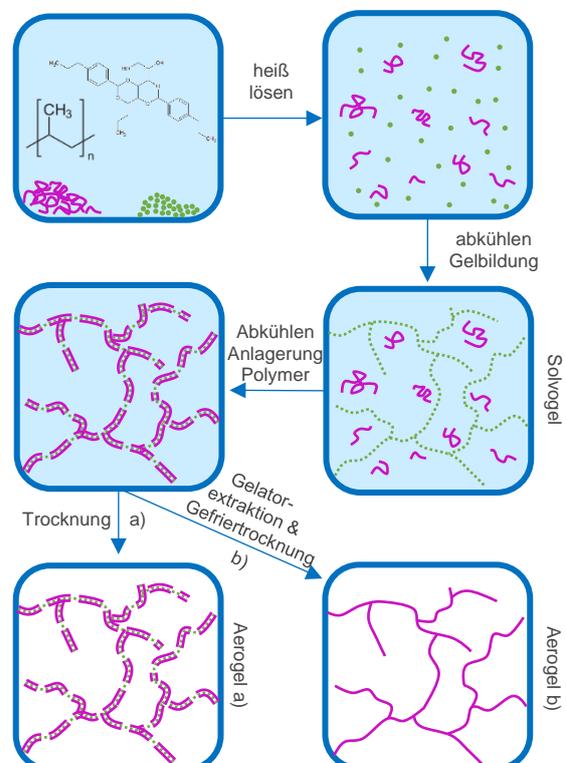


Abbildung 67: Schematische Darstellung der Organogelator-basierten Aerogelsynthese. (Polymer - Lila / Gelator – Grün)

Weitergehend ist tBuOH besonders gut für eine nachgelagerte Gefriertrocknung geeignet, da es sich hierbei um einen plastischen Kristall handelt. Abbildung 68 zeigt die erhaltene Struktur nach der Extraktion von 66% des Gelators mit anschließender Gefriertrocknung. Die Morphologie der Feinstruktur hat sich dabei nicht grundlegend verändert, allerdings sind die Strukturen relevant feiner als ohne Extraktion. Es ist somit davon auszugehen, dass keine Schädigung der Polymerstruktur stattgefunden hat. Die Fibrillendicke liegt zwischen 500 und < 50 nm, wobei die meisten Stränge deutlich unter 250 nm liegen. Die gezeigte Probe ist durch die Extraktion und Trocknung um etwa 15% geschrumpft, dennoch ist die Dichte durch das Entfernen des Gelators ebenfalls reduziert worden. Tabelle 8 beschreibt die Korrelation zwischen der Extraktionszeit, dem Schrumpf und der Menge an entferntem Gelator für zylinderförmige Proben im Soxhlet.

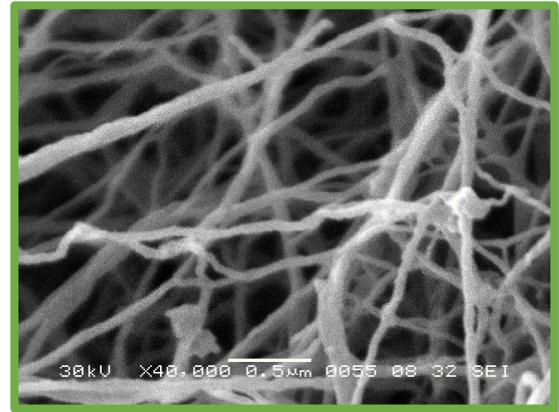


Abbildung 68: REM-Bild einer 75% TBPMN/25% PP Probe (1,5 w% in TCB) nach der TBPMN-Extraktion via tBuOH (66% entfernt / 50% rückgewonnen)

Tabelle 8: Extraktionsverhalten von TBPMN/PP-Proben (1,5w% in TCB; 25% Polymer)

Lösemittelaustausch	Volumenschrumpf	Extrahiertes TBPMN
Benzol	0 - 5%	-
2,5 h tBuOH	12 - 13%	28,8% ( $\pm 2,5\%$ )
3,5 h tBuOH	13 - 15%	43,6% ( $\pm 2,5\%$ )
4 h tBuOH	16 - 17%	52,1% ( $\pm 2,5\%$ )

Die angegebenen Extraktionszeiten und damit einhergehenden Änderungen im Solvogel gelten nur für die in Kapitel 4.2.1.1 beschriebenen Parameter und Probenkörper. Problematisch ist die Bestimmung der idealen Extraktionszeit, da diese von der Geometrie des Monolithen, seinem Feststoffanteil und dem Verhältnis von Polymer zu Gelator abhängt. Der Stofftransport im Solvogel läuft diffusionsbasiert ab. Aus diesem Grund führen Geometrien mit hohem Oberflächen zu Volumen-Verhältnis zu relevant kürzeren Extraktionszeiten, da in geringerer Zeit ein vollständiger Lösemittelaustausch stattfinden kann. Grundsätzlich gilt: je größer, konzentrierter und höher der Polymeranteil, desto länger die Extraktionszeit. Beobachtungen lassen darauf schließen, dass der Schrumpf des Monolithen sich nach vollständiger TCB-Extraktion beschleunigt. Dies kann durch eine mögliche lokale Anreicherung von TCB am Gelator erklärt werden, da hier eine besonders hohe Phasenkompatibilität gegeben ist. Die Soxhletextraktion muss mindestens so lange laufen, das ein vollständiger Lösemittelaustausch von TCB zu tBuOH stattfindet. Eine Gelatorextraktion von über 70% führt allerdings auch zum Zusammenfallen der Strukturen, weswegen der Vorgang nicht beliebig lange andauern darf. Diese Beobachtung legt nahe, dass der Gelator zumindest teilweise weiter zur Stabilität der Fibrillen beiträgt. Abbildung 69 zeigt eine hypothetische Skizze der Gelatorfibrillen vor und nach der Extraktion.

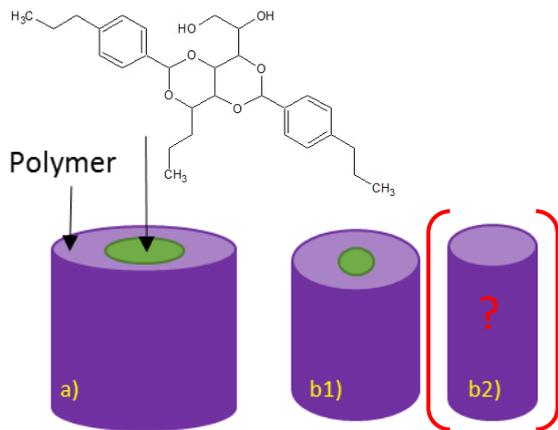


Abbildung 69: Hypothetische Skizze einer stabilisierten Gelatorfibrille; a) nach der initialen Herstellung, b) nach der Extraktion mit tBuOH

Die Darstellung von a), b1) und b2) in der Skizze sind stark vereinfacht. Es ist nicht davon auszugehen, dass die Gelatorfasern wie abgebildet, homogen dick ummantelt sind. Weitergehend enthält das Solvogel auch nicht-stabilisierte Gelatorstränge. Diese sind allerdings kein direkter Bestandteil der Kompositstruktur und werden aus diesem Grund hier vernachlässigt. Die Strukturen vor der Extraktion verfügen über einen größeren Durchmesser als danach. Aufgrund des massiven Schrumpfens bei vollständiger Gelatorextraktion ist die Struktur b1) deutlich wahrscheinlicher als b2). Das Verhalten der Kompositstrukturen bei der

Extraktion auf nanoskaliger Ebene kann, wie in Abbildung 70 dargestellt, erklärt werden.

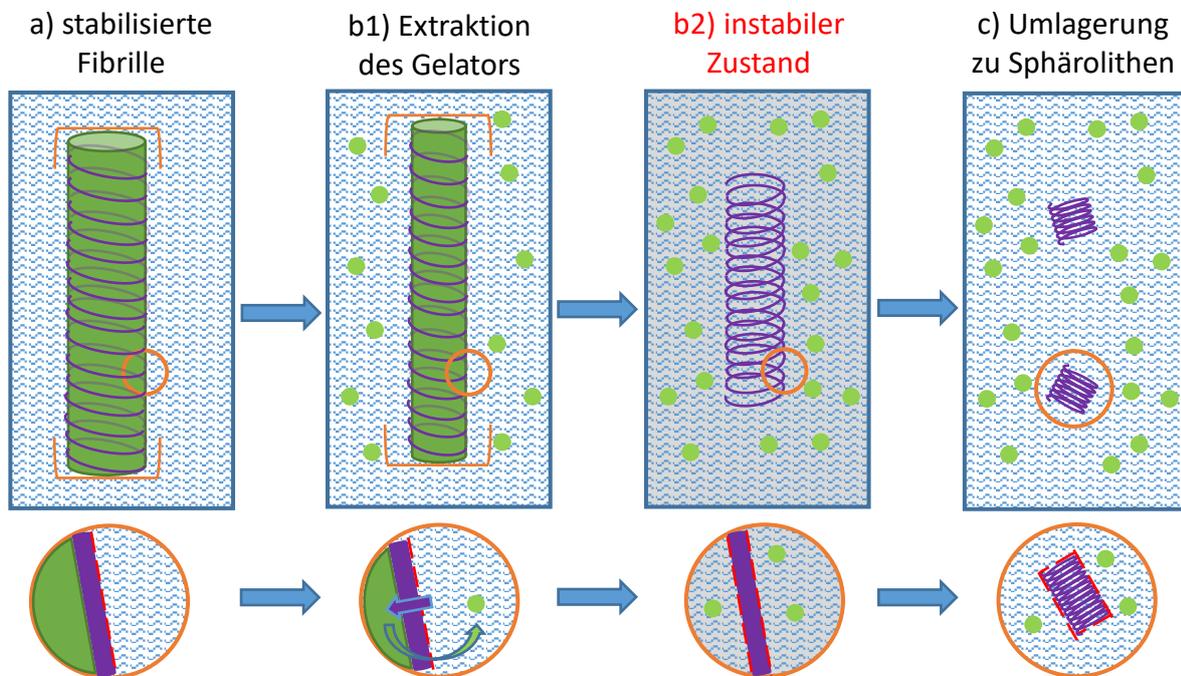


Abbildung 70: Hypothetischer Ablauf der Gelatorextraktion; Grün = Gelator, Lila = Polymer, Rot = Phasengrenze mit Grenzflächenspannung, schraffierter Hintergrund = Lösemittel

Vor der Extraktion befindet sich das Polymer auf der Oberfläche der Gelatorfibrille (a)). Die einzelnen teilkristallinen Polymerketten haben dabei Kontakt zum Gelator, anderen Polymermolekülen und dem Lösemittel. Die Phasengrenzen zwischen den Polyolefinketten untereinander sowie zum äußerlich unpolaren Gelnetzwerk sind energetisch günstig, während sich zum tBuOH eine Grenzflächenspannung aufbaut. Im Verlauf der Extraktion geht der Gelator in Lösung und die Fibrillen werden dünner. Dabei schrumpft die Polymerschicht simultan und verbleibt auf der Oberfläche (b1)). Dieses Verhalten kann gleichermaßen durch die Beweglichkeit der amorphen Anteile der Ketten oder eine lokale Umkristallisation erklärt werden. In beiden Fällen wird die Oberfläche des Polymers zum Lösemittel möglichst klein gehalten. Mit zunehmendem Extraktionsfortschritt schrumpft der Probenkörper auf makroskopischer Ebene. Wird ein Mindestmaß des Gelatoranteils im Komposit

unterschriften kollabieren die Strukturen und der Monolith kompaktiert. Zu diesem Zeitpunkt müssen die Polymerketten aufgrund ihres hohen Aspektverhältnisses eine relativ große Grenzfläche zum Lösemittel bilden (b2)). Die resultierende Grenzflächenspannung, in Verbindung mit den erhöhten Temperaturen stellen eine hinreichende Triebkraft zur Umlagerung bzw. Umkristallisation in eine sphärolithische Form dar. Auch entstehende Hohlräume und Kapillarkräfte durch die Extraktion könnten hier eine Rolle spielen. Während der Umlagerung wird das Lösemittel zwischen den sich faltenden Polymerketten ausgeworfen, das hydrodynamische Volumen reduziert und so die Grenzfläche massiv verkleinert (c)). Weitergehend erlaubt die Mobilität der Polymerketten, dass sich diese zu kompakten Makrostrukturen zusammenlagern. Die Existenz von gänzlich Gelator-freien Polymersträngen kann zwar nicht ausgeschlossen werden, ist aber weniger wahrscheinlich.

Zur genaueren Betrachtung der Gelatorabreicherung wurden vergleichende Aufnahmen mittels REM-Raman-Kopplung erstellt (Abbildung 71). Dabei ist zu beachten, dass die Auflösung der Raman-Technik nicht ausreichend hoch ist, um die Aerogel-Fibrillen scharf zu erfassen. Die Rot eingefärbten Bereiche konnten klar dem Polymer zugeordnet werden. Alle anderen Strukturen zeigen ein Mischspektrum, welches sich aus TBPMN und PP zusammensetzt.

Da bei der Gelatorextraktion die Probe schrumpft und die erhaltenen Strukturen dünner werden, erscheint das erhaltene Netzwerk dichter, grundsätzlich bleibt aber die Art der Morphologie erhalten. Aus diesem Grund legen die Bilder nahe, dass der postulierte Strukturaufbau, bei dem der Gelator mittels oberflächlicher Polymeranlagerung stabilisiert wird, zutrifft. Vor der Extraktion können nur wenige Stellen im Netzwerk klar dem Polymer zugeordnet werden. Nach der Abreicherung des Gelators kehrt sich diese Beobachtung um, ohne, dass die fibrilläre Struktur verloren geht. Dies ist ein klares Indiz für die strukturdirigierende Funktion des Gelbildners und die Anlagerung des Polymers auf Selbigem. Weitergehend erlaubt die Raman-Betrachtung der Oberfläche (insbesondere vor der Extraktion) die Annahme, dass sich die Polyolefine an Knotenpunkten stärker sammeln als auf den Fibrillen. Dies wurde bereits bei Aerogelen mit hohem Polymeranteil vermutet, da diese insbesondere zur Sphärolithbildung an Verzweigungen neigen, bevor auch die Fibrillen betroffen werden.

Die Materialeigenschaften der extrahierten Proben sind denen der nicht-extrahierten sehr ähnlich. Obwohl rund 50% der Gesamtmasse entfernt wurde, kann keine Änderung der mechanischen Stabilität festgestellt werden. Dies liegt zum einen daran, dass der Gelator selbst kaum zur Stabilität beiträgt und zum anderen, dass der Schrumpf des Probenkörpers einen der Extraktion entgegengesetzten

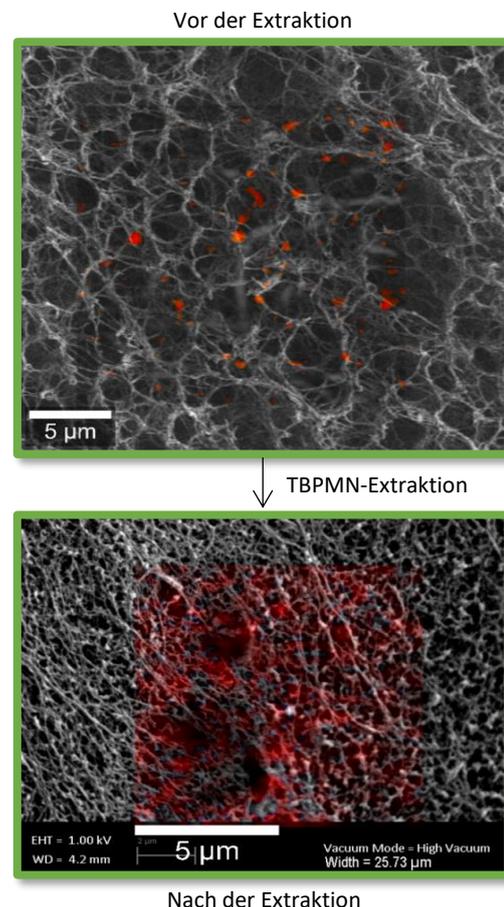


Abbildung 71: REM-Raman Kopplungsbild einer 75% TBPMN/25% PP Probe (1,5 w% in TCB) vor und nach der TBPMN-Extraktion (eindeutig identifiziertes Polymer = rot)

Effekt darstellt. Auch die Änderung der Wärmeleitfähigkeit bewegt sich im Bereich der Messungenauigkeit, weshalb keine Unterscheidung der Proben gemacht werden kann.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Gelatorextraktion mittels tBuOH eine vielversprechende, aber schwer zu kontrollierende Methode ist, welche insbesondere für eine hypothetische kommerzielle Nutzung große Vorteile mit sich bringen würde. Die Soxhletextraktion ist verhältnismäßig schnell und der Gelator kann aus dem zweiphasigen Sumpf nach Abkühlen auf RT sehr einfach herausgefiltert und aufarbeitet werden. Weitergehend ist die nachfolgende Gefriertrocknung aus tBuOH relativ günstig. Im gesamten Prozess geht kein Lösemittel verloren und alle Komponenten können wiederverwendet werden. Es wird eine feinere Struktur erhalten, wobei die wichtigsten Produkteigenschaften für Aerogele (wie mechanische Stabilität und Wärmeleitfähigkeit) unverändert bleiben, sofern die Extraktion zum richtigen Zeitpunkt beendet wird. Herausfordernd bleibt der schmale Grat zwischen maximal möglicher Extraktion und Kollaps der Struktur.

## 5.2. Komposite in der Anwendung

### 5.2.1 Aerogele als Dämmstoff

Grundsätzlich sind Aerogele mannigfaltig einsetzbare Materialien, welche je nach Anwendung unterschiedliche Eigenschaften erfüllen müssen. Das wohl bedeutendste Einsatzfeld ist die Verwendung als Hochleistungsdämmstoff. Hierfür ist eine gute mechanische Stabilität, geringe Wärmeleitfähigkeit und eine möglichst hydrophobe Oberfläche von übergeordneter Wichtigkeit. Da es sich bei Aerogelen klassischerweise um offenporige Festkörper handelt muss die Einlagerung von Wasser zwingend vermieden werden, um langfristig leistungsfähige Materialien zu erhalten. Silicamaterialien müssen hierzu chemisch nachbehandelt werden, während viele Polymere diese Eigenschaft bereits natürlich aufweisen. Ein typisches Beispiel für Aerogele als Dämmstoff sind Pipeline-Isolationen. Neben der Dämmwirkung bildet das hydrophobe Material einen schützenden Mantel, welcher Rostbildung verhindert. Weitere für Aerogele relevanten Eigenschaften, wie Struktur und spezifische Oberfläche, wurden bereits im vorangegangenen Kapitel 5.1 ausführlich erörtert. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit hergestellten Komposite insbesondere bezüglich ihrer Eignung als Dämmmaterial beschrieben.

Die Eigenschaften der Komposite wurden insbesondere an Proben nach Herstellung mit Massenanteilen zwischen 0,25 und 2,5 w% in TCB bestimmt. Dies entspricht, je nach Schrumpfung bei der Trocknung, einer Dichte von etwa 0,04 bis 0,18 g/cm<sup>3</sup> im fertigen Aerogel.

Es wurden Shore-Härten von verschiedenen Kompositproben gemessen. Vorteile dieser Messtechnik sind die schnelle und einfache Durchführbarkeit sowie die Tatsache, dass nicht der vollständige Probenkörper dabei zerstört werden muss. Die Härte der Aerogele hängt direkt mit ihrer Dichte zusammen. In Abbildung 72 werden die dichteabhängigen Shore-0-Härten von TBPMN-Kompositen mit UHMWPE und PP als Polymerkomponente dargestellt.

