
Masterarbeit

Titel

Synthese und Charakterisierung von Aerogelen auf Basis von Polyvinylidenfluorid

Master of Science | Angewandte Polymerwissenschaften

Fachbereich Chemie und Biotechnologie Fachhochschule Aachen

Campus Jülich

von

Mehdi Jmili

Matrikelnummer | 3136654

**Institut für Werkstoff-Forschung
(Abteilung Aerogele und Aerogelverbundwerkstoffe)
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)**

Erstbetreuer

PROF. DR. ING. UDO PANKOKE

Zweitbetreuerin

UNIV.-PROF. DR. RER. NAT. BARBARA MILOW

Jülich, 18 Februar 2022

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und verfasst habe. Zitate, Abbildungen oder Diagramme, die nicht von mir stammen, sind mit Literaturhinweisen gekennzeichnet. Es sind keine anderen Quellen oder Hilfsmittel verwendet worden.

Mehdi Jmili

SPERRVERMERK:

Aus Gründen der Vertraulichkeit darf diese Arbeit oder Teile daraus nicht vor **18.02.2025** der Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt HERRN PROF. DR.-ING. UDO PANKOKE und FRAU PROF. DR. RER. NAT. BARBARA MILOW für die Möglichkeit meine Masterthesis am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt im Institut für Werkstoffforschung durchführen zu können.

Weiterhin gilt mein großer Dank Frau Dr. rer. nat. Charlotte Heinrich für das Korrekturlesen meiner Arbeit und für die vielen Ratschläge und nützlichen Hilfestellungen.

FRAU REBEKKA PROBST danke ich herzlichst für die Aufnahme von zahlreichen REM-Bildern.

HERRN PHILIPP NIEMEYER, RESUL FENER und FRAU ROSE ALEXANDRA danke ich herzlich für die Hilfe bei experimentellen Umsetzungen und theoretischen Fragestellungen.

Zudem gilt mein großer Dank der gesamten Abteilung „Aerogele und Aerogelverbundwerkstoffe“ für die vielen Anregungen und die gute Zusammenarbeit.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Mutter RAJAE, die mir für den weiteren Verlauf der Arbeit viel Kraft und Liebe geschenkt hat.

Meine Familie und Freunde danke ich, die mir auf meinem Weg immer zur Seite standen.

Übersicht

In Rahmen dieser Arbeit soll eine Synthese zur Herstellung von Aerogelen aus Polyvinylidenfluorid etabliert werden und die erhaltenen Aerogele und ihre Eigenschaften ausgiebig charakterisiert werden. Dafür wurden Aerogele auf Basis von PVDF, DMSO, Ethanol und Wasser hergestellt. Während der Synthese wurden Lösungsmittel, Synthesetemperatur, Molekulargewicht, Gewichtsprozent an PVDF, Art der Wasserzugabe, Umgebung der Gelierung, Auflösungstemperatur des Polymers sowie die Trocknungsart variiert und der Einfluss dieser Parameter auf die Eigenschaften des Aerogels untersucht. Zur Ermittlung der Struktur und Eigenschaften der Aerogele kamen analytische Verfahren wie z.B. Gassorptionsanalyse, Dichtemessungen, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrische Analyse (XRD) sowie die Wärmeleitfähigkeitsmessungen zum Einsatz.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	1
Danksagung	2
Übersicht	3
Abbildungsverzeichnis	6
Tabellenverzeichnis	8
Abkürzungsverzeichnis	9
Formelzeichen- und Symbolverzeichnis	10
1 Einleitung und Zielsetzung	11
2 Stand der Technik	12
2.1 Aerogele	12
2.1.1 Sol-Gel-Prozess	12
2.1.2 Dampfinduzierte Phasentrennung/vapor induced phase separation (VIPS) ..	13
2.1.3 Alterungsprozess	19
2.1.4 Lösungsmittelaustausch	19
2.1.5 Trocknungsprozess	19
2.1.5.1 Unterkritische Trocknung	20
2.1.5.2 Überkritische Trocknung	20
2.2 Polyvinylidenfluorid	21
2.2.1 PVDF-Polymer und dessen Eigenschaften	21
2.2.2 PVDF-Aerogel und dessen Anwendung	22
3 Experimenteller Teil	24
3.1 Chemikalien	24
3.2 Synthese des PVDF-Aerogels	25
3.2.1 Grundrezept	25
3.3 Variation von Parametern	26
3.3.1 Lösungsmittelvariation	26
3.3.2 Variation des Molekulargewichts	27
3.3.3 Variation der Polymerlösung-Konzentration	28
3.3.4 Gelierung im Ofen	29
3.3.5 Variation der Expositionszeit der Polymerlösung in Ofen	29
3.3.6 Variation der Zugabeart des Nichtlösungsmittels	30

3.3.7	Variation der Auflösungstemperatur	30
3.3.8	Variation des Trocknungsprozesses	30
3.4	Charakterisierungsmethoden	31
3.4.1	Rasterelektronenmikroskopie	31
3.4.2	Dichte und Porosität	31
3.4.2.1	Umhüllende Dichte	31
3.4.2.2	Skelettale Dichte	32
3.4.3	Gassorptionsanalyse	32
3.4.4	Röntgendiffraktometrische Analyse (XRD)	33
3.4.5	Wärmeleitfähigkeitsmessungen	34
4	Ergebnisse und Diskussion	35
4.1	Synthese des Aerogels und Variation von Syntheseparameter	35
4.1.1	Variation des Lösungsmittels	35
4.1.2	Variation des Molekulargewichts	35
4.1.3	Variation des Massenanteils	36
4.1.4	Variation der Gelierungstemperatur	38
4.1.5	Variation der Zugabeart des Nichtlösungsmittels	40
4.1.6	Variation des Trocknungsprozesses	41
4.2	Charakterisierung der Aerogeleigenschaften	42
4.2.1	Variation des Massenanteils	42
4.2.2	Variation des Molekulargewichts	49
4.2.3	Variation der Gelierungstemperatur	51
4.2.4	Variation der Expositionszeit der Polymerlösung im Ofen	52
4.2.5	Variation der Zugabeart des Nichtlösungsmittels	54
4.2.6	Variation der Auflösungstemperatur	55
4.2.7	Variation der Lösungsmittel	57
4.2.8	Variation des Trocknungsverfahrens	59
5	Zusammenfassung und Ausblick	60
6	Literaturverzeichnis	63

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Sol-Gel-Verfahren.....	13
Abbildung 2 VIPS-Verfahren.	14
Abbildung 3 Ternäres Phasendiagramm von Polymer/Lösungsmittel/nicht Lösungsmittel. ..	14
Abbildung 4 Ternäres Phasendiagramm von PVDF /DMSO/Wasser und PVDF/DMAc/Wasser.	17
Abbildung 5 Schematische Darstellung der nicht lösemittelinduzierten Gelierung.	18
Abbildung 6 Erläuterung der Perkolationstheorie im 2D-Quadrat. Links kleiner Massenanteil, rechts hoher Massenanteil.	18
Abbildung 7 Aerogelstrukturen werden durch überkritische Trocknung erhalten, während Xerogel-Strukturen beim einfachen Abdampfen des Lösungsmittels entstehen.	19
Abbildung 8 Schrumpfung der Poren aufgrund der Kapillarkräfte.	20
Abbildung 9 Polymerisation des PVDF-Monomers.	21
Abbildung 10 Drei verschiedene PVDF-Polymer-Morphologie.....	22
Abbildung 11 Zeichnung Aufbau der Synthese.....	25
Abbildung 12 Links: gebildeter Gelkörper; Rechts: Überkritisch getrocknetes Aerogel	26
Abbildung 13 Schematische Darstellung der verschiedene Variationsparameter.....	26
Abbildung 14 Messzelle des Geopyknometers 1360 von der Firma Micromeritics.....	32
Abbildung 15 Desorptionsverhalten eines Gases in einer Pore in Abhängigkeit des Druckanstieges und Druckabfall.	33
Abbildung 16 Probeneinbau einer Hot-Disk-Messung.....	34
Abbildung 17: Einfluss der Gelierungstemperatur auf die Gel-Struktur. Links: Molekulargewicht 120000 g/mol ⁻¹ bei RT und 50 °C, rechts: Molekulargewicht 8477 g/mol bei RT und 50 °C. ..	40
Abbildung 18 Einfluss der M.G. auf die Aerogel Struktur von der Probe 9, (30417 g.mol ⁻¹ /10 Gew.-%/Gelierung bei 50 °C, links: Gel-Zustand, rechts: Aerogel-Struktur).....	40
Abbildung 19 Links überkritische Trocknung, rechts unterkritische Trocknung.	42
Abbildung 20 Adsorptions-/Desorptionsisothermen der Messung von Probe 1 aus Reihe 4 (120 000g.mol ⁻¹ /DMSO/Gelierung im Ofen/10 Gew.-%).....	43
Abbildung 21 Porengrößenverteilung für PVDF-Aerogel der Serie 4 _Pr.1(120 000g.mol ⁻¹ /DMSO/Gelierung im Ofen/10 Gew.-%).....	43
Abbildung 22 Gassorptionsisotherme der Probe 1 (120 000g.mol ⁻¹ /DMSO/Gelierung im Ofen/10 Gew.-%) und Probe 3 (120 000g.mol ⁻¹ /DMSO/Gelierung im Ofen/4 Gew.-%) aus der Versuchsreihe 4.	44
Abbildung 23 BJH-Isothermen zur Bestimmung der Porengrößenverteilung der Komponenten.	45

Abbildung 24 Auftragung der Porosität in Abhängigkeit der um. Dichte der Proben 1 (10 Gew.-%), 2 (7 Gew.-%) und 3 (4 Gew.-%).	46
Abbildung 25 Auftragung des PVDF-Aerogels (10 Gew.-% DMSO/Gelierung bei 50 °C) Ergebnisse.	48
Abbildung 26 REM-Aufnahmen mit 10 000-fache Vergrößerung; Links: Proben 1 (120 000 g/mol ¹ /DMSO/ 4Gew.-%); Recht: Probe 3 (120 000 g/mol ¹ /DMSO/10 Gew.-%) aus der Reihe 4 (Gelierung bei 50 °C); 10 000-fache Vergrößerung.	49
Abbildung 27 Auftragung der Innere Oberfläche gegen das Molekulargewicht jeweils bei 10 Gew, %.....	50
Abbildung 28 10%iges PVDF-Aerogel aus der Reihe 4 (DMSO/Gelierung bei 50 °C) (REM-Aufnahme) links: Probe 1 (120 000 g.mol-1) und Probe 4 (79 850 g.mol-1); 10 000-fache Vergrößerung.	51
Abbildung 29 REM-Aufnahmen mit 1000-facher Vergrößerung, links: 10 Gew.-%/120 000 g.mol ¹ /Gelierung bei 70 °C, recht: 10 Gew.-%/120 000 g.mol ¹ /Gelierung bei 50 °C.	52
Abbildung 30 Einfluss der Expositionszeit auf der Innere Oberfläche.	53
Abbildung 31 REM-Aufnahmen der Probe 1 (79 850 g.mol ¹ / 7 Gew.-%/DMSO/Gelierung bei 50°C /Direkt Wasser Zugabe) aus der Reihe 8 in 5000-facher Vergrößerung; links: obere Struktur des Aerogels, rechts: innere Struktur des Aerogels.....	54
Abbildung 32 REM-Aufnahmen, links Probe 1 (120 000 g.mol-1/ 7 Gew.-%DMSO/Gelierung bei 50 °C/T. Auflösung bei R.T. °C) und rechts Probe 2 (120 000 g.mol-1/ 7 Gew.-%DMSO/Gelierung bei 50 °C/T. Auflösung bei 60 °C) aus der Reihe 4 in 50 000-facher Vergrößerung.	56
Abbildung 33 XRD-Messung (DMSO/Gelierung bei 50 °C).....	57
Abbildung 34 REM-Aufnahme mit 25 000-facher Vergrößerung. Recht: 120 000 g.mol ¹ / 7 Gew. %/ DMF/ Auflösung bei 60 °C/ Gelierung bei 50 °C, links: 120 000 g.mol ¹ / 7 Gew. %/ DMSO/ Auflösung bei 60 °C/ Gelierung bei 50 °C.	58

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Hansen-Löslichkeitsparameter für PVDF, DmAc, NMP, DMF und DMSO. [6]	16
Tabelle 2: Tabellarische Auflistung der verwendeten Chemikalien	24
Tabelle 3: Verwendete Lösungsmittel.....	27
Tabelle 4: Variation des Molekulargewichts.....	27
Tabelle 5: Variation des Gew.-%	28
Tabelle 6: Versuch der Gelierung im Ofen.....	29
Tabelle 7: Versuche zur Variation der Expositionszeit	30
Tabelle 8: Versuch zur Variation der Zugabe des Nichtlösungsmittels.....	30
Tabelle 9: Versuch zur Variation der Auflösungstemperatur	30
Tabelle 10: Beobachtung der Variation von Lösungsmitteln	35
Tabelle 11: Ergebnisse der Proben nach der Variation des Molekulargewichts	36
Tabelle 12: Ergebnisse nach der Variation des Massenanteils.	37
Tabelle 13: Ergebnisse der Proben nach der Variation des Gew.-% (Reihe 3).	38
Tabelle 14: Ergebnisse der Proben aus der Reihe 4	39
Tabelle 15: Ergebnisse zur Variation der Wasserzugabe	41
Tabelle 16: Ergebnisse der Proben aus der Reihe 4(DMSO/Gelierung bei 50 °C).....	46
Tabelle 17: Ergebnisse der Proben aus der Reihe 4 (Gelierung bei 50 °C).	47
Tabelle 18: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung.....	49
Tabelle 19: Ergebnisse nach Variation der Gelierungstemperatur	51
Tabelle 20: Ergebnisse nach Variation der Expositionszeit.....	53
Tabelle 21: Ergebnisse nach Variation der Art der Wasserzugabe	55
Tabelle 22: Ergebnisse nach Variation der Auflösungstemperatur.....	55
Tabelle 23: Ergebnisse nach Variation der Lösungsmittel.	58
Tabelle 24: Ergebnisse nach der Variation der Trocknungsprozess.	59

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Name
ACN	Acetonitril
Auf.	Auflösungstemperatur
BET	Brunauer, Emmett und Teller
BJH	Barrett, Joyner und Halenda
CO	Cyclohexanon
DmAc	Dimethylacetat
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
$\Delta\delta_p$	Differenz der Hansen-Löslichkeitsparameter
Δd	Beitrag der dispersiven Kräfte zu den HLP
Δp	Beitrag der polaren Kräfte zu den HLP
Δh	Beitrag der Wasserstoffbrückenbindungen
EOH	Ethanol
Gew-%	Gewichtsprozent
HLP	Hansen-Löslichkeitsparameter
IR	Infrarotspektroskopie
PC	Polycarbonat
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
scCO ₂	supercritical carbon dioxide
VIPS	vapor induced phase separation
XRD	X-ray diffraction, Röntgendiffraktometrie

Formelzeichen- und Symbolverzeichnis

λ	Wellenlänge	nm
P	Gasdruck	MPa, bar
p0	Dampfdruck des adsorbierten Gases	MPa, bar
p _c	Kritischer Druck	MPa, bar
ρ	Dichte	g/cm ³
TOPV	Totales Porenvolumen	cm ³ /g

1 Einleitung und Zielsetzung

Aufgrund der Energiewende und der zunehmenden Sensibilisierung der Gesellschaft für Nachhaltigkeit ist es notwendig, neue und effizientere Materialien zu entwickeln, die den steigenden Anforderungen gerecht werden. Ein erfolgversprechendes Beispiel für solche modernen Materialien sind Aerogele. Wie aus der Bezeichnung hervorgeht, haben Aerogele etwas mit Luft zu tun. Es handelt sich um vielseitige, ultraleichte, poröse Materialien, die zunächst durch traditionelle Niedertemperatur-Sol-Gel-Chemie synthetisiert und anschließend mit speziellen Trocknungstechniken behandelt werden.

Die Struktur des Netzwerks und damit die Eigenschaften des Aerogels hängen wesentlich von den verwendeten Chemikalien, der Synthese und dem anschließenden Trocknungsprozess ab. Einige kritische Parameter müssen berücksichtigt werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Die Struktur der Aerogele besteht in der Regel aus nanoskaligen Teilchen einer wässrigen Lösung, die ein Netzwerk offener Poren im Nanomaßstab bilden. Diese aus dem Gel stammende Nanostruktur ist der Grund dafür, dass diese Materialien interessante Eigenschaften wie eine sehr geringe Dichte, eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, hohe innere Oberflächen oder eine gute Schalldämmung aufweisen. Zudem bedingt die Nanostruktur eine einzigartige Kombination zahlreicher günstiger Eigenschaften. Aerogele können auf vielen verschiedenen Materialien hergestellt werden, z.B. anorganisches Silica oder Kohlenstoff, organisches Resorcin-Formaldehyd-Polymer oder Biopolymere wie Cellulose oder Alginat. Je nach Material sind sie von -200°C bis 1400°C einsetzbar, elektrisch leitfähig oder schwer entflammbar. Im Allgemeinen sind Aerogele spröde und zerbrechlich mit geringer Scherfestigkeit, abhängig von der Synthese können aber auch hochflexible Materialien erhalten werden. Für viele thermische, optische, katalytische und chemische Anwendungen, die keine mechanische Stabilität erfordern, sind Aerogele besser geeignet. Darüber hinaus können diese Eigenschaften durch unzählige verschiedene chemische Zusammensetzungen maßgeschneidert werden.

In Rahmen dieser Arbeit sollen die Synthese und Charakterisierung von Aerogelen auf Basis von Polyvinylidenfluorid (PVDF) und deren Eigenschaften untersucht werden. Dafür wurden Aerogele auf der Basis von PVDF, Dimethylsulfoxid (DMSO), Ethanol und Wasser hergestellt. Während der Synthese wurden die Lösungsmittel, die Auflösungstemperatur, das Molekulargewicht von PVDF, der Massenanteil (Gew-%), die Expositionszeit, die Art der Wasserzugabe, die Gelierungstemperatur sowie die Trocknungsart variiert und der Einfluss dieser Parameter auf die Eigenschaften des Aerogels untersucht.

2 Stand der Technik

2.1 Aerogele

Aerogele sind nanostrukturierte, hochporöse Feststoffe, die aufgrund ihrer inneren Struktur außergewöhnliche Eigenschaften aufweisen. Nach IUPAC ist ein Aerogel definiert als ein Gel, bestehend aus einem mikroporösen Feststoff, dessen dispergierte Phase ein Gas ist. Daher haben Aerogele eine sehr geringe Dichte, die im Bereich zwischen $0,03$ und $0,3 \text{ g/cm}^3$ liegt. Die Porengröße von Aerogelen beträgt zwischen 3 und 1000 nm . Das Porenvolumen nimmt in der Regel mehr als 90% des Körpervolumens ein. Die Partikel in den Aerogelen, die für die Bildung des Netzwerks verantwortlich sind, haben eine Größe von $1\text{--}1000 \text{ nm}$, was eine große innere Oberfläche von bis zu $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bedeutet. [1] Aerogele können mit verschiedenen Methoden hergestellt werden, je nach Art oder Morphologie des Endprodukts. In den folgenden Kapiteln werden die verschiedenen Methoden erläutert. Typischerweise werden Aerogele, zum Beispiel Silica- oder RF-Aerogele, durch den Sol-Gel-Prozess mit anschließender Trocknung hergestellt. [2]

2.1.1 Sol-Gel-Prozess

Das Sol-Gel-Verfahren wird als Standardverfahren für die Synthese von Aerogelen auf Basis von z.B. RF- oder Silica verwendet. Ein Sol beschreibt eine Flüssigkeit, in der kolloidale Partikel in einem Größenbereich von $1\text{--}1000 \text{ nm}$ dispergiert sind. Um eine stabile Dispersionslösung zu erhalten, müssen die Kolloide so klein sein, dass ihre Wechselwirkungen untereinander nicht zur Aggregation größerer Ansammlungen von Teilchen führen und die Partikel in der Flüssigkeit nicht aggregieren. Durch chemische oder physikalische Reaktionen verbinden sich die Partikel zu einem dreidimensionalen, schwammigen und festen Netzwerk, das zum Gel führt. Der Prozess der Netzwerkbildung, bei dem die Lösung zunehmend an Viskosität gewinnt, wird als Gelierung bezeichnet. [2]

Der Begriff Gel bezieht sich auf ein fein verteiltes System, dessen Bestandteile aus mindestens zwei Komponenten bestehen. Der feste Bestandteil bildet ein offenporiges, dreidimensionales Netzwerk, während der flüssige oder gasförmige Bestandteil die Poren des Netzwerks ausfüllt. Wenn die Poren mit Wasser als Flüssigkeit gefüllt sind, wird das entstehende nasse Gel als Hydrogel bezeichnet. Erfolgt ein Austausch der Flüssigkeit in den Poren mit Luft wird von einem Aerogel gesprochen (s. Abb.1).

