

# Technische Universität Darmstadt



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

## Projektbericht

Max-Buchner-Forschungsstipendium

*Kolloid-basierte Template zur Herstellung definierter  
und schaltbarer poröser Membranen  
über die Schmelzkristallisation*

MBFSt-Kennziffer: 3442

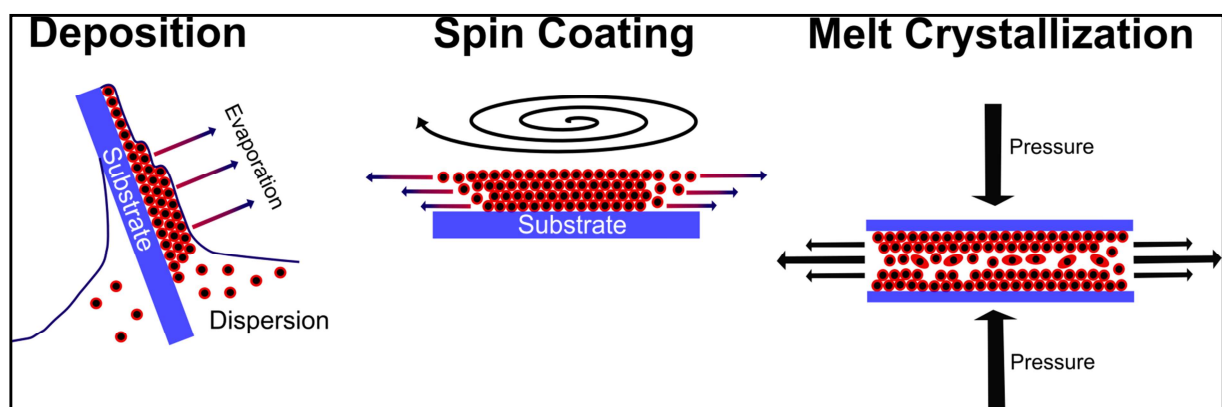
29.08.2016

**Kontakt:**

Dr.-Ing. Markus Gallei  
Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
Technische Universität Darmstadt  
Alarich-Weiss-Str. 4  
64287 Darmstadt  
Email: [m.gallei@mc.tu-darmstadt.de](mailto:m.gallei@mc.tu-darmstadt.de)

## 1. Ziel des Projekts/Wissenschaftliche Bedeutung

Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung von aus Dispersion zu erzeugenden porösen, freitragenden oder auf unterschiedlichen Substraten getragerten porösen Membranen mit gezielt einstellbarer und durch Vernetzung stabilisierter Matrix aus organisch/hybridischen Kern/Schale-Polymerpartikel-Templaten. Die Herstellung solcher Hybrid-Membranen erfolgte über das sogenannte *Verfahren der Schmelzkristallisation*, welches im Vergleich zur vertikalen Abscheidung oder etablierter Spincoating-Techniken vollkommen ohne die Verwendung von Lösungsmitteln bzw. Dispersionsmedien auskommt (Abbildung 1). Die Verwendung der Schmelzkristallisation wurde bisher nur in wenigen Studien trotz ihres unumstrittenen Potentials für Hybrid-Partikel mit anorganischen Kernen zur Generierung von Templat-Strukturen verwendet.



**Abb. 1:** Darstellung der drei Verfahren zur Herstellung einer hoch geordneten kolloidalen Templatstruktur: die vertikale Deposition (links), Spin-Coating-Technik (mittig) und die Schmelzkristallisation (rechts).

Das Verfahren der Schmelzkristallisation stellt hierbei eine exzellente Methode dar, um neben grundlegenden Fragestellungen, die die Synthese und Behandlung hybrider Polymermaterialien umfassen, ebenso Studien zur praktischen und gesellschaftlichen Relevanz durch Wasserfluss- und Filtrationsmessungen voranzutreiben. Bei Erfolg der hier beschriebenen Strategien lassen sich die Herstellungsmethoden ebenfalls auf andere, auch *funktionale* Kern-Schale-Systeme ausweiten. Auf produktionstechnischer Ebene wurden durch diesen Antrag erste Fragen geeigneter Membranbildungsverfahren ebenso wie die Umwandlung der Hybrid-Polymerpartikel in komplexe poröse Systeme behandelt. Eine wichtige Voraussetzung für das Verfahren der Schmelzkristallisation ist zum einen das Vorhandensein einer weichen polymeren Partikelschale, die bei moderaten Temperaturen

(100-130 °C) fließfähig wird. Zum anderen müssen harte Partikelkerne vorliegen, die als Templat-Struktur zur Herstellung einer Trennschicht definierter Porengröße nach bspw. Ätzen, selektivem Herauslösen oder –brennen genutzt werden kann. Im Ergebnis liegen frei tragende oder auf porösen Substraten fixierte Schichten und Filme vor, die eine hinsichtlich der Domänengröße, -struktur und -orientierung definierte Trennschicht aufweisen.