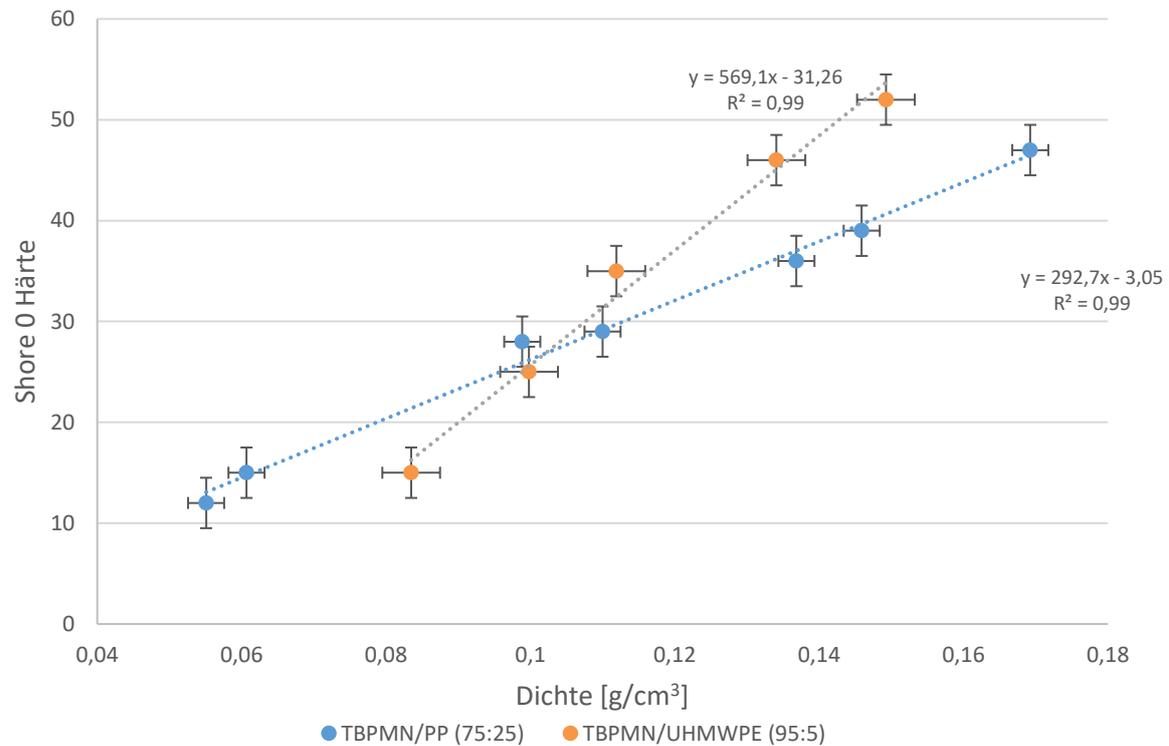


Abbildung 72: Zusammenhang von Shore 0 Härte zur Dichte bei Aerogelen

Wie aus den Messreihen hervorgeht, verhält sich die Härte im Messbereich weitgehend linear zur Dichte. Des Weiteren unterscheiden sich die Messreihen von PP und UHMWPE in ihrer Steigung. Dies ist im Einklang mit der mechanischen Stabilität der reinen Polymere. Aufgrund der extrem geringen UHMWPE-Konzentration in den niederdichten Probenkörpern ist es in der gewählten Zusammensetzung kaum möglich, stabile Komposite mit einer Dichte  $\leq 0,08 \text{ g/cm}^3$  zu erhalten. Da die PP-Proben grundsätzlich über einen höheren Polymeranteil verfügen können hier etwas geringere Dichten erhalten werden. In jedem Fall definiert die minimale, zur Gelbildung benötigte Konzentration das untere Limit der Kompositdichte. Es ist weitergehend davon auszugehen, dass die Härte auch über den betrachteten Bereich hinaus linear mit der Dichte ansteigt, solange keine relevanten Änderungen bei den gebildeten Strukturen auftreten. Bei deutlich erhöhten Konzentrationen ist die Bildung von Kristalliten, welche nicht direkt mit dem Gelnetzwerk interagieren allerdings nicht ausgeschlossen, was eine Steigungsänderung der Härte/Dichte-Beziehung mit sich bringen könnte. Ein entsprechendes Phänomen ist im Anwendungsbereich als Dämmmaterial jedoch nicht zu erwarten.

Die Shore-Härten beziehen sich immer auf das Bulkmaterial der Komposite. Die Außenwände sind etwas stabiler, da die lokal vorliegenden Strukturen sichtlich dichter sind. Dies beeinflusst auch die mechanische Stabilität der Probekörper, wenn diese nicht weiterbearbeitet werden. Abbildung 73 zeigt eindrucksvoll wie ein UHMWPE-Komposit, mit relativ hoher Dichte, in der Lage ist eine konstante Auflast der 10.000-fachen Masse zeitweise zu tragen (Druckfestigkeit  $\geq 100$  kPa). Dabei wurden Unebenheiten auf der Oberfläche durch den Druck kompaktiert, sodass das Gewicht plan aufliegen konnte. Bei ungleichmäßiger Kraftverteilung würde der Monolith unter dieser Masse irreversibel kompaktiert.

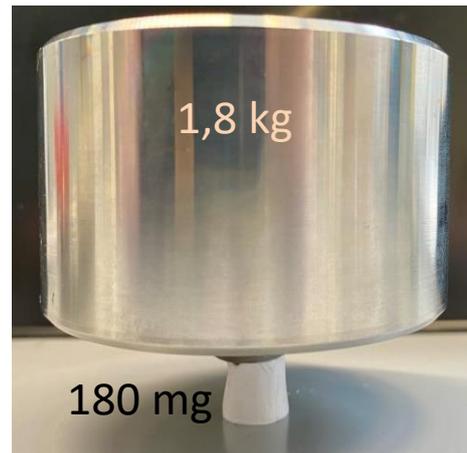


Abbildung 73: 180 mg schwere 2,5 w% TBPMN:UHMWPE (95:5) Aerogelprobe die 1,8 kg schweres Stahlgewicht hält.

Die Wärmeleitfähigkeit des Aerogels setzt sich aus dem Festkörper-, Gas-, IR- und Kopplungsanteil zusammen. Mit steigender Dichte nimmt der Term des Bulkmaterials zu, während die Reduktion der Wärmeleitung über das Zellgas nahezu vernachlässigbar ist. In Abbildung 74 wird die Wärmeleitfähigkeit von TBPMN-Kompositen über die Dichte aufgetragen.

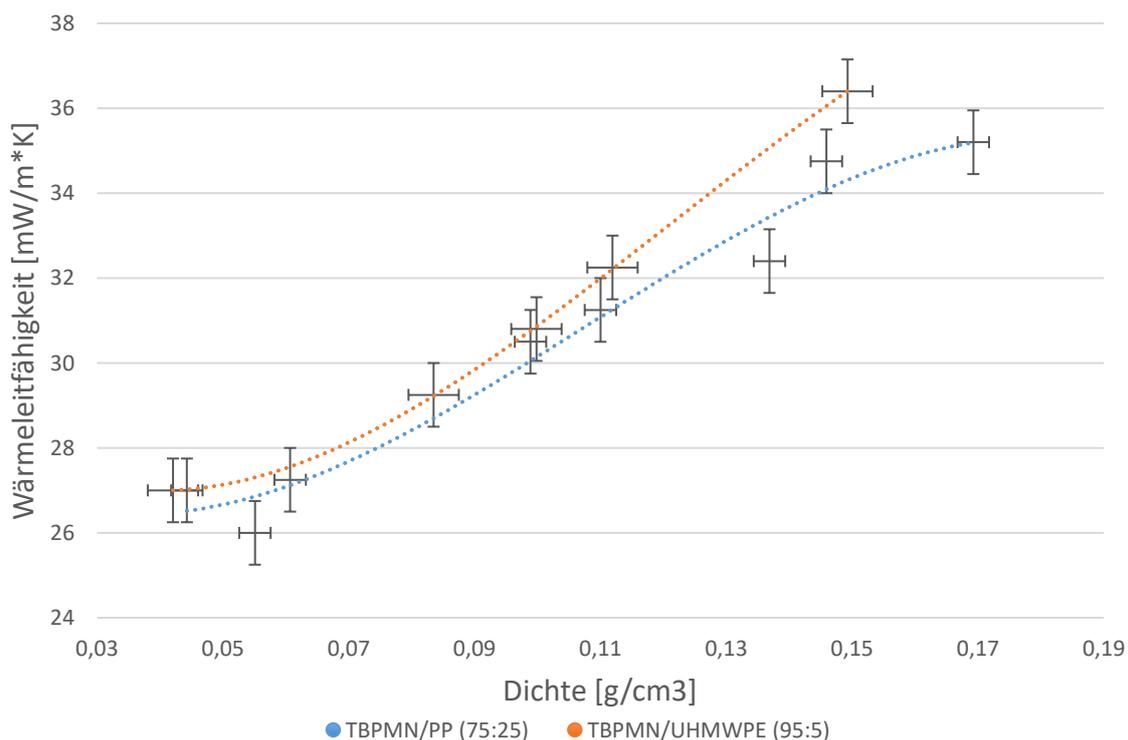


Abbildung 74: Zusammenhang von Wärmeleitfähigkeit und Dichte bei Aerogelen

Die Trendlinien dienen lediglich als optische Hilfestellung zur Vereinfachung der Betrachtung. Die verwendeten Polymere zeigen keinen relevanten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit. Möglicherweise ist die Festkörperwärmeleitfähigkeit des Gelators geringfügig höher als die der Polymere, weswegen TBPMN/UHMWPE-Komposite minimal höhere Werte bei vergleichbaren Dichten zeigen, allerdings bewegen sich die Unterschiede im Rahmen der Messunsicherheit. Die Proben zeigen keinen Knudsen-Effekt, was bei der im REM sichtbaren Struktur auch nicht zu erwarten war. Hierfür müssten Porengrößen im Bereich  $\leq 100$  nm im Material vorliegen. Durch die Zugabe von Ruß kann der

Wärmetransport durch IR-Strahlung reduziert werden. Hierzu wurden bis zu 6% Flammruß (bezogen auf das Gelator/Polymer-Gemisch) bei der Synthese zugegeben. Es werden gleichmäßig schwarze Probenkörper erhalten, deren Wärmeleitfähigkeit 1 bis 2 mW/mK geringer ist, als die der Referenzproben. Der Ruß verteilt sich homogen in der Probe und erzeugt keine sichtbaren Defekte. Der Zusatz stellt zwar eine Optimierung dar, dennoch können keine Wärmeleitfähigkeiten unter 26 mW/mK erhalten werden. Auch wenn die hier gemessenen Werte der niederdichten Komposite unter denen der konventionellen Dämmstoffe liegen, können sie dennoch nicht mit den hochoptimierten anorganischen Aerogele konkurrieren.

Der anscheinende Kontaktwinkel der Komposite wurde via *sessile drop*-Methode bestimmt. Dieser unterscheidet sich vom tatsächlichen Kontaktwinkel, da keine ideale Oberfläche auf mikroskopischer Ebene vorliegt. Die Messergebnisse verschiedener TBPMN/Polymer-Komposite werden in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Kontaktwinkel von TBPMN-Aerogelen (1,5 w%) mit verschiedenen Polymeren und Verhältnissen

Probe	Kontaktwinkel
PP 10%	153,2°
PP 25%	146,4°
PP 35%	153,1°
PP 50%	150,7°
PP 65%	152,5°
HDPE (1) 4%	147,5°
HDPE (1) 10 %	144,4°
HDPE (1) 20 %	142,9°
HDPE (1) 50 %	155,4°
HDPE (2) 4 %	150,5°
HDPE (2) 10 %	148,6°
HDPE (2) 50 %	148,0°
UHMWPE 4%	148,1°
UHMWPE 65%	148,1°
reines TBPMN (Pressling)	92,8°

Die Aerogele aus den aufgelisteten Kompositen weisen alle Kontaktwinkel um 150° auf. Damit sind die Materialien als superhydrophob zu klassifizieren und zeigen einen Lotuseffekt. Die Wassertropfen sind nicht in der Lage in die Probenkörper einzudringen und perlen von der Oberfläche ab. Die verwendeten Polyolefine haben als Platte einen Kontaktwinkel von 90° - 100°. Der Gelator liegt als Pressling ebenfalls in diesem Bereich (93°). Den Effekt, das rauere Oberflächen die hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften eines Materials erheblich verstärken ist Literaturbekannt und wurde bei den Kompositen erwartet. [92] Im Fall der Aerogele handelt es sich um feinstrukturierte Oberflächen, welche zu einem Cassie-Baxter-Zustand führen. Dabei liegt der Wassertropfen lediglich auf äußersten Strukturen des Festkörpers auf und dringt nicht in die Zwischenräume ein. [106] Abbildung 75 zeigt

eine REM-Aufnahme der Kompositstruktur und zwei makroskopische Aufnahmen von Wassertropfen auf der Probenoberfläche.

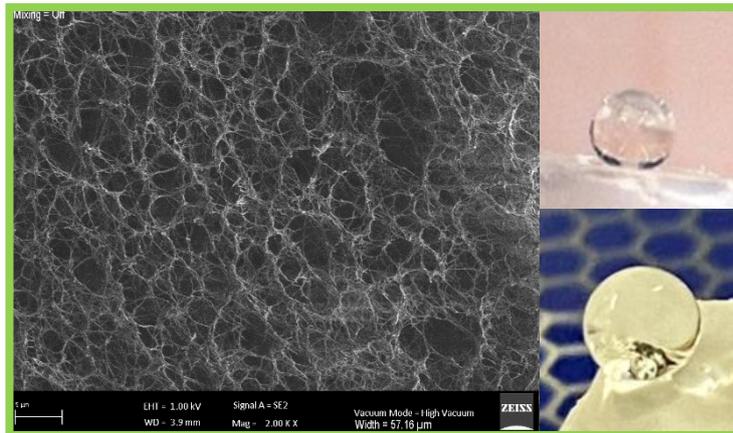


Abbildung 75: REM-Bild der Schnittfläche eines TBPMN/PP-Aerogels und Aufnahmen von Wassertropfen auf der Aerogeloberfläche

Bei höheren Dichten sollte sich der beobachtete Effekt reduzieren, da der Wassertropfen eine größere Kontaktfläche bereitgestellt bekommt. In Tabelle 10 werden die Kontaktwinkel von unterschiedlich hoch konzentrierten Proben mit identischer Zusammensetzung verglichen.

Tabelle 10: Kontaktwinkel von verschiedenen TBPMN/PP-Aerogele (90:10) mit unterschiedlichem Feststoffanteil

Probe	Kontaktwinkel
1,5 w%	153,2°
3 w%	152,2°
6 w%	150,9°
7 w%	147,7°
10 w%	138,5°

Die Messwerte bestätigen die Annahme, dass eine höhere Dichte der Komposite zu einem geringeren Kontaktwinkel führt. Dieser Trend verhält sich nicht linear und sollte gegen den Messwert der Reinstoffmischung aus einer Schmelze laufen.

Die Eigenschaften der Komposite als Aerogel sind grundsätzlich als Dämmmaterial geeignet. Es liegt eine hinreichende mechanische Stabilität, geringe Wärmeleitfähigkeit und stark hydrophobes Verhalten vor. Das Verhalten ähnelt einem niederdichten Polyurethanschaum mit einem stärker wasserabweisenden Charakter. Die Herstellung der Komposite als ist allerdings deutlich zu Zeit- und Kostenintensiv um eine wirtschaftliche Alternative darzustellen. Eine großflächige Anwendung als Dämmmaterial ist dementsprechend nicht sinnvoll.

### 5.2.2 Weitere Aerogel-Anwendungen

Ogleich die Komposite als Aerogel bislang keine direkte Anwendung finden, sind es dennoch interessante und vielversprechende Materialien. Beispielsweise ergab ein Vorversuch, das Faserverstärkte dünne Schichten als Barrierematerial zur Membrandestillation von Wasser verwendet werden können. Die stark hydrophoben Aerogele halten die flüssige Phase zurück, während der

Wasserdampf durch die Poren der Membran permeieren kann. In der folgenden Abbildung 76 wird ein beispielhaftes Bild einer Membran und der zugehörigen Struktur im REM dargestellt.

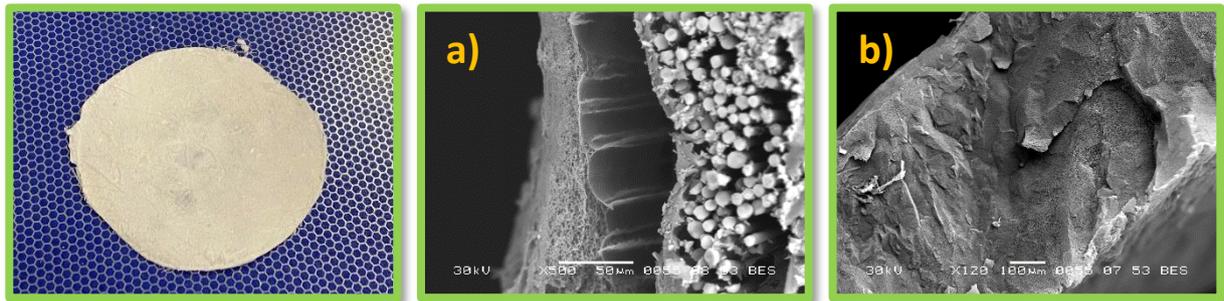


Abbildung 76: Bild einer faserverstärkten Membran (TBPMN/UHMWPE (3 w%; 10% Polymer) und der Struktur im REM (a) Querschnitt mit Glasfasern b) Querschnitt ohne Faserverstärkung)

Die unverstärkten Membranen verfügen aufgrund ihrer geringen Dicke ( $500 \mu\text{m}$ ) über keine ausreichende Stabilität. Grundsätzlich ist die Herstellung von verstärkten Schichten mit verschiedenen benetzbaren Supportmaterialien möglich. In Bild a) fällt allerdings auf, dass das Aerogel nicht an den hier verwendeten Glasfasern anhaftet, sondern delaminiert. Das Gelnetzwerk wird von seiner beidseitigen Durchdringung der gröberen Maschen der Fasermatte gehalten. Ein weniger polarer Support wäre hier angebracht. Weitergehend wurde nach der mehrfachen Destillation von Wasser ein geringfügiger Abrieb des Membranmaterials festgestellt. Grundsätzlich sind die Kompositaerogele zwar zur Anwendung in der Membrandestillation geeignet, allerdings müsste das System für eine praktische Anwendung stark verbessert und eingehender untersucht werden.

Weitergehend können die Aerogele als Absorber für Öle auf Wasseroberflächen verwendet werden. Eine Probe mit einer Dichte von  $0,05 \text{ g/cm}^3$  ist in der Lage die 32-fache Masse eines Schmieröls (Dichte  $0,85 \text{ g/cm}^3$ ) aufzunehmen und für mindestens 48 h zu binden. Um diesen Prozess anschaulicher darzustellen wurde TCB (Dichte  $1,46 \text{ g/cm}^3$ ) blau eingefärbt und mit Wasser überschichtet. In Abbildung 77 wird die selektive Aufnahme des organischen Materials in einen Aerogelkörper gezeigt.



Abbildung 77: Aufnahme von eingefärbtem TCB in einen Aerogelkörper

In Bild a) liegt der Aerogelkörper auf dem Wasser auf und muss durch eine Pinzette heruntergedrückt werden (b)). Ab dem Punkt, wo ein Kontakt zwischen dem Absorber und der organischen Phase hergestellt wird, steigen Luftblasen auf und das TCB wird aufgesogen (c)). Wenn keine Gasblasen mehr aufsteigen ist der Monolith voll und muss, wie in Bild d) abgebildet, aus der Lösung gezogen werden, da er nun schwerer als Wasser ist. Aufgrund der mechanischen Stabilität wurde in diesem Versuch ein Aerogel mit einer Dichte von  $0,15 \text{ g/cm}^3$  eingesetzt und die 22-fache Masse TCB gebunden.

Für eine Anwendung als akustischer Isolator ist das Material trotz seiner offenporigen Struktur aufgrund der geringen Dichte voraussichtlich nicht ideal geeignet, Versuche sind aber denkbar.

### 5.2.3 Latente Wärmespeicher

Neben der Wärmeaufnahmefähigkeit des latenten Wärmespeichers sind die Beladungskapazität des Trägers und seine Rückhaltefähigkeit über mehrere Schmelz- und Erstarrungszyklen zentrale Anforderungen an PCM-Komposite. Der Einsatz der Kompositstrukturen zur Immobilisierung von latenten Wärmespeichern ist eine naheliegende Anwendungsmöglichkeit, da sowohl Polymere, Gelatoren als auch poröse Materialien wie Aerogele für diesen Zweck verwendet werden. Diese Optionen zur Formstabilisierung eines PCM beinhalten Vor- und Nachteile. Die Immobilisierung der Wärmespeicher in einer Polymerschmelze ist eine günstige und schnelle Art der Verarbeitung, allerdings werden hier typischerweise nur geringe PCM/Support-Verhältnisse erreicht. Gelatoren müssen nur in sehr geringen Mengen eingesetzt werden, dafür verfügen die erhaltenen Materialien im geschmolzenen Zustand über schlechte mechanische Eigenschaften und neigen zu Leckagen. Die Verwendung von porösen Trägern, in die das PCM geflutet wird liefert zwar gute Beladungsraten, Stabilitäten und Rückhaltevermögen, ist aber verhältnismäßig kosten- und zeitintensiv. Die Verwendung von einem PP-Aerogel benötigt zwar wesentlich weniger Polymer als die einer Schmelze, dafür muss dieses im Vorfeld synthetisiert, angemessen getrocknet und mit dem PCM beladen werden. Die in dieser Arbeit beschriebenen Komposite beinhalten durch ihr synergetisches Verhalten das Potenzial, die Vorteile der zuvor beschriebenen Methoden zu vereinen, ohne die jeweiligen Nachteile auf sich zu nehmen. Insbesondere die Ergebnisse bezüglich der TBPMN/Polyolefin-Komposite mit Paraffinwachs als latenter Wärmespeicher übertreffen den Stand der Technik und wurden 2022 veröffentlicht.