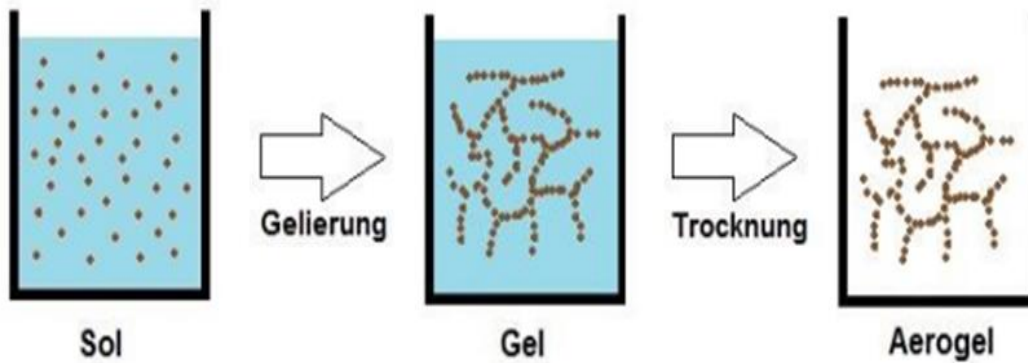


Abbildung 1 Sol-Gel-Verfahren.

Durch die Variation verschiedener Parameter im Sol-Gel-Prozess ist es möglich, die Struktur und damit die Eigenschaften des Aerogels maßgeblich zu beeinflussen. Wesentliche Parameter sind die Konzentration der einzelnen Ausgangschemikalien, das verwendete Lösungsmittel, der pH-Wert und die Temperatur, deren Einfluss auf das Aerogel durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionsmechanismen bestimmt wird. [2]

2.1.2 Dampfinduzierte Phasentrennung/vapor induced phase separation (VIPS)

Aerogele auf Basis von PVDF durchlaufen bei ihrer Herstellung nicht den klassischen Sol-Gel-Prozess, sondern das VIPS-Verfahren. Bei diesem Prozess, findet nach der Auflösung des fertigen Polymers in einem geeigneten Lösungsmittel, zum Beispiel Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Dimethylformamid (DMF), eine Umstrukturierung des Grundgerüsts statt, die nach Verknüpfung der Ketten zum 3D-Netzwerk führt. Im Jahr 1918 haben Zigmondy und Bachman diese neue Methode zur Herstellung von Cellulose-Ester-Membranen patentieren lassen.

Bei der dampfinduzierten Phasentrennung handelt es sich um ein Verfahren, das auf der unterschiedlichen Löslichkeit des Polymers in verschiedenen Lösungsmitteln basiert. Das Polymer wird in einem Lösungsmittel vorgelegt und mit einem anderen Lösungsmittel versetzt, in dem es sich nicht oder nur sehr schlecht löst. Das Nichtlösungsmittel kann entweder über die Gasphase oder in flüssigem Zustand zugegeben werden. Bei der dampfinduzierten Phasentrennung nimmt die Polymerlösung das Nichtlösungsmittel durch Absorption aus der Gasphase auf. Durch die hohe Konzentration des Lösungsmittels in der Gasphase wird ein Verdampfen des Lösungsmittels verhindert, wohingegen das Nichtlösungsmittel in die Polymerphase hineindiffundiert, was zur Auftrennung der Phasen und zur Ausbildung eines porösen Gelkörpers führt. Neben der Temperatur und der Expositionszeit ist die Luftfeuchtigkeit bei Wasser als Nichtlösungsmittel in der Dampfphase der Hauptparameter für die erfolgreiche Herstellung eines Gels in diesem Prozess. Die Langsamkeit des Stofftransfers bei der VIPS, die auf den Widerstand an der Grenzfläche zwischen der gasförmigen und der

flüssigen Phase zurückzuführen ist, ermöglicht eine bessere Kontrolle der Bildung von Polymermembranen bzw. Gel als das bekannte Nassimmersionsverfahren (NIPS). Infolgedessen kann eine Vielzahl von Morphologien erreicht und gut kontrolliert werden. Durch die Kontrolle der Bedingungen und der Formulierungsparameter werden auch die Abstimmung und die Anpassung der Morphologie ermöglicht, was zu unterschiedlichen Aerogel-Eigenschaften führt. [3]

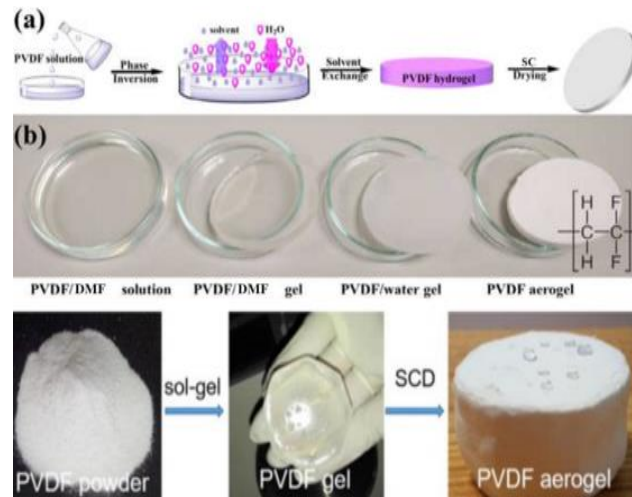


Abbildung 2 VIPS-Verfahren. [4]

Mit Hilfe des VIPS-Prozesses bildet sich eine isotrope Membran mit einer gleichmäßigen Porengrößenverteilung über den Querschnitt. Zur besseren Erklärung des VIPS-Prozesses wird ein ternäres Diagramm (s. Abb. 3) verwendet.

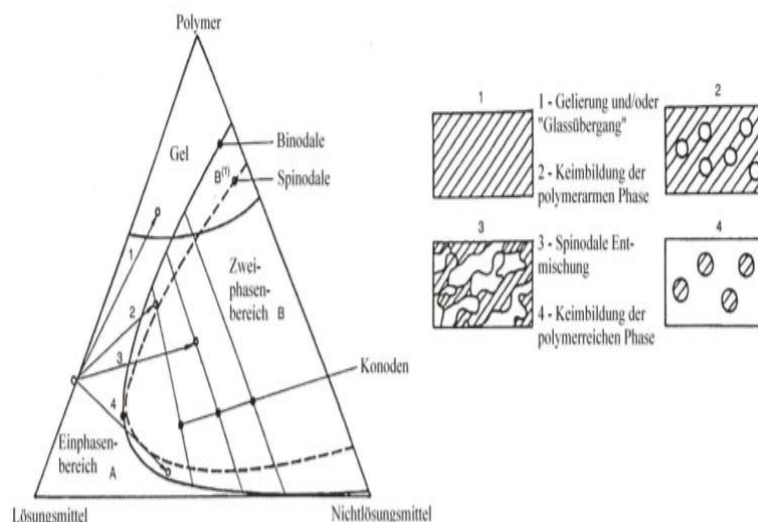


Abbildung 3 Ternäres Phasendiagramm von Polymer/Lösungsmittel/nicht Lösungsmittel. [5]

Abbildung 3 zeigt das ternäre Phasendiagramm aus Polymer, Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel, was die Mindestbestandteile zur Gelherstellung via VIPS sind. Anhand

dieses Diagramms lassen sich die verschiedenen morphologischen Übergänge sowie die stabilen und die instabilen Bereiche darstellen, die ein Gel während des VIPS-Prozesses erreicht. Zu unterscheiden sind auf der Abbildung ein stabiler einphasiger Bereich (A) und ein instabiler zweiphasiger Bereich (B), wobei die Bereiche durch eine binodale Kurve getrennt sind. Der Punkt A bezeichnet den kritischen Punkt, an dem sich die binodale und die spinodale Kurve (Kurve zwischen stabiler und instabiler Region) treffen und sich das System im Gleichgewicht befindet. Der Bereich zwischen der binodalen und der spinodalen Kurve wird als metastabiler Bereich definiert.

Im Bereich von Punkt **1** liegen nur PVDF-Makromoleküle als Polymerknäule vor, die mit Lösungsmittelmolekülen eine kugelhähnliche Einheit bilden. Im Bereich von Punkt **2** (polymerreiche Phase) tritt die Polymerlösung in Austausch mit der Luftfeuchtigkeit in der Gasphase ein. Dadurch wird die bimodale Kurve (Flüssig-Gas-Entmischung) überschritten und das Gemisch geht in die metastabile Region über. Es kommt zur Bildung von Tröpfchen bestehend aus Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel mit geringem Polymeranteil, die in einer polymerreichen Umgebung dispergiert sind. Diese Tröpfchen können wachsen, bis die sie umgebende Phase durch Gelierung fest wird. Die Koagulation der Tröpfchen führt zu einer porösen Struktur. Im Bereich von Punkt **3** tritt die Polymerlösung in einen instabilen Zustand ein, der zu einer spinodalen Entmischung in unverbundene Polymerdomänen und Poren führt, wobei sich zwei Phasen bilden. Das schnelle Kreuzen der Binodalen und der Spinodalen vor dem Entmischungsprozess wird als spinodale Entmischung bezeichnet. Sie führt zu einer zufälligen Vermischung von polymerarmen und polymerreichen Regionen. [5] An Punkt **4** befindet sich die Polymerlösung in einer metastabilen Phase, in der ein geringer Prozentsatz der Polymerkonzentration mit einem hohen Prozentsatz an Nichtlösungsmittel vorliegt. Dadurch kommt es zu einem Austausch zwischen der Polymerlösung und der Luftfeuchtigkeit in der Gasphase, was zu Keimbildung und zur Ausbildung einer schwammartigen oder sphärolithischen Struktur führt.

Die Verweilzeit der Polymerlösung in feuchter Atmosphäre ist für die Morphologie bzw. die Porencharakteristika oder die Struktur der Sphärolithe des Gels entscheidend. Anhand des ternären Diagramms lassen sich die verschiedenen Phasen einer Polymerlösung darstellen, die diese während des VIPS-Prozesses durchläuft. Dabei können folgende Parameter variiert werden und haben damit einen Einfluss auf die Eigenschaften des entstehenden Gels: das Lösungsmittel oder das Nichtlösungsmittel, die Verweilzeit der Polymerlösung im metastabilen Bereich, die Temperatur während des Prozesses, der Anteil des Nichtlösungsmittels und die Absorptionsrate des Nichtlösungsmittels aus der Gas-Phase in ihren Eigenschaften beeinflusst werden.

Die Eignung des Lösungsmittels für ein Polymer kann anhand der Differenz zwischen den Hansen-Löslichkeitsparametern (HLP) von PVDF und dem entsprechenden Lösungsmittel überprüft werden. Die zwischen Polymer und Lösungsmittel auftretenden Wechselwirkungen werden in disperse und dipolare sowie anteilige Wasserstoffbrückenbindungen unterteilt. Mit Hilfe der Gleichung 1 lässt sich die Differenz berechnen. Je kleiner die Differenz der HLP für Polymer und Lösungsmittel ist, desto besser löst sich das Polymer darin. Tabelle 1 kann entnommen werden, dass DMSO im Vergleich zu anderen polaren, aprotischen Lösungsmitteln die höchste Hansen-Differenz für das in der Arbeit verwendete PVDF besitzt.

$$\Delta\delta_{p-l} = [(\delta_{dp} - \delta_{dl})^2 + (\delta_{pp} - \delta_{pl})^2 + (\delta_{hp} - \delta_{hl})^2]^{1/2} \quad (1)$$

$\Delta\delta_{p-l}$: Differenz der HLP für Polymer und Lösungsmittel.

δ_d : Beitrag der dispersiven Kräfte zu den HLP, δ_p – Beitrag der polaren Kräfte zu den HLP.

δ_h : Beitrag der Wasserstoffbrückenbindungen zu den HLP.

,p' und ,l' stehen für Polymer und Lösungsmittel.

Tabelle 1: Hansen-Löslichkeitsparameter für PVDF, DmAc, NMP, DMF und DMSO. [6]

	δ_d	δ_p	δ_h	δ_{p-s}
PVDF	17,2	12,5	9,2	-
DMAC	16,8	11,5	10,2	1,47
NMP	18,0	12,3	7,2	2,16
DMF	17,0	13,7	11,3	2,43
DMSO	18,4	16,4	10,2	4,20

Neben der Differenz der HLP spielt die Affinität des Lösungsmittels zum Nichtlösungsmittel eine wesentliche Rolle bei der Herstellung des PVDF-Aerogels. Dieser Aspekt ist für die Wasseraufnahme der Polymerlösung aus der Gasphase während der Membranherstellung von großer Bedeutung. Je höher die Affinität zwischen der Polymerlösung und dem Nichtlösungsmittel ist, desto höher ist der Prozentsatz der absorbierten Luftfeuchtigkeit. Anhand des ternären Diagramms in Abbildung 4 lässt sich die Affinität der verschiedenen Lösungsmittel zu Wasser veranschaulichen.

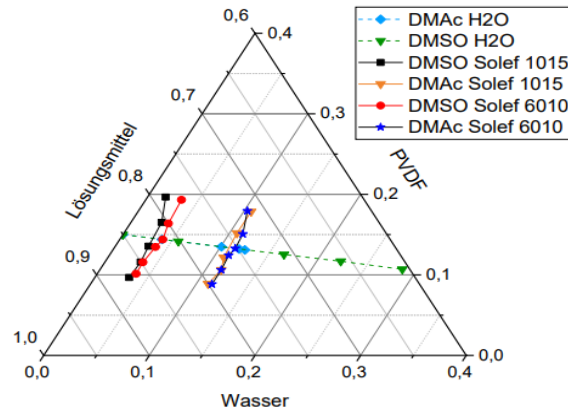


Abbildung 4 Ternäres Phasendiagramm von PVDF /DMSO/Wasser und PVDF/DMAc/Wasser. [6]

Um den Einfluss der Affinität zu beobachten, wurden Membranen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln (DMSO bzw DMAc) hergestellt. (s. Abb. 4). Es wurde gezeigt, dass die Binodalkurve der Polymermischung PVDF/DMSO (schwarze Quadrate) links von der Binodalkurve mit PVDF/DMAc verläuft. Das lässt sich dadurch begründen, dass die Affinität von DMSO zu Wasser höher ist als die von DMAc zu Wasser. Zudem erfolgt die Ausfällung von PVDF aus DMSO schneller als bei der Verwendung von DMAc, da die Lösungsmittelqualität von DMSO für PVDF schlechter ist. [6]

Neben der Affinität des Lösungsmittels zum Nichtlösungsmittel und der Expositionszeit hat auch die **Wahl des Nichtlösungsmittels** einen Einfluss auf die Morphologie des Aerogels. Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, basiert der VIPS-Prozess auf dem direkten Austausch zwischen der Polymerlösung und dem Nichtlösungsmittel, so dass die Wahl des geeigneten Nichtlösungsmittels ein wesentlicher Parameter ist, der die Ausfällung der Polymerlösung ermöglicht.

Es ist bekannt, dass die Entmischung der beiden flüssigen Phasen für die Bildung und das Wachstum von Poren in Gelen während der nichtlösungsmittelinduzierten Phasentrennung verantwortlich ist. Während der Gelierung sind die Bindungselemente (chemische oder physikalisch) in der flüssigen Ausgangssubstanz vorhanden und bewirken eine mechanische Festigkeit des Gels.

Sukitpaneet et al. [7] zeigten anhand von Simulationen, dass im Vergleich zu anderen, schwächeren Nichtlösungsmitteln eine geringere Menge an Wasser erforderlich ist, um die PVDF-Ketten zum Kollabieren zu bringen. Nach den Molekulardynamiksimulationen beträgt der Radius der PVDF-Kette 24,98 Å und 18,91 Å in NMP bzw. im Wasser-NMP-Gemisch. Das bedeutet, dass direkt nach dem Austausch der Polymerlösung gegen das Nichtlösungsmittel aus der Gasphase, die Makromolekülketten abgewickelt werden, um dann zu kollabieren, was zu einer Verringerung des Kettenradius führt (s. Abb. 5).

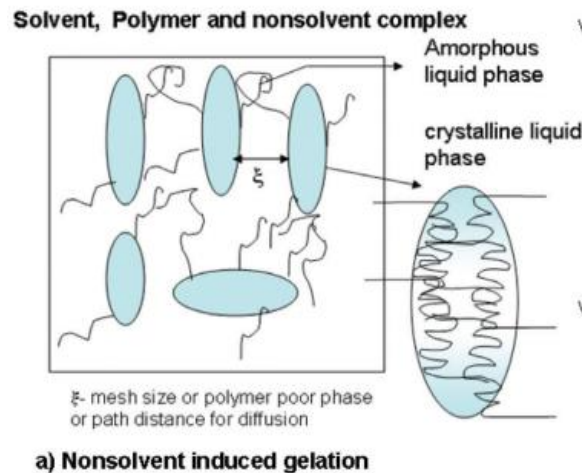


Abbildung 5 Schematische Darstellung der nicht lösemittelinduzierten Gelierung. [8]

Der Einfluss des Molekulargewichts und des Massenanteils des Polymers in der Lösung lässt sich anhand der **Perkolationstheorie** klären. Perkolation ist die langsame Bewegung und Filterung einer Flüssigkeit durch ein poröses Medium. Die Perkolationstheorie wird verbreitet verwendet, um die Gelierung in organischen Polymeren und Partikelsystemen zu untersuchen und zu modellieren, aber sie lässt sich auch auf den Übergang von Sol zu Gel in anorganischen und in organisch-anorganischen Hybridsystemen anwenden. [9]

Dieses Modell lässt sich z. B. durch ein quadratisches Gitter der Dimension $L \times L$ veranschaulichen. Als Besetzungswahrscheinlichkeit wird p gewählt, wobei dieses eine Zahl zwischen 1 und 0 bezeichnet: $0 \leq p \leq 1$. Jedes Quadrat steht für einen potenziellen Besetzungsort, der kontinuierlich mit Kreisen (im vorliegenden Fall Polymermoleküle) gefüllt wird, wobei es sich um eine Zufallsverteilung der möglichen Orte handelt (s. Abb. 6).

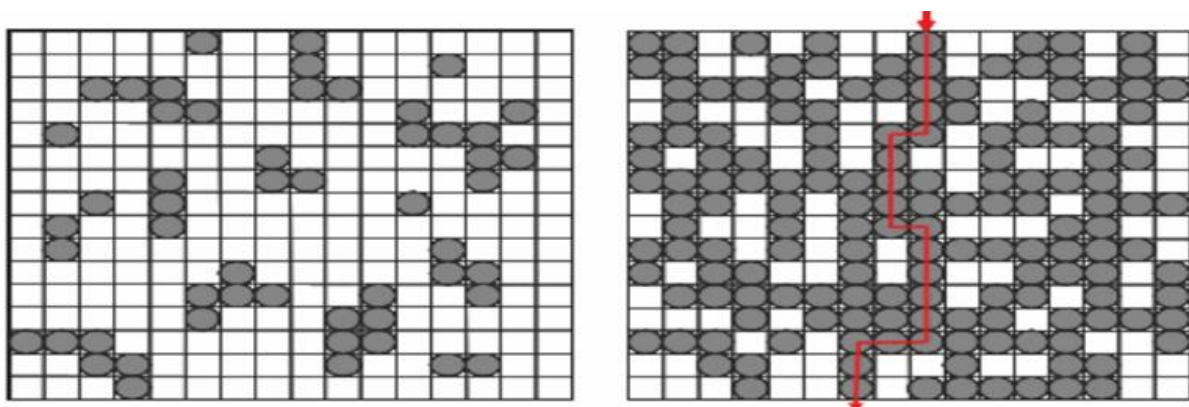


Abbildung 6 Erläuterung der Perkolationstheorie im 2D-Quadrat. Links kleiner Massenanteil, rechts hoher Massenanteil. [9]

Die Abbildung 6 zeigt zwei Fälle; links eine Polymerlösung mit geringem Massenanteil und rechts eine mit höherem Massenanteil. Die rote Linie kennzeichnet den Diffusionsweg des Nichtlösungsmittels, wenn es in direktem Kontakt mit der Polymerlösung steht, um die Ausfällung oder die Verfestigung der Ketten zu initiieren.

2.1.3 Alterungsprozess

In der Polymerlösung führt die Brownsche Bewegung zur Vernetzung der Polyketten, was die Bildung eines stabilen 3D-Netzwerks zur Folge hat. Durch die Verhakung der Polymerketten wird deren Beweglichkeit eingeschränkt, was als Alterung beschrieben wird. Mit der Erhöhung des Polymeranteils nimmt das freie Volumen zwischen den Ketten ab, was zu einer schnellen Verknüpfung der Ketten und zu einer Verkürzung der Alterungszeit führt. [10]

2.1.4 Lösungsmittelaustausch

Im nächsten Schritt folgt ein Waschvorgang, um das während der Synthese verwendete Lösungsmittel in den Gelporen gegen ein neues Lösungsmittel auszutauschen sowie um eventuell nicht verknüpfte Ketten auszuwaschen. Dieser Austausch bezieht sich auf die Anzahl der Waschzyklen. Die Kontaktfläche zwischen dem Gel und dem Lösungsmittel spielt eine wesentliche Rolle in Bezug auf die Austauschgeschwindigkeit zwischen den beiden Medien. Je größer die Kontaktfläche des Gels ist, desto geringer ist die Anzahl der nötigen Austauschzyklen.

