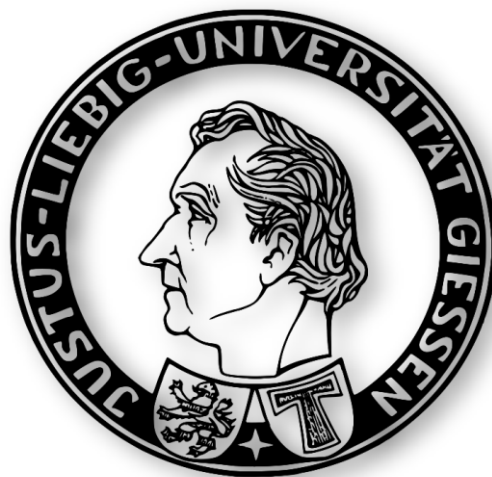


Herstellung und Charakterisierung hierarchisch-poröser Polymermonolithmaterialien durch Templatierungsverfahren



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„*Doctor rerum naturalium*“

– Dr. rer. nat. –

eingereicht am Fachbereich

Biologie und Chemie

der

Justus-Liebig-Universität Gießen

von

Dipl.-Chem. Sven Rüdiger Ellinghaus

Abgabedatum: 01.11.2023

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd M. Smarsly

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Maren Lepple

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung hierarchisch-poröser Polymermaterialien mit Makro- und Mesoporen, die potenziell als Chromatographie- oder Katalysesäulen einsetzbar sein sollen, durch Templatierungsmethoden. Alle Stadien der Templatierungsverfahren werden umfassend charakterisiert. Der Templatierungserfolg wird in unterschiedlichen Stadien anhand selbstentwickelter Methoden geprüft.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Templatierungen mit hierarchisch-porösen SiO_2 -Monolithen als Template und Monomergemischen mit Divinylbenzol und Azobis(isobutyronitril) durchgeführt. Dabei wurden drei Syntheseparameter variiert, um deren Einfluss auf das Templatierungsergebnis zu prüfen. Auf allen verwendeten Wegen wurden Polymermaterialien mit bimodaler Wandstärkenverteilung erhalten. Weder die Variation der Hydrophilie der Templateoberfläche noch die der Initiatorkonzentration zeigte hier einen wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis. Wurde dem Monomer-Initiator-Gemisch ein Lösungsmittel zugesetzt, wurde erwartungsgemäß ein geringerer Füllungsgrad und damit unvollständigerer Abdruck erreicht.

Im zweiten Teil wurden die Templatierungen von Makro- und Mesoporenraum unabhängig voneinander untersucht. Dazu wurde durch Anpassung des Nakanishi-Prozesses ein makroporöses SiO_2 -Material hergestellt und in einem Templatierungsprozess eingesetzt. So konnten Polymermonolithe erhalten werden, die lediglich Durchgangsporen im Mikrometerbereich aufweisen. Außerdem wurden Gläser aus SiO_2 -Nanopartikeldispersionen (Ludox-Dispersionen) hergestellt und in Templatierungsprozessen eingesetzt. Auf diesem Weg wurden rein mesoporöse Polymermaterialien erhalten.

Im nächsten Schritt wurden Makro- und Mesoporentemplat kombiniert, indem makroporöse SiO_2 -Monolithe zu Ludox-Dispersion gegeben und eintrocknen gelassen wurden. Durch Templatierungen mit Divinylbenzol und Vinylbenzylchlorid wurden hierarchisch-poröse Polymermonolithe mit Durchgangsporen im Mikrometerbereich und kugelförmigen Mesoporen erhalten.

In einem abschließenden Teil wurde ein Copolymermonolithmaterial zunächst azidiert und anschließend in einer Click-Reaktion mit Propargylether-TEMPO funktionalisiert und damit die Individualisierbarkeit solcher Materialien gezeigt.

Abstract

The present work deals with the preparation of hierarchically macro-mesoporous polymer materials by means of templating. These materials should be able to potentially be used as chromatographic or catalytic columns. All steps of the templating processes are thoroughly characterized. The templating success is evaluated at different points of the process by self-developed methods.