Für die Rückhaltefähigkeit vom PCM im Aerogel-Support sind Phasenkompatibilität und eine möglichst feine offenporige Struktur vonnöten. Weitergehend ist eine geringe Dichte ideal um hohe Beladungsraten zu ermöglichen, wobei darauf geachtet werden muss, dass Rückhaltefähigkeit und mechanische Stabilität erhalten bleiben. Im vorangegangenen Kapitel 5.2 wurden entsprechende Materialien als Dämmstoff diskutiert (Dichten von 0,03 bis  $> 0,25 \text{ g/cm}^3$ ). Die Aerogele können durch einlegen in ein geschmolzenes PCM mit selbigem gefüllt werden. Abhängig von der Dichte konnte die 25-Fache Menge Paraffin aufgenommen und zurückgehalten werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Synthese einschrittig, direkt im PCM, durchgeführt. Dabei wurden Proben mit einem PCM/Support-Verhältnis von 39:1 und gleichbleibend guter Rückhaltefähigkeit erhalten. Das relevant höhere Verhältnis bei analoger Probenzusammensetzung kann unter anderem auf die komplette Raumerfüllung des Trägermaterials zurückgeführt werden, wo hingegen beim Fluten von Aerogelen leere Bereiche zurückbleiben können.

Um nachzuweisen, dass die beschriebenen Strukturen auch in Paraffin als Lösemittel aufgebaut werden können, wurden verschiedene TBPMN/Polyolefin-Proben in Wachs hergestellt und via Soxhlet-Extraktion mit Cyclohexan ausgetauscht. Nach der darauffolgenden Gefriertrocknung wurden die Proben im REM betrachtet. Die folgende Abbildung 78 zeigt den Vergleich eines in Paraffin erzeugten Netzwerks mit einem aus TCB.

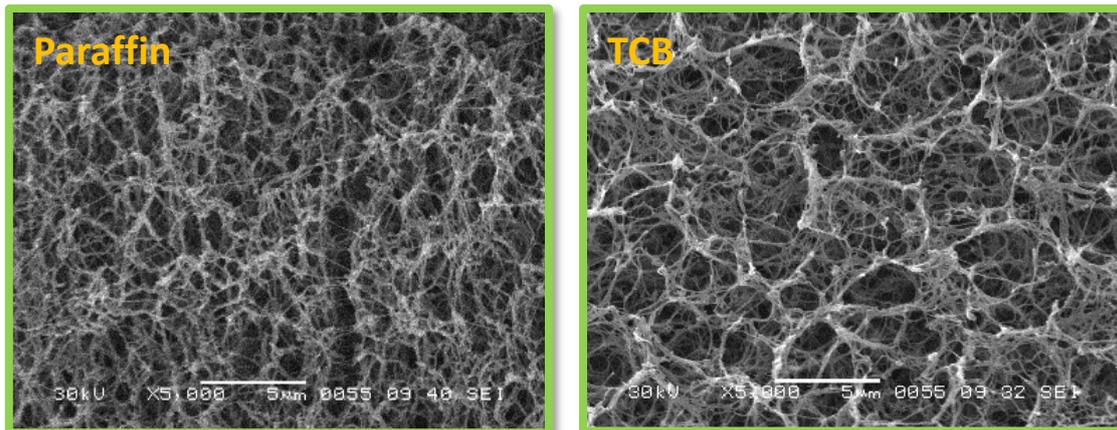


Abbildung 78: REM-Bilder der Supportstruktur - links: 5 w% TBPMN/PP-Komposit (60/40) nach der Herstellung in Paraffin mit anschließendem Lösemittelaustausch zu Cyclohexan und Gefriertrocknung – rechts: 1.5 w% TBPMN/PP (75/25) Aerogel (Herstellung wie zuvor beschrieben – Gefriertrocknung aus Benzol)

Da Paraffin nicht das ideale Lösemittel ist fallen die Strukturen etwas gröber aus, allerdings ähneln sich die Proben stark. In Kapitel 5.1.6 wurde bereits die Trocknung aus Cyclohexan beschrieben, allerdings ist in diesem Fall nicht von einem Strukturverlust beim Lösemittelaustausch auszugehen. Da es sich beim Paraffinwachs um ein vergleichbar unpolares aliphatisches Lösemittel handelt, sollte die dargestellte Struktur der ursprünglichen entsprechen. Beim Lösemittelaustausch konnten keine optischen Veränderungen am Gelkörper beobachtet werden.

#### 5.2.3.1 Rückhaltefähigkeit und mechanisches Verhalten der PCM-Komposite

Wie zuvor beschrieben ist die Rückhaltefähigkeit über mehrere Schmelz- und Erstarrungszyklen ein wichtiger Faktor für formstabile PCMs. Für die Bestimmung des PCM-Verlusts aus dem Supportmaterial wurden Probenkörper auf unterschiedlichen Gittertypen im Ofen platziert und über 20 Schmelz/Erstarrungszyklen (RT – 95 °C – RT) der Massenverlust bestimmt (siehe Kapitel 4.4.9). Hierbei ist zu erwähnen, dass beim Erhitzen kurz über den Schmelzpunkt keine relevante Massenänderung festgestellt werden konnte, weswegen die Beanspruchung der Proben durch Überhitzen verstärkt wurde. Das Erwärmen deutlich über den Schmelzpunkt sorgt einerseits für eine höhere Kriechfähigkeit des Materials, andererseits für eine Volumenvergrößerung. Ist der Support zu starr, geht durch dieses Verhalten nahezu zwangsläufig PCM verloren. Da es keine standardisierte Methode für die Messung des PCM-Verlustes aus unterschiedlichen Supportmaterialien gibt, wurden unterschiedliche Aufbauten getestet. Dabei wurden die Probenkörper auf verschiedenen Gittern über Auffangbehältern im Ofen platziert und der Massenverlust bestimmt. Die Ventilation des Ofens sollte dabei zwingend abgestellt sein, da der Luftstrom die Messung abhängig von der Position im Ofen beeinflusst. Weitergehend hat auch die Probenmasse selbst einen Einfluss auf den PCM-Verlust, da bei konstanter Auflagefläche der relative Druck bei größeren/schwereren Probenkörpern steigt. Es wurden Gitter aus Stahl, PTFE und PE getestet. Darüber hinaus wurden Versuche mit durchstanzten Aluminiumplatten durchgeführt, wobei hier die Probe nur an ihren Rändern gehalten wurde. Abhängig vom verwendeten Gitter scheint der Massenverlust mit der Kriechfähigkeit auf dem Support zu korrelieren. Es können entsprechend nur Daten verglichen werden, welche mit dem exakt gleichen Aufbau erzeugt wurden. Die folgende Abbildung 79 vergleicht den Massenverlust identischer Proben auf unterschiedlichen Gittern.

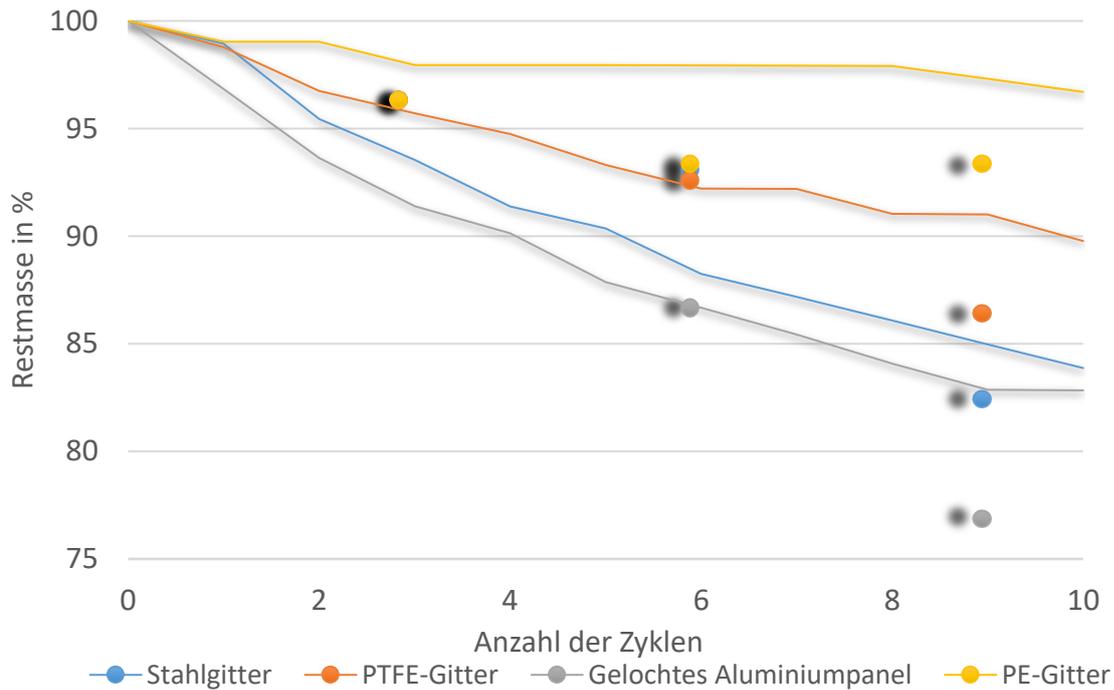


Abbildung 79: Einfluss des Messgitters auf die Messwerte bei identischen Paraffinwachsproben (4 w% UHMWPE/TBPMN (1:1))

Die Unterschiede zwischen den verwendeten Gittern sind relativ groß. Auf PE ist der Massenverlust am geringsten, während die Metalle zu einem relevant schlechteren Ergebnis führen. Die Ermangelung einer normierten Messtechnik ist basierend auf diesen Ergebnissen grundsätzlich problematisch zu sehen. Da das PE-Gitter im Laufe der Arbeit durch die thermische Belastung zunehmend spröde/brüchig wurde, wurden die meisten Versuche auf PTFE-Gittern durchgeführt.

In Abbildung 80 wird der Masseverlust von Proben, welche mit den individuellen Reinstoffen (Polymer oder Gelator) oder einem Komposit (Polymer und Gelator) stabilisiert worden sind verglichen.

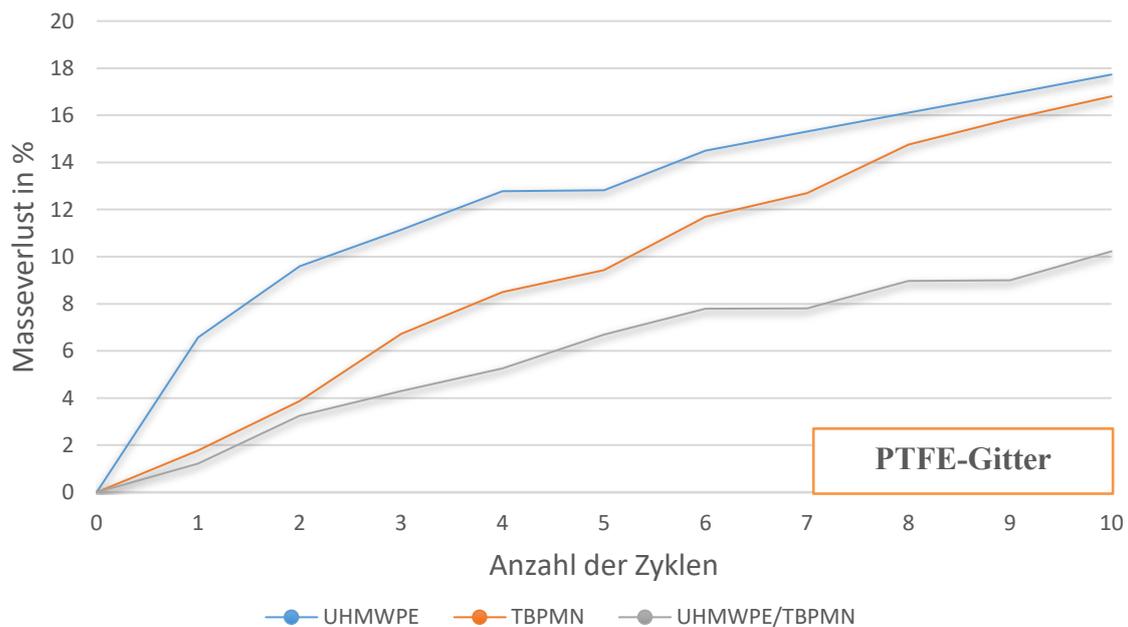


Abbildung 80: Masseverlust von drei Paraffinwachs-Proben (4 w% Support; Komposit 1:1 vs. 4 w% individuelle Einsatzstoffe; PTFE-Gitter)

Der Versuch zeigt deutlich, dass die Komposite den Reinstoffen bei äquivalenten Massen überlegen sind. UHMWPE bildet zwar aufgrund der hohen Kettenlänge auch bei entsprechend geringen Konzentrationen ein Gel in aliphatischen Lösemitteln aus, allerdings ist dieses nicht sonderlich feinstrukturiert. [107] Die Kapillarkräfte reichen nicht aus um den Masseverlust zu verhindern. Der Gelator bildet zwar ein deutlich feineres Netzwerk aus, verfügt aber über eine schlechtere Phasenkompatibilität und mechanische Belastbarkeit bei Ausdehnung und Schrumpf während der Temperaturzyklen. Im Komposit werden die individuellen Probleme der Reinstoffe kompensiert, was zu einer deutlich besseren Leistung führt.

Da die zuvor beschriebenen Aerogelzusammensetzungen nicht zwingend ideal für die Strukturbildung im PCM geeignet sind, wurden verschiedene Zusammensetzungen getestet. Der Anspruch an die erhaltenen Komposite ist, ein stabiles sowie rückhaltefähiges Netzwerk zu erhalten und nicht die feinst möglichen Strukturen. In der Abbildung 81 sind Massenverluste von Paraffin aus verschiedenen zusammengesetzten Supportstrukturen über 20 Zyklen auf einem PE-Gitter aufgetragen.

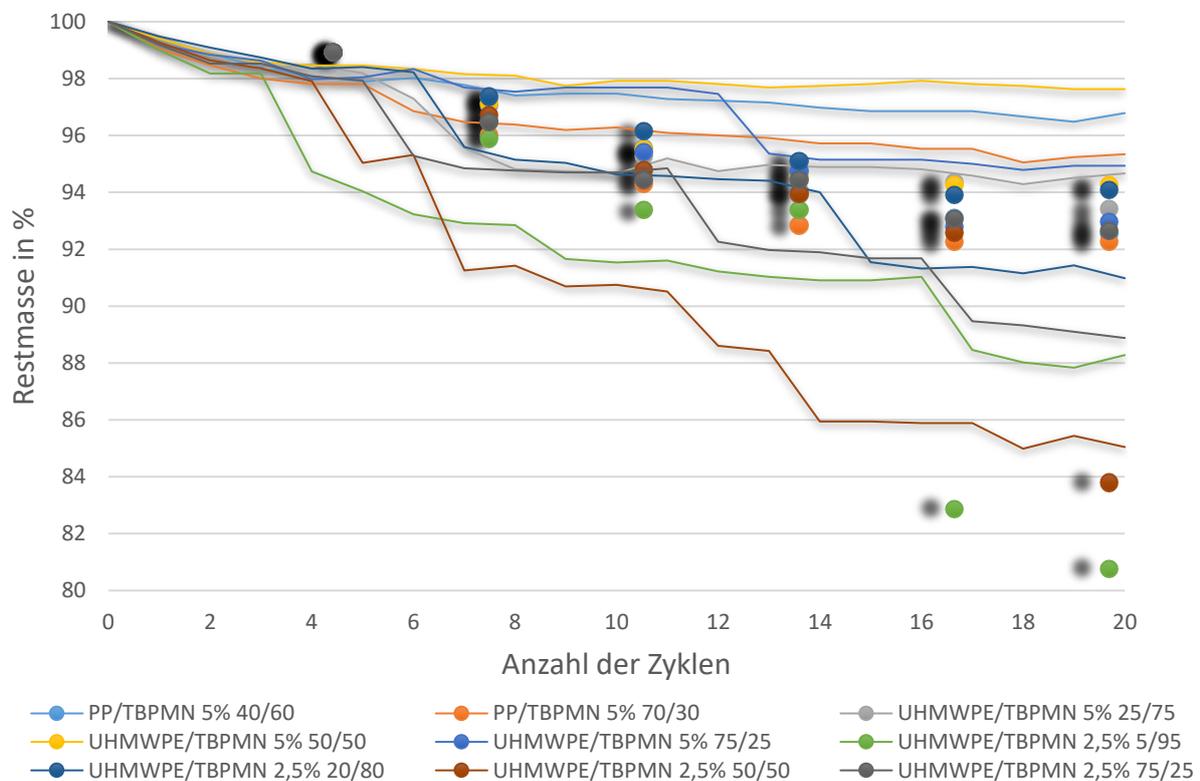


Abbildung 81: Massenänderung von Paraffinkompositmaterialien mit verschiedenen Supportzusammensetzungen über mehrere Zyklen (PE-Gitter)

Insbesondere aus den Verlustkurven der 5 w% Proben wird ersichtlich, dass für den Rückhalt eine Mischung von gleichen bzw. ähnlichen Teilen Polymer und Gelator die besten Ergebnisse in Paraffin liefert (TBPMN/UHMWPE 50/50; TBPMN/PP 60/40). Insbesondere für den Fall des UHMWPE ist dies eine große Änderung in Relation zu den Aerogelansätzen. Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten liegt in der Fähigkeit des geschmolzenen Paraffins die amorphen Anteile des Polymers zu solvatisieren. Möglicherweise führt dies zu einem Rückhalt des Materials, welcher über die Kapillarkräfte des Gelnetzwerkes hinausgeht. Zusätzlich quillt das Polymer bei diesem Vorgang an, was die Diffusion aus dem Komposit erschweren sollte. Zu hohe Polymeranteile stören wiederum die Ausbildung der

Feinstruktur, wodurch der Beitrag der Kapillarkräfte zum Rückhalt reduziert wird. Dieser Zusammenhang erklärt das beobachtete Optimum plausibel. Neben der Zusammensetzung zeigen die Messdaten auch die bessere Leistungsfähigkeit der Proben mit höherem Supportanteil. Grundsätzlich sollte möglichst wenig Komposit zur Stabilisierung eingesetzt werden, bei simultanem Erhalt hinreichend guter Eigenschaften. Aus diesem Grund wurden die vielversprechendsten TBPMN/PP- und UHMWPE-Mischungen in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Messreihe werden in Abbildung 82 dargestellt.

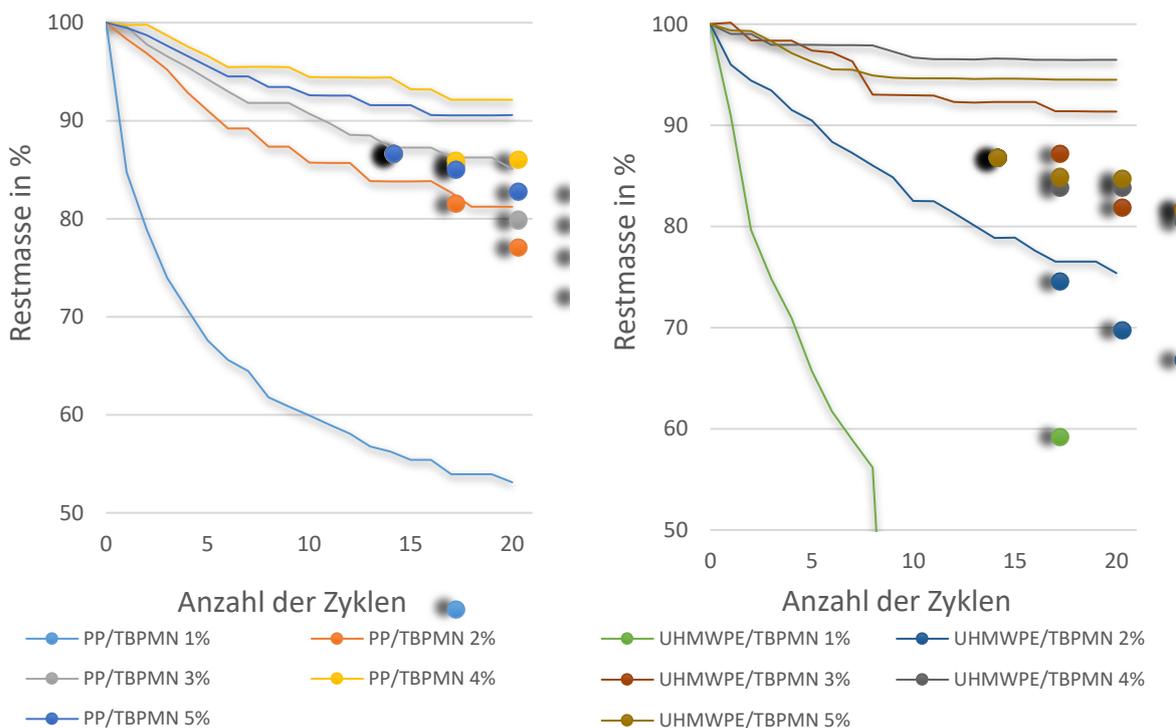


Abbildung 82: Einfluss des Massenanteils des Supportmaterials auf die Rückhaltefähigkeit (TBPMN/PP - 60/40)(UHMWPE/TPBMN - 50/50) – gemessen auf einem PE-Gitter

Auf den ersten Blick fällt auf, dass höhere Kompositkonzentrationen eine tendenziell bessere Rückhaltefähigkeit aufweisen als Tiefe. Im Fall von TBPMN/UHMWPE 1% versagt die ohnehin schon kriechfähige Probe bereits im achten Zyklus vollständig. Interessanterweise zeigt sich ein Maximum bei den 4%. Proben mit mehr Support zeigten eine minimal schlechtere Leistung. Dies kann möglicherweise mit der Flexibilität der Strukturen während der Wärmeausdehnung begründet werden. Der Support sollte idealerweise in der Lage sein, sich dynamisch der Volumenänderung anzupassen. Massivere, starre Strukturen sind hierzu nicht in der Lage, weswegen davon ausgegangen wird, dass deutlich höhere Kompositkonzentrationen keinen Mehrwert für die Materialeigenschaften mit sich bringen. Weitergehend scheint sich insbesondere bei den höherkonzentrierten UHMWPE/TBPMN-Proben ein Plateau nach einigen Zyklen auszubilden, wonach kein weiteres Paraffinwachs verloren geht.