2.1.5 Trocknungsprozess

Die Trocknung des Gels kann auf drei unterschiedliche Arten erfolgen: unterkritisch, überkritisch (s. Abb. 7) und durch Gefriertrocknung. Die Auswahl der Trocknungsart hängt von der Art des Aerogels ab.

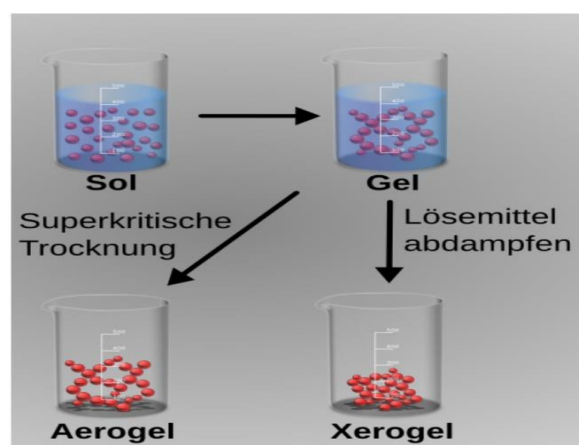


Abbildung 7 Aerogelstrukturen werden durch überkritische Trocknung erhalten, während Xerogel-Strukturen beim einfachen Abdampfen des Lösungsmittels entstehen. [11]

Während der Trocknung muss die 3D-Struktur des Gels erhalten bleiben. Wenn das Lösungsmittel an der Oberfläche der Gelstruktur zu verdampfen beginnt, führt dies zu einer Schrumpfung des Gels in Abhängigkeit von der Menge des Lösungsmittelverlustes. Der Grund für diesen Effekt sind die Kapillarkräfte, die beim Verdampfen der Lösungsmittel auf die Porenwände einwirken, wenn sich die Porenflüssigkeit in den Gelkörper zurückzieht (s. Abb. 8). Dies kann zu einer Verformung des Netzwerks und damit zur Rissbildung führen.

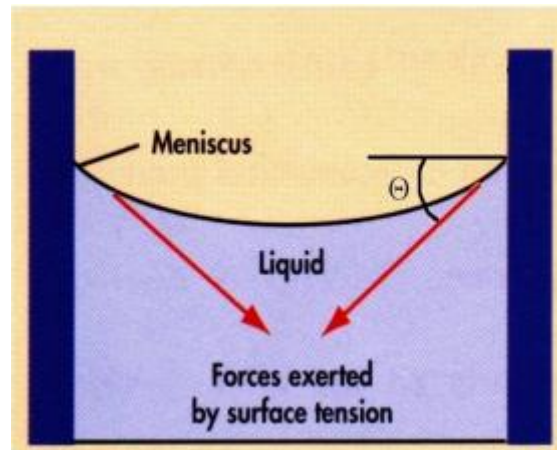


Abbildung 8 Schrumpfung der Poren aufgrund der Kapillarkräfte. [12]

Im Folgenden werden die beiden unterschiedlichen Trocknungsverfahren vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden

2.1.5.1 Unterkritische Trocknung

Der unterkritische Trocknungsprozess erfolgt bei Umgebungsdruck, wobei die Flüssigkeit im Ofen verdampft wird. Es ist die einfachste und günstigste Methode zur Herstellung von Aerogelen, da kein Autoklav mit hohen Drücken und kein überkritisches Lösungsmittel benötigt werden. Daher wird dieser Prozess bevorzugt bei der Produktion größerer Mengen verwendet. Diese Art der Trocknung funktioniert nur für Proben, die netzstabil sind und dadurch eine geringe Schrumpfung während des Prozesses aufweisen. Sollte diese Bedingung nicht erfüllt sein, kollabieren die Porennetze, da die Poren dem Kapillardruck nicht standhalten können.

2.1.5.2 Überkritische Trocknung

Bei der überkritischen Trocknung wird das Lösungsmittel mit Hilfe einer überkritischen Flüssigkeit aus den Gelen extrahiert. Als Extraktionsmittel wird CO_2 verwendet. Während der Trocknung muss eine Verdunstung des Lösungsmittels vermieden werden, da diese zur Zersetzung der Porenstruktur führt. Um die überkritischen Bedingungen zu erreichen muss der Druck für CO_2 7,36 MPa sein, während die entsprechende Temperatur bei $31,1^\circ\text{C}$ liegt.

[13]. Bei diesen Parametern sind Flüssigkeit und Gas physikalisch nicht mehr voneinander zu unterscheiden, so dass keine Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Dampf besteht. Ebenso sind die Kapillarkräfte nicht mehr vorhanden, da die Oberflächenspannung gegen null geht. Bei der Absaugung der überkritischen Flüssigkeit sinkt der Druck, während die Temperatur aufrechterhalten werden muss, um die überkritischen Bedingungen zu halten. Das Entweichen des Gases muss langsam erfolgen, damit keine adiabatische Abkühlung eintritt. Dann wird der Druck verringert und das überkritische CO₂ wechselt in den gasförmigen Zustand. [14]

Mit dieser Methode wird versucht, die 3D-Netzwerkstruktur zu erhalten, da sich minimale Oberflächenspannungen bilden und kaum Kapillarkräfte auftreten.

2.2 Polyvinylidenfluorid

2.2.1 PVDF-Polymer und dessen Eigenschaften

Polyvinylidenfluorid wurde im Jahr 1961 unter dem Markennamen ‚Kynar‘ von der Pennwalt Corp. in den Handel gebracht. Im Jahr 1969 entdeckte Kawai den piezoelektrischen Effekt von PVDF. [15] Die Grundmaterialien für die Herstellung PVDF sind Fluorwasserstoff und Methylchloroform, die zu Chlordifluorethan und weiter zu Vinylidenfluorid synthetisiert werden. Letzteres wird dann durch radikalische Polymerisation in hochreinem Wasser unter kontrollierten Druck- und Temperaturverhältnissen mittels eines Katalysators zu Polyvinylidenfluorid polymerisiert (Abb. 9).



Abbildung 9 Polymerisation des PVDF-Monomers.

Die Synthese kann in Emulsion oder Suspension erfolgen. Bei PVDF handelt es sich um ein teilkristallines Polymer mit der sich wiederholenden Einheit $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$. Der Kristallinitätsgrad von PVDF kann zwischen 35 % und 70 % liegen, wobei die Kristallisation von PVDF durch eine Reihe von Variablen gesteuert wird: Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Polymerisationsprozess, thermische Vorgeschichte und Abkühlungsraten. PVDF kann verschiedene kristalline Formen aufweisen: die unpolare α -Form und die polaren β -, γ - und δ -Formen. Das häufigste Polymorph ist die unpolare α -Phase mit einer Kettenkonformation von trans-gauche (TG+TG-). Die polare β -Phase hat eine vollständig trans-planare Zickzack-Konformation (TTT), die γ -Phase die Form TTTGTTTG (s. Abb. 10).

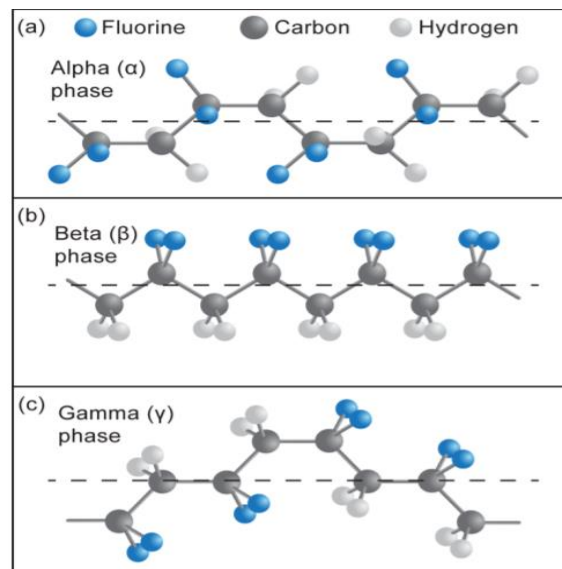


Abbildung 10 Drei verschiedene PVDF-Polymer-Morphologie. [16]

Die β -Konformation ist aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität der H- und-F-Atome und der Anordnung der Atome stark polar und wird in der Regel unter besonderen Bedingungen erhalten. Die β -Konformation ist verantwortlich für die piezoelektrischen Eigenschaften des PVDF-Polymers. Das Phänomen der Piezoelektrizität von PVDF entsteht durch die Dipole der positiven Wasserstoffatome und der negativen Fluoratome, die in der Hauptkette angeordnet sind. Bei dieser Struktur sind die Dipole parallel angeordnet und die gesamte Kette steht senkrecht zur Richtung der Dipole. Dies bewirkt eine starke Polarisierung, die zum piezoelektrischen Verhalten des Materials führt. Wird eine Platte aus diesem Material gestreckt oder anderweitig elastisch verformt, kann eine elektrische Spannung zwischen Elektroden gemessen werden, die an ihren Oberflächen haften.[16]

Neben den physikalischen Eigenschaften weist PVDF eine hohe mechanische und chemische Beständigkeit gegenüber alkalischen Lösungsmitteln auf.

2.2.2 PVDF-Aerogel und dessen Anwendung

Diese Art von Aerogel hat das Potenzial, in einem breiten Anwendungsspektrum zum Einsatz zu kommen. Ein Beispiel wäre als PVDF-Membran im Umweltbereich, da das PVDF-Aerogel starke hydrophobe/oleophile Oberflächeneigenschaften aufweist, durch die selektives Öl von Wasser getrennt oder das Öl schnell absorbiert werden kann. [17] Aufgrund seiner hohen Wärmedämmung ist PVDF-Aerogel in verschiedenen Anwendungsbereichen in Gebäuden, in der Luft- und Raumfahrt und für Sportgeräte gefragt. In der Praxis verschlechtert sich jedoch die Leistung von Wärmedämmstoffen in der Regel unter verschiedenen Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen. Daher ist es von wesentlicher Bedeutung, ein Grundmaterial zu entwickeln, das auch in feuchten und heißen Umgebungen eine hervorragende

Wärmedämmleistung aufweist. [18] Es wurde auch als Isoliermembran aus PVDF und Silica-Aerogel (SiAG) zur Verbesserung des thermischen Wirkungsgrads bei der Membrandestillation (MD) verwendet. Die MD ist ein Trennverfahren, bei dem durch eine mikroporöse hydrophobe Membran zwei wässrige Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen voneinander getrennt werden. Die Hydrophobie der Membran verhindert den Stoffübergang der Flüssigkeit, wodurch eine Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche entsteht. [19] Trotz seiner vielfältigen Einsatzmöglichkeiten ist diese Art von PVDF-Aerogel noch nicht eingehend erforscht worden. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit die verschiedenen Syntheseparameter untersucht und Materialeigenschaften ermittelt, damit sie in konkrete Anwendung überführt werden können.

3 Experimenteller Teil

3.1 Chemikalien

Im Folgenden werden die Chemikalien aufgeführt, die für die Herstellung des PVDF-Aerogels verwendet werden.

Tabelle 2: Tabellarische Auflistung der verwendeten Chemikalien

	Tetrahydrofuran	Dimethyl- sulfoxid	Dimethylform amid	Acetonitril	Ethanol
Hersteller	CHEMSOLUTE	Merck- Schuchardt	Avantor	CHEMSOLUTE	Th. Geyer
CAS-Nr.	109-99-9	67-68-5	68-12-2	75-05-8	64-17-5
Chemische Formel	C ₄ H ₈ O	C ₂ H ₆ OS	C ₃ H ₇ NO	C ₂ H ₃ N	C ₂ H ₅ O
Molekular- gewicht [g/mol]	72,11	78,13	73,10	41,05	46,07

Als Polymer wurde PVDF verwendet. Dieses wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Sabine Beuermann am Institut für Technische Chemie der TU Clausthal hergestellt. Es wurden vier verschiedene Molekulargewichte zur Verfügung gestellt.

Polymer	Polyvinylidenfluorid
Hersteller	TU Clausthal
CAS-Nr	24937-79-9
Chemische-Formel	C ₂ H ₂ F ₂
M.G	120 000 g/mol 79 850 g/mol 30 417 g/mol 8477 g/mol

3.2 Synthese des PVDF-Aerogels

3.2.1 Grundrezept

Die Herstellung des PVDF-Aerogels via VIPS-Prozess erfordert eine genaue Berücksichtigung der Bedingungen, unter denen die Polymerlösung hergestellt wird. Die Polymerlösung besteht aus PVDF und DMSO als Lösungsmittel in einem Verhältnis von 1:10 Gew.-%.

Dafür wurde 1 g PVDF-Pulver in ein PE-Probengefäß eingewogen und mit DMSO auf 10 g aufgefüllt. Die Polymerlösung wurde 60 Minuten lang bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer bei 250 rpm gerührt. Vor der Verwendung der Lösung muss sichergestellt werden, dass keine inhomogenen Polymer-Lösungsmittel-Rückstände im Kolben sichtbar sind. Das offene Gefäß mit dem in DMSO gelösten PVDF, wurde in ein anderes Gefäß mit Nichtlösungsmittel (Wasser) gegeben. Dieses äußere Gefäß wurde verschlossen, so dass die Polymerlösung das Nichtlösungsmittels aus der wässrigen Atmosphäre (Gas-Phase) absorbiert, um die Ausfällung zu starten (s. Abb. 11).

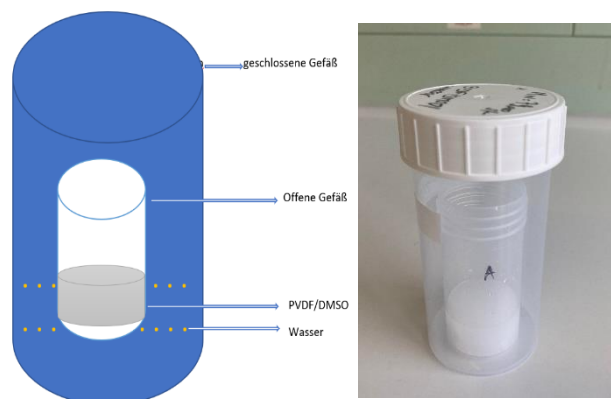


Abbildung 11 Zeichnung Aufbau der Synthese

Nach 24 h bei RT hat sich die erste Gel-Struktur gebildet (s. Abb. 12). Der gebildete Gelkörper wurde mit einigen Tropfen Ethanol für 24 h abgedeckt und in einem Polyethylen-Becher gelagert, um zusätzliches Verdampfen von Wassermolekülen und eine damit verbundene Auskristallisation zu vermeiden. Danach wurde mit dem fraktionierten Lösungsmittelaustausch von DMSO und Ethanol (Volumenverhältnisse: 75/25; 50/50; 25/75; 0/100) fortgefahren. Der Waschvorgang wurde fortgesetzt, bis das Lösemittel vollständig durch Ethanol ersetzt worden war.

Dabei wurde geprüft, ob die Leitfähigkeit unter $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ lag. Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit in Flüssigkeiten wird das Gerät LAB 960 von der Firma Schott Instrumentes verwendet. Zum Schluss wurde das Gel überkritisch getrocknet (Resultat s. Abb. 12).



Abbildung 12 Links: gebildeter Gelkörper; Rechts: Überkritisch getrocknetes Aerogel

3.3 Variation von Parametern

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Prozessparameter, die bei der Synthese des PVDF-Aerogels variiert wurden, zusammengefasst: die Konzentration des Polymers im Lösungsmittel, das Molekulargewicht, die Lösungsmittelvariation, die Gelierungsumgebung, die Verweilzeit der Gelierung, die Art der Nichtlösungsmittelzugabe, die Auflösungstemperatur und letztendlich der Trocknungsprozess (Abbildung 13).

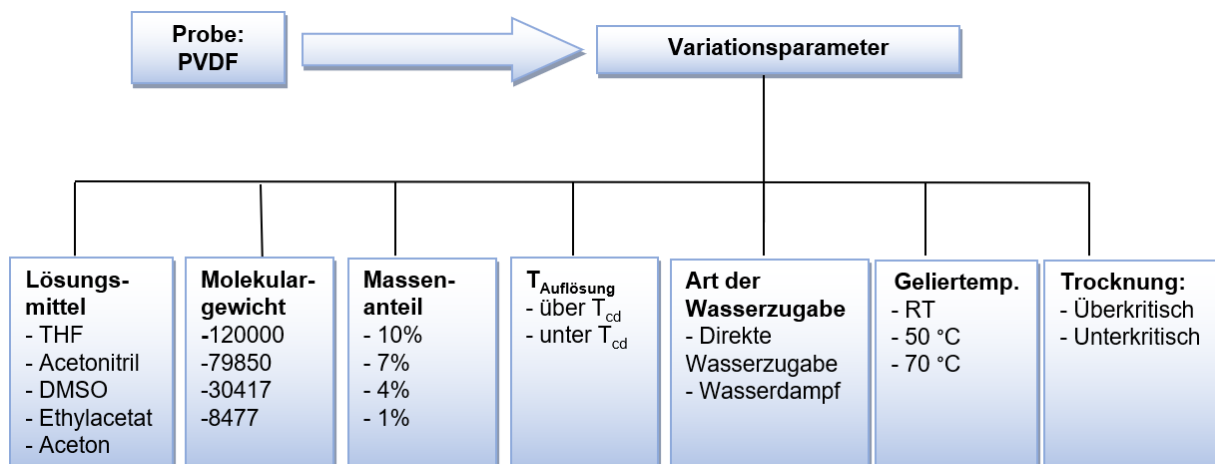


Abbildung 13 Schematische Darstellung der verschiedene Variationsparameter.

3.3.1 Lösungsmittelvariation

Zur Herstellung einer homogenen Polymerlösung wurde das Verhalten von PVDF-Pulvern im Verhältnis von 1:10 in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Acetonitril, Tetrahydrofuran THF und Ethylacetat waren unter den getesteten Bedingungen nicht für die Aerogelsynthese der verwendeten PVDF-Batches einsetzbar, da mit Hilfe dieser Lösungen keine

Polymerlösungen hergestellt werden können (s. Tab. 3). In den hier beschriebenen Experimenten wird die Aerogel-Synthese mittels DMSO und mit DMF durchgeführt.

Tabelle 3: Verwendete Lösungsmittel

Reihe 1	Probe	Lösungsmittel
PVDF	1	Acetonitril
	2	DMSO
	3	DMF
	4	Ethylacetat
	5	THF

3.3.2 Variation des Molekulargewichts

Tabelle 4: Variation des Molekulargewichts

Reihe 2	Probe	Molekulargewicht (g/mol)	Gew.- %	T _{Auflösung}	T _{Gelierung}
PVDF/DMSO	1	120 000	10	RT	R. T.
	2	79 850			
	3	30 417			
	4	8477			

3.3.4 Variation der Polymerlösung-Konzentration

Tabelle 5: Variation des Gew.-%

Reihe 3	Probe	Variation der Konz. %	Molekular- gewicht	T _{Auflösung}	T _{Gelierung}
PVDF/DMSO	1	10	120 000	RT	RT
	2	7			
	3	4			
	4	1			
	5	10	79 850		
	6	7			
	7	4			
	8	1			
	9	10	30 417		
	10	7			
	11	4			
	12	1			
	13	10	8477		
	14	7			
	15	4			
	16	1			

3.3.5 Gelierung im Ofen

Im Rahmen des Versuchs erfolgt die Gelierung im Gegensatz zu den vorangegangenen Experimenten im Ofen bei 50 °C über einen Zeitraum von 24 h.

Tabelle 6: Versuch der Gelierung im Ofen.

Reihe 4	Probe	Variation der Konz. %	Molekulargewicht	T _{Auflösung}	T _{Gelierung}
PVDF/DMSO	1	10	120 000	RT	50
	2	7			
	3	4			
	4	1			
	5	10	79 850		
	6	7			
	7	4			
	8	1			
	9	10	30 417		
	10	7			
	11	4			
	12	1			
	13	10	8477		
	14	7			
	15	4			
	16	1			
Reihe 5					
	1	10	120 000	RT	70
	2	7			
	3	4			

3.3.6 Variation der Expositionszeit der Polymerlösung im Ofen

Im Rahmen des Versuchs erfolgt die Gelierung im Unterschied zu den vorangegangenen Experimenten im Ofen bei 50 °C über einen Zeitraum von **48 h** (Reihe 6) und von **72 h** (Reihe 7).

Tabelle 7: Versuche zur Variation der Expositionszeit

Reihe	Probe	Variation der Konz. %	M.G	T _{Auflösung}	T _{Gelierung}	Expositionszeit
Reihe 6	1	7	120 000	RT	50	48 h
	2	4				
Reihe 7	1	7				72 h
	2	4				

3.3.7 Variation der Zugabeart des Nichtlösungsmittels

In den vorherigen Versuchen wurde die Gelierung bzw. die Absorption der Nichtlösungsmittel aus der Gasphase (Wasserdampf) untersucht. Bei diesem Experiment erfolgt die Zugabe des Nichtlösungsmittels (Wasser) mittels einer **5-ml-Spritze**.