In the first part of this study templating with hierarchically porous SiO₂ templates and monomer mixtures containing divinylbenzene and azobisisobutyronitrile was conducted. To evaluate the influence of different synthesis parameters, three parameters were varied. Either way yielded polymer materials with a bimodal wall size distribution. Neither the variation of the hydrophilicity of the template surface nor that of the initiator concentration showed any major influence on the results. As expected, addition of solvent to the monomer mixture resulted in a lower degree of pore filling and thus to a less complete imprint.

In the second part of this thesis templating of the macropores and of the mesopores was investigated separately. By adjusting the Nakanishi process a solely macroporous SiO₂ material was received. This material was applied in a templating process and yielded polymeric materials with through-pores in the micrometer range. Aside from that, mesoporous glasses were produced from SiO₂ nanoparticle dispersions (Ludox dispersions) and employed in templating processes. Purely mesoporous polymer materials could be received this way.

In the next step the macro- and the mesopore template were combined by adding macroporous SiO₂ monoliths to a Ludox dispersion and letting it dry. Templating with divinylbenzene and vinylbenzyl chloride produced hierarchically porous polymer materials with through-pores in the micrometer range and spherical mesopores.

In the final part a copolymer monolith material was azidized and subsequently functionalized with propargyl ether TEMPO in a click reaction. By this, the possibility to individualize such materials was shown.

Inhalt

1	Motivation	1
2	Grundlagen und Forschungsstand	7
2.1	Poröse Materialien	7
2.1.1	Templatierung.....	9
2.1.2	Hierarchisch-poröse SiO ₂ -Monolithe	10
2.1.3	Poröse Polymermaterialien.....	12
2.2	Physisorption	17
2.2.1	Fallstricke bei der Auswertung von Physisorptionsergebnissen	20
3	Voruntersuchungen zu Physisorptionsmessungen.....	25
3.1	Reproduzierbarkeit der Messergebnisse	25
3.2	Validität der Messparameter.....	28
4	Ergebnisse und Diskussion	31
4.1	Hierarchisch-poröse SiO ₂ -Monolithe als Templat	31
4.1.1	hierarchisch-poröse Templatmonolithe	33
4.1.2	silylierte SiO ₂ -Monolithe.....	37
4.1.3	Kompositmonolithe	41
4.1.4	Kompositmonolithe – zweite Infiltration	50
4.1.5	mesoporöse Polymermonolithe	58
4.2	Templatoptimierung – Makroporentemplatierung	71
4.2.1	nicht-mesoporöse Templatmonolithe	71
4.2.2	makroporöse Polymermonolithe.....	74
4.3	Templatoptimierung – Mesoporentemplatierung	78
4.3.1	mesoporöse Ludox-Gläser	78
4.3.2	Kompositmaterialien	84
4.3.3	mesoporöse Polymermaterialien.....	87
4.4	Hierarchisch-poröse Polymermonolithe	91
4.4.1	nicht-mesoporöse Templatmonolithe	93
4.4.2	Templatmonolithe mit bimodaler Wandstärkenverteilung– vor Sintern.....	95
4.4.3	Templatmonolithe mit bimodaler Wandstärkenverteilung – nach Sintern.....	98

4.4.4	Kompositmonolithe.....	102
4.4.5	hierarchisch-poröse Polymermonolithe	106
4.4.6	Funktionalisierung von Polymermonolithen.....	112
5	Zusammenfassung.....	115
6	Experimenteller Teil	119
6.1	Chemikalien	119
6.2	Geräte	120
6.3	Synthesen und Präparationen	121
6.3.1	Hierarchisch-poröse SiO ₂ -Monolithe.....	121
6.3.2	Silylierung von SiO ₂ -Monolithen	122
6.3.3	Makroporöse SiO ₂ -Monolithe.....	122
6.3.4	Mesoporöse Gläser.....	122
6.3.5	SiO ₂ -Monolithe mit bimodaler Wandstärkenverteilung	122
6.3.6	Polymermonolithe.....	123
6.3.7	Funktionalisierung von Polymermonolithen mit Propargylether-TEMPO.....	127
7	Literaturverzeichnis	129
8	Danksagung.....	137