Die Belastbarkeit der PCM-Komposite wurde mit zunehmender Temperatur analysiert. Hierzu wurde der Erweichungsbereich der Proben durch eine statische Auflast bestimmt. Der Bereich wurde vom ersten sichtbaren Eindringen des Gewichtes bis zum vollständigen Durchdringen definiert. Es wurden

zum Vergleich auch Proben mit dem entsprechenden reinen Polymeranteil hergestellt um nachzuweisen, dass insbesondere in den tieferen Konzentrationsbereichen der Gelator essenziell für die Stabilität des Gelkörpers ist. Die Ergebnisse der Messung werden in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Erweichungsbereiche von formstabilen Paraffin-Proben (5 g mit 5 g Auflast).

Probe	Erweichungsbereich	Probe	Erweichungsbereich
0,075% UHMWPE	Schmelzen des Wachses (ca. 60 °C)	0,375% PP	Schmelzen des Wachses (ca. 60 °C)
1.5% TBPMN/UHMWPE (95/5)	140 – 180 °C	1.5% TBPMN/PP 3:1	140 – 180 °C
3% TBPMN/UHMWPE (95/5)	160 – 200 °C	3% TBPMN/PP 3:1	160 – 190 °C
3% TBPMN/UHMWPE (50/50)	150 – 180 °C	2% TBPMN/PP 3:2	150 – 190 °C
1.425% TBPMN	170 – 190 °C	4% TBPMN/PP 3:2	180 – 190 °C

Die Versuche belegen, dass höhere Gelatoranteile einen positiven Effekt auf die Temperaturstabilität haben. Das Polymer zeigt im betrachteten Bereich nur einen geringeren Einfluss. Dies ändert sich, wenn das Gewicht erhöht wird. Beträgt die Masse des Stempels das Sechsfache der Masse der Probe, tritt das Materialversagen früher auf. In diesem Fall spielt die Polymerkonzentration eine größere Rolle, da das Versagen im Falle von UHMWPE nahe der Schmelztemperatur des Polymers erfolgt. Bei einer Probe mit 1,5 w% TBPMN/UHMWPE (95/5) verschiebt sich der Bereich des Erweichens auf 90-120 °C. Wird der Polymeranteil auf 75/25 erhöht, so erweitert sich der Versagensbereich auf 90-140 °C. Der gleiche Effekt ist bei PP-haltigen Proben zu beobachten. Wichtig ist, dass die Messungen alle mit Paraffin als PCM durchgeführt wurden. Wird z.B. ein Solvogel mit TCB gemessen, sinken die Werte um 30-40 °C, was auf die besseren Lösungsmitelegenschaften gegenüber den Edukten zurückzuführen ist.

Um das Verhalten der formstabilen latenten Wärmespeicher im geschmolzenen Zustand etwas greifbarer zu beschreiben wurde eine Reihe von Handversuchen durchgeführt. Abbildung 83 zeigt eine via TBPMN/UHMWPE-stabilisierte Paraffinprobe. Das Material verhält sich im festen Zustand weitgehend analog zu reinem Wachs. Lediglich beim Schneiden/Brechen fällt auf, dass es weniger spröde ist. Es entstehen keine Splitter oder Risse jenseits der Belastungsstelle. Im geschmolzenen Zustand wird der Einfluss der Supportstruktur deutlich. Das Material wird leicht durchscheinend und flexibel, was im Gegensatz zu vielen anderen Trägermaterialien steht, welche meist über eine starre Struktur verfügen. Die Probe kann bis zu einem gewissen Grad gebogen oder verformt werden, ohne das Paraffin aus dem Komposit austritt. Diese Art der Flexibilität erlaubt dem Material die außerordentlich gute Rückhaltefähigkeit beim Überhitzen der Probe. Die Kompositstruktur ist hinreichend beweglich um die Wärmeausdehnung des Wachses zu kompensieren. Das flexible Verhalten der Probenkörper ist auch



Abbildung 83: TBPMN/UHMWPE-stabilisierte Paraffinprobe im festen Zustand

bei größeren Monolithen gegeben. Die Beweglichkeit der stabilisierten Proben wird in Abbildung 84 illustriert.

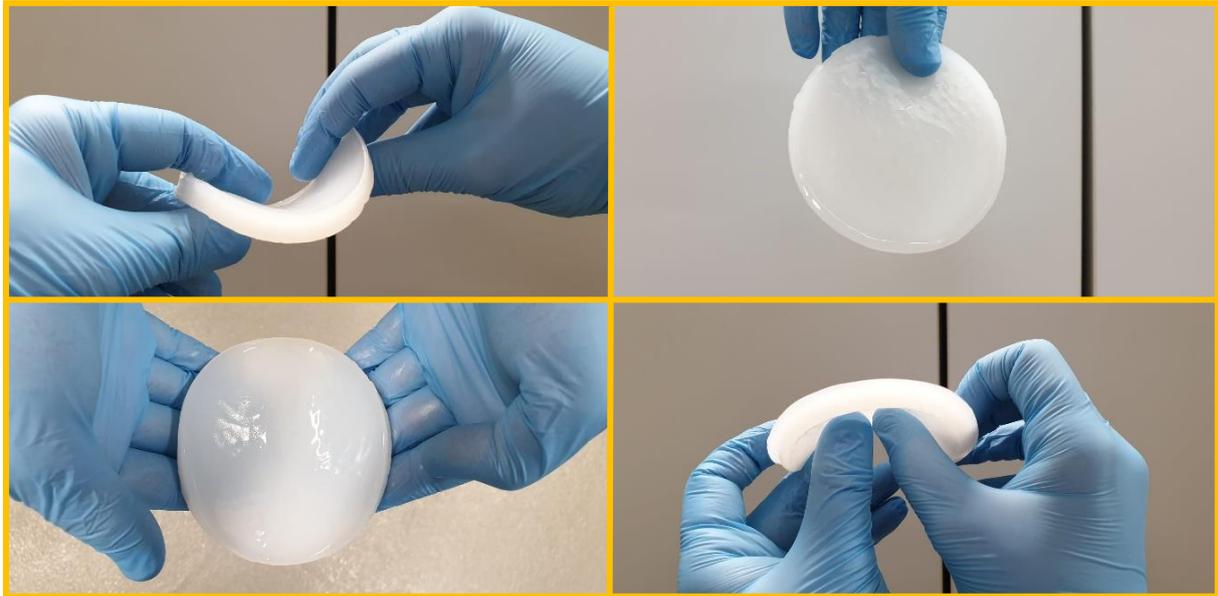


Abbildung 84: TBPMN/UHMWPE-stabilisierte Paraffinprobe im geschmolzenen Zustand

Bei der Verformung wird das Material nicht beschädigt und es tritt kein PCM aus. Die Temperaturstabilität von großen Kompositmaterialien besteht auch über eine längere Belastung. Zur Veranschaulichung wurden zwei Paraffin-Proben mit jeweils 92 g Gesamtmasse hergestellt. Eine Probe wurde mit 4 w% einer TBPMN/UHMWPE (50/50)-Mischung stabilisiert, die andere wurde unbehandelt gelassen. Die erhaltenen Platten wurden in PE-Beuteln eingeschweißt und bei 65 °C aufrecht in einen Ofen gehängt. Die Abbildungen 85 und 86 zeigen das Verhalten der Proben nach thermischer Belastung.



Abbildung 85: 92 g schwere Paraffinprobe vor und nach thermischer Belastung im Ofen bei 65 °C (a = unstabilisiert)



Abbildung 86: 92 g schwere Paraffinprobe vor und nach thermischer Belastung im Ofen bei 65 °C (b = 4 w% TBPMN/UHMWPE 50/50)

Das reine Paraffinwachs ist nach 4 Stunden bereits vollständig geschmolzen, während das Komposit keine Veränderung zeigt. Im weiteren Verlauf kriecht die stabilisierte Probe unter ihrem Eigengewicht soweit, dass sie sich der untern Form des Beutels anpasst und eine leichte Bogenform einnimmt. Dabei treten sehr geringe Mengen Paraffin aus dem Material aus, welche sich im unterern Bereich ansammeln. Auch nach 5 Tagen war der Gelkörper weiterhin intakt, obwohl die Art und Dauer der Belastung über einen realistischen Anwendungsfall hinausgeht. Üblicherweise sollte das Komposit von außen besser stabilisiert sein und nur temporär im geschmolzenen Zustand verbleiben.

Neben dem Massenverlust über das Abtropfen des PCMs auf einem Gitter, werden entsprechende Proben auch oft auf einem Filterpapier platziert und erwärmt. Dabei wird beobachtet wie gut der Support in der Lage ist das eingelagerte Material zurückzuhalten. In Abbildung 87 wird eine unstabilisierte Paraffinprobe mit einer stabilisierten verglichen.

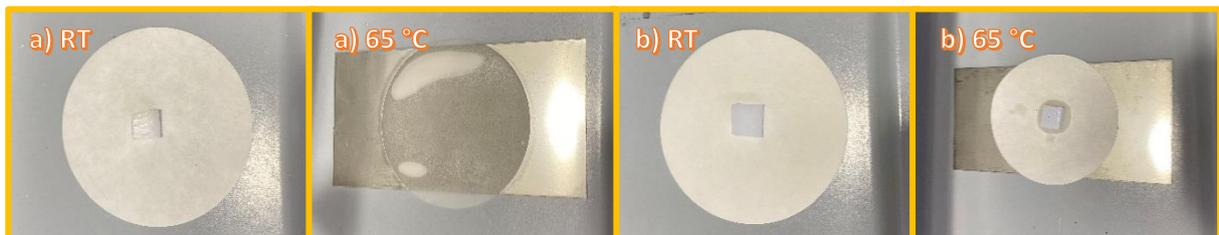


Abbildung 87: PCM-Proben auf Filterpapier, vor und nach thermischer Belastung im Ofen (1 h) (a = unstabilisiert, b = 4% TBPMN/UHMWPE 50/50)

Nach einer Stunde thermischer Belastung im Ofen bei 65 °C ist das reine Wachs vollständig geschmolzen und vom Filterpapier aufgesogen worden. Die Kompositprobe hingegen zeigt einen kleinen Ring von abgegebenem Paraffin. Mit zunehmender Zeit wird dieser zwar größer, dabei wird die Probe allerdings nicht zerstört. Das Kompositmaterial schrumpft über die Zeit leicht und es scheint sich ein Gleichgewicht zwischen Wachs im Filterpapier und im Trägermaterial einzustellen.

Nach den guten Ergebnissen mit Paraffin als Modell wurden auch andere potenziell interessante latente Wärmespeicher betrachtet. Zur Herstellung dieser PCM-Komposite wurden verschiedene sorbitolbasierte Gelatoren (allein und mit UHMWPE stabilisiert) in Polyethylenglykol (PEG) (2.000 g/mol, 8.000 g/mol, 20.000 g/mol) und Tetradecanol (TD) getestet. In Tabelle 12 werden die Restmassen von verschiedenen TBPMN-, DpEBS-, D2,4-DMBS- und D3,4-DMBS-haltigen Proben nach 20 Messzyklen dargestellt. Alle Messungen wurden auf einem PTFE-Gitter durchgeführt.

Tabelle 12: Restmasse verschiedener PCM-Kompositproben nach 20 Messzyklen (PTFE-Gitter)

<b>DpEBS-Proben</b>	<b>Restmasse</b>
2% DpEBS, PEG 2k	87%
2% DpEBS, PEG 8k	100%
2% DpEBS, PEG 20k	100%
2% DpEBS/UHMWPE (70/30), PEG 2k	72%
2% DpEBS/UHMWPE (70/30), PEG 20k	100%
<b>D3,4-DMBS-Proben</b>	<b>Restmasse</b>
2% D3,4-DMBS/PEG 2k	68%
2% D3,4-DMBS, PEG 8k	91%
2% D3,4-DMBS, PEG 20k	95%
2% D3,4-DMBS/UHMWPE (95/5), PEG 8k	90%
2% D3,4-DMBS/UHMWPE (70/30), PEG 8k	86%
2% D3,4-DMBS/UHMWPE (50/50), PEG 8k	94%
4% D3,4-DMBS, PEG 8k	100%
4% D3,4-DMBS/UHMWPE (70/30), PEG 8k	100%
2% D3,4-DMBS, TD	0%
2% D3,4-DMBS/UHMWPE (70/30), TD	19%
<b>D2,4-DMBS-Proben</b>	<b>Restmasse</b>
2% D2,4-DMBS/PEG 2k	<47%
2% D2,4-DMBS, PEG 8k	100%
2% D2,4-DMBS, PEG 20k	100%
2% D2,4-DMBS/UHMWPE (95/5), PEG 8k	98%
2% D2,4-DMBS/UHMWPE (70/30), PEG 8k	99%
2% D2,4-DMBS/UHMWPE (50/50), PEG 8k	98%
4% D2,4-DMBS, PEG 8k	100%
4% D2,4-DMBS/UHMWPE (70/30), PEG 8k	100%
2% D2,4-DMBS, TD	30%
2% D2,4-DMBS/UHMWPE (70/30), TD	29%
<b>TBPMN-Proben</b>	<b>Restmasse</b>
2% TBPMN, PEG 2k	75%
2% TBPMN, PEG 8k	100%
2% TBPMN, PEG 20k	100%
2% TBPMN/UHMWPE (95/5), PEG 20k	100%
2% TBPMN/UHMWPE (70/30), PEG 20k	100%
2% TBPMN/UHMWPE (50/50), PEG 20k	100%
4% TBPMN, PEG 8k	100%
4% TBPMN/UHMWPE (70/30), PEG 8k	99%
2% TBPMN, TD	43%
2% TBPMN/UHMWPE (70/30), TD	39%

Während bei Paraffin als PCM die Komposite aus Gelator und Polymer deutlich verbesserte Eigenschaften zeigen, dominiert bei PEG der Einfluss der enthaltenen Gelatormenge. Die hier verwendeten Isosorbid-Derivate weisen sehr gute Rückhaltefähigkeiten gegenüber PEG als latentem Wärmespeicher auf. Es zeigen sich allerdings Unterschiede zwischen den verwendeten molaren Massen. Mit steigender Kettenlänge des Polymers scheint auch die Phasenkompatibilität zu den unpolaren Gelatoren zuzunehmen. Der höhere Massenverlust der PEG-Proben mit 2.000 g/mol darf allerdings nicht exklusiv auf diese Beobachtung zurückgeführt werden. Aufgrund der Tatsache, dass der Schmelzpunkt von Polyethylenglykol von dessen Kettenlänge abhängig ist, erfahren niedermolekulare Proben eine stärkere Belastung durch die Überhitzung. Hierbei wird das PCM im Komposit niederviskoser und ist in Folge dessen schwerer für das Supportmaterial zurückzuhalten.

Im deutlichen Kontrast zu den teilweise verlustfreien PEG-Kompositen stehen die Proben mit Tetradecanol als PCM. Da die Gelnetzwerke sowohl über  $\pi$ - $\pi$ -Stacking, als auch Wasserstoffbrücken aufgebaut werden, wird dieser Vorgang durch die Anwesenheit der OH-Funktionen des langkettigen Alkohols maßgeblich gestört und so die Rückhaltefähigkeit massiv vermindert. Dieser Sachverhalt wurde bereits 2015 von Niu et al. beschreiben. [75] Die verwendeten Isosorbid-Gelatoren sind dementsprechend nicht für Tetradecanol als PCM geeignet.

Trotz der guten Rückhaltefähigkeit zeigen die PEG-Komposite praktische Probleme für eine langfristig ausgelegte Anwendung. Obgleich auch mit geringen Gelatorkonzentrationen scheinbar verlustfrei stabilisierte Probenkörper erhalten werden können, verfügen diese über keine hinreichende Formstabilität. Insbesondere bei geringen Supportkonzentrationen und UHMWPE-freien Materialien besteht eine deutliche Kriechfähigkeit. Mit steigender molarer Masse des PEG reduziert sich zwar die Tendenz zu diesem Verhalten, bleibt aber grundsätzlich bestehen. Im Fall einer möglichen Leckage in einer Anwendung würde dies potenziell zu einem spontanen Versagen des PCM führen. Abbildung 88 zeigt den Formverlust von verschiedenen stabilisierten Proben nach 20 Schmelz- und Erstarrungszyklen.



Abbildung 88: Verformung von zylinderförmigen, stabilisierten PEG 8000-Proben nach 20 Schmelz-/Erstarrungszyklen mit verschiedenen Isosorbid-Derivaten (2 w% Komposite (70% Gelator / 30% UHMWPE))

Diese Beobachtung kann auf die schlechten mechanischen Eigenschaften im geschmolzenen Zustand zurückgeführt werden. Das Solvogel überträgt einwirkende Kräfte nicht durch den gesamten Probenkörper und „schmiert“ leicht an Oberflächen. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die relativ harte Kristallisation des PEG, wobei potenziell Teile des Gelnetzwerks zerstört werden. Ein möglicher weiterer Grund für diese Beobachtung ist, dass die Strukturbildung des Komposits insbesondere für weitgehend unpolare aromatische und aliphatische Systeme ausgelegt wurde. Dies trifft jedoch nicht auf PEG zu, weswegen keine ideale Netzwerkstruktur und Phasenkompatibilität zu den Kompositen zu erwarten sind. Im festen Zustand verhalten sich die Proben spröde brüchig. Auch

wenn die zuvor beschriebenen Paraffinproben geringfügig höhere Materialverluste aufweisen, bevor sie in einen scheinbar stationären Zustand übergehen, sind sie für eine praktische Anwendung aufgrund der überlegenen Mechanik zu bevorzugen.

### 5.2.3.1 Betrachtung thermischer Vorgänge im PCM-Kompositmaterial

Da der latente Wärmespeicher durch die Kompositstruktur immobilisiert wird, hat dies einen direkten Einfluss auf den Wärmetransport im Material. Während nicht-stabilisierte PCMs ab dem Moment ihres Schmelzens die Möglichkeit zur Konvektion haben, ist diese im Gelkörper weitgehend ausgeschlossen. Der somit gehemmte Wärmetransport kann, abhängig von der Anwendung, zu einem Problem werden. Ist beispielsweise der Wärmespeicher nicht in der Lage die freiwerdende Energie eines elektrischen Bauteils, physikalischen Prozesses oder einer chemischen Reaktion in angemessener Zeit abzuführen, kann es zu lokalen Überhitzungen und den damit verbundenen spezifischen Folgen kommen.

Um den Wärmetransport in den hergestellten PCM-Kompositen graphisch zu veranschaulichen, wurden zylinderförmige Proben von außen mit Hilfe eines Heizblocks gleichmäßig erwärmt und in ihrem Zentrum die Temperatur gemessen. Der Einfluss der Supportstruktur wurde anhand von TBPMN in Paraffin bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt und in der Abbildung 89 aufgetragen.

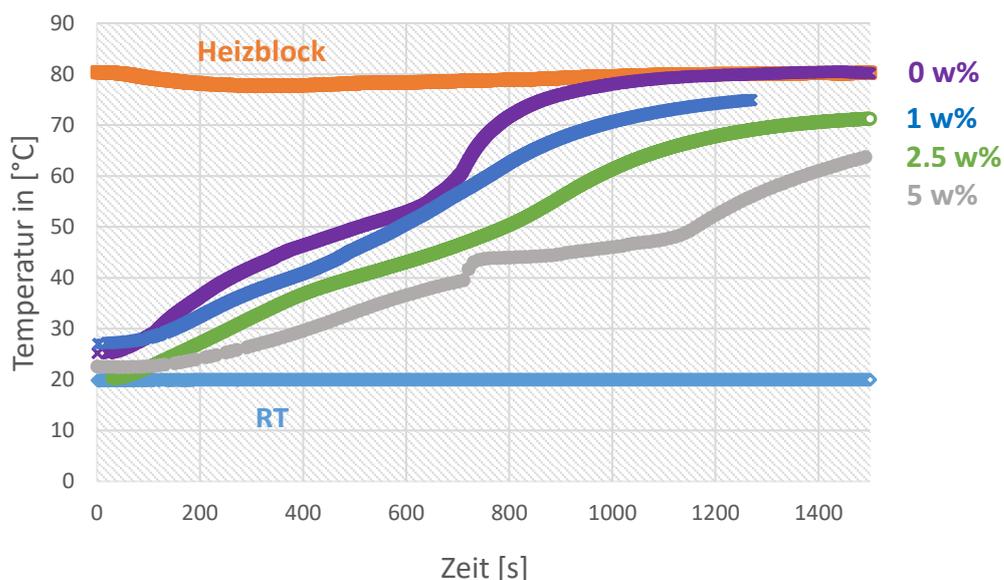


Abbildung 89: Temperaturverlauf beim Aufschmelzen von Paraffinproben mit unterschiedlich hohem Gelatorgehalt

Im Fall des reinen Paraffins kann am Abknicken der Messkurve der Wechsel des Aggregatzustands von fest nach flüssig betrachtet werden. Durch das Gelnetzwerk des TBPMN verschwindet dieser Effekt und die Kurve verläuft weitgehend linear, bis sie sich der Temperatur des Heizblocks annähert. Mit zunehmender Konzentration und damit raumerfüllenderer Stützstruktur verlangsamt sich der Wärmetransport. Um dem entgegen zu wirken können Additive mit hoher Wärmeleitfähigkeit wie Flammruß oder Silbernanopartikel zugesetzt werden. [70, 108–111] Das gezeigte Verhalten wird auch in der DSC beobachtet. Abbildung 90 stellt exemplarisch Abkühlkurven von Paraffinkompositen dar, wobei deutlich zu sehen ist, dass sich der Erstarrungsprozess, aufgrund der unterbundenen Diffusion bei gleicher Temperaturrampe, weniger diskret abbilden lässt. Selbiges kann für alle anderen verwendeten PCMs beobachtet werden.