Tabelle 8: Versuch zur Variation der Zugabe des Nichtlösungsmittels

Reihe 8	Probe	Variation der Konz. %	M.G	T _{Auflösung}	T _{Gelierung}
PVDF/DMSO	1	7	79 850	R. T.	50 °C

3.3.8 Variation der Auflösungstemperatur

In diesem Versuch wurde die Auflösungstemperatur über der kritischen Lösungsmitteltemperatur von DMSO ($T_c > T_{cd}$) untersucht.

Tabelle 9: Versuch zur Variation der Auflösungstemperatur

Reihe 9	Probe	Variation der Konz. %	M.G	Verhältnis	T _{Auflösung}	T _{Gelierung}
PVDF/DMSO	1	7	120000	01:10	60	R.T.

3.3.9 Variation des Trocknungsprozesses

In diesem Experiment wird der Einfluss des Trocknungsprozesses auf die Struktur des Aerogels untersucht. Zu diesem Zweck werden zwei verschiedene Verfahren betrachtet: Einmal werden die hergestellten Gele überkritisch bei einem Druck von 115 bar und einer Temperatur von 60 °C in einem Autoklav getrocknet und einmal unterkritisch in einem Ofen bei 60 °C.

3.4 Charakterisierungsmethoden

3.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) wird die Probenstruktur des Aerogels näher betrachtet und beurteilt. Verwendet wurde ein Rasterelektronenmikroskop von Zeiss (Ultra 55). Aerogele sind von Natur aus nichtleitend. Aus diesem Grund werden sie mit Platin beschichtet, um eine elektrische Aufladung zu verhindern und unverfälschte Bilder der Aerogelstruktur zu erhalten. Die Proben werden mit einem leitenden Kohlenstoff-Klebestreifen auf einem Probenträger befestigt und danach unter Vakuum mit Platin besputtert. Für die Bildgebung wird ein Sekundärelektron (SE)-Detektor verwendet. Dieser ermöglicht es, die Topografie der Probe darzustellen. Die Proben wurden in einen Arbeitsabstand zum Primärelektronenstrahl von 5 - 7,7 mm platziert. Die Spannung wurde aufgrund von Aufladungseffekten zwischen 2-3 kV variiert, um den bestmöglichen Kontrast zu generieren.

3.4.2 Dichte und Porosität

Zur Bestimmung der Porosität wird die umhüllende Dichte ins Verhältnis zur skelettalen Dichte gesetzt.

$$\rho = \left(1 - \frac{e_{um}}{e_s}\right) * 100\% \quad (2)$$

Φ : Porosität

e_{um} : umhüllende Dichte.

e_s : skelettale Dichte.

3.4.2.1 Umhüllende Dichte

Mit dem Sandpyknometer GeoPyc® 1360 von Micromeritics™ wurde die umhüllende Dichte des Aerogels gemessen. Die umhüllende Dichte ist definiert durch das Verhältnis zwischen der Masse eines Körpers und dem Volumen, das sich aus der Summe von Netz $V_{Netzwerk}$ und Porenvolumen V_{poren} ergibt:

$$e_{umhüllend} = \frac{m}{V_{Netzwerk} + V_{poren}} \quad (3)$$

Das Versuchsgerät besteht aus einem zylindrischen Behälter, der mit einem sehr feinkörnigen Sand (DryFlo) gefüllt wurde. Es wurden zehn Blindmessungen des Sandvolumens ohne Probe

durchgeführt. Zu diesem Zweck drückt ein rotierender Stempel den Sand mechanisch zusammen, bis eine bestimmte Kraft von 51 N erreicht wird. Der Weg des Stempels wird gespeichert. Es wurden abgewogene Stücke der Probe in den Zylinder gegeben und das Volumen wurde wiederum zehnmal gemessen. Aus der angegebenen Masse, den spezifischen Abmessungen des Zylinders und dem Mittelwert der Wegedifferenz errechnet das Gerät das Volumen und die umhüllende Dichte der Probe.

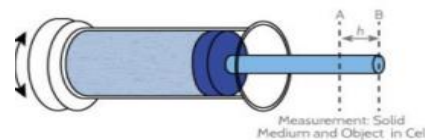


Abbildung 14 Messzelle des Geopyknometers 1360 von der Firma Micromeritics. [20]

3.4.2.2 Skelettale Dichte

Unter der skelettalen Dichte wird die Dichte des festen Netzwerks abzüglich der Porenvolumina mit Ausnahme der geschlossenen Poren verstanden. Die skelettale Dichte wurde mit Hilfe eines Heliumpyknometers (AccuPyc II® 1340 von Micromeritics™) durchgeführt. Das Verfahren basiert auf einer Expansionskammer und einer Probenkammer, die durch ein Ventil getrennt sind und deren Volumen jeweils bekannt ist. Mit Hilfe eines Inertgases (Helium) wird der Expansionsraum gefüllt, bis ein bestimmter Druck erreicht ist, dann wird das Ventil zur Probekammer geöffnet. Befindet sich eine Probe im Probenraum, dann muss das Gas auf einen kleineren Raum verteilt werden und der Druck ist somit höher. Aus dieser Druckdifferenz lässt sich das Volumen der Probe bestimmen, wodurch sich im Zusammenhang mit der Masse der Probe dann die Skelettdichte ergibt. [21] Die Berechnung erfolgt durch:

$$e_{\text{skelettale}} = \frac{m}{V_{\text{Netzwerk}}} \quad (4)$$

3.4.3 Gassorptionsanalyse

Das Triflex-Gerät von Micromeritics™ wird zur Bestimmung der Porengröße und der inneren Oberfläche des Aerogels mittels der Gassorptionsanalyse verwendet. Als Auswertungsmethode dient das BET-Modell, das 1938 von S. Brunauer, R. H. Emmet und E. Teller entwickelt wurde. [22] Im ersten Schritt der Untersuchung werden die Proben bei 80 °C für 8 h im Hochvakuum evakuiert, um die Mikroporen von z. B. adsorbiertem Wasser zu befreien. Anschließend wird ein Gas eingeleitet, in diesem Fall Stickstoff, und bei 77 K

gehalten, während die Adsorption und die Desorption an der Oberfläche des Materials erfolgt. Das Stickstoffgas, welches in die Röhrchen eingeleitet wird, adsorbiert an der Porenwandung der Proben aufgrund von Van-der-Waals-Kräften, wobei sich eine Monolage bildet. Gemessen wird dabei die Druckänderung. Anhand der Monolage wird die spezifische Oberfläche der Probe ermittelt wie in Abbildung 15 zu sehen ist. Daraufhin bilden sich Multilagen, die eine Aussage über die Porengröße und -geometrie machen. Dieser Prozess verläuft so lange, bis alle Poren gefüllt werden und ein Sättigungswert erreicht wird. Danach wird die Desorption eingeleitet. Die Auswertung der resultierenden Isotherme erfolgt hinsichtlich der Oberfläche mithilfe der BET-Methode. [23, 24] Die Größenverteilung der Poren lässt sich über den so genannten BJH-Plot ermitteln. BJH steht für Barrett, Joyner und Halenda, die dieses Verfahren zur Berechnung der Porengrößenverteilung entwickelt haben.

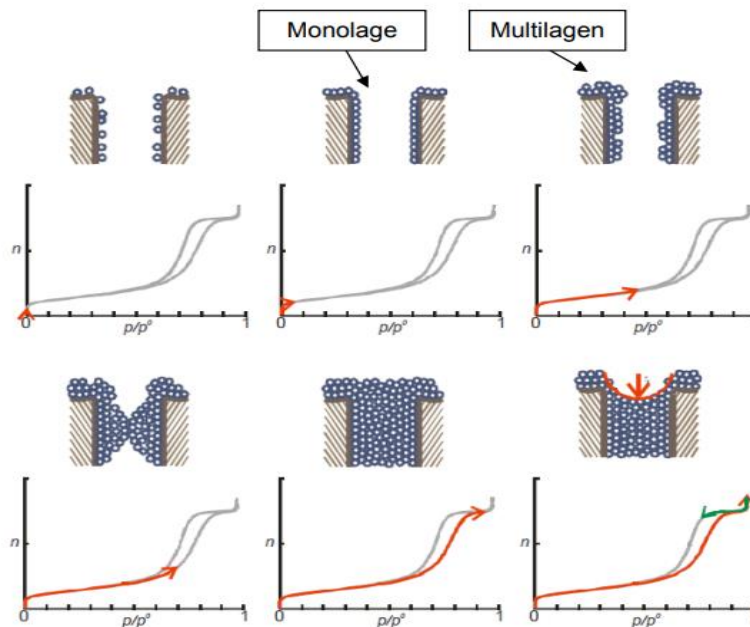


Abbildung 15 Desorptionsverhalten eines Gases in einer Pore in Abhängigkeit des Druckanstieges und Druckabfall. [25]

3.4.4 Röntgendiffraktometrische Analyse (XRD)

Die Röntgenbeugung (XRD) ist eine leistungsstarke, zerstörungsfreie Technik zur Charakterisierung kristalliner Materialien. Sie liefert Informationen über Strukturen, Phasen, bevorzugte Kristallorientierungen und andere Strukturparameter wie durchschnittliche Korngröße, Kristallinität, Dehnung und Kristalldefekte. Röntgenbeugungspeaks werden durch konstruktive Interferenz eines monochromatischen Röntgenstrahls erzeugt, der unter bestimmten Winkeln von jedem Satz von Gitternetzebenen in einer Probe gestreut werden. Wenn Röntgenstrahlen auf einen Kristall treffen, entsteht eine Reihe von Reflexionen, die mit

dem Einfallswinkel der Strahlung auf bestimmte Kristallgitterebenen zusammenhängen. Es gilt hierbei die Bragg'sche Beziehung: [26]

$$n \cdot \lambda = D \cdot 2 \sin(\theta) \quad (5)$$

n = ganze Zahl

λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung

d = Gitterebenenabstand

θ = Glanzwinkel (Winkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Kristallgitterebene)

Die Spektren mit dem D8Advance der Firma Bruker mit D1-Detektor durchgeführt. Das Aerogel wurde teilweise gemörsert und auf einen Siliziumprobenträger aufgetragen. Manche Proben wurden mit Ethanol bedeckt, da nicht gut gemörsert werden. Diese könnte zur Peak Verschiebung verursachen und auch Rauschen im Diffraktogramm, da nicht die gesamte bestrahlte Fläche mit Probe bedeckt war. Das Probenmaterial wurde mit einer Schrittweite von $0,05^\circ$ 2θ und einer Messzeit von 4 Sekunden pro Messschritt gemessen.

3.4.5 Wärmeleitfähigkeitsmessungen

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mittels der Hot-Disk-Methode gemessen. Dabei wird ein Sensor vom Typ C5465 zwischen zwei planparallele Proben platziert. Der Sensor wird von einem Heizstrom durchflossen, der den Sensor und das zu messende Probenmaterial besser erwärmt. Je besser die thermische Leitfähigkeit der Probe ist, desto geringer steigt die Temperatur im Sensor an, da die Wärme schnell an die Umgebung abgegeben wird. Anschließend misst der Sensor die Temperatur und übermittelt die Daten an die Software (s. Abb. 16). [27]

Abhängig von der Probenhöhe (6–7 mm) und des Probendurchmessers zwischen 9 und 10 mm wurde der zugeführte Wärmestrom auf 20 mW eingestellt. Die Dauer der Messung variierte zwischen 40 und 160 Sekunden.

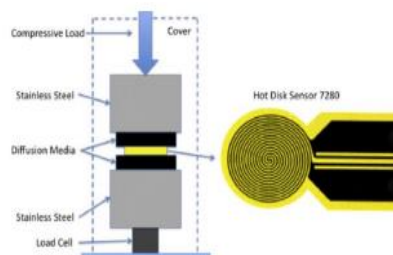


Abbildung 16 Probeneinbau einer Hot-Disk-Messung. [28]

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese des Aerogels und Variation von Syntheseparameter

4.1.1 Variation des Lösungsmittels

Tabelle 10: Beobachtung der Variation von Lösungsmitteln

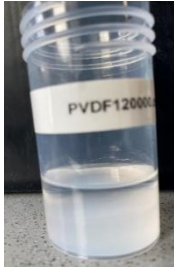

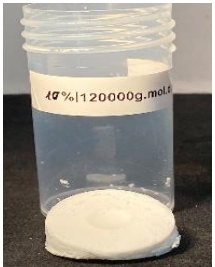





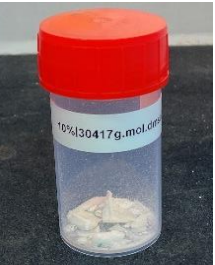
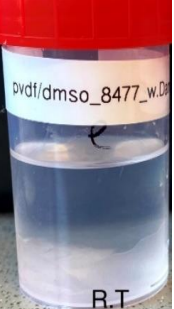

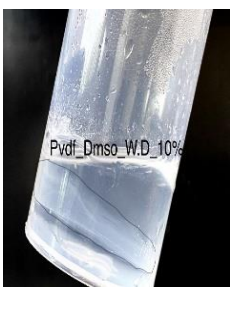
Reihe 1	Probe	Lösungsmittel	Beobachtung
PVDF	1	Acetonitril	Keine Gelierung
	2	DMSO	Gelbildung
	3	DMF	Gelbildung
	4	Ethylacetat	Keine Gelierung
	5	THF	Keine Gelierung

Es wurde beobachtet, dass Acetonitril, Ethylacetat und THF als Lösungsmittel das PVDF-Pulver nicht auflösten und keine Gelierung stattfand. Stattdessen wurde PVDF schnell als Feststoff ausgefällt. Im Gegensatz dazu lösten DMSO und DMF das PVDF-Pulver schnell auf, sodass sich bei der VIPS-Methode eine Gelstruktur ergab. Unter den getesteten Bedingungen waren also Acetonitril, Ethylacetat und THF für die Aerogel-Synthese der verwendeten PVDF-Batches nicht geeignet.

4.1.2 Variation des Molekulargewichts

Bei der Syntheserieihe 2 (PVDF/DMSO/10 Gew.-%) wurde festgestellt, dass sich bei der Probe mit dem höchsten Molekulargewicht (Probe 1 (120000 g.mol⁻¹ /DMSO/10 Gew. %) und Probe 2 (79850 g.mol⁻¹/DMSO/10 Gew. %) über Nacht ein Gel bildete. Die Polymere mit dem höheren Molekulargewicht haben längere Ketten, was im Vergleich zu jenen mit niedrigem Molekulargewicht zu einer schnelleren Ausfällung nach dem Kontakt mit dem Nichtlösungsmittel führt. Die Proben mit dem höheren Molekulargewicht gelieren schneller als jene mit dem niedrigeren Molekulargewicht. Darüber hinaus wurde nach dem Trocknungsprozess nachgewiesen, dass die Proben mit höherem Molekulargewicht ein stabiles Netzwerk bilden. Je höher das Molekulargewicht, desto viskoser ist die Polymerlösung und desto stabiler ist das Gel. Bei Probe 4 (8417 g.mol⁻¹ /DMSO/10 Gew. %) wurde keine Gelierung beobachtet, sondern es bildete sich ein dünner Film, da sich die gelösten Polymermoleküle auf dem Boden absenkten und dort untereinander kondensierten (s. Tabelle 11_Pr. 4 (8417 g.mol⁻¹ /DMSO/10 Gew. %))

Tabelle 11: Ergebnisse der Proben nach der Variation des Molekulargewichts

Reihe 2	Gelierungszeit (h)	Bilder		
Probe 1 (120 000 g.mol ⁻¹ / DMSO/10 Gew. %)	24			
Probe 2 (79 850 g.mol ⁻¹ / DMSO/10 Gew. %)	24			
Probe 3 (30 417 g.mol ⁻¹ / DMSO/10 Gew. %)	48			
Probe 4 (8417 g.mol ⁻¹ /DMSO/10 Gew. %)	52			

4.1.3 Variation des Massenanteils

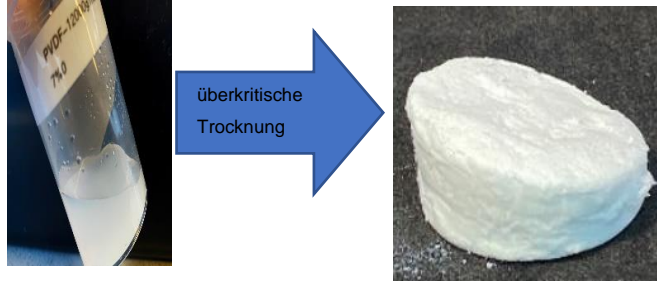
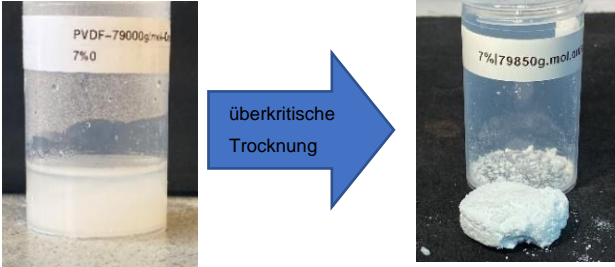

Nach der **Variation des Massenanteils** wurde verschiedene Ergebnisse erhalten (Tabelle 12). Aus der Tabelle lässt sich entnehmen, dass die Proben mit einer niedriger konzentrierten Polymerlösung Schwierigkeiten bei der Ausfällung aufwiesen. Die nicht ausfallenden Polymermoleküle senkten sich auf den Boden ab und agglomerierten dort untereinander (Probe 4, 120000 g.mol⁻¹/DMSO/1 Gew.-%). Es wurde vermutet, dass mit zunehmender Expositionszeit an der Gasphase mehr Wasser absorbiert wird, um den Prozess der Kettenbindung doch noch zu initiieren. Das war aber nicht der Fall, denn selbst nach 60 Tagen wurde bei den Proben 10 (30417 g.mol⁻¹/DMSO/7 Gew.-%) und 13

(8477 g.mol⁻¹/DMSO 10 Gew. %) lediglich ein leichter Anstieg der Viskosität festgestellt (s. Abb. 19, Pr. 7), aber keine Gelierung.

Tabelle 12: Ergebnisse nach der Variation des Massenanteils.

Reihe 3	Probe	Variation des Massen- anteils [Gew.-%]	Moleku- largewicht [g/mol]	Beobachtung
PVDF/DMSO	1	10	120 000	Gelbildung
	2	7		Gelbildung
	3	4		Gelbildung
	4	1		-
	5	10	79 850	Gelbildung
	6	7		Gelbildung
	7	4		-
	8	1		-
	9	10	30 417	-
	10	7		-
	11	4		-
	12	1		-
	13	10	8477	-
	14	7		-
	16	4		-
	17	1		-

Tabelle 13: Ergebnisse der Proben nach der Variation des Gew.-% (Reihe 3).

<p>Probe 7 (120 000 g.mol⁻¹ /DMSO/Gelierung bei R. T./7 Gew.-%)</p>	
<p>Probe 6 (79 850 g.mol⁻¹/DMSO/Gelierung bei R.T. 7 Gew.-%)</p>	
<p>Probe 9 (30 4117 g.mol⁻¹/DMSO/Gelierung bei R.T. 10 Gew.-%)</p>	

4.1.4 Variation der Gelierungstemperatur

Neben den bereits genannten Einflussgrößen wie Molekulargewicht und Polymerkonzentration wurde auch der Einfluss der **Gelierungstemperatur** auf den Gelierungsprozess beobachtet. Dafür wurde eine Polymerlösung aus PVDF/DMSO im Verhältnis 1:10 Gew. % hergestellt (s. Kapitel 3, Grundrezept). Das offene Gefäß mit dem in DMSO suspendierten PVDF wurde in ein anderes Gefäß gestellt, das Wasser enthielt. Dieses äußere Gefäß wurde verschlossen. Anschließend wurden die vorbereiteten Proben zur Gelierung für 24 Stunden bei 50 °C in einen Ofen gestellt.

Tabelle 14: Ergebnisse der Proben aus der Reihe 4

Reihe 4	Probe	Variation der Konz. %	Moleku- large- wicht [g/mol]	Gelierung in Ofen	Beobachtung
PVDF/DMSO	1	10	120 000	50	Gelbildung
	2	7			Gelbildung
	3	4			Gelbildung
	4	1			-
	5	10	79 850		Gelbildung
	6	7			Gelbildung
	7	4			Gelbildung
	8	1			-
	9	10	30 417		Gelbildung
	10	7			-
	11	4			-
	12	1			-
	13	10	8477		Gelbildung
	14	7			-
	15	4			-
	16	1			-

Im Gegensatz zu den bei RT hergestellten Gelen erfolgte die Gelierung bei 50 °C ebenfalls bei den Proben mit geringerem Molekulargewicht und niedrigerer Konzentration der Polymerlösung (s. Abb.17). Zudem wurde bemerkt, dass die Gele der Reihe 4 (50 °C) stabiler waren als die bei RT hergestellten Proben. Bei leichtem Schütteln der Probenbehälter wurde das entsprechende stabile Gel in Vibration versetzt, während die bei Raumtemperatur hergestellten Gele ein Aufschlammungsverhalten zeigten (s. Abb. 17).