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
Å	Angström
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
aq	wässrig
äq	Äquivalent
A _s	Probenoberfläche
ATR	englisch <i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
cm	Zentimeter
<i>d</i>	Durchmesser
d	Tag
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DVB	Divinylbenzol
<i>et al.</i>	und andere
g	Gramm
Gew.%	Gewichtsprozent
h	Stunde
HDPE	englisch <i>high density poly ethylene</i> (Polyethylen hoher Dichte)
HIPE	englisch <i>high internal phase emulsion</i> (Emulsion mit großer innerer Phase)
HPLC	englisch <i>high performance liquid chromatography</i> (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
IR	Infrarot
IUPAC	englisch <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Internationale Union für reine und angewandte Chemie)
K	Kelvin
kPa	Kilopascal
L	Liter

LDPE	englisch <i>low density poly ethylene</i> (Polyethylen geringer Dichte)
m	Masse
m	Meter
M	Molare Masse
$m\%$	Massenanteil
mbar	Millibar
mg	Milligramm
min	Minute
MIP	englisch <i>mercury intrusion porosimetry</i> (Quecksilberporosimetrie)
mL	Milliliter
mm	Millimeter
μm	Mikrometer
mmol	Millimol
N_A	Avogadrokonstante
NLDFT	nichtlokale Dichtefunktionaltheorie
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanz
p	Druck
P	Porosität
PDVB	Poly(divinylbenzol)
PEG	Poly(ethylenglycol)
PEO	Poly(ethylenoxid)
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität
PLA	Polylactid
PolyHIPE	Polymer, das aus einer Polymerisation in HIPE erhalten wurde
PSD	englisch <i>pore size distribution</i> (Porengrößenverteilung)
ρ	Dichte
RAFT	englisch <i>reversible addition-fragmentation chain-transfer</i> (Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragung)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	Sekunde
SANS	englisch <i>small angle neutron scattering</i> (Kleinwinkelneutronenstreuung)

SAXS	englisch <i>small angle x-ray scattering</i> (Kleinwinkelröntgenstreuung)
SBA-15	Santa-Barbara-Amorphous 15
S_{BET}	BET-Oberfläche
S_{m}	materialvolumenspezifischen Oberfläche
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMOS	Tetramethylorthosilicat
V	Volumen
$V\%$	Volumenanteil
VBCl	Vinylbenzylchlorid
V_{P}	spezifisches Porenvolumen
X	Infiltrationsgrad

1 Motivation

Poröse Materialien spielen in vielen Bereichen von Wissenschaft, Technik und des täglichen Lebens eine große Rolle. Die wohl prominentesten Einsatzgebiete sind die Chromatographie, die Katalyse und die Stoffspeicherung. Konkrete Anwendungen reichen dabei von Säulenmaterialien für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, englisch *high performance liquid chromatography*)^[1-3], über Katalysatorträgermaterialien in heterogenen batch- und durchflusskatalytischen Systemen,^[4-6] Gasspeicherung,^[7-9] Elektrodenmaterialien,^[10-12] den Katalysator im Fahrzeugbereich^[13-15] bis hin zu Ionenaustauschern in Waschmitteln.^[16-18] Die verwendeten Materialien sind so vielfältig wie die Einsatzbereiche und die dafür benötigten Eigenschaften. Verwendung finden Zeolithe,^[19-21] Keramiken,^[22-24] SiO₂^[25-27] und Polymere,^[28-30] mit Zylinder-,^[31-33] Kugel-^[34-36] und Schlitzporen^[37-39] im Mikro-,^[40-42] Meso-^[43-45] und Makroporenbereich.^[46-48]

Bei Durchflussanwendungen ist in der Regel der Kontakt zur Materialwand ausschlaggebend für die Funktion – sei es eine Reaktion an einem dort immobilisierten Katalysator beziehungsweise einer katalytisch wirksamen Oberfläche oder unterschiedliche Wechselwirkungen der im Stoffstrom enthaltenen Substanzen mit der Oberfläche zur Stofftrennung. Daher ist eine möglichst große Oberfläche erstrebenswert. Diese wird durch kleine Poren erreicht – je kleiner die Poren, desto größer die erreichbare spezifische Oberfläche. Gleichzeitig werden hohe Flussraten angestrebt, wofür große Poren zuträglich sind – je größer die Poren, desto höhere Flussraten sind erreichbar. Um eine gute Balance dieser Anforderungen zu erhalten, werden häufig hierarchisch-poröse Materialien eingesetzt. Dies sind Materialien mit großen Poren, deren Wände kleinere Poren aufweisen. Zum Einsatz kommen dafür sowohl Packungen poröser Partikel als auch monolithische Materialien mit bimodalen Porengrößenverteilungen. Mit monolithischen Säulen sind aufgrund der größeren Durchgangsporen im Vergleich zu den relativ engen Partikelzwischenräumen gepackter Säulen in der Regel höhere Flussraten bei niedrigeren Rückdrücken erreichbar.^[49-54]