Bei den dargestellten Proben ist ein deutlicher Unterschied in der Signalf orm des Erstarrungsprozesses zu sehen. Der Phasenübergang der reinen Paraffin-Probe ist deutlich schmaler, als der der Komposite aus dem gleichen Wachs. Aufgrund der, durch das Gelnetzwerk, gehemmten Wärmeleitfähigkeit im Material, entsteht ein Versatz der Erstarrung zum Temperaturprogramm. Aus diesem Grund erstreckt sich der Erstarrungsbereich der Komposite über einen breiteren Temperaturbereich, bei gleichbleibender Enthalpie.

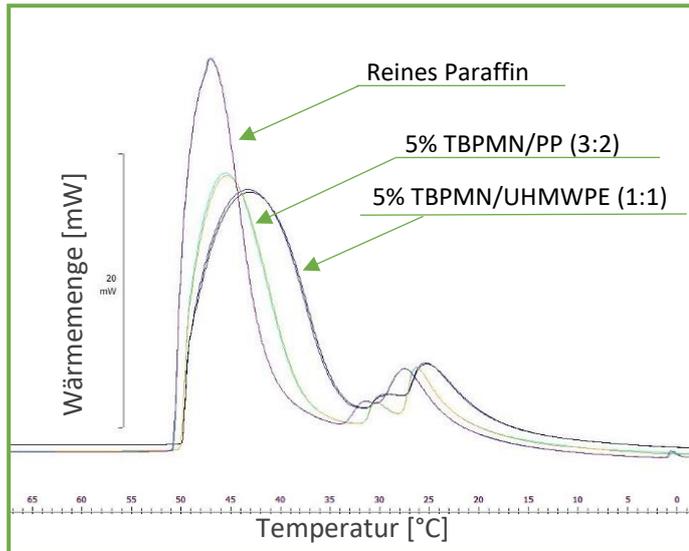


Abbildung 90: DSC-Abkühlkurven von Paraffin und Paraffin-Kompositen

Die bei der Herstellung auftretenden Phasenumwandlungen und das Verhalten des PCM über mehreren Schmelz- und Erstarrungszyklen können via DSC betrachtet werden. Die folgende Abbildung 91 beschreibt alle bei der Kompositherstellung auftretenden Prozesse.

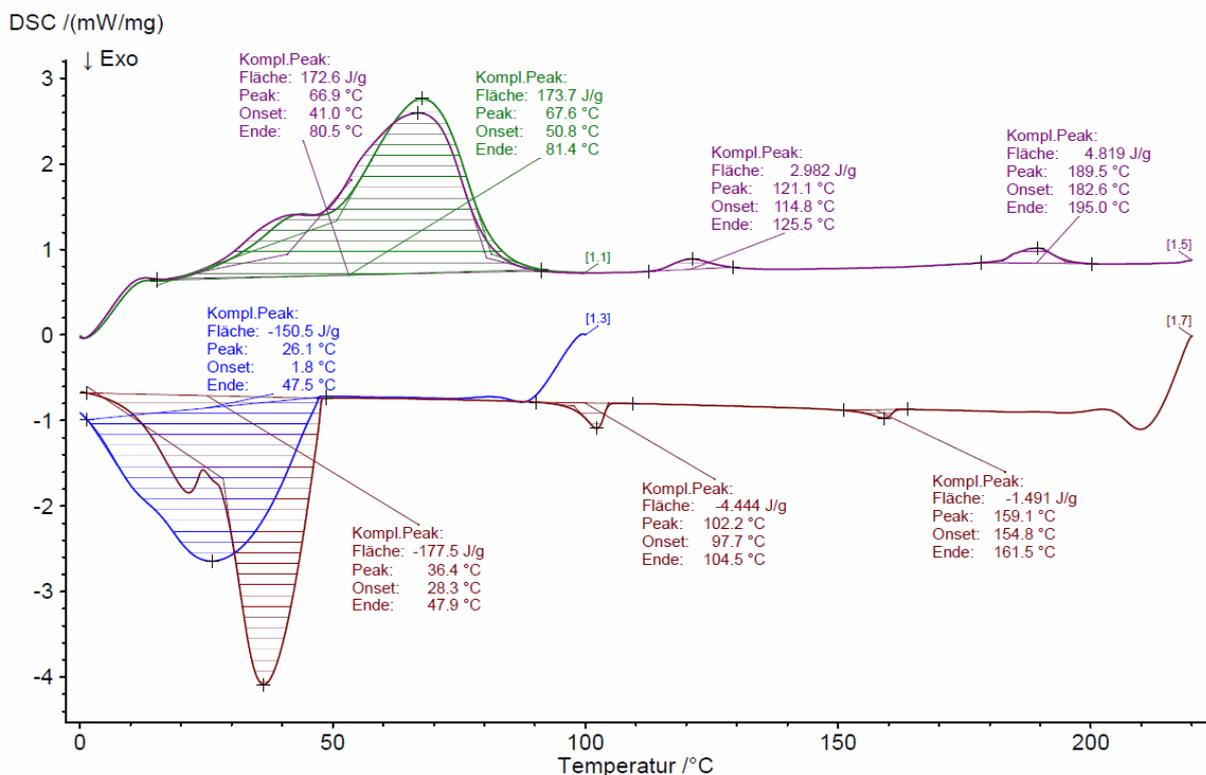


Abbildung 91: Beispielhafter Messverlauf einer stabilisierten PCM-Probe anhand eines Paraffin-TBPMN/UHMWPE Komposit 4 w% TBPMN/UHMWPE (50/50)

In der dargestellten DSC-Messung wird zunächst das Paraffin, in den Segmenten 1.1 und 1.3, aufgeschmolzen und wieder verfestigt. Dies dient der besseren Kontaktierung der Probe im Tiegel. Jedes zweite Segment ist ein isothermer Schritt, welcher in der Auftragung über die Temperatur nicht dargestellt wird und dafür sorgt, dass die Probe vor jeder Rampe einen thermisch homogenen Zustand erreicht. In der Messkurve 1.5 sind die Schmelzvorgänge des Paraffins (67,6 °C), der UHMWPE-

Kristallite (121,1 °C) und des Gelnetzwerkes (189,5 °C) zu sehen. Beim Abkühlen in Segment 1.7 kommt es zur Gelation des TBPMN (159,1 °C), Kristallisation des Polymers (102,2 °C) und Erstarren des Wachses (36,4 °C). Die jeweiligen Signale des Gelators unterscheiden sich relevant in ihrer Intensität. Dies ist auf die thermische Instabilität der Isosorbid-Derivate zurückzuführen. Bei längeren Verweilzeiten über 200 °C findet eine allmählich Zersetzung des Gelators statt, wodurch die entsprechenden Anteile nicht mehr zur Gelbildung beitragen können. Dieser Abbau stellt für die Kompositherstellung allerdings kein Problem dar, da hier nur eine kurze thermische Belastung auftritt. Der mögliche Einsatzbereich der stabilisierten latenten Wärmespeicher wiederum ist weit von den Zersetzungstemperaturen des Polymers und Gelators entfernt und somit für die gewählten Materialien unkritisch. Um sicherzustellen das über einen längeren Gebrauch keine Veränderungen im Paraffin auftreten wurden in der DSC bis zu 100 Schmelz- und Erstarrungszyklen anhand von Kompositproben aufgenommen und ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in den Abbildungen 92 und 93 dargestellt.

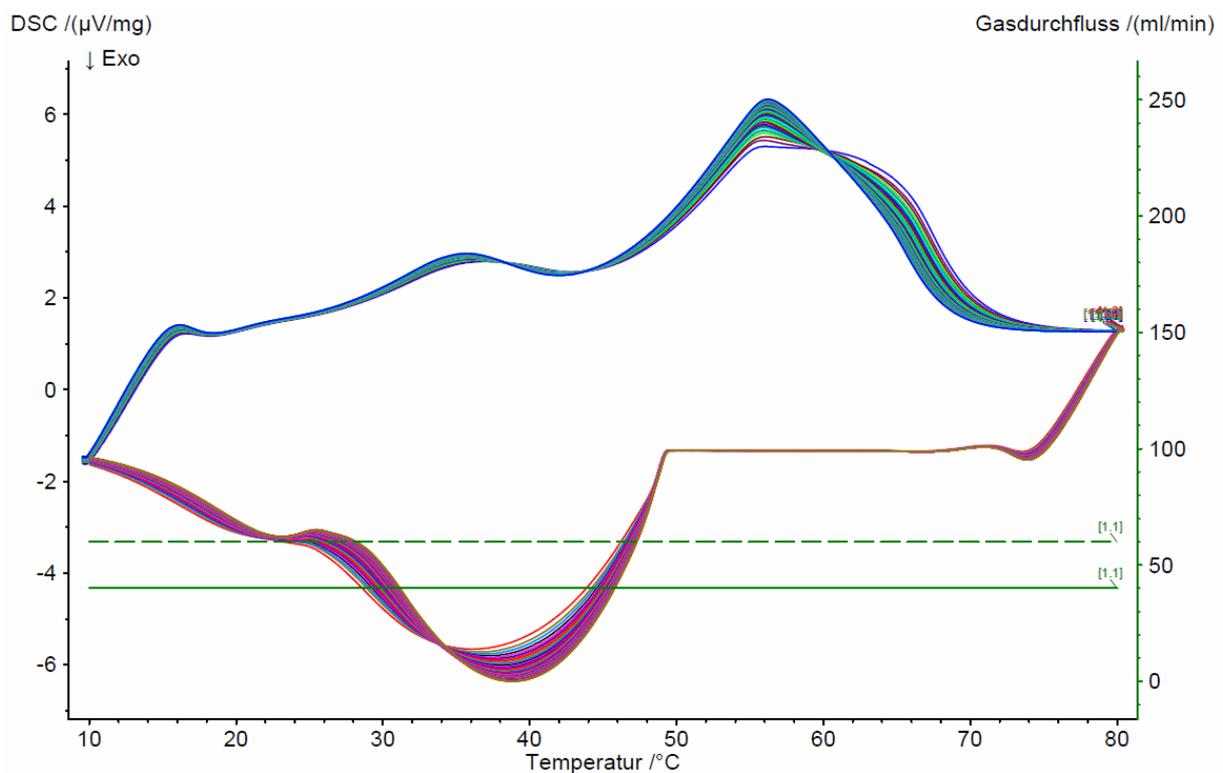


Abbildung 92: DSC-Kurven von 50 Schmelz- und Verfestigungszyklen von einem stabilisierten Paraffinkomposit (5 w%; TBPMN/UHMWPE 1:1)

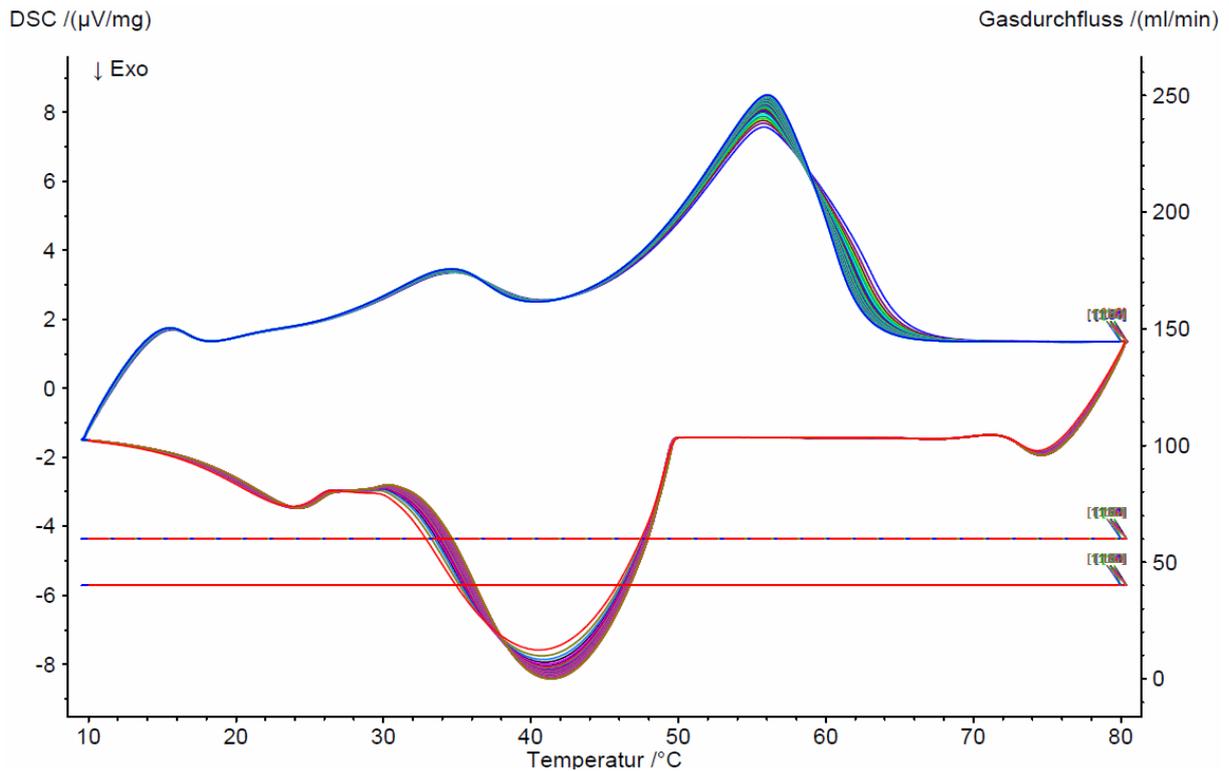


Abbildung 93: DSC-Kurven von 100 Schmelz- und Verfestigungszyklen von einem stabilisierten Paraffinkomposit (2,5 w%; TBPMN/UHMWPE 1:1)

Beide Kompositproben zeigen eine Veränderung der Messkurven über die Zyklen, allerdings bei gleichbleibendem Integral. Wie zuvor berichtet, bedingt die Lage der Probe im Tiegel ihre Kontaktierbarkeit und somit auch die Form der Messsignale. Was hier zu beobachten ist, ist lediglich die Folge des langsamen Kriechens der stabilisierten PCMs. Dieser Vorgang benötigt bei höherer Supportkonzentration sichtlich mehr Zyklen, dennoch handelt es sich um denselben Prozess. Auch bei diesen Messungen fällt die gehemmte Wärmeleitfähigkeit in Form der verbreiterten Schmelz- und Erstarrungsbereiche mit zunehmendem Trägermaterial auf. Da auch über 100-Zyklen keinerlei Änderung der Schmelz- und Erstarrungsenthalpie aufgetreten sind, kann eine gewisse Langlebigkeit des Materials angenommen werden. Natürlich handelt es sich hierbei um ein stark vereinfachtes Messverfahren, bei dem der Materialverlust, sowie Umwelteinflüsse wie Atmosphäre, UV-Strahlung, Verschmutzung und weitere Belastungen, welche in einer praktischen Anwendung auftreten können, nicht simuliert werden. Für eine fundiertere Aussage müssten entsprechende anwendungsorientierte Langzeitversuche durchgeführt werden.

Die Leistungsfähigkeit eines latenten Wärmespeichers wird durch seine Phasenwechselenthalpie und seinen Anteil im Kompositmaterial bestimmt. Die folgende Tabelle 13 gibt Auskunft über die Schmelz- und Erstarrungsenthalpie verschiedener Paraffin- und PEG-Komposite, sowie der Reinstoffe, bei den jeweiligen Temperaturen.

Tabelle 13: Auswertung der DSC-Messungen von PCM-Kompositen hinsichtlich der Schmelz- und Erstarrungsenthalpie

Probe	Erstarrungsprozess		Schmelzvorgang	
	$T_s$ [°C]	$\Delta H_s$ [J/g]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]
<b>Paraffin</b>				
Reinstoff	36,4	186,3	59,7	180,3
4% TBPMN	36,7	184,1	66,3	182,0
4% TBPMN/UHMWPE (50/50)	36,4	177,5	66,9	172,6
<b>PEG 8K</b>				
Reinstoff	30,3	173,0	72,8	175,0
4% DpEBS	29,8	164,6	76,7	161,3
4% D2,4-DMBS	27,5	161,7	70,4	161,0
4% D3,4-DMBS	28,5	166,0	85,8	165,5
4% TBPMN	28,6	158,4	74,3	159,2
4% DpEBS/UHMWPE (50/50)	30,0	166,9	69,5	166,7
4% D2,4-DMBS/UHMWPE (50/50)	27,1	158,7	69,5	156,9
4% D3,4-DMBS/UHMWPE (50/50)	29,3	167,3	69,7	163,4
4% TBPMN/UHMWPE (50/50)	29,6	162,3	72,7	164,3
<b>PEG 20K</b>				
Reinstoff	32,4	165,0	72,4	166,6
4% TBPMN	31,1	155,4	84,6	154,3
4% TBPMN/UHMWPE	32,8	153,7	80,4	152,6

Aufgrund der geringen benötigten Kompositkonzentration weichen die gemessenen Enthalpien der stabilisierten Proben nur geringfügig von denen der Reinstoffe ab. Durch den verbreiterten Schmelzbereich der Komposite erhöht sich der gemessene Gipfel der Kurve. Bei der Erstarrung ist dies nicht der Fall. Die Temperaturen der Phasenübergänge beider gelisteter PCMs sind von der jeweiligen Kettenlänge abhängig und können daher, im Rahmen der materialbedingten Möglichkeiten, der Zielanwendung angepasst werden. Grundsätzlich unterscheiden sich die Enthalpien von Paraffin und PEG nur geringfügig voneinander. Das Wachs zeigt eine minimal höhere Schmelzenthalpie. Da es in diesem Fall keinen relevanten Unterschied in der Leistungsfähigkeit gibt, überwiegen weiterhin die Vorteile der Paraffinkomposite gegenüber den PEG-Proben.

### 5.2.3.3 Vergleich der hergestellten Komposite mit der aktuellen Literatur

Die in dieser Arbeit hergestellten Komposite können als Hybride zwischen den klassischen formstabilen latenten Wärmespeichern und Gelator-stabilisierten Systemen verstanden werden. Analog zu den etablierten Systemen verfügen die Gelator/Polymer-Komposite als Trägermaterial über eine relevante Festigkeit in Aerogelform und können mit dem PCM geflutet werden. Damit sind sie vergleichbar mit klassischen Supportmaterialien. Die Herstellung der Struktur im PCM durch eine Gelbildung wiederum entspricht den Gelatorsystemen, welche sich vor allem durch ihre hohen Beladungsraten auszeichnen. In Tabelle 14 werden die, in dieser Arbeit beschriebenen, neuartigen Komposite mit dem aktuellen Stand der Technik verglichen.

Tabelle 14: Literaturvergleich von aktuellen PCM-Kompositen mit den in dieser Arbeit hergestellten Materialien hinsichtlich der Beladungsrate

Klassische formstabile PCM-Komposite		
Kompositmaterialien	Quelle	w% PCM
expandiertes Graphit/MA–PA–SA	[112]	93%
expandiertes Graphit/Paraffin	[71, 113]	92%
PP-Aerogel/Paraffin	[66]*	90-91%
Gips/C18-C24	[114]	18%
C-SiO <sub>2</sub> -PA	[69]	61%
C-SiO <sub>2</sub> -OD	[69]	73%
SiO <sub>2</sub> /PEG	[62]	80%
HDPE/Paraffin	[67]	77%
EPO/Paraffin	[115]**	50%
Kieselgur/Caprin-Laurinsäure	[72]	62%
Kohlenstoff/Laurinsäure	[116]	33%
PCM-Gelator-Komposite		
G18/Paraffin	[74]	97%
3,4-DMDBS/C18;C18-1ol	[79]***	97%
DMDBS/EG-OD	[76]***	83-97%
G18/C18	[117]	94%
Ergebnisse dieser Arbeit		
Isosorbid-Derivate+UHMWPE/PEG		95–98%
Isosorbid-Derivate+UHMWPE/Paraffin		

\* Das PP-Aerogel als Trägermaterial für Paraffin ist chemisch und strukturell am ehesten mit den Kompositen aus dieser Arbeit zu vergleichen. Trotz der geringeren Beladungsrate und moderateren thermischen Bedingungen zeigen die Materialien in dieser Studie einen PCM-Verlust von 9,7% nach 10 Zyklen und 14,9% nach 20 Zyklen. Die Gelator/Polyolefin-Komposite, welche in dieser Arbeit etabliert wurden, weisen mit einem Verlust von < 5% eine erheblich bessere Leistungsfähigkeit auf. Selbst im Fall des suboptimalen Messaufbaus mit einem PTFE-Gitter und Überhitzen der Probe werden vergleichbare Messwerte erzielt.