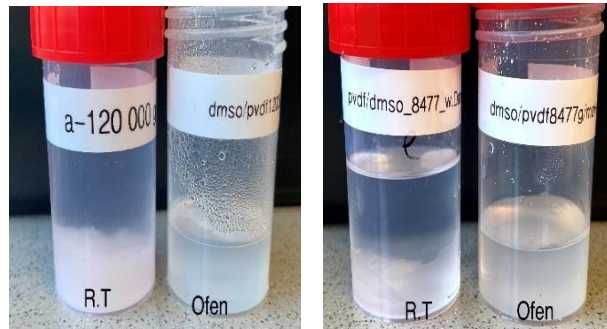


Abbildung 17: Einfluss der Gelierungstemperatur auf die Gel-Struktur. Links: Molekulargewicht 120000 g/mol⁻¹ bei RT und 50 °C, rechts: Molekulargewicht 8477 g/mol bei RT und 50 °C.

Es wurde auch festgestellt, dass Proben mit niedrigem Molekulargewicht instabil waren und beim Trocknungsvorgang eine Zerstörung der Struktur erfolgte. (s. Abb. 18)



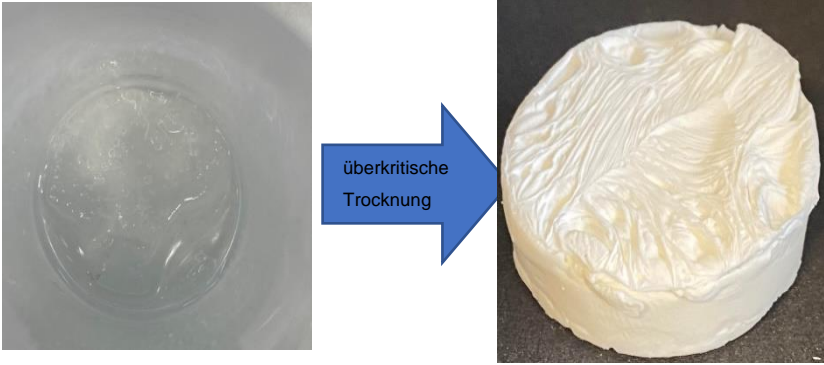
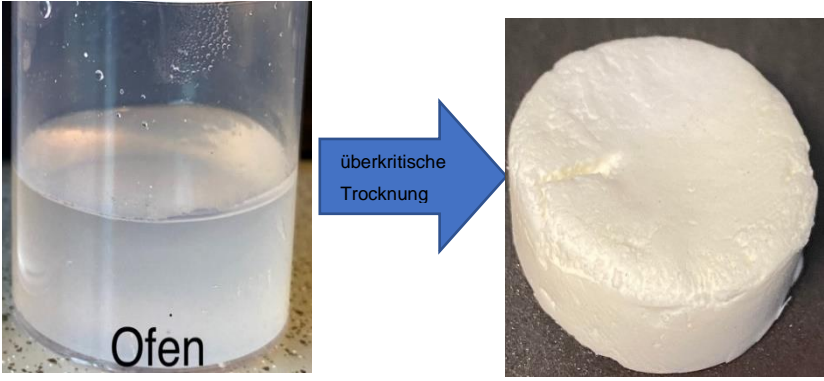
Abbildung 18 Einfluss der M.G. auf die Aerogel Struktur von der Probe 9, (30417 g.mol⁻¹/10 Gew.-%/Gelierung bei 50 °C, links: Gel-Zustand, rechts: Aerogel-Struktur).

In den folgenden Kapiteln werden die weiteren Versuche lediglich mit dem höchsten Molekulargewicht durchgeführt, da diese höhere Stabilität zeigen.

4.1.5 Variation der Zugabeart des Nichtlösungsmittels

Parallel zu den vorgenannten Parametern wurde auch der Einfluss **der Art der Wasserzugabe** auf das Aerogel bestimmt. Es wurde beobachtet, dass direkt nach der Wasserzugabe durch eine Spritze eine rasche Gelierung erfolgte. Gleichzeitig fiel auf, dass bei dieser Art der Zugabe von Wasser ein dünner Film mit schwammartiger Struktur auf der Oberfläche entstand (s. Tab.15, Reihe 8_Pr.1). Bei der Gelierung durch Wasseraufnahme aus der Gasphase entstanden dagegen deutlich homogenere Gelkörper, weshalb diese Methode in den darauffolgenden Versuchen ausschließlich verwendet wurde.

Tabelle 15: Ergebnisse zur Variation der Wasserzugabe

Reihe	Bilder
<p>Reihe 8_Pr. 1 (120 000 g-mol⁻¹/DMSO/Gelierung bei R.T./7 Gew. %)</p> <p>Gelierung mittels direkter Wasserzugabe.</p>	
<p>Reihe 4_Pr.2 (120 000 g-mol⁻¹/DMSO/Gelierung bei R.T./7 Gew. %)</p> <p>Gelierung mittels Wasserdampfs.</p>	

4.1.6 Variation des Trocknungsprozesses

Bei der unterkritischen Trocknung (im Ofen bei 60 °C) aus der **Reihe 10** wurde beobachtet, dass die Proben deutlich schrumpften (s. Abb. 19, rechts). Das so getrocknete Gel wird als Xerogel bezeichnet. Bei der überkritischen Trocknung der Proben in einem Autoklav wurde hingegen die 3D-Struktur des Aerogels nicht wesentlich beeinträchtigt.

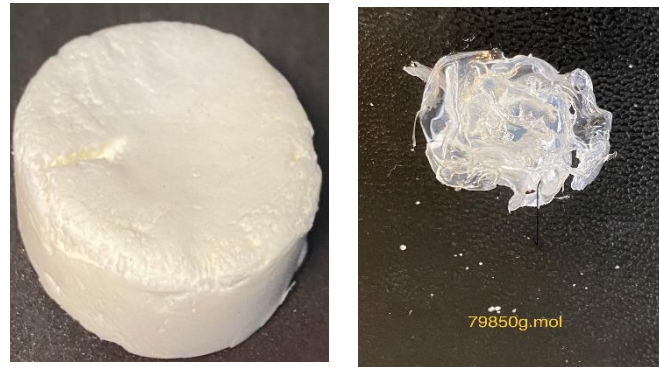


Abbildung 19 Links überkritische Trocknung, rechts unterkritische Trocknung.

4.2 Charakterisierung der Aerogelegenschaften

4.2.1 Variation des Massenanteils

In diesem Analyseverfahren wird die innere Oberfläche mittels BET-Analyse bestimmt. Wie in Kapitel 3.4.3 beschrieben, stellt die Auftragung des adsorbierten Stickstoffvolumens über den relativen Druck der Adsorption sowie der Desorption dar (s. Abb. 20). Aus der Adsorptionskurve kann darauf geschlossen werden, dass sich monomolekulare Schichten der adsorbierten Teilchen bilden. Dabei ist die Menge des Adsorbats abhängig von der Oberfläche des Adsorbens und der Konzentration des Adsorptivs. Mit zunehmendem Druck steigt zunächst die der adsorbierten Stickstoffmenge, bis die Kurve einen Wendepunkt markiert. Dieser markiert ein Sättigungsphänomen, das entsteht, sobald eine höhere Konzentration erreicht wird.

Ab dem Punkt, an dem die Beladung der adsorbierten Teilchen den Grenzwert der monomolekularen Schicht überschreitet, findet eine mehrfache Beschichtung des adsorbierten Stoffes statt. Nach dem Abfall des partiellen Drucks ergeben sich die Desorptionsisothermen. Die Unterschiede im Verlauf der Adsorptions- und der Desorptionskurve (Hysterese) lassen sich durch die Differenzen in der Porengrößenverteilung erklären. Eine Hysterese kann auch ein Indiz für das Vorhandensein von Mesoporen sein oder aus den Flüssigkeitsmenisken des in den Poren kondensierten Stickstoffes resultieren.

Die Abbildung 20 zeigt als repräsentatives Beispiel für die hergestellten PVDF-Aerogele die Adsorptions- und die Desorptionskurve der Probe 1 aus der Reihe 4 (120000g.mol^{-1} /DMSO/Gelierung im Ofen/10 Gew. %). Bei einem relativen Druck von 0,9 steigen beide Kurven deutlich an. Dies hat seinen Grund darin, dass die innere Struktur bei der Zugabe von Stickstoff, wegen des Drucks nicht beschädigt wurde. Gemessen wurde eine innere Oberfläche von $18.6\text{ m}^2/\text{g}$. Unter der Annahme, dass alle Poren zylindrisch sind, wird

ein durchschnittlicher Porendurchmesser von 22 nm mittels BJH-Desorption (benannt nach Barrett, Joyner, Halenda) ermittelt.

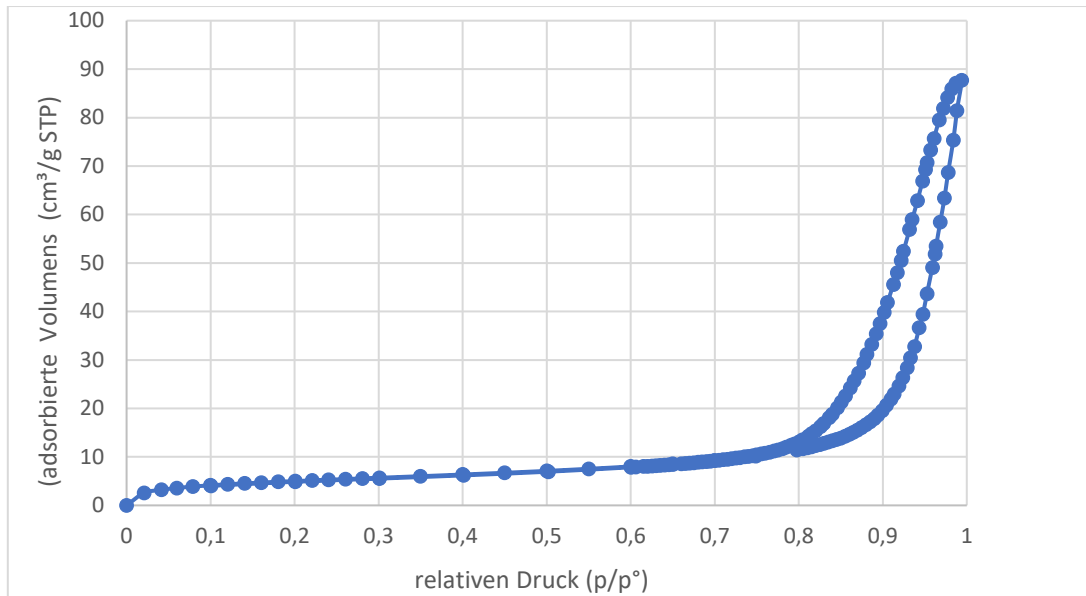


Abbildung 20 Adsorptions-/Desorptionsisothermen der Messung von Probe 1 aus Reihe 4 ($120\ 000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ /DMSO/Gelierung im Ofen/10 Gew.-%)

Die Abbildung 23 zeigt die Verteilungskurve der Porendurchmesser für Probe 1 aus Reihe 4 ($120\ 000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ /DMSO/Gelierung im Ofen/10 Gew.-%). Die Abbildung zeigt eine große Zahl von Mesoporen zwischen 10 und 50 nm.

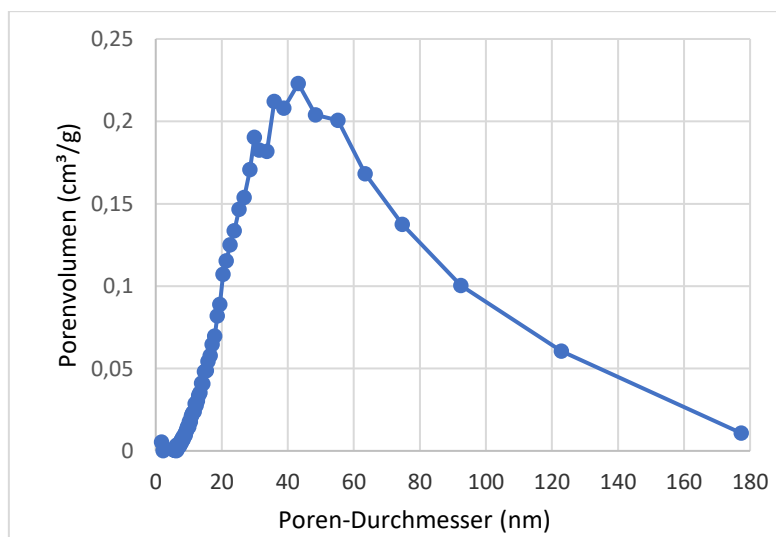


Abbildung 21 Porengrößenverteilung für PVDF-Aerogel der Serie 4 _Pr.1 ($120\ 000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ /DMSO/Gelierung im Ofen/10 Gew.-%).

In der Abbildung 22 sind zwei verschiedene Sorptionskurven der PVDF-Aerogele aus der Reihe 4 (DMSO/Gelierung im Ofen) zu sehen, wobei auffällt, dass beide einen tendenziell ähnlichen Verlauf aufweisen.

Bei der Probe mit dem höchsten Massenanteil und niedrigsten Massenanteil, zwischen der Adsorptions- und der Desorptionskurve ist ein geringfügige Unterschiede im Verlauf festzustellen. Die Probe mit dem niedrigsten Massenanteil weist eine breitere Hysterese auf als die mit der höchsten Massenanteil. Das lässt sich dadurch erklären, dass mit dem doppelten Massenanteil mehr Fibrillen in der Probe gebildet werden, was zu einer höheren inneren Oberfläche und damit einem höheren adsorbierten Volumen führt. (s. Tab. 16)

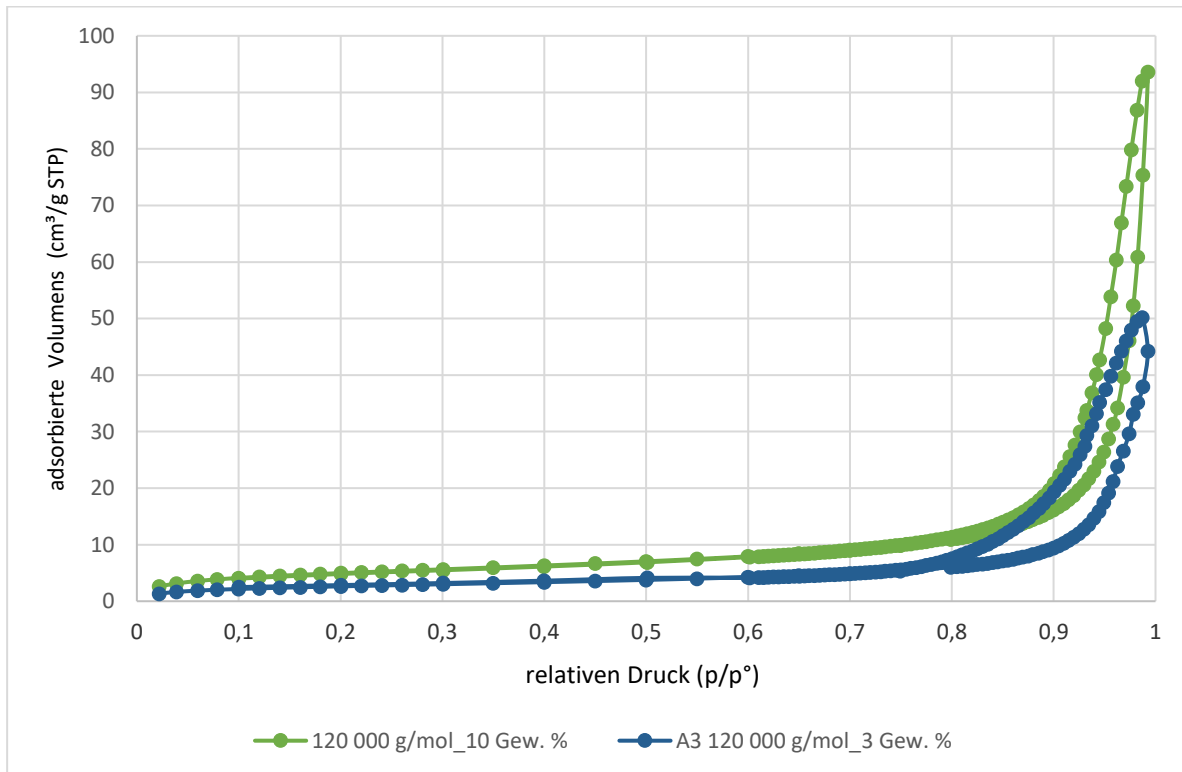


Abbildung 22 Gassorptionsisotherme der Probe 1 (120 000g.mol⁻¹/DMSO/Gelierung im Ofen/10 Gew.-%) und Probe 3 (120 000g.mol⁻¹/DMSO/Gelierung im Ofen/4 Gew.-%) aus der Versuchsreihe 4.

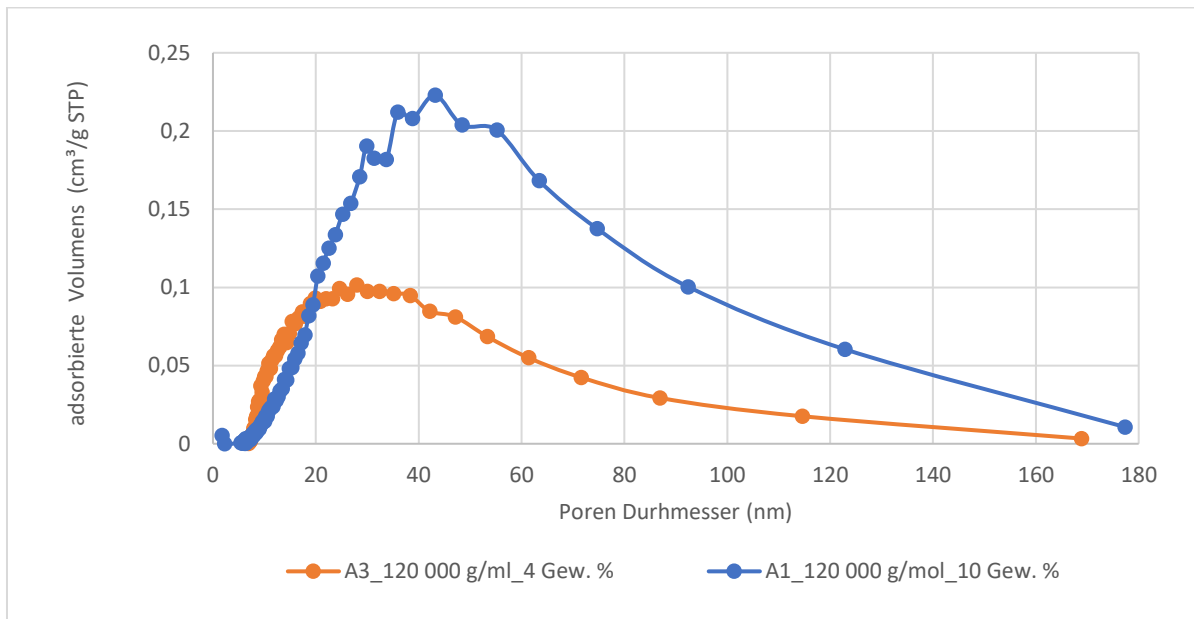


Abbildung 23 BJH-Isothermen zur Bestimmung der Porengrößenverteilung der Komponenten.

Für die Messungen wurde lediglich ein Teilstück der Proben verwendet. Da die Proben über den Querschnitt eine inhomogene Struktur zeigten, ist es möglich, dass die Messwerte gegebenenfalls nicht repräsentativ für die Gesamtheit der Probe sind.

Aus der Tabelle 16 wird ersichtlich, dass die Proben 1, 2 und 3 mit den höchsten Molekulargewicht ($120000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) eine geringere innere Oberfläche aufweisen als die Proben 4 und 5 mit den niedrigsten Molekulargewicht ($79850 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), woran sich zeigt, dass die Auflösungstemperatur nicht ausreichte, um die langen Ketten des Polymers homogen aufzulösen. Dies hat einen wesentlichen Einfluss auf die Verteilung der Ketten in der Polymerlösung und damit auf die innere Oberfläche. Je höher die Auflösungstemperatur ist, desto stärker sind die Verteilung der Polymerketten und desto größer ist die innere Oberfläche.

Tabelle 16: Ergebnisse der Proben aus der Reihe 4 (DMSO/Gelierung bei 50 °C).