Besonders für Anwendungen mit flüssiger Phase werden häufig SiO₂- oder Polymermaterialien eingesetzt. SiO₂ weist höhere thermische, mechanische und chemische Stabilität als die meisten Polymere auf. Solche Materialien sind daher für eine große Spanne an Einsatzbedingungen geeignet.^[55] Ihre Grenzen finden SiO₂-Materialien jedoch besonders

im basischen Bereich, beispielsweise in der Ionenchromatographie, bei der oft stark basische Eluenten verwendet werden.^[56,57] Auch die einfache Funktionalisierbarkeit von Polymeren durch etablierte organische Reaktionen ist ein großer Vorteil von porösen Polymermaterialien, da dadurch ein breites Spektrum an Oberflächenchemie zur Verfügung steht, was ein ebenso breites Spektrum an Anwendungen denkbar macht. Bei gleicher Trennleistung unterschiedlicher Materialien entscheidet die Verfügbarkeit, beziehungsweise die Schwierigkeit der Herstellung, darüber, welches zum Einsatz kommt.

Die große Herausforderung bei der Herstellung poröser Polymermaterialien liegt in der gezielten Einstellung der Porengröße und -form. Dazu existieren unterschiedliche Methoden, die meist jedoch eine Variation der Porengröße nur in einem engen Rahmen zulassen und sehr breite Porengrößenverteilungen liefern. Methoden zur Synthese hierarchisch-poröser monolithischer Polymermaterialien mit Poren im Mikrometer- und Mesobereich sind kaum bekannt. Die Methode der Wahl, um solche Materialien zu erhalten, ist die Templatierung. Das Problem bei der Einstellung der Poreneigenschaften ist damit das Finden geeigneter Templatierungsmethoden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungsschritte sind in **Abbildung 1-1** schematisch dargestellt und werden im Folgenden erläutert. Ziel dieser Arbeit ist es, stabile monolithische Polymermaterialien mit hierarchischer Porosität herzustellen, die so potenziell in der Stofftrennung oder als Trägermaterial in der Katalyse eingesetzt werden könnten. Dafür sollen sie eine Porenstruktur mit Durchgangsporen im Mikrometerbereich und Mesoporen im Bereich zwischen 8 nm und 20 nm besitzen. Um sie an die jeweils benötigten Bedingungen anpassen zu können, sollen sie eine leicht funktionalisierbare Oberfläche besitzen, um beispielsweise die Anbindung katalytisch aktiver Einheiten zu ermöglichen. Dafür werden SiO₂-Monolithe durch Sol-Gel-Synthese hergestellt und deren Porenverteilung durch Variation der Syntheseparameter gesteuert. Diese SiO₂-Materialien werden dann in Templatierungsverfahren eingesetzt, unterschiedliche Templatierungsparameter variiert, deren Einfluss auf das Templatierungsergebnis validiert, die Templatmaterialien optimiert und die aus dem Templatierungsprozess resultierenden Polymermonolithe funktionalisiert. Dabei werden die Materialien in jedem Stadium umfassend charakterisiert.