\*\* Für unbeschichtetes expandiertes Perlit (EPW) wurde ein Massenverlust von 48 % festgestellt, für hydrophob beschichtetes expandiertes Perlit (EPO) 0 %.

\*\*\* In diesen Arbeiten wurde der Masseverlust nach 24 Stunden im geschmolzenen Zustand beobachtet. Je nach PCM variierte der Massenverlust stark. Proben mit 3% 3,4-DMDBS verloren 13,6% ihrer Masse mit n-Octadecan und 36,3% mit 1-Octadecanol als Wärmespeicher. Xu et al. [76] beschreiben einen geringeren Massenverlust mit 3,4-DMDBS und 1-Octadecanol von ≤20% bei 3% Gelator. Durch Zugabe von 6% expandiertem Graphit wird der Verlust auf 15,6% reduziert. Auch dies ist deutlich schlechter als die in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse. Die langfristige Formstabilität ist in allen vergleichbaren Arbeiten mit Organogelatoren nicht ausreichend gegeben.

Die Gelator/Polyolefin-Komposite zur Stabilisierung von latenten Wärmespeichern übertreffen den Stand der Technik deutlich. Durch die einschrittige Synthese im PCM sind extrem hohe Beladungsraten wie bei reinen Gelatorsystemen möglich, allerdings ohne die nachteilhaften Eigenschaften. Das Herstellen und Fluten von porösen Trägermaterialien ist vergleichsweise Kosten- und Zeitaufwändig, bei einer schlechteren Leistungsfähigkeit. Die beschriebenen synergetischen Effekte ermöglichen es dem Hybrid-Support die Vorzüge der klassischen Stabilisierung und der Gelator-Systeme zu nutzen, ohne die Nachteile der Einzelnen aufzuweisen.

## 6. Fazit und Ausblick

### 6.1 Fazit

Im der vorliegenden Arbeit wurde eine Hypothese zu einem synergetischen Strukturbildungsmechanismus von Organogelator-Polymer-Kompositen formuliert. Der Nachweis des Postulats und seine Grenzen stehen im Kern der Betrachtung. Darüber hinaus wurden verschiedene mögliche Anwendungen für die erhaltenen Strukturen getestet und mit dem aktuellen Stand der Technik verglichen.

Entsprechend der Annahme, dass es möglich sein sollte Gelnetzwerke durch das Anlagern von Polymeren zu stabilisieren, wurde versucht einen direkten Beweis hierfür zu erbringen. Dies ist allerdings nur bedingt realisierbar, da die Fibrillen der Gelatoren so fein und intim mit den Polymeren gemischt sind, dass eine Unterscheidung weder im Solvogel, noch im Aerogel, unmittelbar möglich ist. Aus diesem Grund wurden Axiome aufgestellt, welchen die Strukturbildung entsprechend der Hypothese folgen muss, um erfolgreich zu verlaufen.

- Der Gelator und das teilkristalline Polymer müssen sich im heißen Lösemittel homogen lösen. Beim Abkühlen muss eine Gelbildung und eine Kristallisation auftreten.
- Die Gelation muss vor dem Anlagern und Kristallisieren des Polymers stattfinden.
- Der Gelator und das Polymer müssen eine gute Kompatibilität zueinander aufweisen, sodass sich die Polymerketten bevorzugt auf dem Gelnetzwerk abscheiden.
- Das Gelnetzwerk muss über eine hinreichend große Oberfläche und Stabilität verfügen, damit infolgedessen genügend Keimstellen für das Kristallisieren der Polymerketten bereitstehen. Das Solvogel wird somit dünn ummantelt, ohne dass die fibrilläre Struktur Schaden nimmt und größere Sphärolithe gebildet werden.
- Gelator und Polymer können nur in bestimmten Mischungsverhältnissen und Konzentrationsbereichen eingesetzt werden, um homogene und stabile Komposite zu erhalten.

Die Gültigkeit dieser Regeln konnte, insbesondere anhand von Isosorbid-Derivaten in Kombination mit Polyolefinen, empirisch belegt werden. Vor allem bei der Missachtung der aufgestellten Leitsätze und den daraus resultierenden Ergebnissen lassen sich Erkenntnisse über ihre Richtigkeit ableiten. Die Quintessenz der Versuche aus Kapitel 5.1 bestätigen die aufgestellte Hypothese. Alle erhobenen Daten folgen der Logik der zugrundeliegenden Argumentationskette und es konnte kein konträrer Befund gemacht werden. Insbesondere die Bilder der REM-Raman-Kopplung vor und nach der Extraktion relevanter Gelatoranteile liefern einen starken Indizienbeweis für die vorhergesagte Kompositstruktur. Auch wenn die Ergebnisse der Isosorbid-Derivate mit Polyolefinen sehr eindeutig zu sein scheinen, bleibt nichtsdestotrotz ein gewisser Restzweifel an der Allgemeingültigkeit der Hypothese. Prinzipiell ist es denkbar das zukünftige Experimente, primär mit anderen Edukten, nicht den oben genannten Axiomen folgen. In diesem Fall müsste eine Anpassung der Theorie entsprechend der neuen Erkenntnisse vorgenommen werden.

Für die Herstellung stabilisierter Gelnetzwerke lieferten Isosorbid-Derivate (insbesondere TBPMN) in Verbindung mit linearen, teilkristallinen Polyolefinen (UHMWPE & PP) reproduzierbar die besten Ergebnisse. Für dieses System eignete sich TCB als Lösemittel besonders gut. Das erhaltene Kompositmaterial zeichnet sich im aerogelnen Zustand durch eine feine, offenporige Struktur mit hoher spezifischer Oberfläche, geringer Dichte und guten mechanischen Eigenschaften aus. Die strukturdirigierende Funktion des Gelators determiniert das Erscheinungsbild des Netzwerks auf nanoskaliger Ebene. Die gleichmäßige, dünnschichtige Kristallisation des Polymers auf der Fibrillenoberfläche liefert die notwendige Stabilität um die Kompositmaterialien sinnvoll nutzbar zu machen. Durch die feine Struktur und den unpolaren Charakter der bevorzugt verwendeten Polyolefine verfügen die Materialien über eine superhydrophobe Oberfläche und weisen somit einen Lotuseffekt auf. Da der Gelator in erster Linie für die Strukturbildung notwendig ist, im fertigen Material aber nur eine untergeordnete Rolle spielt, ist eine nachträgliche partielle Extraktion in Betracht zu ziehen. Es können bis zu 66% des Gelators aus TBPMN/Polyolefin-Kompositen entfernt und weitgehend recycelt werden, wodurch eine feinere Struktur mit unveränderten mechanischen Eigenschaften erhalten wird. Dabei schrumpfen die Monolithe leicht (12 – 18%). Da es sich bei dem Gelator um die mit Abstand teuerste Komponente im System handelt ist eine Extraktion und Wiederverwertung auch aus ökonomischer Sicht zu bevorzugen. Grundsätzlich gestaltet sich das sortenreine Recycling der Komposite als besonders einfach, da diese lediglich in einem geeigneten Lösemittel erneut homogen gelöst und abgekühlt werden müssen um die Struktur zu erneuern.

Die Kompositmaterialien verfügen über eine Vielzahl möglicher Anwendungen. Als Aerogel konnten spezifische Oberflächen von bis zu  $133 \text{ m}^2/\text{g}$  erreicht werden. Über die eingesetzte Gelator/Polymer-Konzentration lässt sich die Dichte der Komposite und linear damit verbunden auch ihre Härte einstellen. Dies hat ebenfalls einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit. Bei geringen Dichten konnten Dämmmaterialien mit gerade einmal  $27 \text{ mW}/\text{m}\cdot\text{K}$  erhalten werden, diese sind allerdings verhältnismäßig fragil. Für eine praktische Anwendung sollte ein Aerogel mit ca.  $0,1 \text{ g}/\text{cm}^3$  und  $30 \text{ mW}/\text{m}\cdot\text{K}$  geeignet sein. Damit weisen die Komposite eine geringere Wärmeleitfähigkeit als herkömmliche Isolationsmaterialien auf. Der stark hydrophobe Charakter und das hohe Porenvolumen der Aerogele machen diese weitergehend zu ausgezeichneten Absorbentien für Öle und andere organische Materialien aus wässrigen Systemen. Da kein flüssiges Wasser in das Material eindringen kann, Wasserdampf allerdings hindurchgelassen wird, ist ebenfalls eine Anwendung in der Membrandestillation denkbar.

Die Verwendung der Gelator/Polymer-Komposite als Trägermaterial für latente Wärmespeicher ist gleichermaßen naheliegend wie effektiv. Klassische formstabile PCMs werden über das Fluten von porösen Supportmaterialien hergestellt. Für ähnlich leistungsfähige Materialien müssen hierfür zunächst Aerogele als Träger aufwändig generiert und überkritisch getrocknet werden. Dies erfordert Zeit, Energie und apparativ aufwändige Anlagen. Die einschrittige Kompositherstellung, bei welcher der latente Wärmespeicher als Lösemittel fungiert, erlaubt eine extreme Simplifizierung des Prozesses, da es die separierte Supportherstellung obsolet macht. Simultan werden auf diese Art die Beladungsraten der Komposite verbessert. Es wurden Proben mit einem PCM/Support-Verhältnis zwischen 19:1 und 39:1 hergestellt. Die besten Ergebnisse wurden mit 4 w% (24:1) einer TBPMN/UHMWPE-Mischung (1:1) in Paraffin erzielt. Die Erstarrungsenthalpie der Komposite liegt mit

177,5 J/g sehr nah am Wert des reinen Wachses (186,3 J/g). Analoge Arbeiten, in denen ausschließlich Gelatoren zugesetzt wurden, liefern zwar ähnliche Beladungsraten und Enthalpien, bleiben aber hinsichtlich der Formstabilität und Rückhaltefähigkeit weit zurück. Die besten in dieser Arbeit entwickelten Kompositmaterialien verlieren über 20 Schmelz- und Erstarrungszyklen  $\leq 5\%$  ihrer Masse. Dabei findet der Verlust insbesondere in den ersten 10 Zyklen statt. Danach bleibt die Masse weitestgehend konstant und es scheint sich ein Plateau einzustellen. Die Komposite übertreffen den aktuellen Stand der Technik deutlich. Die Materialeigenschaften sind vergleichbar mit den etablierten Systemen, bei deutlich erhöhter Beladungsrate und ressourcenschonender Herstellung.

## 6.2 Ausblick

Da die in dieser Arbeit beschriebene synergetische Nutzung von Gelator/Polymer-Kompositen eine Neuheit darstellt, bieten sich viele Möglichkeiten die Forschung daran sinnvoll weiterzuführen. Aus akademischer Sicht ist zunächst eine tiefergehende Betrachtung des Systems und seiner Grenzen anzustreben. Die Isosorbid-Derivate in Kombination mit verschiedenen teilkristallinen Polyolefinen eigneten sich zwar als Modell sehr gut, dennoch sollten andere Gelator- und Polymerklassen analogen wissenschaftlichen Fragestellungen ausgesetzt werden, um die Allgemeingültigkeit der gemachten Aussagen sicherzustellen. Hierbei könnten digitale Modelle und theoretische Rechnungen des Molekülverhaltens in Kombination mit entsprechenden Realversuchen eine Schlüsselfunktion einnehmen. Durch gezielte Optimierung der Wechselwirkung zwischen den Edukten und dem Lösemittel, sowie durch chemische Reaktionen (z.B. Vernetzung) könnten feinere Morphologien oder mechanisch stabilere Netzwerke erhalten werden. Eine Überführung der Methodik in polare Systeme stellt ebenfalls eine interessante Option dar, insbesondere zur Durchführung von Folgereaktionen und der Einführung von funktionellen Gruppen. Die Diversität der Möglichkeiten ist zum aktuellen Zeitpunkt schwer einzuschätzen. Auch der Aufbau von interpenetrierenden Netzwerken über die Verwendung mehrerer Gelatoren, welche nur geringfügig oder nicht miteinander interagieren, könnte zu interessanten und sehr variablen Materialeigenschaften führen.

Auch auf die Erforschung des praktischen Nutzens der Komposite sollte ein Augenmerk gelegt werden. Für eine Anwendung als Hochleistungsdämmstoff sind die bisherig erzielten Wärmeleitfähigkeiten noch nicht ausreichend. Durch die derzeit zu hohe Porengröße ist kein Knudseneffekt möglich, weswegen ein Messwert von 26 mW/m·K nicht unterschritten werden kann. Für diesen Bereich sollte versucht werden feinere stabile Netzwerkstrukturen zu erzeugen, da hier sonst eine natürliche Grenze besteht. Hierzu müssten Gelatoren verwendet werden, welche raumerfüllend dünnere Fibrillen erzeugen, ohne sich zu dickeren Strängen zusammen zu lagern. Aus thermodynamischer Sicht ist dies allerdings ungünstig und damit unwahrscheinlich mit einem derart einfachen System zu realisieren. Möglicherweise führt eine Gelbildung durch eine vernetzende Reaktion zu besseren Ergebnissen. Alternativ könnte die Störung der Gelation durch z.B. Ultraschall oder eine veränderte Temperaturführung ein weiterer Ansatzpunkt sein.

Die Modifikation von Oberflächen durch das Einführen von funktionellen Gruppen, analog zum PP-MSA-Graft, erweitert ebenfalls den Anwendungshorizont. Neben der Membrandestillation von Wasser

können so auch spezifische Trennprozesse realisiert werden. Weitergehend könnten entsprechende Aerogele oder Solvogel in der heterogenen Katalyse, als Gasfilter oder Säulenmaterial verwendet werden. Ungeachtet der guten Absorberfähigkeiten ist nicht davon auszugehen, dass die Komposite auf diesem Gebiet zum Einsatz kommen, da sie über keine relevante Quellbarkeit verfügen.

Bezüglich der Verwendung der Komposite zur Herstellung von formstabilen latenten Wärmespeichern wurden bereits sehr gute Ergebnisse erzielt, auf denen weitere Forschung aufgebaut werden sollte. Neben detaillierter Betrachtung von Einflussgrößen wie Kettenlänge, Schmelzpunkt, Viskosität und Polarität des verwendeten PCMs, ist auch eine Variation der verwendeten Edukte interessant. Darüber hinaus ist das beschriebene System bereits hinreichend gut, um anwendungsnahe Versuche über längere Zeiträume durchzuführen. Hierfür sollten reale Bauteile konzipiert und ihre Leistungsfähigkeit über die Anwendungsdauer quantifiziert werden. Sollte im Anwendungsfall eine schnelle Wärmeabfuhr von Nöten sein, sind die Zugabe von Ruß oder anderen Materialien zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, sowie die Herstellung der Komposite in einem metallischen Gitter in Betracht zu ziehen.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anteile der Anwendungsbereiche von Wärme am Endenergieverbrauch in Deutschland 2021.....	1
Abbildung 2: Auftragung des Löslichkeitsverhaltens eines Gelators über Hansen-Parameter in verschiedenen Lösemittelzusammensetzungen. (blau = löslich, grün = Gelbildung, rot = unlöslich) [23].....	4
Abbildung 3: Aufbau von Gelnetzwerken und ihre analytischen Nachweise [21] .....	5
Abbildung 4: Fotografie eines Silicat-Aerogels .....	6
Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Gelnetzwerks [34] .....	6
Abbildung 6: REM-Bild eines Resorcin-Formaldehyd-Aerogels [33] .....	7
Abbildung 7: Aerogeltrocknung und p/T-Diagramm von CO <sub>2</sub> [33, 38] .....	8
Abbildung 8: Wärmetransportmechanismen (gestrichelt) und effektive Wärmeleitfähigkeit (durchgezogen) bei hochporösen Dämmstoffen [44] .....	10
Abbildung 9: Methoden zur Speicherung von thermischer Energie (analog zu [50]) .....	14
Abbildung 10: Mögliche Anwendungsbereiche von PCMs: Temperaturregelung (links) und Speicherung und von Wärme oder Kälte mit geringer Temperaturänderung (rechts) [50] .....	15
Abbildung 11: Übersicht der Materialklassen mit typischen volumetrischen Schmelzenergie- und Schmelztemperaturbereichen (Urquelle: ZAE Bayern) [65].....	16
Abbildung 12: Schematische Darstellung der postulierten Gelator-Polymer-Kompositbildung für Aerogele. (Polymer - Lila / Gelator – Grün) (basierend auf [74]).....	18
Abbildung 13: Temperaturabhängige Kristallisationsrate als Produkt von Keimbildung und Stofftransport [82] .....	19
Abbildung 14: Mindmap der Stoffgruppen und Einflussgrößen (gestrichelt = weniger explizit betrachtet) .....	20
Abbildung 15: Variablen und Messgrößen zur Beurteilung des Systems * nicht weiterführend betrachtet.....	21
Abbildung 16: Übersicht zu möglichen Anwendungen für die Kompositmaterialien.....	23
Abbildung 17: Isosorbiderivate .....	26
Abbildung 18: PP-Solvogel mit relativ hohem Polymeranteil (35%) im Polymer/Gelator-Gemisch.....	30
Abbildung 19: UHMWPE-Solvogel mit relativ geringem Polymeranteil (4%) .....	30
Abbildung 20: PP-Aerogel.....	30
Abbildung 21: Reaktormodel, Querschnitt und tatsächlicher Aufbau.....	32
Abbildung 22: Reaktor mit CO <sub>2</sub> (Links = flüssig / Mitte = im Übergang zum überkritischen Zustand / Rechts = überkritisch).....	33
Abbildung 23: Schematische Darstellung der möglichen Herstellungsrouten zur Synthese formstabiler latenter Wärmespeicher .....	34
Abbildung 24: Skizze des Messaufbaus zur Bestimmung des Massenverlustes über mehrere Schmelz-/Erstarrungszyklen .....	39
Abbildung 25: Strukturformel von TBPMN .....	42
Abbildung 26: Mögliches Arrangement von TBPMN-Molekülen nach der Gelation (links – Avogadro Software / rechts – ChemBio 3D Ultra Software[11]).....	42
Abbildung 27: REM-Bild von einem überkritisch getrockneten TBPMN-Gel (3 w%) aus TCB.....	42
Abbildung 28: REM-Bilder von einem TBPMN-Gel (3 w%) nach Gefriertrocknung aus Benzol.....	43
Abbildung 29: Strukturformel vom Grundgerüst der verwendeten Isosorbid-Derivate und Modell der Aggregate von 1,3:2,4-Dibenzyliden-d-sorbitol (DBS) [10] .....	43

Abbildung 30: Strukturformel von 1,3,5-Tris(2,2-Dimethylpropionylamino)benzol (Irgaclear XT 386)(links) REM-Aufnahmen einer Fibrille nach Gefriertrocknung aus Benzol (mitte) und mit angelagertem syndiotaktischen Polystyrol (sPS) (rechts).....	45
Abbildung 31: Strukturformel eines L-Valin-Organogelators und REM-Aufnahme eines Gels nach Gefriertrocknung (2,5 w%) .....	45
Abbildung 32: Struktur des L-Asparaginsäure-Basierten Gelators "F2" .....	46
Abbildung 33: Strukturformel eines PP-MSA-Graft [102] .....	47
Abbildung 34: Strukturformel von PE1818.....	48
Abbildung 35: PE1818 Kristallite aus 3% Lösung in TCB.....	48
Abbildung 36: REM-Bilder von TBPMN/PP-Aerogelen mit 1,5 w% Feststoffanteil (25% Polymer) (Gefriertrocknung) .....	49
Abbildung 37: REM-Bilders eines TBPMN-PP-MSA-Aerogels; 1,5 w% Feststoffanteil (10% Polymer) (Gefriertrocknung) .....	50
Abbildung 38: REM-Bilder von TBPMN/Polyethylen-Aerogelen (5000-fache Vergrößerung)(2 w% Feststoffanteil; Polymeranteil 10 %;) (a = HDPE (1), b = HDPE (2), c = UHMWPE) .....	51
Abbildung 39: REM-Bilder von TBPMN-Proben mit C3/C4-Copolymeren nach Gefriertrocknung aus Benzol.....	52
Abbildung 40: REM-Bilders eines TBPMN-PMP-Aerogels; 1,5 w% Feststoffanteil (10% Polymer) (Gefriertrocknung) .....	52
Abbildung 41: REM-Bilder von TBPMN/PE1818-Aerogelen mit 1,5 w% Feststoffanteil (10% Polymer) (Gefriertrocknung) .....	53
Abbildung 42: REM-Bilder von TBPMN/PVC -Aerogelen mit 1,5 w% Feststoffanteil (33% Polymer) (Gefriertrocknung aus Cyclohexan).....	54
Abbildung 43: REM-Bilder von D3,4-DMBS/UHMWPE-Aerogelen mit 1,5 w% Feststoffanteil (10% Polymer; Gefriertrocknung) .....	54
Abbildung 44: REM-Bilder von D2,4 DMBS/UHMWPE-Aerogelen mit 1,5 w% Feststoffanteil (10% Polymer)(Gefriertrocknung).....	55
Abbildung 45: REM-Aufnahmen eines 1,3,5-Tris(2,2-Dimethylpropionylamino)benzol-Aerogel mit sPS-Anlagerungen (Gefriertrocknung aus Benzol) .....	55
Abbildung 46: REM-Bilder vom L-Asparaginsäure-basierter Gelator F2 als Komposit mit UHMWPE ..	56
Abbildung 47: REM-Bilder von TBPMN/HDPE(1)-Aerogelen; 1,5 w% Feststoffanteil; Polymeranteil a) 4%, b) 35%, c) 80%, d) 100% .....	57
Abbildung 48: REM-Bilder von UHMWPE/TBPMN-Aerogelen mit 1,5 w% Feststoffanteil; a) 4%, b) 10%, c) 35% und d) 65% Polymer .....	58
Abbildung 49: REM-Bilder von PP/TBPMN-Aerogelen mit 1,5 w% Feststoffanteil; a) 10%, b) 25%, c) 35%, d) 50%, e) 65% und f) 80%.....	59
Abbildung 50: TBPMN-Struktur - Aufgeteilt in die unterschiedlichen Bereiche des Moleküls (Grün = aliphatisch/unpolar, Blau = aromatisch, Rot = aliphatisch/polar) .....	61
Abbildung 51: Verschiebung der Kristallisationstemperatur (PP - Blau, PP/TBPMN-Bulk - Schwarz, PP/TBPMN-Aerogel – Rot).....	62
Abbildung 52: REM-Bilder von TBPMN-Proben mit 2,25 w% Feststoffgehalt (Links UHMWPE 10% Polymer/ Rechts PP 25% Polymer).....	63
Abbildung 53: Zusammenhang zwischen der Druckspannung bei 50% Stauchung und dem Feststoffgehalt eines TBPMN/PP-Komposits mit konstantem Gelator/Polymer-Verhältnis .....	63
Abbildung 54: REM-Bilder von TBPMN/D2,4-DMBS-Proben mit UHMWPE stabilisiert (1,5 w% in TCB (5% Polymer)); a) TBPMN/UHMWPE, b) D2,4-DMBS/UHMWPE, c) TBPMN:D2,4-DMBS 3:1 /UHMWPE, d) TBPMN:D2,4-DMBS 1:1 /UHMWPE, e) TBPMN:D2,4-DMBS 1:3 /UHMWPE .....	64