Reihe 4	M.G	Variation der Konz. %	Probe	Innere Oberfläche (m ² /g)	Porengröße (nm)	Poren Volum (cm ³)	Sk. Dichte (g/cm ³)	um. Dichte (g/cm ³)	Porosität (%)
	120 000	10	1	18	32	0.14	1.80	0,23	87
		7	2	11	26	0.07	1.74	0.14	91
		4	3	9	24	0.07	1.71	0.16	90
	79 850	10	4	110	25	0.68	1.75	beschädigt	beschädigt
		7	5	121	21	0.92	1.84	0.14	92
		4	6	86	16	0.56	1.72	0.12	93

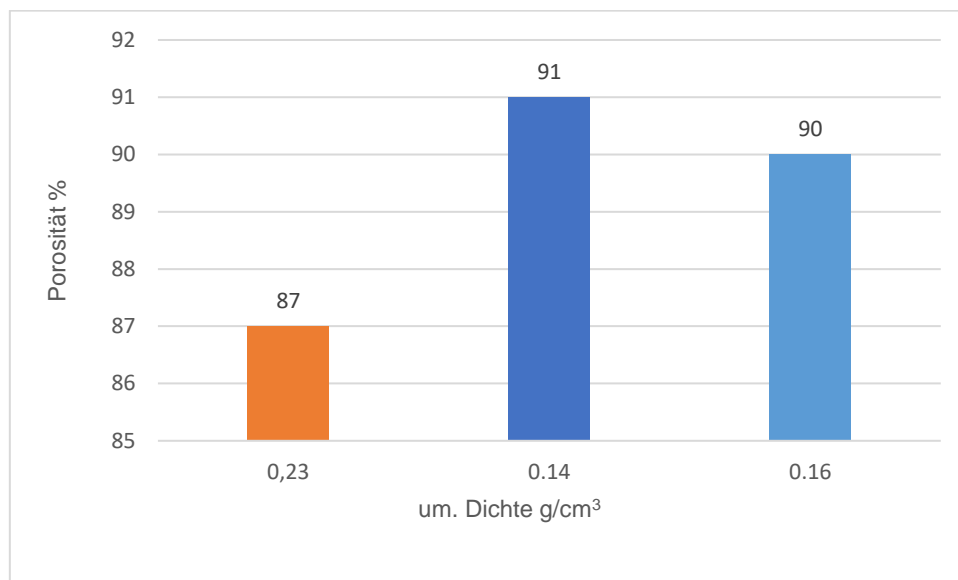


Abbildung 24 Auftragung der Porosität in Abhängigkeit der um. Dichte der Proben 1 (10 Gew.-%), 2 (7 Gew.-%) und 3 (4 Gew.-%).

Anhand von Abb. 24, lässt sich beobachten, dass mit **der Änderung des Massenanteils** ein signifikanter Einfluss auf die umhüllende Dichte sowie auf die Porosität des Aerogels gewonnen wird. Je höher der Massenanteil, desto kleiner ist die umhüllende Dichte und desto höher ist die Porosität. Bei niedriger Polymerkonzentration nimmt die Viskosität der Ketten ab, was zu einer Verbesserung der Mobilität der Ketten und damit zu einer erhöhten Diffusion des Nichtlösungsmittels führt. Es erscheint plausibel, dass bei niedrigem Massenanteil eine geringe Packungsdichte und mehr Raum für Porenbildung besteht. Jedoch tritt die Gelierung nicht bei Proben mit zu niedrigem Massenanteil auf, was sich durch die Perkolations- theorie (s.

Kapitel 2.1.2) erklären lässt. Eine Polymerlösung mit niedrigem Molekulargewicht weist ein höheres freies Volumen zwischen den Ketten auf. Sobald das Nichtlösungsmittel mit der Polymerlösung in Kontakt kommt, tritt es in einen spezifischen Diffusionsvorgang ein. Wenn das Nichtlösungsmittel nicht mit dem Ketten der Polymerlösung in Kontakt steht, bildet sich kein Netzwerk. Die nicht ausfallenden Polymermoleküle sinken auf den Boden ab und agglomerieren dort untereinander Probe 4 (8417 g. mol⁻¹/DMSO/Gelierung bei R.T/10 Gew.%). Um die Verfestigung der Ketten einzuleiten, durch die sich das Netzwerk bildet, muss das Nichtlösungsmittel auf seinem Diffusionsweg auf die Ketten der Polymerlösung treffen. Es hat sich auch gezeigt, dass die Proben mit geringem Massenanteil eine geringere Stabilität aufweisen, da sie nach dem Trocknen in kleine Stücke zerfallen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Probe bei geringem Massenanteil ein hohes freies Volumen zwischen den Ketten bzw. eine niedrige Packungsdichte aufweist, was zu einem geringen Widerstand gegenüber den Kapillarkräften führt.

Tabelle 17: Ergebnisse der Proben aus der Reihe 4 (Gelierung bei 50 °C).

Reihe	Probe	M.G	Variation der Konz. %	Innere Oberfläche (m ² /g)	Porengröße (nm)	Poren Volum (cm ³)	Sk. Dichte (g/cm ³)	um. Dichte (g/cm ³)	Porosität (%)
Reihe 4	1	120 000	10	18	32	0.14	1.80	0,23	87
	2		7	11	26	0.07	1.74	0.14	91
	3		4	9	24	0.07	1.71	0.16	90
	4	79 850	10	110	25	0.68	1.75	beschädigt	beschädigt
	5		7	121	21	0.92	1.84	0.14	92
	6		4	86	16	0.56	1.72	0.12	93
	7	30 417	10	48	30	0.31	1.75	0.23	86
	8	8477	10	5	9	0.03	1.99	beschädigt	beschädigt

Das Porenvolumen wurde im Diagramm nicht dargestellt, da es sehr kleine Werte aufweist.

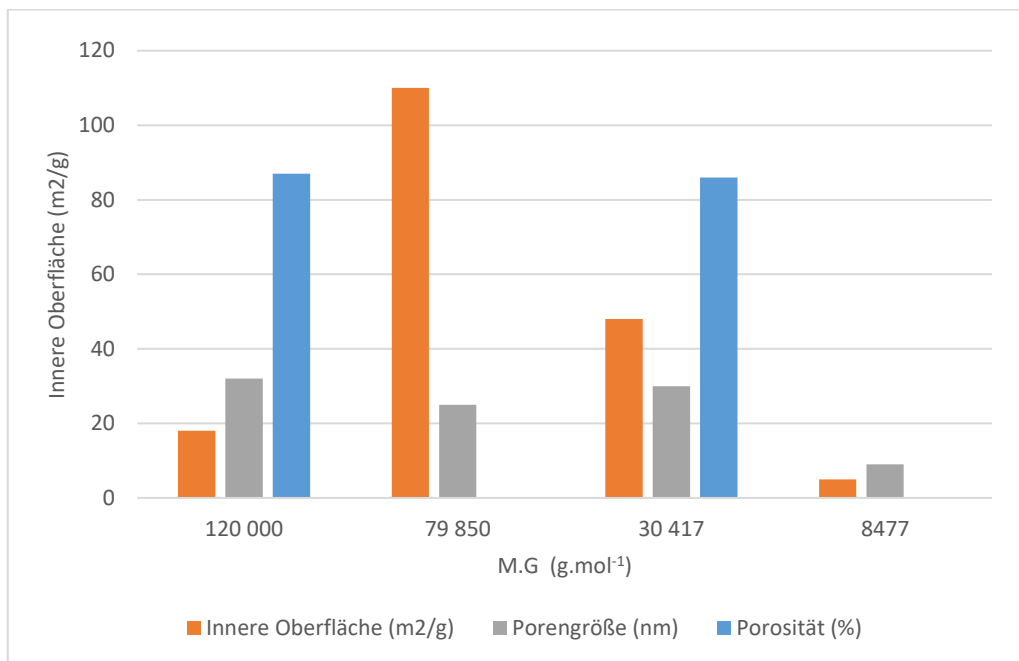


Abbildung 25 Auftragung des PVDF-Aerogels (10 Gew.-% DMSO/Gelierung bei 50 °C) Ergebnisse.

Mit Ausnahme der **Reihe 3** (DMSO/Gelierung bei R.T.) ist zu beobachten, dass die innere Oberfläche proportional zum Massenanteil zunimmt. Da die Proben eine gewisse Inhomogenität aufweisen, lässt sich keine objektive Aussage zu den Porengrößen sowie zur inneren Oberfläche in Abhängigkeit des Massenanteils treffen.

Die Abbildung 26 zeigt REM-Aufnahmen ausgewählter Aerogele der Reihe 4 (DMSO/Auflösung bei R.T./Gelierung bei 50 °C), wobei links die Probe mit dem niedrigsten Massenanteil (4 Gew.-%) und rechts die Probe mit dem höchsten Massenanteil (10 Gew.-%) jeweils bei 10000-facher Vergrößerung abgebildet ist. Zu erkennen sind **kleine sphärolithische Partikel** mit **sehr kleinem Porendurchmesser** (rechts, 10 Gew.-%), wobei die Kugeln an mehreren Stellen der Oberfläche zufällig miteinander verbunden sind. Zwischen den Kugeln haben sich miteinander verbundene Kanäle oder Poren von mehreren Nanometern gebildet. Die Oberflächen dieser kugelförmigen Partikel sind nicht glatt, sondern mit zahlreichen Nanoprotrusionen bedeckt, so dass sie eine korallenartige Struktur bilden. Die Probe 3 mit 10 Gew.-% weist kleinere Poren und eine stärker geschlossene Sphärolithstruktur auf als Probe 1 mit 4 Gew.-%, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist. [29] Anhand dieser Strukturen wird die Vermutung bezüglich des Zusammenhangs von Massenanteil, Dichte und Porosität untermauert.

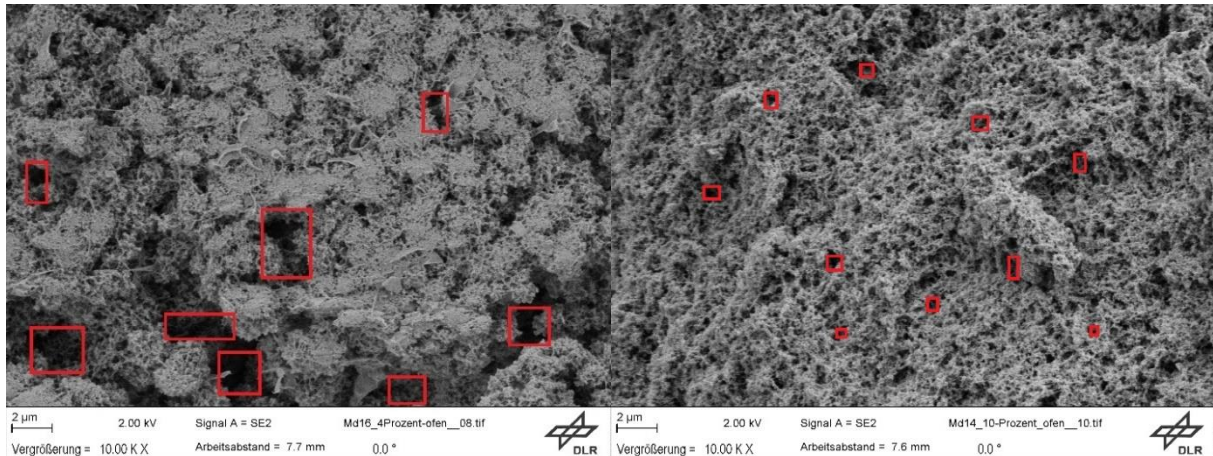


Abbildung 26 REM-Aufnahmen mit 10 000-fache Vergrößerung; Links: Proben 1 ($120\,000\text{ g/mol}^{-1}$ /DMSO/ 4Gew.-%); Recht: Probe 3 ($120\,000\text{ g/mol}^{-1}$ /DMSO/10 Gew.-%) aus der Reihe 4 (Gelierung bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$); 10 000-fache Vergrößerung.

Die Wärmeleitfähigkeit der Proben aus Reihe 4 ($79\,850\text{ g/mol}$ mit 10, 7 und 4 Gew.-%) wurde mittels Hot-Disk-Verfahren gemessen. In der Tab. 18 sind Wärmeleitfähigkeiten der Proben dargestellt, die zwischen $0,0326$ und $0,0416\text{ W/m.K}$ liegen. Die Werte sind mit denen aus der Literatur vergleichbar. [30] Es wurde festgestellt, dass die Wärmeleitfähigkeit der Proben mit sinkendem Massenanteil abnimmt. Dies lässt sich durch die höhere Porosität des Aerogels erklären. Bei einer höheren Porosität nimmt das freie Volumen zwischen dem Polymergerüst zu, was zu einer Abnahme der Leitfähigkeit führt. Da die Wärmeleitfähigkeit des PVDF-Polymers bei $0,19\text{ W/m.K}$ liegt und die der porösen PVDF-Aerogele deutlich geringer ist, lässt sich diese Annahme bestätigen. [31]

Tabelle 18: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung

Reihe 4 ($120\,000\text{ g.mol}^{-1}$, DMSO /Gelierung bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Gew.-%	Wärmeleitfähigkeit (W/m.K)	Porosität (%)
Pr.4	10	0,0416	86
Pr.5	7	0,0359	92
Pr.6	4	0,0326	93

4.2.2 Variation des Molekulargewichts

Abgesehen von der Stabilität des Aerogels wurde kein signifikanter Einfluss **der molaren Masse** des PVDF-Aerogels auf Dichte und Porosität festgestellt (s. Tab. 17). In Reihe 4(DMSO/Gelierung bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) wurde beobachtet, dass die Probe mit 79850 g/mol eine größere innere Oberfläche aufweist als die Probe mit 120000 g.mol^{-1} .

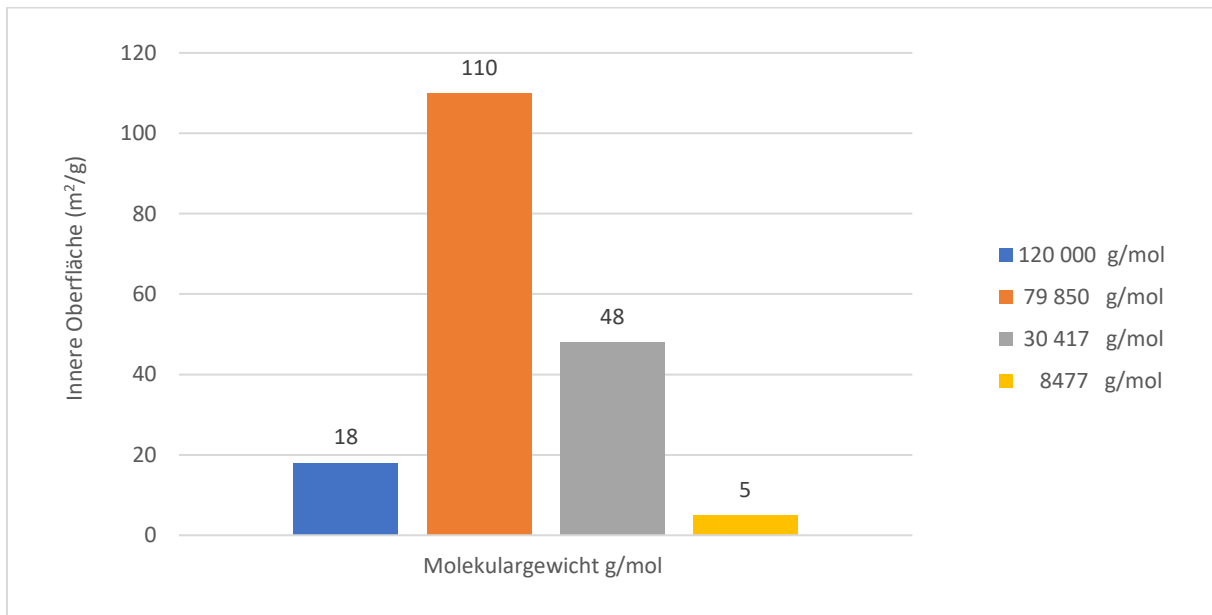


Abbildung 27 Auftragung der Innere Oberfläche gegen das Molekulargewicht jeweils bei 10 Gew.-%.

Es erscheint plausibel, dass bei den Proben mit 120 000 g.mol⁻¹ und 79 850 g.mol⁻¹, die Kettenlänge bei diesem Phänomen den Hauptparameter darstellt. Das lässt sich dadurch erklären, dass mit einem höheren Molekulargewicht die Viskosität der Polymerlösung ansteigt. Bei Erhöhung der Viskosität nimmt die Mobilität der Ketten und die Diffusion des Nichtlösungsmittel ins Innere der Polymerlösung ab. Bei den Proben 7 (30 417 g.mol⁻¹/DMSO/Gelierung bei 50 °C/10 Gew.-%) und 8 (8477 g.mol⁻¹/DMSO/Gelierung bei 50 °C/10 Gew.-%) aus der Reihe 4 ist eine deutliche Abnahme der inneren Oberfläche zu beobachten; da ihr Netzwerk nicht stabil genug ist, kann angenommen werden, dass dies beim Trocknen zu Menisken führt und anschließend zur Zerstörung der Poren führt. (s. Abb. 18)

In Abbildung 28 sind zwei Rasterelektronenbilder der Proben 1 (120 000 g.mol⁻¹/ 10 Gew.-%) und 4 (79 850 g.mol⁻¹/10 Gew.-%) aus der Reihe 4 (DMSO/Gelierung bei 50 °C) in 10000-facher Vergrößerung zu sehen. Zu erkennen ist, dass Probe 1 (längere Ketten) eine fingerartige Struktur aufweist, da das Polymer nur unzureichend im Lösungsmittel verteilt ist. Bei der Probe 4 (kurze Ketten) zeigt sich eine sphärolithische Struktur, da für die Ketten mehr Bewegungsfreiheit zur Verteilung im Lösungsmittel vorhanden ist. Anhand dieser Bilder kann die Annahme, dass das Molekulargewicht keinen starken Einfluss auf die Porosität sowie den Porendurchmesser hat, untermauert werden. Es wurde aber beobachtet, dass das Molekulargewicht einen starken Einfluss auf die Verteilung der PVDF-Ketten im Lösungsmittel hat.

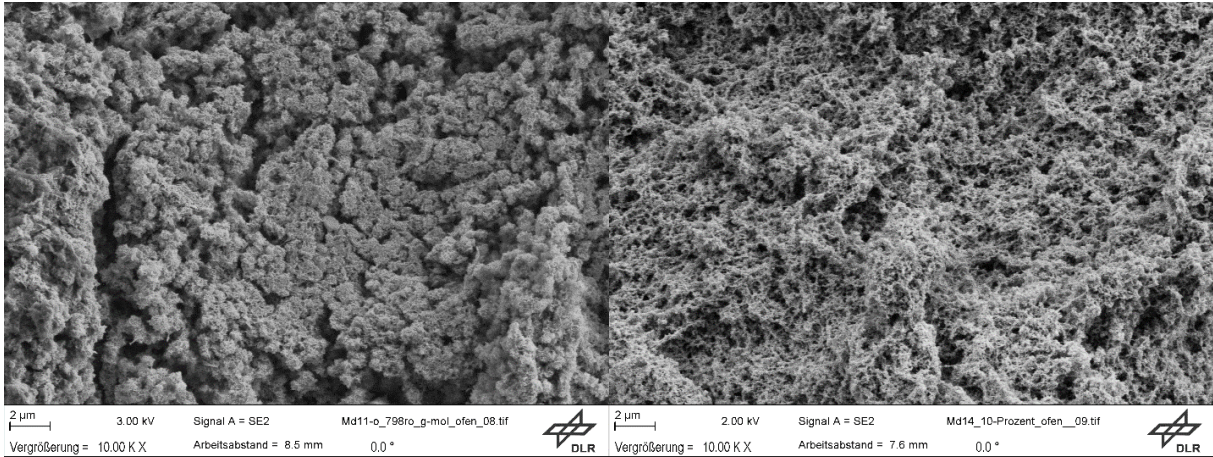


Abbildung 28 10%iges PVDF-Aerogel aus der Reihe 4 (DMSO/Gelierung bei 50 °C) (REM-Aufnahme) links: Probe 1 (120 000 g.mol-1) und Probe 4 (79 850 g.mol-1); 10 000-fache Vergrößerung.

4.2.3 Variation der Gelierungstemperatur

Bei der Variation der **Gelierungstemperatur** wurde beobachtet, dass diese ab 70 °C einen signifikanten Einfluss auf die innere Oberfläche des Aerogels ausübt. Anhand der Werte in Tab. 19 zeigt sich, dass mit Zunahme der Gelierungstemperatur die innere Oberfläche, die Porosität sowie das Porenvolumen deutlich abnehmen.

Tabelle 19: Ergebnisse nach Variation der Gelierungstemperatur

Molekulargewicht	Gew.-%	Gelierungstemperatur °C	Innere Oberfläche (m ² /g)	Porenvolumen (cm ³)	Sk. Dichte (g/cm ³)	um. Dichte (g/cm ³)	Porosität (%)
120 000	10	R. T.	18	0,13	1,78	0,19	89
		50	18	0,14	1,80	0,23	87
		70	2	0,016	1,83	0,56	69

Wird die Gelierungstemperatur hingegen stark erhöht, so verläuft die Kettenverknüpfung mittels der ionischen Wechselwirkungen schnell und das Netzwerk hat nicht genug Zeit, um Verzweigungen zu bilden; außerdem entsteht ein Material mit höherer Dichte. Da das PVDF-Aerogel physikalisch vernetzt ist (Dipol-Dipol), konnte optisch beobachtet werden, dass ein deutlicher Temperaturanstieg zu unerwünschten Nebeneffekten führt, die das Netzwerk beschädigen und eine nennenswerte Schrumpfung verursachen, die wiederum eine starke Verringerung der inneren Oberfläche, des Porenvolumens zur Folge hat (s. Tab. 19).