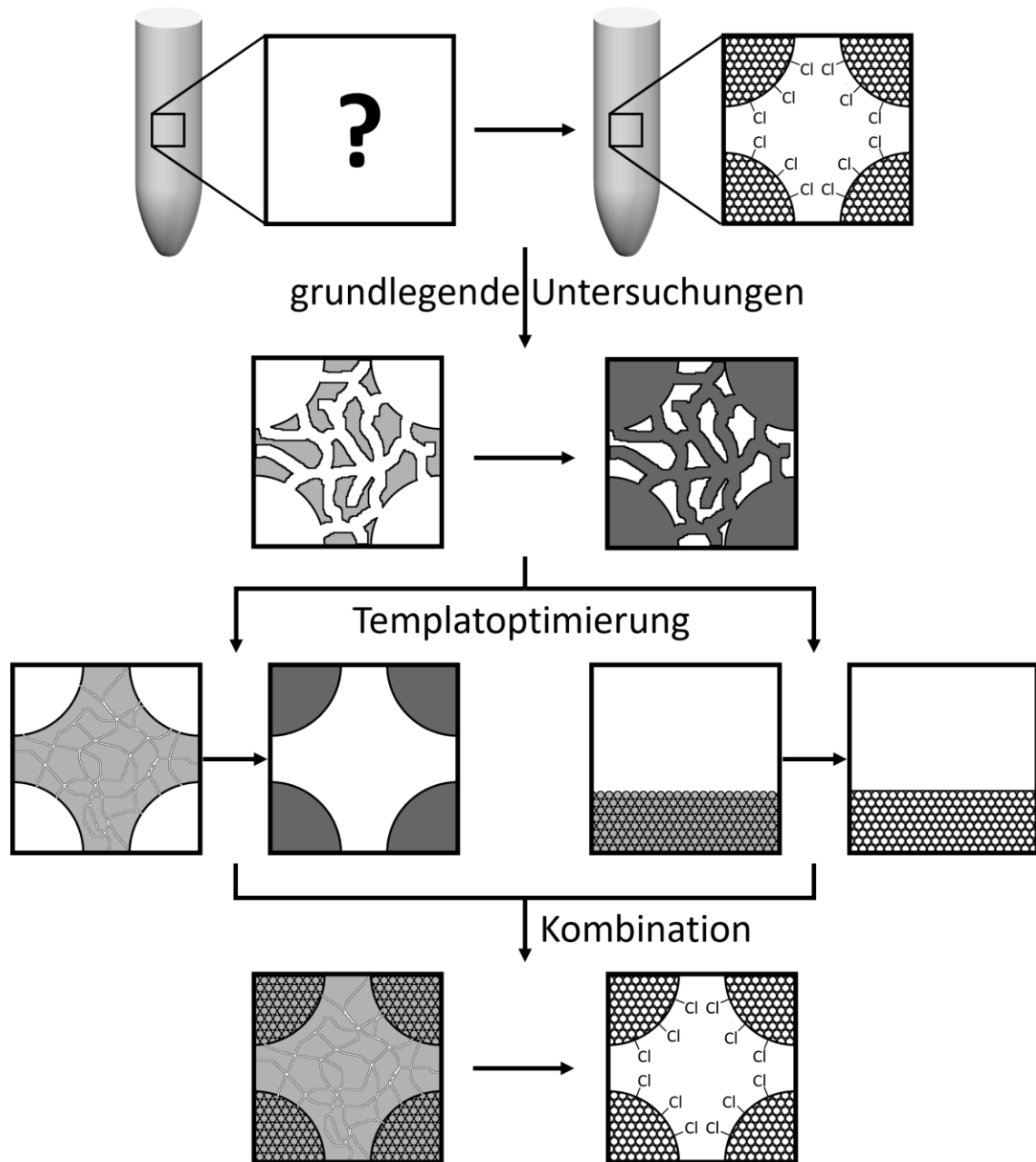


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung des Ablaufs der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

Da bei den Charakterisierungsmethoden der Physisorption eine besondere Bedeutung zukommt, wird dieser Arbeit eine Untersuchung dieser Analyseverfahren vorangestellt. Ziel ist es dabei in erster Linie, die Reproduzierbarkeit und damit Zuverlässigkeit der Physisorptionsergebnisse zu prüfen.