Abbildung 55: REM-Bild einer TBPMN:D2,4-DMBS 1:1 /UHMWPE-Probe (1,5 w% in TCB (5% Polymer))	65
Abbildung 56: REM-Bilder von TBPMN/D3,4-DMBS-Proben mit UHMWPE stabilisiert (1,5 w% in TCB (5% Polymer)); a) TBPMN/UHMWPE, b) D3,4-DMBS/UHMWPE, c) TBPMN:D3,4-DMBS 3:1 /UHMWPE, d) TBPMN:D3,4-DMBS 1:1 /UHMWPE, e) TBPMN:D2,4-DMBS 1:3 /UHMWPE	66
Abbildung 57: REM-Bilder von TBPMN/DpEBS-Proben mit UHMWPE stabilisiert (1,5 w% in TCB (5% Polymer)); a) TBPMN:DpEBS 3:1 /UHMWPE, b) TBPMN:DpEBS 1:1 /UHMWPE, c) TBPMN:DpEBS 1:3 /UHMWPE	67
Abbildung 58: REM-Bilder von TBPMN/DpEBS-Proben (3:1) mit PP stabilisiert (1,5 w% in TCB (25% Polymer))	67
Abbildung 59: REM-Bilder von TBPMN/D2,4-DMBS-Proben (3:1) mit PP stabilisiert (1,5 w% in TCB (25% Polymer))	68
Abbildung 60: REM-Bilder von TBPMN / D3,4-DMBS-Proben (3:1) mit PP stabilisiert (1,5 w% in TCB (25% Polymer))	69
Abbildung 61: REM-Bilder von TBPMN/PP:UHMWPE stabilisierten Proben (1,5 w% in TCB (30% PP, 5% UHMWPE))	70
Abbildung 62: REM-Bilder von TBPMN/PP:UHMWPE stabilisierten Proben (1,5 w% in TCB (25% PP, 10% UHMWPE))	71
Abbildung 63: REM-Bilder von TBPMN/PP:PE1818 stabilisierten Proben (1,5 w% in TCB (10% PP, 25% PE1818))	71
Abbildung 64: Lösemittelaustausch von TBPMN-Polyolefin-Kompositen	72
Abbildung 65: Lösemittelaustausch von TBPMN-PVC-Kompositen	73
Abbildung 66: REM-Bilder von TBPMN / Polymer Proben (1,5 w%; 1=Gefriertrocknung, 2=überkritische Trocknung); a) TBPMN/PE1818 (20% Polymer), b) TBPMN/PP (20% Polymer), c) TBPMN/PP:PE1818 (20% Polymer 1:1)	74
Abbildung 67: Schematische Darstellung der Organogelator- basierten Aerogelsynthese. (Polymer - Lila / Gelator – Grün)	76
Abbildung 68: REM-Bild einer 75% TBPMN/25% PP Probe (1,5 w% in TCB) nach der TBPMN-Extraktion via tBuOH (66% entfernt / 50% rückgewonnen)	77
Abbildung 69: Hypotetische Skizze einer stabilisierten Gelatorfibrille; a) nach der initialen Herstellung, b) nach der Extraktion mit tBuOH	78
Abbildung 70: Hypotetischer Ablauf der Gelatorextraktion; Grün = Gelator, Lila = Polymer, Rot = Phasengrenze mit Grenzflächenspannung, schraffierter Hintergrund = Lösemittel	78
Abbildung 71: REM-Raman Kopplungsbild einer 75% TBPMN/25% PP Probe (1,5 w% in TCB) vor und nach der TBPMN-Extraktion (eindeutig identifiziertes Polymer = rot)	79
Abbildung 72: Zusammenhang von Shore 0 Härte zur Dichte bei Aerogelen	81
Abbildung 73: 180 mg schwere 2,5 w% TBPMN:UHMWPE (95:5) Aerogelprobe die 1,8 kg schweres Stahlgewicht hält	82
Abbildung 74: Zusammenhang von Wärmeleitfähigkeit und Dichte bei Aerogelen	82
Abbildung 75: REM-Bild der Schnittfläche eines TBPMN/PP-Aerogels und Aufnahmen von Wassertropfen auf der Aerogeloberfläche	84
Abbildung 76: Bild einer faserverstärkten Membran (TBPMN/UHMWPE (3 w%; 10% Polymer) und der Struktur im REM (a) Querschnitt mit Glasfasern b) Querschnitt ohne Faserverstärkung)	85
Abbildung 77: Aufnahme von eingefärbtem TCB in einen Aerogelkörper	85
Abbildung 78: REM-Bilder der Supportstruktur - links: 5 w% TBPMN/PP-Komposit (60/40) nach der Herstellung in Paraffin mit anschließendem Lösemittelaustausch zu Cyclohexan und	

Gefriertrocknung – rechts: 1.5 w% TBPMN/PP (75/25) Aerogel (Herstellung wie zuvor beschrieben – Gefriertrocknung aus Benzol).....	87
Abbildung 79: Einfluss des Messgitters auf die Messwerte bei identischen Paraffinwachsproben (4 w% UHMWPE/TBPMN (1:1).....	88
Abbildung 80: Masseverlust von drei Paraffinwachs-Proben (4 w% Support; Komposit 1:1 vs. 4 w% individuelle Einsatzstoffe; PTFE-Gitter).....	88
Abbildung 81: Massenänderung von Paraffinkompositmaterialien mit verschiedenen Supportzusammensetzungen über mehrere Zyklen (PE-Gitter).....	89
Abbildung 82: Einfluss des Massenanteils des Supportmaterials auf die Rückhaltefähigkeit (TBPMN/PP - 60/40)(UHMWPE/TPBMN - 50/50) – gemessen auf einem PE-Gitter .....	90
Abbildung 83: TBPMN/UHMWPE-stabilisierte Paraffinprobe im festen Zustand.....	91
Abbildung 84: TBPMN/UHMWPE-stabilisierte Paraffinprobe im geschmolzenen Zustand.....	92
Abbildung 85: 92 g schwere Paraffinprobe vor und nach thermischer Belastung im Ofen bei 65 °C (a = unstabilisiert).....	92
Abbildung 86: 92 g schwere Paraffinprobe vor und nach thermischer Belastung im Ofen bei 65 °C (b = 4 w% TBPMN/UHMWPE 50/50) .....	93
Abbildung 87: PCM-Proben auf Filterpapier, vor und nach thermischer Belastung im Ofen (1 h) (a = unstabilisiert, b = 4% TBPMN/UHMWPE 50/50).....	93
Abbildung 88: Verformung von zylinderförmigen, stabilisierten PEG 8000-Proben nach 20 Schmelz-/Erstarrungszyklen mit verschiedenen Isosorbid-Derivaten (2 w% Komposite (70% Gelator / 30% UHMWPE) .....	95
Abbildung 89: Temperaturverlauf beim Aufschmelzen von Paraffinproben mit unterschiedlich hohem Gelatorgehalt .....	96
Abbildung 90: DSC-Abkühlkurven von Paraffin und Paraffin-Kompositen .....	97
Abbildung 91: Beispielhafter Messverlauf einer stabilisierten PCM-Probe anhand eines Paraffin-TBPMN/UHMWPE Komposit 4 w% TBPMN/UHMWPE (50/50).....	97
Abbildung 92: DSC-Kurven von 50 Schmelz- und Verfestigungszyklen von einem stabilisierten Paraffinkomposit (5 w%; TBPMN/UHMWPE 1:1) .....	98
Abbildung 93: DSC-Kurven von 100 Schmelz- und Verfestigungszyklen von einem stabilisierten Paraffinkomposit (2,5 w%; TBPMN/UHMWPE 1:1) .....	99

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einsatzstoffe zur Gelatorsynthese.....	27
Tabelle 2: Ausbeute der Gelatorsynthesen.....	27
Tabelle 3: Ergebnisse der Gelbildungsversuche mit den selbst hergestellten Gelatoren .....	44
Tabelle 4: Gelbildungsverhalten von Isosorbid-Derivaten in TCB (gemessen via DSC) (Beispielmessung im Anhang) .....	44
Tabelle 5: Liste einiger eingesetzter Polymere mit zugehöriger molarer Masse, Schmelzpunkt und Kristallinität .....	47
Tabelle 6: Geeignete TBPMN/Polyolefin-Mischungen zum Erhalt der postulierten Kompositstrukturen (1,5 w% aus TCB).....	60
Tabelle 7: Vergleich der spezifischen Oberfläche nach überkritischer Trocknung und Gefriertrocknung .....	75
Tabelle 8: Extraktionsverhalten von TBPMN/PP-Proben (1,5w% in TCB; 25% Polymer) .....	77
Tabelle 9: Kontaktwinkel von TBPMN-Aerogelen (1,5 w%) mit verschiedenen Polymeren und Verhältnissen.....	83
Tabelle 10: Kontaktwinkel von verschiedenen TBPMN/PP-Aerogelee (90:10) mit unterschiedlichem Feststoffanteil.....	84
Tabelle 11: Erweichungsbereiche von formstabilen Paraffin-Proben (5 g mit 5 g Auflast). .....	91
Tabelle 12: Restmasse verschiedener PCM-Kompositproben nach 20 Messzyklen (PTFE-Gitter) .....	94
Tabelle 13: Auswertung der DSC-Messungen von PCM-Kompositen hinsichtlich der Schmelz- und Erstarrungsenthalpie .....	100
Tabelle 14: Literaturvergleich von aktuellen PCM-Kompositen mit den in dieser Arbeit hergestellten Materialien hinsichtlich der Beladungsrate .....	101

## Literatur

- [1] Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, *G8 Gipfel 2007 Heiligendamm: Durchbruch beim Klimaschutz*, [https://www.g-8.de/nn\\_90704/Content/DE/Artikel/G8Gipfel/2007-06-07-g8-klimaschutz.html](https://www.g-8.de/nn_90704/Content/DE/Artikel/G8Gipfel/2007-06-07-g8-klimaschutz.html) **2009**.
- [2] Climate Action, *EU Action*, [https://ec.europa.eu/clima/eu-action\\_de](https://ec.europa.eu/clima/eu-action_de) **2022.000Z**.
- [3] World Meteorological Organization (WMO), W. M. Organization, *WMO Atlas of Mortality and Economic Losses from Weather, Climate and Water Extremes (1970–2019) (WMO-No. 1267)*, WMO, WMO, Geneva **2021**.
- [4] D. Eckstein, V. Künzel, L. Schäfer, *Global Climate Risk Index 2021: Who Suffers Most Extreme Weather Events? Weather-Related Loss Events in 2019 and 2000-2019*, Germanwatch Nord-Süd Initiative e.V, Bonn **2021**.
- [5] D. Ürge-Vorsatz, L. F. Cabeza, S. Serrano, C. Barreneche, K. Petrichenko, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *41*, 85 – 98. DOI: 10.1016/j.rser.2014.08.039.
- [6] U. Bigalke, A. Armbruster, F. Lukas, O. Krieger, C. Schuch, J. Kunde, *Der dena-Gebäudereport 2016: Statistiken und Analysen zur Energieeffizienz im Gebäudebestand*, Berlin **2016**.
- [7] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Energieeffizienz in Zahlen: Entwicklungen und Trends in Deutschland 2019*, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), Berlin **2019**.
- [8] Deutsche Energie-Agentur (Hrsg.) (dena, 2022), *DENA-Gebäudereport 2023: Zahlen, Daten, Fakten zum Klimaschutz im Gebäudebestand*, Berlin.
- [9] M. Suzuki, Y. Nakajima, M. Yumoto, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa, *Langmuir* **2003**, *19 (21)*, 8622 – 8624. DOI: 10.1021/la034772v.
- [10] S. Yamasaki, Y. Ohashi, H. Tsutsumi, K. Tsujii, *BCSJ* **1995**, *68 (1)*, 146 – 151. DOI: 10.1246/bcsj.68.146.
- [11] D. R. Trivedi, P. Dastidar, *Chem. Mater.* **2006**, *18 (6)*, 1470 – 1478. DOI: 10.1021/cm0523586.
- [12] W.-C. Lai, Y.-C. Lee, *RSC Adv.* **2016**, *6 (100)*, 98042 – 98051. DOI: 10.1039/C6RA18230E.
- [13] K. Hanabusa, M. Suzuki, *Polym J* **2014**, *46 (11)*, 776 – 782. DOI: 10.1038/pj.2014.64.
- [14] M. Suzuki, H. Saito, K. Hanabusa, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2009**, *25 (15)*, 8579 – 8585. DOI: 10.1021/la8040924.
- [15] K. K. Diehn, H. Oh, R. Hashemipour, R. G. Weiss, S. R. Raghavan, *Soft matter* **2014**, *10 (15)*, 2632 – 2640. DOI: 10.1039/c3sm52297k.
- [16] B. O. Okesola, V. M. P. Vieira, D. J. Cornwell, N. K. Whitelaw, D. K. Smith, *Soft matter* **2015**, *11 (24)*, 4768 – 4787. DOI: 10.1039/c5sm00845j.
- [17] K. Bernland, T. Tervoort, P. Smith, *Polymer* **2009**, *50 (11)*, 2460 – 2464. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.03.010.
- [18] C. Lindqvist, J. Bergqvist, C.-C. Feng, S. Gustafsson, O. Bäcke, N. D. Treat, C. Bounioux, P. Henriksson, R. Kroon, E. Wang, A. Sanz-Velasco, P. M. Kristiansen, N. Stingelin, E. Olsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, C. Müller, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4 (9)*, 1301437. DOI: 10.1002/aenm.201301437.
- [19] F. Abraham, R. Kress, P. Smith, H.-W. Schmidt, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214 (1)*, 17 – 24. DOI: 10.1002/macp.201200487.
- [20] R. van Lommel, J. Zhao, W. M. de Borggraeve, F. de Proft, M. Alonso, *Chem. Sci.* **2020**, *11 (16)*, 4226 – 4238. DOI: 10.1039/d0sc00129e.
- [21] A. C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*, The Kluwer International Series in Sol-Gel Processing, Vol. 1, Springer US, Boston, MA, s.l. **1998**.
- [22] E. R. Draper, D. J. Adams, *Chem* **2017**, *3 (3)*, 390 – 410. DOI: 10.1016/j.chempr.2017.07.012.
- [23] N. Yan, Z. Xu, K. K. Diehn, S. R. Raghavan, Y. Fang, R. G. Weiss, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135 (24)*, 8989 – 8999. DOI: 10.1021/ja402560n.

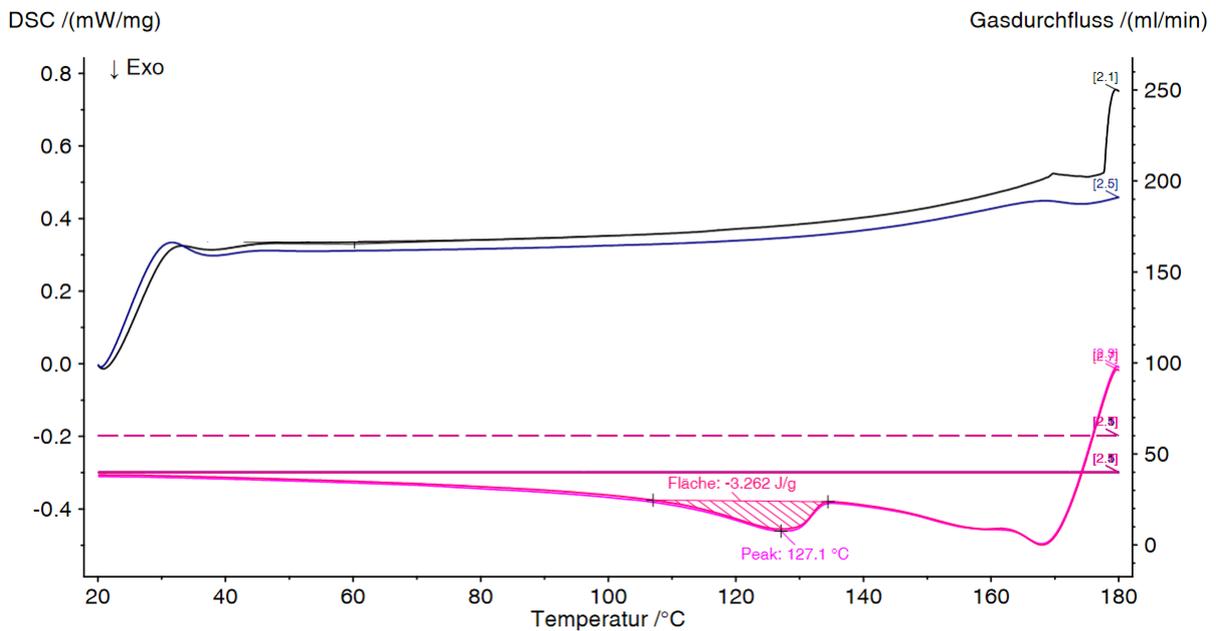
- [24] A. Thierry, C. Straupé, J.-C. Wittmann, B. Lotz, *Macromol. Symp.* **2006**, 241 (1), 103 – 110. DOI: 10.1002/masy.200650915.
- [25] D. Dasgupta, A. Thierry, C. Rochas, A. Ajayaghosh, J. M. Guenet, *Soft matter* **2012**, 8 (33), 8714. DOI: 10.1039/c2sm26000j.
- [26] C. Shi, Z. Huang, S. Kilic, J. Xu, R. M. Enick, E. J. Beckman, A. J. Carr, R. E. Melendez, A. D. Hamilton, *Science (New York, N.Y.)* **1999**, 286 (5444), 1540 – 1543. DOI: 10.1126/science.286.5444.1540.
- [27] S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.* **1932**, 36 (1), 52 – 64. DOI: 10.1021/j150331a003.
- [28] S. Jiang, S. Agarwal, A. Greiner, *Angew. Chem.* **2017**, 129 (49), 15726 – 15745. DOI: 10.1002/ange.201700684.
- [29] C. Daniel, S. Longo, G. Guerra, *Polyolefins Journal* **2015**, 2 (1). DOI: 10.22063/poj.2015.1113.
- [30] S. T. Nguyen, J. Feng, N. T. Le, A. T. T. Le, N. Hoang, V. B. C. Tan, H. M. Duong, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52 (51), 18386 – 18391. DOI: 10.1021/ie4032567.
- [31] S. Zhao, W. J. Malfait, N. Guerrero-Alburquerque, M. M. Koebel, G. Nyström, *Angew. Chem.* **2018**, 130 (26), 7704 – 7733. DOI: 10.1002/ange.201709014.
- [32] Rainer Brandt, *Sauer katalysierte, unterkritisch getrocknete Resorcin-Formaldehyd-Aerogele und daraus abgeleitete Kohlenstoff-Aerogele*, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg **2004**.
- [33] Lorenz Ratke, *Organische und anorganische Aerogele: Werkstoffe mit Potential für Triebwerksanwendungen?*, [https://www.dlr.de/wf/Portaldata/23/Resources/dokumente/wf-kolloquium/Organische\\_und\\_anorganische\\_Aerogele.pdf](https://www.dlr.de/wf/Portaldata/23/Resources/dokumente/wf-kolloquium/Organische_und_anorganische_Aerogele.pdf).
- [34] P. C. Hiemenz, T. Lodge, *Polymer chemistry*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton **2007**.
- [35] Matthias Wiener, *Synthese und Charakterisierung Sol-Gel-basierter Kohlenstoff-Materialien für die Hochtemperatur-Wärmedämmung*, Würzburg **2009**.
- [36] T. Shimizu, K. Kanamori, K. Nakanishi, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2017**, 23 (22), 5176 – 5187. DOI: 10.1002/chem.201603680.
- [37] L. Zhu, Y. Wang, S. Cui, F. Yang, Z. Nie, Q. Li, Q. Wei, *Molecules (Basel, Switzerland)* **2018**, 23 (8). DOI: 10.3390/molecules23081935.
- [38] R. Ostermann, F. Leven, C. Weidmann, *Auf dem Weg zu günstigen Aerogelen: Kick-off Meeting*, Recklinghausen **2017**.
- [39] A. Griesinger, *Wärmemanagement in der Elektronik: Theorie und Praxis*, Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2019**.
- [40] Harald Riss, *Strahlungstransport in dispersen nicht-transparenten Medien*, Boveri & Cie AG, Heidelberg **1985**.
- [41] M. Wiener, *Synthese und Charakterisierung Sol-Gel-basierter Kohlenstoff-Materialien für die Hochtemperatur-Wärmedämmung*, Würzburg, Universität, *Dissertation*, **2009**.
- [42] H. Reiss, *Strahlungstransport in dispersen nicht-transparenten Medien*, Würzburg, Universität *Habil.-Schr.*, 1986, Universitätsbibliothek der Universität Würzburg **2011**.
- [43] A. Beck, U. Heinemann, M. Reidinger, J. Fricke, *Journal of Thermal Envelope and Building Science* **2004**, 27 (3), 227 – 234. DOI: 10.1177/1097196304039831.
- [44] W. Schulle, *Feuerfeste Werkstoffe: Feuerfestkeramik, Eigenschaften, prüftechnische Beurteilung, Werkstofftypen ; mit 143 Tabellen*, 1st ed., Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig **1990**.
- [45] W. Brenig, *Statistische Theorie der Wärme: Gleichgewichtsphänomene*, Springer eBook Collection, Springer, Berlin, Heidelberg **1992**.
- [46] X. Lu, O. Nilsson, J. Fricke, R. W. Pekala, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, 73 (2), 581 – 584. DOI: 10.1063/1.353367.
- [47] Matthias Johannes Rottmann, *Untersuchung des Wärmetransports in expandiertem Perlit zur Entwicklung einer akuumpulverisolation für Hochtemperatur-Anwendungen bis 800 °C*, **2020**.