Konkret galt es:

1. Auffinden der Reaktionsparameter der Emulsionspolymerisation und des Stöberprozesses zur Herstellung von (selbst-vernetzenden) kolloidalen Kristallen,
2. Herstellung inverser Opalstrukturen mit durchgängigen (polymeren organischen oder anorganischen) porösen Netzwerken.

## **2. Resultate und Diskussion**

Zu Beginn des Forschungsprojekts wurden hybride Kern/Schale-Partikel über eine semi-kontinuierliche Variante der Emulsionspolymerisation hergestellt. Die Parameter der Synthese wurden so variiert, dass die Partikelgröße, das Kern/Schale-Verhältnis und die Anteile der neu eingesetzten Monomere für die im Anschluss erfolgende Vernetzung gezielt eingestellt werden konnten. Im Zuge der ersten Untersuchungen zeigte sich, dass ein geeignetes Puffersystem aufgefunden werden musste, um eine vorzeitige pH-induzierte Vernetzung des Silan-haltigen Monomers (MEMO) zu verhindern bzw. gezielt einzustellen. Die Untersuchung der über die Emulsionspolymerisation hergestellten einheitlichen Partikel erfolgte mittels elektronenmikroskopischer Methoden (Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM)). Hier zeigte sich, dass nach Variation der Reaktionsparameter die für die Folgeschritte notwendigen monodispersen Partikel für erste Ansätze zur Verarbeitung über das im Fokus stehende Schmelze-Scher-Verfahren erfolgreich erhalten werden konnten. Als ein kritischer Punkt im weiteren Verlauf des Projekts zeigte sich, dass die selbst-vernetzenden Silan-haltigen Monomere nicht nur gegenüber dem pH-Wert sehr empfindlich reagierten, sondern bereits die Vorbereitung für das Schmelze-Scher-Verfahren von immenser Wichtigkeit waren. Hier konnte eine Gefriertrocknung der Partikeldispersion zu verarbeitbaren Kern/Schale-Partikeln führen. Die Untersuchung der Vernetzungsanteile sowie die Untersuchung der Kinetik der Vernetzung sind Bestandteil laufender Arbeiten.

Neben diesen grundlegenden Untersuchungen erfolgte die Verarbeitung der erhaltenen Kern/Schale-Partikel zu freitragenden Filmen mittels des Schmelze-Scher-Verfahrens. Hierfür wurde sowohl die Verarbeitungstemperatur als auch der Verarbeitungsdruck untersucht, um eine homogene, radial fließende Polymerschmelze zu erhalten. Weiterhin zeigte sich in dieser Studie, dass das Kern/Schale-Verhältnis die Verarbeitbarkeit der Partikel maßgeblich beeinflusst, da über das Kern/Schale-Verhältnis der Anteil der fließfähigen Schale bzw. Matrix definiert wird. Der notwendige Optimierungsbedarf der Partikelsynthese und der anschließenden Verarbeitung verdeutlichte sich bei der Entfernung der zu einem kollektiven Kristall angeordneten Kernpartikel zur Herstellung dreidimensional poröser Strukturen. Zur Entfernung des Templats wurde insbesondere der thermische Abbau der Kernpartikel untersucht, während die neu generierte Polymer-Hybrid-Schale das finale Matrix-Material in einem Schritt produziert. Wichtige Erkenntnisse zur thermischen Behandlung konnten insbesondere über die thermogravimetrische Analyse (TGA) erfolgen gefolgt von anschließender Charakterisierung der Oberflächen über die Rasterelektronenmikroskopie. Weiterhin wurde im Zuge des Projekts deutlich, dass die Durchführung dieser drei Prozessschritte notwendig ist, um die Qualität der im ersten Schritt hergestellten Partikel beurteilen zu können. Die Iteration dieser drei Prozessschritte von der Partikelsynthese, über die Verarbeitung bis hin zu der Entfernung des Templats muss somit als Gesamtsystem betrachtet werden. So konnte über Iteration der oben genannten synthetischen und Prozessierungsparameter schließlich poröse Strukturen über das Schmelze-Scher-Verfahren dargestellt werden. In Abbildung 1 ist exemplarisch eine solche Versuchsreihe ausgehend von der Partikelsynthese bis zum fertigen porösen Material über das Schmelze-Scher-Verfahren dargestellt.