Clemens Alexowsky fand heraus, dass die Polymerlösung bei Raumtemperatur etwa 34 g/m² Wasser aufnimmt und bei 50 °C ungefähr 10 g/m² Wasser durch die Polymerlösung aufgenommen wird“. [32] Das lässt sich dadurch erklären, dass mit steigender Temperatur die

Differenz des chemischen Potentials zwischen Gasphase und Polymerlösung abnimmt. Daraus folgt, dass je höher die Gelierungstemperatur ist, desto geringer ist die absorbierte Wassermenge aus der Gasphase. Die Menge an adsorbiertem Wasser wirkt sich stark auf die Porenbildung aus. Zur Erreichung des instabilen Bereichs der spinodalen Entmischung, in dem sich die poröse Struktur durch Phaseninversion bildet, wird mehr Wasser benötigt (s. Kap.1, Abb. 3). Die Abbildung 29 zeigt REM-Aufnahmen ausgewählter Aerogele der Reihen 4 (DMSO/Gelierung bei 50 °C) und 5 (DMSO/Gelierung bei 70 °C), wobei rechts die Probe mit bei 50 °C Gelierungstemperatur und links die Probe bei 70°C Gelierungstemperatur bei jeweils 10000-facher Vergrößerung zu sehen ist. Es wurde festgestellt, dass die Probe aus der Reihe 5(DMSO/Gelierung bei 70 °C) weniger Poren aufweist, da sich die Ketten mit steigender Temperatur stark verdichten, was zu einer Abnahme der Porenbildung führt. Das stimmt mit den vorherigen Ergebnissen der Zunahme der Dichte und Porosität sowie der Abnahme des Porenvolumens und der inneren Oberfläche (Tabelle 18) überein.

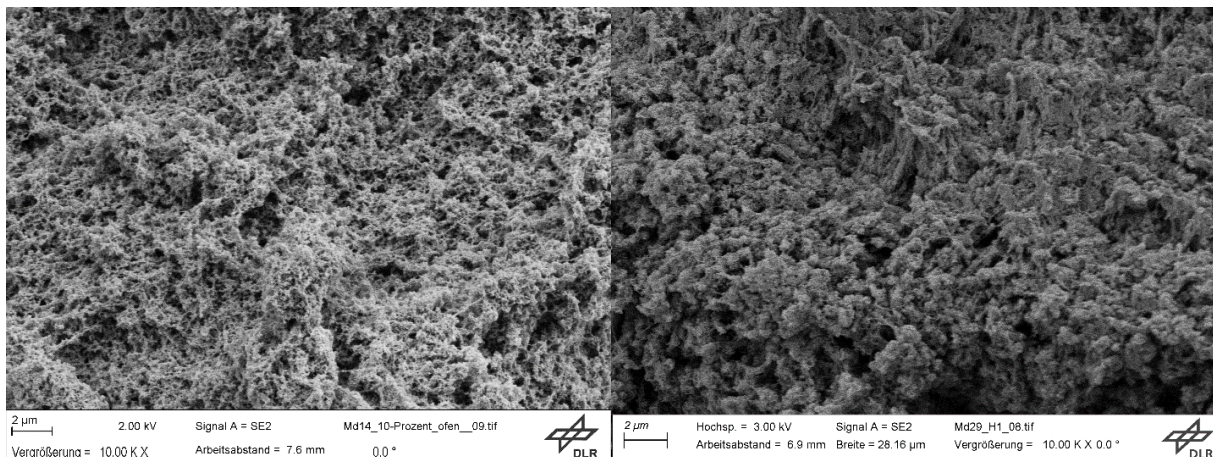


Abbildung 29 REM-Aufnahmen mit 1000-facher Vergrößerung, recht: 10 Gew.-%/120 000 g.mol⁻¹/Gelierung bei 70 °C, links: 10 Gew.-%/120 000 g.mol⁻¹/Gelierung bei 50 °C.

4.2.4 Variation der Expositionszeit der Polymerlösung im Ofen

Bei der Variation der Expositionszeit in Ofen wurde beobachtet, dass die Wasseraufnahme der Polymerlösung aus der Dampfphase eine zentrale Rolle spielt. Es zeigt sich, dass mit der Erhöhung der Expositionszeit, mehr Wasser absorbiert wird, was zu einer höheren inneren Oberfläche führt (s. Abb. 30).

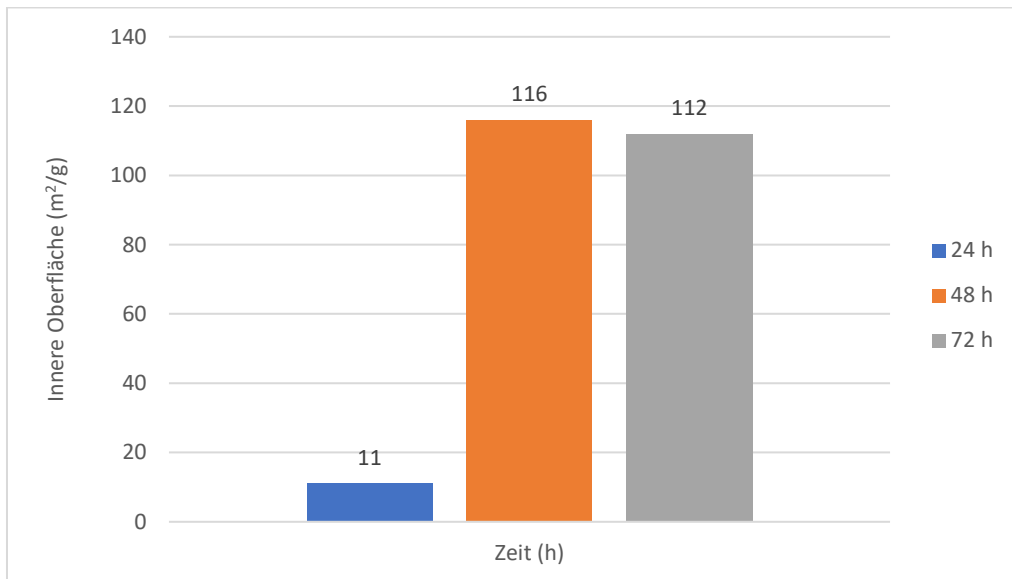


Abbildung 30 Einfluss der Expositionszeit auf der Innere Oberfläche.

Dies lässt sich dadurch erklären, dass mit steigender Expositionszeit mehr Wasser verdunstet wird, was zur Erhöhung der Luftfeuchtigkeit in der Gasphase führt. Diese bewirkt die Vergrößerung der Differenz des chemischen Potentials zwischen Polymerlösung und Gasphase und in der Folge die Steigerung der Absorption von Wasser aus der Dampfphase. Durch die Diffusion des Nichtlösungsmittels in der Polymerlösung entsteht ein Gel mit höherer Porengröße. [33] (s. Tab. 20). Darüber hinaus lassen sich die zunehmende Tendenz der Porengröße sowie des Porenvolumens des Gels durch die Wirkung langsamer Nichtlösungsmittel-Penetrationsprozesse sowie die Expositionszeit erklären. Bei Erhöhung der Expositionszeit, nimmt die Verweilzeit der Polymerlösung in der metastabilen Region zu, was zur Erhöhung der Keimbildung führt.

Wie von Marino et al. [34] berichtet, spielt die Zeit der Keimbildung („nucleation and growth“) im VIPS-Prozess eine entscheidende Rolle und trägt auch zur Bildung einer hochporösen Struktur bei, da die polymerarme Phase bei höher Expositionszeit mehr Zeit zur Vergrößerung hat und sich ein größeres Porenvolumen ausbilden kann.

Tabelle 20: Ergebnisse nach Variation der Expositionszeit

Versuchsparametern	Probe	Expositionszeit (h)	Innere Oberfläche	Porenvolumen (cm³)	Porengröße (nm)
(120 000 g.mol ⁻¹ / 7 Gew.-%/DMSO/ Gelierung bei 50 °C)	1	24	11	0,07	26
	2	48	116	0,09	40
	3	72	112	0,08	32

4.2.5 Variation der Zugabeart des Nichtlösungsmittels

Bei Zugabe des Nichtlösungsmittels Wasser direkt zur Polymerlösung durch eine Spritze bildet sich an der Oberfläche ein dünner Film mit schwammartiger Struktur. Das lässt sich dadurch erklären, die Oberfläche der Polymerlösung direkt mit Wasser in Berührung kommt, was zum schnellen Abwickeln der Ketten führt. Um die dabei an der Oberfläche entstandene Struktur näher zu untersuchen, wurde sie mittels REM analysiert. Die Abbildung 31 zeigt Rasterelektronenbilder der Probe 1 ($120\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ / 7 Ge.-%DMSO/Gelierung bei $50\ ^\circ\text{C}$ /Direktwasserzugabe) aus der Reihe 8 in 5000-facher Vergrößerung, wobei auf dem linken Bild der obere Querschnitt und auf dem rechten Bild der innere Querschnitt des Aerogels zu sehen ist. Es lässt sich erkennen, dass sich bei rascher Gelierung eine anisotrope Aerogelstruktur bildet. In der Abbildung sind zwei unterschiedliche Strukturen zu sehen, links eine ähnliche regelmäßige sphärolithische Struktur mit offenen Poren ähnlich den zuvor gezeigten Proben und rechts eine unregelmäßige sphärolithische Struktur mit geschlossenen Poren. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Ketten während der schnellen Gelierung abgewickelt werden und zusammenfallen. Dies ermöglicht eine Filmbildung mit schwammartiger Struktur auf der Oberfläche, die die Wasserdiffusion in das Innere des Gels einschränkt. Wie bereits gezeigt führt eine zu geringe Menge im Wasser zu dichteren Strukturen, was die geschlossene Porenstruktur im inneren Querschnitt erklärt.

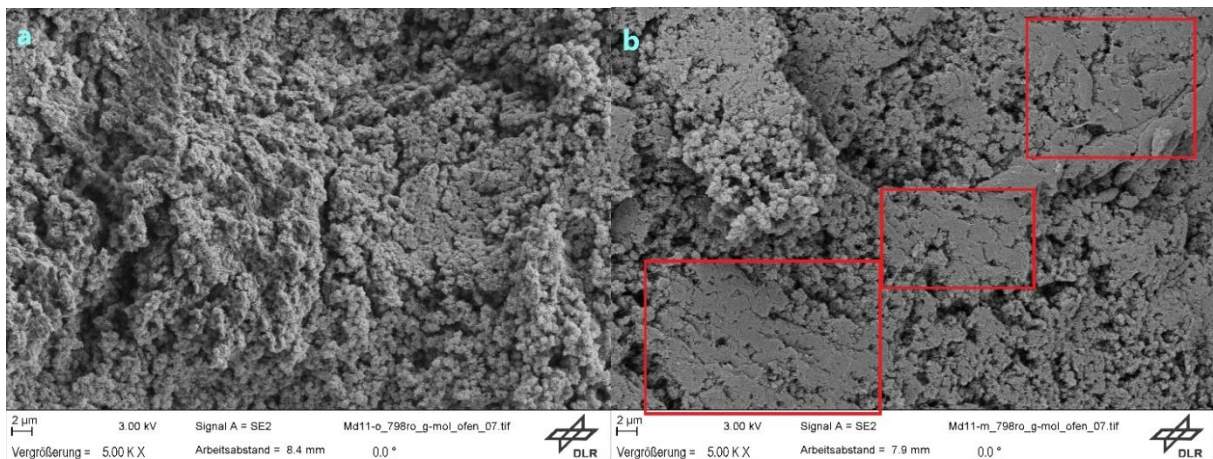


Abbildung 31 REM-Aufnahmen der Probe 1 ($79\ 850\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ / 7 Gew.-%/DMSO/Gelierung bei $50\ ^\circ\text{C}$ /Direkt Wasser Zugabe) aus der Reihe 8 in 5000-facher Vergrößerung; links: obere Struktur des Aerogels, rechts: innere Struktur des Aerogels.

Aus der Tabelle 21 lässt sich entnehmen, dass bei direkter Wasserzugabe (Serie 8, Probe1) die innere Oberfläche leicht zunimmt und die Poren größer werden als bei Gelierung unter Wasserdampf. Dennoch lässt sich aufgrund der starken Inhomogenität der Probe keine eindeutige Aussage über den Einfluss auf die gesamten Eigenschaften des Aerogels treffen.

Tabelle 21: Ergebnisse nach Variation der Art der Wasserzugabe

Versuchsp arametern	Art der Wasser Zugabe	Probe	Innere Oberfläche (m ² /g)	Poren- größe (nm)	Porenvolumen (cm ³)	Sk. Dichte (g/cm ³)	um. Dichte (g/cm ³)	Porosi- tät (%)
(79 850 g.mol ⁻¹ /7 Gew.- %DMSO/ Gelierung bei 50°C /	Wasser Dampf	1	121	21	0,92	1,84	0.14	92
	Direkt Wasser Zugabe	2	138	31	.0,9	1,87	0.18	90

4.2.6 Variation der Auflösungstemperatur

In dem Versuch wurden Proben mit dem höchsten Molekulargewicht (120000 g/mol) verwendet, um die Auswirkungen der Temperatur auf das Auflösungsverhalten von PVDF in DMSO zu beobachten. Bei der Erhöhung der Lösungsmitteltemperatur von RT auf 60 °C (Reihe 9) wurde ein starker Anstieg der inneren Oberfläche sowie des Porenvolumens beobachtet (s. Tab. 22). Das lässt sich dadurch erklären, dass bei Erhöhung der Lösungstemperatur der Austauschprozess bzw. die Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem das Polymer verstärkt wird. Dies bewirkt eine bessere Verteilung der Polymerknäule, die mit den Lösungsmittelmolekülen eine kugelähnliche Einheit bilden. [6] wird die Temperatur der Polymerlösung erhöht, nimmt die Mobilität der Ketten zu, was zu einer Vergrößerung der Poren führt.

Tabelle 22: Ergebnisse nach Variation der Auflösungstemperatur

	M.G	Variation der Konz. %	T _{Auflösung} g	Innere Oberfläche (m ² /g)	Poren- größe (nm)	Porenvolumen (cm ³)	Sk. Dichte (g/cm ³)	um. Dichte (g/cm ³)	Porosität (%)
Reihe 4_Pr.2 (DMSO/ Gelierung bei 50 °C/	120 000	7	R. T.	11	26	0,07	1,74	0,14	91
Reihe 9_Pr.1(DMSO/ Gelierung bei 50 °C/		7	60	144	30	1,14	1,85	0,15	91

Die Abbildung 32 zeigt Rasterelektronenbilder der Probe 1 mit Auflösung bei Raumtemperatur (links) und der Probe mit Auflösung bei 60 °C (rechts) in jeweils 50000-facher Vergrößerung. Beim Auflösen bei niedriger Temperatur bildet sich eine fingerartige Struktur, da die Polymerketten nicht optimal verteilt sind. Andererseits ist zu erkennen, dass mit steigender Auflösungstemperatur, nimmt der Lösungsmittelaustausch bzw. Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem das Polymer zu, was zu einer kugelförmigen Struktur in Form von Knötchen oder Sphärolithen führt (s. Abb. 32). [6]

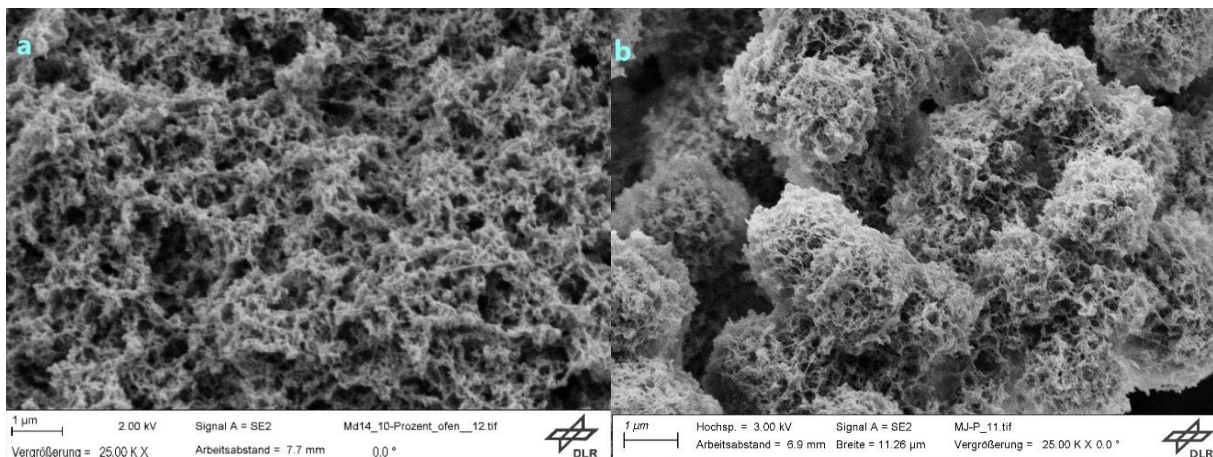


Abbildung 32 REM-Aufnahmen, links Probe 1 (120 000 g.mol-1/ 7 Gew.-%DMSO/Gelierung bei 50 °C/T. **Auflösung bei R.T. °C**) und rechts Probe 2 (120 000 g.mol-1/ 7 Gew.-%DMSO/Gelierung bei 50 °C/T. **Auflösung bei 60 °C**) aus der Reihe 4 in 50 000-facher Vergrößerung.

Mittels XRD-Messungen wurde untersucht, welchen Einfluss die Auflösungstemperatur auf die Kristallinität beziehungsweise den Anteil der verschiedenen Phasen (alpha, beta und gamma) des PVDF hat. Die Abbildung 33 zeigt die XRD-Messungen des PVDF-Ausgangspolymers, des PVDF-Aerogels aus Serie 9 (120 000 g.mol-1/ 7 Gew.-%DMSO/Gelierung bei 50 °C/T. Auflösung bei 60 °C) und des PVDF-Aerogels aus Serie 4 Probe 1 (120 000 g.mol-1/ 7 Gew.-%/ DMSO/ Gelierung bei 50 °C/T. Auflösung **bei R.T.**). Das PVDF-Ausgangspolymer weist bei 18°, bei 35° und bei 40° einen Reflex auf, der zur unpolaren α -Phase (Kettenkonformation von trans-gauche) gehört, bei 20° einen Reflex, der zur polaren β -Phase (alle trans) gehört, und eine γ -Phase mit einem Reflex bei 26°. [35] [36] Bei einer höheren Auflösungstemperatur bei 60 °C bzw. über T_{cd} , (kritische Lösungsmitteltemperatur) kann eine sprunghafte Verringerung der Kristallinität des Aerogels beobachtet werden. Oberhalb T_{cd} ist die Morphologie durch kugelförmige Sphärolithe geprägt. Dabei ist die β -Phase die dominante kristalline Form. Unterhalb T_{cd} tritt zunehmend die α -Phase auf. Zudem nimmt bei einer höheren Auflösungstemperatur die Intensität der unpolaren α -Phase ab und die polare β -Phase bleibt die dominante Form. [6] Dies lässt sich durch die vorherigen Ergebnisse der REM-Analyse

bestätigen, da bei höher Auflösungstemperatur, eine höherer Anteil der β -Phase entsteht, was zu einer sphärolithischen Struktur führt. Bei niedriger Auflösungstemperatur entsteht ein hoher Anteil der α -Phase, was zu einer fingerartigen Struktur führt. Clemens Alexowsky zeigte, dass unterhalb von T_{cd} die α -Phase im Gel mit elastischen Eigenschaften entsteht, und oberhalb von T_{cd} die β -Phase im Gel mit pasteähnlichen (engl. Paste-like) Eigenschaften zu finden ist. [6]

Bei höherer Auflösungstemperatur bildet sich aufgrund der größeren Mobilität bzw. der Verteilung der Polymerknäule während des Gelierungsprozess eine sphärolithische Struktur mit größerer innerer Oberfläche und höherem Porenvolumen. Auf der anderen Seite entsteht aufgrund der schlechteren Verteilung der Polymerknäule im Lösungsmittel bei niedriger T_c eine fingerartige Aerogel- Struktur mit geringerer innerer Oberfläche und niedrigem Porenvolumen.

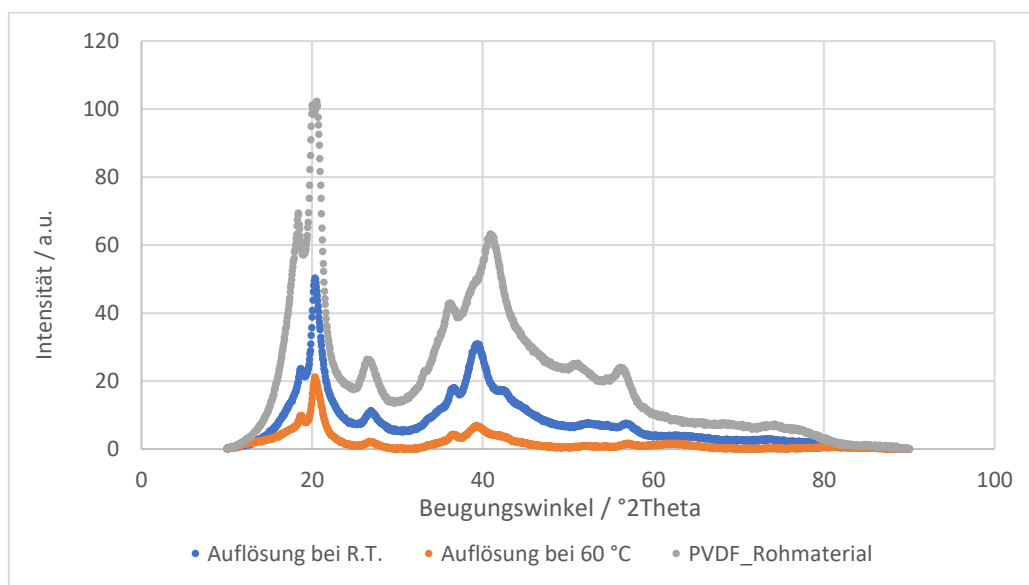


Abbildung 33 XRD-Messung (DMSO/Gelierung bei 50 °C).