- [48] Matthias Geisler, *Thermische Charakterisierung selbstevakuierender Kryodämmmaterialien durch Ausfrieren von Kohlenstoffdioxid als Füllgas*, Würzburg **2010**.
- [49] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim **2010**.
- [50] H. Mehling, *Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basics and applications*, SpringerLink Bücher, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2008**.
- [51] M. Kenisarin, K. Mahkamov, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11* (9), 1913 – 1965. DOI: 10.1016/j.rser.2006.05.005.
- [52] Q. Mao, H. Chen, Y. Yang, *J. Therm. Sci.* **2019**, *28* (2), 195 – 203. DOI: 10.1007/s11630-019-1076-x.
- [53] Y. Wang, B. Tang, S. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (35), 4354 – 4360. DOI: 10.1002/adfm.201203728.
- [54] J. Yang, G.-Q. Qi, L.-S. Tang, R.-Y. Bao, L. Bai, Z.-Y. Liu, W. Yang, B.-H. Xie, M.-B. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (24), 9625 – 9634. DOI: 10.1039/C6TA03733J.
- [55] T. Inagaki, T. Ishida, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (36), 11810 – 11819. DOI: 10.1021/jacs.6b05902.
- [56] A. M. Khudhair, M. M. Farid, *Energy Conversion and Management* **2004**, *45* (2), 263 – 275. DOI: 10.1016/S0196-8904(03)00131-6.
- [57] R. Kandasamy, X.-Q. Wang, A. S. Mujumdar, *Applied Thermal Engineering* **2007**, *27* (17-18), 2822 – 2832. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2006.12.013.
- [58] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza, H. Mehling, *Applied Thermal Engineering* **2003**, *23* (3), 251 – 283. DOI: 10.1016/s1359-4311(02)00192-8.
- [59] Y. Liu, Y. Yang, S. Li, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (46), 18134 – 18143. DOI: 10.1039/C6TA08850C.
- [60] A. R. Akhiani, M. Mehrali, S. Tahan Latibari, M. Mehrali, T. M. I. Mahlia, E. Sadeghinezhad, H. S. C. Metselaar, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (40), 22787 – 22796. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06089.
- [61] X. Zhang, P. Deng, R. Feng, J. Song, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95* (4), 1213 – 1218. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.01.025.
- [62] H. Yang, L. Feng, C. Wang, W. Zhao, X. Li, *European Polymer Journal* **2012**, *48* (4), 803 – 810. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.01.016.
- [63] J. Yang, E. Zhang, X. Li, Y. Zhang, J. Qu, Z.-Z. Yu, *Carbon* **2016**, *98*, 50 – 57. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.10.082.
- [64] Q. Guo, T. Wang, *J Mater Sci* **2013**, *48* (10), 3716 – 3721. DOI: 10.1007/s10853-013-7169-0.
- [65] Felix Michael Loistl, *Latentwärmespeicher in Wärmepumpensystemen: Speicherkonzepte und thermische Auslegung*, **2018**.
- [66] H. Hong, Y. Pan, H. Sun, Z. Zhu, C. Ma, B. Wang, W. Liang, B. Yang, A. Li, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**, *174*, 307 – 313. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.09.026.
- [67] A. Sari, *Energy Conversion and Management* **2004**, *45* (13-14), 2033 – 2042. DOI: 10.1016/j.enconman.2003.10.022.
- [68] J. Yang, X. Li, S. Han, Y. Zhang, P. Min, N. Koratkar, Z.-Z. Yu, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (46), 18067 – 18074. DOI: 10.1039/C6TA07869A.
- [69] X. Huang, Z. Liu, W. Xia, R. Zou, R. P. S. Han, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (5), 1935 – 1940. DOI: 10.1039/C4TA06735E.
- [70] L. Xia, P. Zhang, R. Z. Wang, *Carbon* **2010**, *48* (9), 2538 – 2548. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.03.030.
- [71] Z. Zhang, N. Zhang, J. Peng, X. Fang, X. Gao, Y. Fang, *Applied Energy* **2012**, *91* (1), 426 – 431. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.10.014.
- [72] M. Li, Z. Wu, H. Kao, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95* (8), 2412 – 2416. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.04.017.
- [73] B. Xu, Z. Li, *Applied Energy* **2013**, *105*, 229 – 237. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.01.005.

- [74] D. Wu, W. Wen, S. Chen, H. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (6), 2589 – 2600. DOI: 10.1039/C4TA06508E.
- [75] L. Niu, G. Bai, J. Song, *RSC Adv.* **2015**, 5 (28), 21733 – 21739. DOI: 10.1039/C4RA15420G.
- [76] J. Xu, X. Cheng, Y. Li, G. Yu, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* **2019**, 34 (3), 728 – 735. DOI: 10.1007/s11595-019-2110-2.
- [77] D. Fan, Y. Cao, J. Liu, D. Xiong, T. Qian, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2022**, 236, 111547. DOI: 10.1016/j.solmat.2021.111547.
- [78] M. Lazrag, C. Lemaitre, C. Castel, A. Hannachi, D. Barth, *The Journal of Supercritical Fluids* **2018**, 140, 394 – 405. DOI: 10.1016/j.supflu.2018.07.016.
- [79] L. Niu, G. Bai, J. Song, *RSC Adv.* **2015**, 5 (28), 21733 – 21739. DOI: 10.1039/C4RA15420G.
- [80] B. Jamart-Grégoire, S. Son, F. Allix, V. Felix, D. Barth, Y. Jannot, G. Pickaert, A. Degiovanni, *RSC Adv.* **2016**, 6 (104), 102198 – 102205. DOI: 10.1039/C6RA20803G.
- [81] N. Brosse, D. Barth, B. Jamart-Grégoire, *Tetrahedron Letters* **2004**, 45 (52), 9521 – 9524. DOI: 10.1016/j.tetlet.2004.10.139.
- [82] *Kunststofftechnik* (Eds: M. Bonnet), Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden **2014**.
- [83] M. Bonnet, in *Kunststofftechnik* (Eds: M. Bonnet), Springer Fachmedien Wiesbaden. Wiesbaden **2014**.
- [84] T. Rettelbach, J. Säuberlich, S. Korder, J. Fricke, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, 186, 278 – 284. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00051-8.
- [85] P. C. Thapliyal, K. Singh, *Journal of Materials* **2014**, 2014 (3), 1 – 10. DOI: 10.1155/2014/127049.
- [86] D. Lee, P. C. Stevens, S. Q. Zeng, A. J. Hunt, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, 186, 285 – 290. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00055-0.
- [87] Toshiaki Kobayashi, Kango Fujitani, Koichi Murai, *EP0051681B1*.
- [88] G. Palui, F.-X. Simon, M. Schmutz, P. J. Mesini, A. Banerjee, *Tetrahedron* **2008**, 64 (1), 175 – 185. DOI: 10.1016/j.tet.2007.10.061.
- [89] G. Palui, A. Garai, J. Nanda, A. K. Nandi, A. Banerjee, *The Journal of Physical Chemistry. B* **2010**, 114 (3), 1249 – 1256. DOI: 10.1021/jp908011v.
- [90] H. G. Khorana, *Chem. Rev.* **1953**, 53 (2), 145 – 166. DOI: 10.1021/cr60165a001.
- [91] Mettler-Toledo GmbH, *Easy Density Determination for Consistent Plastics Quality*, [https://www.mt.com/dam/non-indexed/po/labtec/12\\_Miscellaneous/Library-pages/AN\\_Density\\_Plastic\\_Parts\\_EN.pdf](https://www.mt.com/dam/non-indexed/po/labtec/12_Miscellaneous/Library-pages/AN_Density_Plastic_Parts_EN.pdf) **2016**.
- [92] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **1936**, 28 (8), 988 – 994. DOI: 10.1021/ie50320a024.
- [93] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (2), 309 – 319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
- [94] K. Herrmann, M. Kompatscher, T. Polzin, C. Ullner, A. Wehrstedt *Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen: Grundlagen und Überblick zu modernen Verfahren; mit 66 Tabellen*, expert-Verl., Renningen **2007**.
- [95] *DIN EN ISO 868:2003-10, Kunststoffe und Hartgummi\_ - Bestimmung der Eindruckhärte mit einem Durometer (Shore-Härte) (ISO\_868:2003); Deutsche Fassung EN\_ISO\_868:2003*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [96] *DIN ISO 7619-1:2012-02, Elastomere oder thermoplastische Elastomere\_ - Bestimmung der Eindringhärte\_ - Teil\_1: Durometer-Verfahren (Shore-Härte) (ISO\_7619-1:2010)*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [97] *DIN EN ISO 3386-1:2015-10, Polymere Materialien, weich-elastische Schaumstoffe\_ - Bestimmung der Druckspannungs-Verformungseigenschaften\_ - Teil\_1: Materialien mit niedriger Dichte (ISO\_3386-1:1986\_ + Amd\_1:2010); Deutsche Fassung EN\_ISO\_3386-1:1997\_ + A1:2010*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.

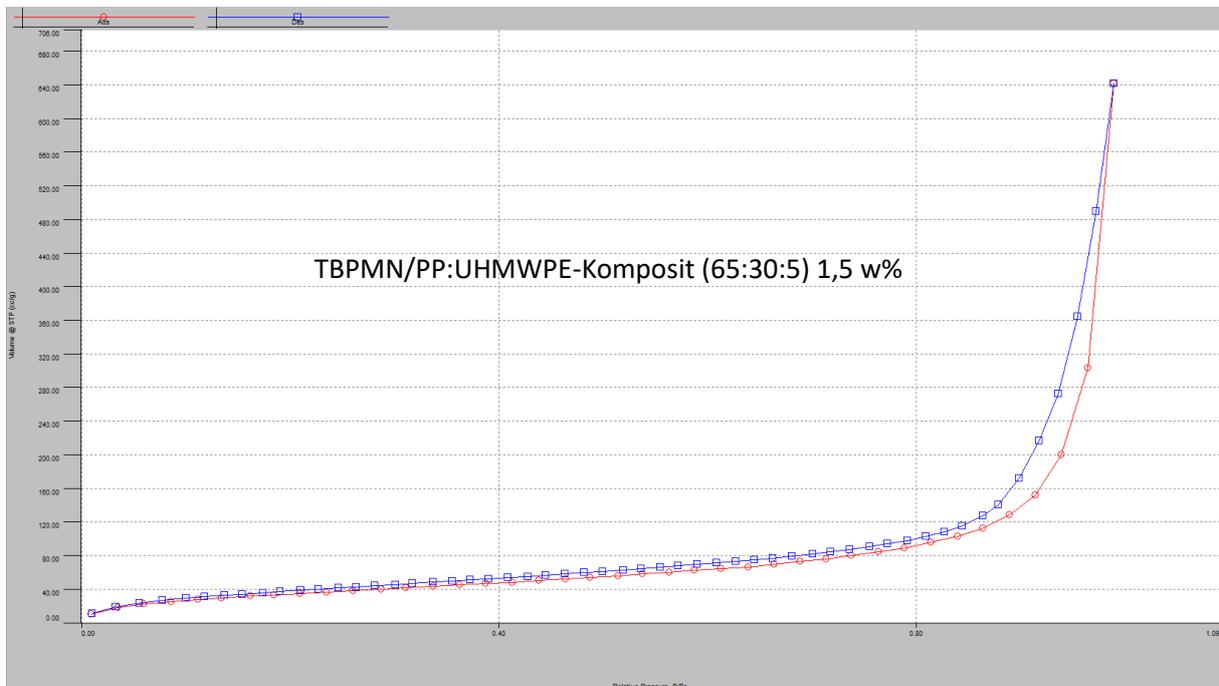
- [98] DIN EN ISO 7214:2012-07, *Schaumstoffe aus Polyethylen\_ - Prüfverfahren (ISO\_7214:2012); Deutsche Fassung EN\_ISO\_7214:2012*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [99] K-Aktuell, *Milliken: Clarifier für PP recyclingkompatibel*, Bad Homburg, <https://www.k-aktuell.de/technologie/milliken-clarifier-fuer-pp-recyclingkompatibel-79472/> **2020**.
- [100] Felix Budde, *Development of novel nucleating and clarifying agents for polypropylene: Entwicklung von neuartigen Nukleierungsmitteln und Transparenzverstärkern für Polypropylen*, TUprints, Darmstadt **2018**.
- [101] K. Hanabusa, J. Tange, Y. Taguchi, T. Koyama, H. Shirai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993** (4), 390. DOI: 10.1039/C39930000390.
- [102] Merck, *Polypropylen-graft-maleinsäureanhydrid average Mw ~9,100 by GPC, average Mn ~3,900 by GPC, maleic anhydride 8-10&nbsp;wt. % | Sigma-Aldrich*, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/427845> **2023.000Z**.
- [103] K. Hoffmann, G. Huber, D. Mäder, *Macromol. Symp.* **2001**, 176 (1), 83 – 92. DOI: 10.1002/1521-3900(200112)176:1<83:AID-MASY83>3.0.CO;2-N.
- [104] X. Luo, Y. Li, *J Polym Environ* **2014**, 22 (3), 318 – 328. DOI: 10.1007/s10924-014-0649-8.
- [105] S. A. Lermontov, A. N. Malkova, N. A. Sipyagina, E. A. Straumal, A. V. Maksimkin, E. A. Kolesnikov, F. S. Senatov, *Polymer* **2019**, 182, 121824. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121824.
- [106] C. W. Extrand, *Langmuir* **2004**, 20 (12), 5013 – 5018. DOI: 10.1021/la036481s.
- [107] Felix Leven, *Untersuchung des Phasen- und Gelbildungsverhaltens an Polyolefin-haltigen Aerogelsystemen*, Westfälische Hochschule, Recklinghausen **2017**.
- [108] W. Liang, L. Wang, Z. Zhu, C. Qian, H. Sun, B. Yang, A. Li, *ChemistrySelect* **2017**, 2 (12), 3428 – 3436. DOI: 10.1002/slct.201700381.
- [109] H. Zhang, Q. Sun, Y. Yuan, Z. Zhang, X. Cao, *Chemical Engineering Journal* **2018**, 336, 342 – 351. DOI: 10.1016/j.cej.2017.12.046.
- [110] M. Xiao, B. Feng, K. Gong, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001**, 69 (3), 293 – 296. DOI: 10.1016/S0927-0248(01)00056-3.
- [111] Y. Zhang, J. Ding, X. Wang, R. Yang, K. Lin, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, 90 (11), 1692 – 1702. DOI: 10.1016/j.solmat.2005.09.007.
- [112] X. Yang, Y. Yuan, N. Zhang, X. Cao, C. Liu, *Solar Energy* **2014**, 99, 259 – 266. DOI: 10.1016/j.solener.2013.11.021.
- [113] A. Sarı, A. Karaipekli, *Applied Thermal Engineering* **2007**, 27 (8-9), 1271 – 1277. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2006.11.004.
- [114] A. Karaipekli, A. Sarı, A. Biçer, *Applied Thermal Engineering* **2016**, 107, 55 – 62. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.06.160.
- [115] S. Ramakrishnan, J. Sanjayan, X. Wang, M. Alam, J. Wilson, *Applied Energy* **2015**, 157 (3), 85 – 94. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.08.019.
- [116] Z. Chen, F. Shan, L. Cao, G. Fang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, 102, 131 – 136. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.03.013.
- [117] Z. Liu, L. Jiang, X. Fu, J. Zhang, J. Lei, *J Therm Anal Calorim* **2020**, 140 (5), 2159 – 2170. DOI: 10.1007/s10973-019-08975-2.

## Anhang



Anhang Abb. 1: Beispielmessung eines 2,4-DMBS-Gels mit TCB als Lösemittel in der DSC (10 w%)

Der Peak der Gelbildung ist aufgrund der hohen Konzentration deutlich breiter als die in Tabelle 4 angegebenen Werte. Die angegebenen Daten beziehen sich auf 1,5 w% Gelatorgehalt. Es wurde dennoch diese Messung als Beispiel ausgewählt, um ein gut sichtbares Signal der Gelbildung zeigen zu können.



Anhang Abb. 2: Beispiel einer BET-Messung

## Chemikalienliste

Anisol zur Synthese	Sigma-Aldrich
Benzaldehyd zur Synthese	Merck
Benzol $\geq 99.7\%$ – AnalaR NORMAPUR	VWR
Benzoylchlorid zur Synthese	Sigma-Aldrich
Chloroform zur Analyse ACS,ISO,Reag. Ph Eur	Merck
Cyclohexan $\geq 99\%$ – GPR RECTAPUR	VWR
1-Decanol 98+%	Alfa Aesar
Diethyl-L-Aspartat Hydrochlorid	Alfa Aesar
2,4-Dimethylbenzaldehyd zur Synthese	Acros Organics
3,4-Dimethylbenzaldehyde 97%	Apollo Scientific
Di-tert-butylcarbonat für Synthesen	Sigma Aldrich
Dodecylbenzolsulfonsäure	Sigma-Aldrich
Ethylacetat	VWR
Fumarsäure zur Synthese	Merck
1-Hydroxy Benzotriazol Monohydrat 98%	Sigma Aldrich
HDPE, Mw $\sim 500$ kg/mol	Sabic
L-Asparaginsäure, reinst Ph Eur,BP,USP	Merck
Millad NX8000 (TBPMN)	Milliken
NaOH	Merck
n-Dodecane 99%	Abcr GmbH
N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid 99%	Sigma Aldrich
N,N-Dimethylformamide, ACS, 99.8+% (Assay)	Alfa Aesar
N-(tert-Butoxycarbonyl)-L-Asparaginsäure	Novabiochem
1-Octanol zur Synthese	VWR
Paraffinwachs von ungefärbten Kerzen	
Polyethylenglycol PEG 2000	Merck
Polyethylenglycol PEG 8000	Clariant
Polyethylenglycol PEG 20000	Clariant
Pyridine 99+%	VWR
Schwefelsäure	BDH-Chemicals

Sorbitol	Special Ingredients Ltd
Stamylan P (iPP), Mw ~ 300 kg/mol	Sabic
Stamylan UH (UHMWPE), Mw ~ 6.000 kg/mol	DSM
tert-Butanol $\geq 99\%$ – GPR RECTAPUR	VWR
1-Tetradecanol (TD), p.a.	Merck
Toluolsulfonsäure	Alfa Aesar
1,2,4-Trichlorbenzol $\geq 98\%$	AppliChem
Trifluoressigsäure 99%	VWR
Vestolit 7021 ultra (PVC)	Mexichem
Xylol zur Analyse ACS,ISO,Reag. Ph Eur	Merck