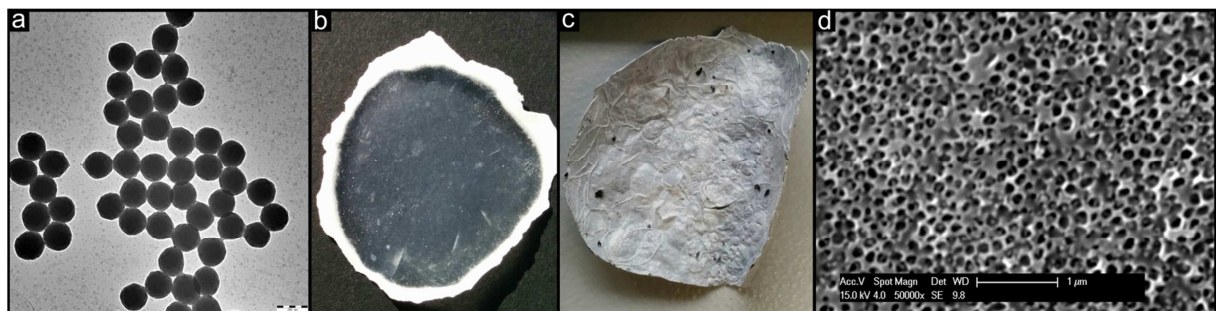


Abbildung 1: a) Aus der Emulsionspolymerisation wurden monodisperse Kern/Schale-Partikel mit einem selbstvernetzenden Silan in der Schale erhalten und anschließend mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops auf Größe und Form charakterisiert. b) Die erhaltene Partikeldispersion wurde gefriergetrocknet und über das Schmelze-Scher-Verfahren zu Partikel-basierten Filmen verarbeitet;

hierbei wird der gezeigte Hybrid-Polymer Film erhalten. c) Der Hybrid-Polymerfilm wurde daraufhin einer thermischen Behandlung unterzogen. d) Das so behandelte und nun poröse Material wurde final mittels REM untersucht.

Die Partikelsynthese konnte soweit optimiert werden, dass für verschiedene Monomerverhältnisse monodisperse Partikel erhalten und diese auch zu homogenen, größtenteils transparenten Filmen verarbeitet werden konnten. Der hier gezeigte thermisch behandelte Film (Abb. 1c) wurde bei Temperaturen bis 600 °C behandelt, sodass ein reines Siliziumdioxid-basiertes Material erhalten werden konnte. Die gewünschte poröse Struktur konnte mittels REM-Aufnahmen klar beobachtet werden.

Ausgehend von dem bisher beschriebenen Ansatz lag außerdem die Entwicklung von porösen Kohlenstoffmaterialien nahe. Hierzu wurden Kern/Schale-Partikel basierend auf Polyacrylnitril - einem Kohlenstoff-Precursor - hergestellt, sowie anschließend zu Filmen verarbeitet. Durch die weitere thermische Behandlung werden poröse Kohlenstoffmaterialien erhalten. Solche porösen Kohlenstoffmaterialien bieten vielversprechende Anwendungsgebiete in der Katalyse oder für die Verwendung in Li-Ionen Akkus. Diese Arbeit wurde vor Kurzem in *RSC Journal of Materials Chemistry* publiziert.<sup>1,2</sup> Die zukünftigen Arbeiten in diesem Feld gehen in Richtung der Postmodifizierung solcher poröser Membranen zur funktionalen und/oder größenselektiv schaltbaren Filtration in wässrigen Medien.

### 3. Publikationen

1. S. Vowinkel, C. Schäfer, G. Cherkashinin, C. Fasel, F. Roth, N. Liu, C. Dietz, E. Ionescu, M. Gallej, 3D-Ordered Carbon Materials by Melt-Shear Organization for Tailor-Made Hybrid Core-Shell Polymer Particle Architectures, *Journal of Materials Chemistry C*, **2016**, 4, 3976.

2. C. G. Schäfer, S. Vowinkel, G. P. Hellmann, T. Herdt, C. Contiu, J. J. Schneider, M. Gallei\*, A polymer based and template-directed approach towards functional multidimensional microstructured organic/inorganic hybrid materials, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 7960.