4.2.7 Variation der Lösungsmittel

Bei der **Variation der Lösungsmittel** zwischen DMSO und DMF wurde nur eine geringfügige Veränderung beobachtet (Tabelle 23). Die innere Oberfläche liegt bei 144 m²/g mit dem Lösungsmittel DMSO und bei 118 m²/g mit DMF als Lösungsmittel. Das lässt sich dadurch begründen, dass die Affinität zu Wasser bei DMSO im Vergleich zu DMF höher ist (s. Abb.33). Bei höherer Lösungsmittelaffinität des Wassers und gleicher Expositionszeit nimmt die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem Nichtlösungsmittel zu, was zu einer höheren Wasseraufnahme aus der Gasphase führt. Dies hat einen wesentlichen Einfluss auf die Aerogelstruktur, wie bereits erläutert.

Tabelle 23: Ergebnisse nach Variation der Lösungsmittel.

Versuchsbedingungen	M.G	Gew.-%	Lösungsmittel	Innere Oberfläche (m ² /g)	Porengröße (nm)	Porenvolumen (cm ³)	Porosität (%)
Auflösung bei 60 °C/ Gelierung bei 50 °C.	120 000	7	DMSO	144	30	1,14	91
		7	DMF	118	29	0,71	88

Neben den thermodynamischen Faktoren wie der Affinität spielt die Lösungsmittelqualität bzw. die Fähigkeit das Polymer zu lösen, eine große Rolle beim VIPS-Prozess. Da die Lösungsmittelqualität umso besser ist, je geringer die Differenz der Hansen Löslichkeitsparameter (HLP) für Polymer und Lösungsmittel ist, zeigt DMSO im Vergleich zu DMF und den üblichen vielfach verwendeten polaren, aprotischen Lösungsmitteln eine schlechtere Fähigkeit, das Polymer zu lösen (Tabelle 1). Das lässt sich dadurch erklären, dass das PVDF/DMSO in der Entmischungskurve im Vergleich zu PVDF/DMF eine schnellere Phasenumkehr aufweist. [6] In Abbildung 34 ist zu sehen, dass sich bei Verwendung von DMF als Lösungsmittel nur kleine Sphärolithe im Vergleich zu DMSO bilden, da während des Austauschs der Polymerlösung mit dem Nichtlösungsmittel nicht genug Wasser absorbiert wurde. Dadurch lässt sich der Unterschied der inneren Oberfläche zwischen die beiden Proben erklären.

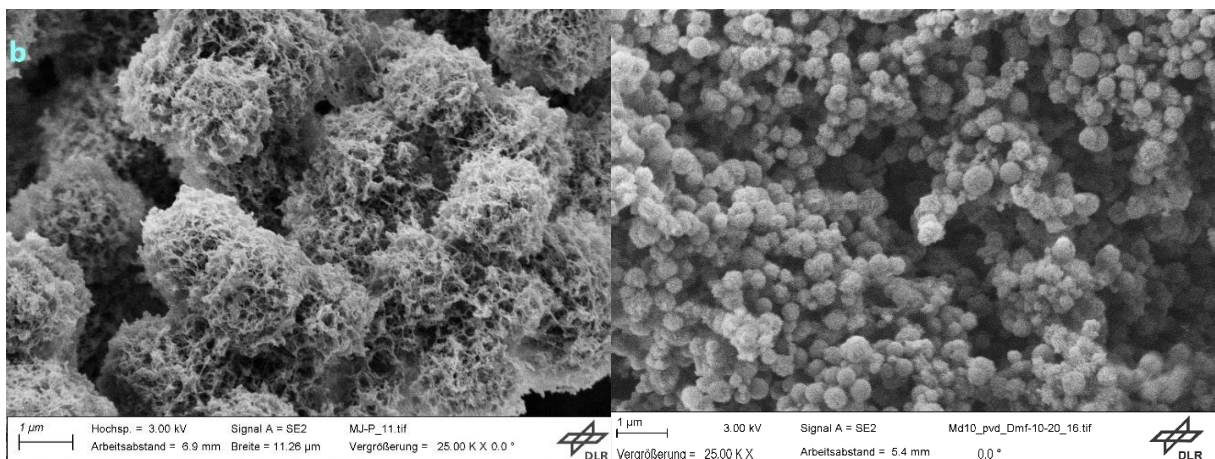


Abbildung 34 REM-Aufnahme mit 25 000-facher Vergrößerung. Recht: 120 000 g.mol⁻¹/ 7 Gew. %/ DMF/ Auflösung bei 60 °C/ Gelierung bei 50 °C, links: 120 000 g.mol⁻¹/ 7 Gew. %/ DMSO/ Auflösung bei 60 °C/ Gelierung bei 50 °C.

4.2.8 Variation des Trocknungsverfahrens

Wie bereits in Abschnitt 4.1.6 gezeigt, kommt es bei der unterkritischen Trocknung des PVDF-Gels zu einer starken Schrumpfung. Dies zeigt sich auch in einer starken Abnahme der Porosität und der umhüllenden Dichte und lässt sich dadurch erklären, dass beim Verdampfen des Lösungsmittels aus den Poren die Porenetzwerke zusammenbrechen, weil die Poren dem Kapillardruck nicht standhalten können.

Tabelle 24: Ergebnisse nach der Variation der Trocknungsprozess.

	M.G	Variation der Konz. %	Trocknungs-Verfahren	sk. Dichte (g/cm ³)	um. Dichte (g/cm ³)	Porosität (%)
(Auflösung bei R.T./Gelierung bei 50 °C).	120 000	10	Überkritisch	1,80	0,23	87
		10	Unterkritisch	1,81	1,61	11

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde durch die Variation von Parametern poröses PVDF-Aerogel mittels dampfinduzierter Phasentrennung (Vapor induced phase separation – VIPS) hergestellt. Bei der Untersuchung verschiedener Lösungsmittel wurde festgestellt, dass sich DMSO für die Herstellung von PVDF-Aerogel am besten eignet. DMSO mischt sich sehr gut mit Wasser, weil es eine hohe Affinität zu Wasser aufweist, was wiederum eine bessere Diffusion des Wassers in die Polymerlösung ermöglicht und eine höhere Porosität der Aerogel Struktur bewirkt. Darüber hinaus ist DMSO ein schlechteres Lösungsmittel für PVDF, was zu einer besseren und schnelleren Ausfällung des Polymers führt. Zudem ist DMSO nicht als Gefahrstoff eingestuft und steht auf keiner EU-Liste von Chemikalien, die in Zukunft nicht mehr oder nur noch unter besonderen Bedingungen verwendet werden dürfen.

In Rahmen dieser Arbeit wurde auch der Einfluss des Molekulargewichts von PVDF auf die Eigenschaften des Aerogels untersucht. Es zeigte sich, dass die Stabilität des Aerogels umso höher ist, je höher die molare Masse ist. Bei größerer Stabilität wurden nach dem Trocknen keine Risse in der Aerogel Struktur und kein Verlust der 3D-Struktur im Vergleich zu den hergestellten Proben mit dem niedrigsten Molekulargewicht beobachtet. Neben der Stabilität besitzen Aerogele mit höherem Molekulargewicht die Fähigkeit, in kurzer Zeit zu gelieren, da sie hoch viskos sind und wenig Wasser zur Ausfällung benötigen. Auf der anderen Seite ließ sich beobachten, dass die Auflösungstemperatur einen deutlichen Einfluss auf die Endstruktur des Aerogels hat.

Durch Variation des Massenanteils wurde ein signifikanter Einfluss auf die umhüllende Dichte sowie die Porosität des Aerogels beobachtet. Je höher der Massenanteil, desto kleiner ist die umhüllende Dichte und desto höher ist die Porosität. Die Änderung des Massenanteils wirkt sich zudem stark auf die Wärmeleitfähigkeit des PVDF-Aerogels aus, denn diese sinkt deutlich mit abnehmendem Massenanteil. Dies lässt sich durch die höhere Porosität des Aerogels erklären, da bei niedrigem Massenanteil das freie Volumen zwischen den Gittern zunimmt, was zu einer Abnahme der Leitfähigkeit führt.

Bei Veränderung der Gelierungstemperatur konnten zwei unterschiedliche Aspekte beobachtet werden: Bei einer Gelierungstemperatur von 50 °C wurde ein Gel mit höherer Stabilität und größerer innerer Oberfläche als bei RT erhalten. Wurde die Temperatur jedoch noch weiter erhöht führte dies zu einer geringeren Wasseraufnahme in der Polymerlösung und damit zu einem dichteren Netzwerk mit geringerer innerer Oberfläche.

Bei der Variation der Expositionszeit bzw. der Verweilzeit der Probe im Ofen, wurde beobachtet, dass die Wasseraufnahme der Polymerlösung aus der Dampfphase eine zentrale

Rolle spielt. Mit Erhöhung der Expositionszeit nimmt die innere Oberfläche zu, da es zu einer stärkeren Absorption von Wasser aus der Gasphase kommt.

Bei der direkten Zugabe des Nichtlösungsmittels statt der Absorption über die Gasphase wurde festgestellt, dass sich an der Oberfläche ein dünner Film mit schwammartiger Struktur formt. Nach der REM-Analyse zeigte sich, dass sich bei rascher Gelierung in der oberen Schicht der Polymerlösung eine anisotrope Aerogelstruktur mit einer unregelmäßigen sphärolithischen Struktur und geschlossenen Poren bildet.

Durch Erhöhung der Auflösungstemperatur von RT auf 60 °C wurde ein deutlicher Anstieg der inneren Oberfläche sowie des Porenvolumens beobachtet, was dadurch erklärt wurde, dass bei Erhöhung der Lösungstemperatur die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Polymer verstärkt wird. Dies führt zu einer besseren Verteilung der Polymerknäule, die mit den Lösungsmittelmolekülen eine kugelähnliche Einheit bilden. Mittels der XRD-Analyse konnte beobachtet werden, dass es bei höherer Auflösungstemperatur zu einer Abnahme der Kristallinität des Aerogels kommt und die Intensität der unpolaren α -Phase deutlich abnimmt, während die polare β -Phase die dominante Form bleibt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich bei höherer Auflösungstemperatur ein Aerogel mit β -Phase als dominanter Form mit höherem Anteil an sphärolithischer Struktur bildet. [6]

Bei der Anwendung unterschiedlicher Trocknungsverfahren wurde beobachtet, dass es nach der unterkritischen Trocknung zu einer starken Abnahme der Porosität kommt, während die 3D-Netzwerkstruktur bei der überkritischen Trocknung erhalten bleibt.

Auf Basis dieser Ergebnisse ist es möglich, spezifische PVDF-Aerogele für bestimmte Anwendungsgebiete herzustellen: Soll beispielsweise ein PVDF-Aerogel mit höheren piezoelektrischen Eigenschaften erzeugt werden, können die Herstellungsparameter so geändert werden, um Proben mit einem höheren β -Phase-Anteil zu produzieren. Dabei konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht alle Kombinationen aller Parameter experimentell untersucht werden, da zahlreiche weitere Parameter existieren, die die Eigenschaften des Endprodukts beeinflussen könnten. Die Interpretation der Phänomene ist komplex, da bei der Phaseninversion von PVDF viele Mechanismen und Prozesse (Gelierung, Kristallisation) je nach Synthesebedingungen parallel oder in unterschiedlicher Reihenfolge ablaufen.

Als Beispiel kann das Nichtlösungsmittel Wasser gegen 1-Oktanol ausgetauscht werden, um je nach Affinität des Lösungsmittels zum Nichtlösungsmittel die beste Kombination zwischen beiden zu ermitteln. Neben dem Nichtlösungsmittel kann auch das Lösungsmittel des Polymers DMSO bzw. DMF gegen Dimethylacetat, N-Methyl-2-pyrrolidon, Cyclohexanon und Propylencarbonat getauscht oder die Auflösungstemperatur variiert werden.

In Rahmen dieser Arbeit wurde ein PVDF-Aerogel mittels VIPS-Prozesses hergestellt, wobei sich anstelle der dampfinduzierten Phasentrennung die thermisch induzierte Phasentrennung (TIPS) als geeigneter erweisen könnte. Die TIPS ist ein nützliches Verfahren zur Herstellung mikroporöser Strukturen mit unterschiedlichen Morphologien. Das TIPS-Verfahren beinhaltet in der Regel das Erhitzen eines Polymers/einer Lösungsmittel-Mischung auf eine hohe Temperatur, um eine homogene Lösung zu erzeugen, sowie das anschließende Abkühlen der Lösung auf eine niedrige Temperatur zur Phasentrennung. Im Vergleich zu anderen Phasentrennungsmethoden ist das TIPS-Verfahren nicht nur einfach, sondern auch leicht zu kontrollieren. Die Abkühlungsrate beim TIPS-Prozess wirkt sich wesentlich auf die Endstruktur des Produkts aus. [37]

Für diese neue Art von Aerogelen besteht die Möglichkeit der Wiederverwendung, da sie physikalisch vernetzt sind und sehr leicht weiterverwertet und in jede Form gebracht werden können. Die Gewinnung erfolgt entweder durch Auflösen oder durch Mahlen des Aerogels, da bei höheren Temperaturen durch thermische Zersetzung die Gefahr der Abspaltung von Flusssäure besteht (H-F).

6 Literaturverzeichnis

- [1] J.Fricke, „Aerogels,“ *Springer*, 1986.
- [2] U. Schubert, *Chemistry and Fundamentals of the Sol–Gel Process*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [3] J. L.W. Hrubesh, *Non-Cryst. Solids*, 1998 .
- [4] Y. N. L. X.-Z. T. W. S. X. H. Xuelong Chen, „Additive-free poly (vinylidene fluoride) aerogel for oil/water separation,“ p. 20, 8 September 2016.
- [5] D. - C. J. Schaper, „Untersuchungen zur Herstellung von Lösungen und Membranen aus Celluloseacetat,“ p. 9, 2002,.
- [6] C. Alexowsky, „Herstellung von porösen Polyvinylidenfluorid-Membranen mit maßgeschneiderten Eigenschaften durch schnelle und skalierbare dampfinduzierte Phasentrennung,“ Essen, 2019.
- [7] P. S. a. T. Chung, „Molecular elucidation of morphology and mechanical properties of PVDF hollow fiber membranes from aspects of phase inversion, crystallization and rheology,“ *J. Memb. Sci*, p. 192–205, 2009.
- [8] C. P.-B. D. B. C.-L. L. A. D. D.-M. W. P.K. Annamalai, „Kinetics of mass transfer during vapour-induced phase separation (VIPS) process and its influence on poly-(vinylidene fluoride) (PVDF)membrane structure and surface morphology, Desalination and Water Treatment,“ p. 204–210, 2011.
- [9] P. Innocenzi, „The Sol-To-Gel Transition,“ *Springer International Publishing AG*,, 2019..
- [10] S. Hoepfner, „Herstellung und Charakterisierung von Cellulose Aerogelen,“ Köln, 2006.
- [11] M. H. A. A. S. Dorcheh, „Aerogels Handbook,“ *Journal of Materials Processing Technology 2008*,, pp. 10-26, 2011..
- [12] U. U. K. u. S. H. Smirnova, „Protein-basierte Aerogele als Trägermatrix für sensitive Stoffe“. Available: [https://docplayer.net/22681526- Anwendung-von-aerogelen-in-lebensmitteln-protein-basierte-aerogele-als-trägermatrix-für-sensitive-stoffe.html](https://docplayer.net/22681526-Anwendung-von-aerogelen-in-lebensmitteln-protein-basierte-aerogele-als-trägermatrix-für-sensitive-stoffe.html). [Zugriff am 07.02.2022]..
- [13] P. a. J. d. P. Atkins, „Physikalische Chemie 5. Auflage,“ *Weinheim: Wiley-VCH*, 2013.

- [14] N. a. U. S. Husing, „Aerogels airy materials: Chemistry, structure, and properties. Angewandte Chemie-International Edition,“ pp. 23-45, 1998.
- [15] H. Kawai, „Piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride),“ *Japanese Journal of Applied Physics*, p. 975, 1969.
- [16] A. M. G. V. C. L. P. J. F. G. W. D. J. G. S. a. A. V. E. Nick Adamson, „New developments in composites, copolymer technologies and,“ *Energy & Environmental Science*, p. 6, 25 01 2019.
- [17] F. L. M. Z. X. N. Z. G. C. W. D. Zang, „Superhydrophobic coating on fiberglass cloth for selective removal of oil from water, Chem. Eng. J. 262,“ p. 210–216., 2015.
- [18] X. Z. T. X. S. Y. Y. H. W. F. & T. L. Fan Yang, „Superhydrophobic polyvinylidene fluoride/polyimide nanofiber composite aerogels for thermal insulation under extremely humid and hot environment,“ 23 November 2020.
- [19] K. Y. H. J. KuilingLi, „A polyvinylidene fluoride (PVDF)–silica aerogel (SiAG) insulating membrane for improvement of thermal efficiency during membrane distillation,“ *Journal of Membrane Science Volume 597*, Bd. 597, 2020.
- [20] Link: [geopyc-1365_brochure_2017.pdf](#) (micromeritics.com) [Zugriff am 7.12.2021]..
- [21] B. Zoghi, „Bachelorarbeit: Untersuchungen zur Syntheseoptimierung von ResorcinFormaldehyd-Aerogeale,“ Köln, Juli 2017.
- [22] D. H. E. u. R. W. H. K. W. Sing, „Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,“ 1985, pp. 603-619.
- [23] E. J. L. a. H. Barrett, „The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms,“ 1951, pp. 373-380..
- [24] S. E. P. a. T. E. Brunauer, „Adsorption of gases in multimolecular layers,“ 1938, pp. 309-319..
- [25] M. Frenz, „Gas Sorption Analysis using the Micromeritics TriStar II 3020 - DLR training class,“ Köln, 2012.
- [26] A. A. B. E. G. U. H. Y. ABOUL-ENEIN, „X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,“ in *Analytical Chemistry*, 2015, pp. 289-299.

- [27] Link:<https://www.labo.de/temperiertechnik/temperiertechnik/waermeleitfaehigkeitsmessgeraet-hot-disk.htm> [Zugriff am 7. 1. 2021].
- [28] R. R. Chilaka und N. H. u. P. M. , „Performance Tests on Lab–scale Sensible Heat Storage Prototypes,“ *Applied Thermal Engineering*,“ 2017.
- [29] M. X. J. Z. B. L. S. W. Z. Song, „Determination of phase diagram of a ternary PVDF/ γ -BL/DOP system in TIPS process and its application in preparing hollow fiber membranes for membrane distillation, *Separation and Purification Technology*,“ 2012, pp. 221-230.
- [30] Y. K. X. S. Jiayue Zhang, „Polyvenylidene Fluoride aerogel hich thermal stability amd low thermal conductivity,“ *Materials Letters*, p. 1, 2019.
- [31] Link:https://www.kern.de/de/technisches-datenblatt/polyvinylidenfluorid-pvdf?n=1651_1. (Zugriff am 14.02.2022).
- [32] C. Alexowsky, „Herstellung von porösen Polyvinylidenfluorid-Membranen mit maßgeschneiderten Eigenschaften durch schnelle und skalierbare dampfinduzierte Phasentrennung,“ Essen, 2019.
- [33] R. X. F. L. Y. F. Z. L. X.-J. J. W. W. L.-Y. C. Q. Zhao, „Preparation of high strength poly(vinylidene fluoride) porous membranes with cellular structure via vapor-induced phase separation,“ *Journal of Membrane Science* 549, p. 151–164., 2018.
- [34] R. F. F. A. Marino T, „The Formation of Polyvinylidene Fluoride Membranes with Tailored Properties via Vapour/Non-Solvent Induced Phase Separation., *Membranes*,“ Basel, 2018 Sep 1.
- [35] Y. K. X. S. Jiayue Zhang, „Polyvenylidene Fluoride aerogel hich thermal stability amd low thermal conductivity, *Materials Letters*,“ 28 october 2019, p. 2.
- [36] X. Chen, *Mechanical and functional properties of nano-structured polyvinylidene fluoride and its carbon nanotube composites*,, 2016.
- [37] Q.-Y. W. H.-Q. L. L.-S. W. Z.-K. X. Hao-Cheng Yang, „Thermally Induced Phase Separation of Poly(vinylidene fluoride)/Diluent Systems: Optical Microscope and Infrared Spectroscopy Studies,“ in *Polymer Physics*, 30 July 2013.