Im ersten Teil der Arbeit werden hierarchisch-poröse SiO₂-Monolithe durch Sol-Gel-Synthese nach der Nakanishi-Methode^[2,55,58-60] hergestellt und in Templatierungen eingesetzt. Dabei werden unterschiedliche Reaktionsbedingungen variiert. Das Templat wird zum einen mit durch Silylierung mit *n*-Octyltriethoxysilan hydrophobierter Oberfläche und zum anderen unfunktionalisiert eingesetzt, das Monomer wird zum einen als Lösung in Anisol und zum anderen pur eingesetzt und es werden zwei unterschiedliche Azobis(isobutyronitril)(AIBN)-Initiator-Konzentrationen verwendet. Als Monomer wird Divinylbenzol (DVB, siehe **Abbildung 1-2**) eingesetzt, um einen quervernetzten und damit weitgehend lösungsmittelstabilen Polymermonolith zu erhalten. Im Verlauf dieser und aller folgender Templatierungen werden alle Materialien – Template, Komposite und resultierende Abdrücke – mit Physisorption, Quecksilberporosimetrie (MIP, englisch *mercury intrusion porosimetry*), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) und Thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht, soweit aus den jeweiligen Analysen notwendige Erkenntnisse gewonnen werden können.

Durch die bimodale Porengrößenverteilung (PSD, englisch *pore size distribution*) der Nakanishi-Monolithe weisen die Polymermonolithe eine bimodale Wandstärkenverteilung und lediglich Mesoporen auf. Darum wird im Folgenden ein Templat gesucht, mit dem eine hierarchische Porosität im Abdruck erhalten wird. Hierfür werden ein makroporöses Material – ein durch Sol-Gel-Synthese hergestellter SiO₂-Monolith ohne Mesoporen – und mesoporöse Materialien – durch langsames Eintrocknen von Ludox-Dispersionen erhaltene Gläser – hergestellt. Diese Materialien werden in Templatierungen mit lösungsmittelfreiem DVB eingesetzt, um zu validieren, dass die gewünschten Struktureigenschaften auf die Abdrücke übertragen werden.

Im nächsten Schritt wird ein kombiniertes Templat hergestellt und in einer Templatierung mit einem Monomergemisch aus Divinylbenzol und Vinylbenzylchlorid (VBCl, siehe **Abbildung 1-2**) eingesetzt. Das VBCl soll die spätere Funktionalisierbarkeit bieten.

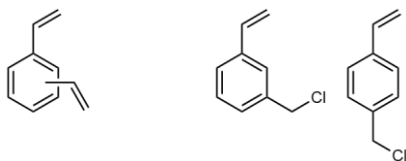


Abbildung 1-2: links: DVB; rechts: VBCl. Beide Stoffe werden als Isomergemische verwendet.

Im letzten Teil der Arbeit wird eine Probe eines Copolymermonolith azidiert und anschließend in einer Click-Reaktion mit Propargylether-2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (Propargylether-TEMPO) funktionalisiert. Die erfolgten Umsetzungen werden mittels IR-Spektroskopie qualitativ verifiziert.

2 Grundlagen und Forschungsstand

2.1 Poröse Materialien

Entsprechend der Definitionen der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC, englisch *International Union of Pure and Applied Chemistry*) zum Thema Adsorption von 1971^[61] werden Poren abhängig von ihrem Durchmesser eingeteilt:

- ≤ 2 nm: Mikroporen
- > 2 nm – 50 nm: Mesoporen
- > 50 nm: Makroporen

Materialien, die Poren entsprechender Größe aufweisen, werden dementsprechend als mikro-, meso- oder makroporös bezeichnet. Der Begriff „nanoporös“ findet ebenfalls verbreitet Verwendung und bezeichnet alle Materialien mit Poren < 100 nm.^[62] Bisweilen werden auch die Begriffe „Ultramikroporen“ und „Supermikroporen“ zur Unterscheidung zwischen Mikroporen < 1 nm und > 1 nm benutzt.^[63]

Die Unterteilung in Mikro-, Meso- und Makroporen stammt aus der Physisorptionsanalytik und die Grenzen sind zu einem gewissen Grad willkürlich. Die Einteilung ist jedoch auch darüber hinaus sinnvoll, da mit den getroffenen Grenzen grob unterschiedliche Charakteristika und damit mögliche Anwendungsgebiete zusammenhängen. So sind Mikroporen mit ihrer Größe im Bereich von Molekülabmessungen gut geeignet, um eben diese aufzunehmen. Bei guter Maßfertigung können so beispielsweise spezifische Moleküle gebunden und selektiv aus Gemischen entfernt werden.^[64] Mesoporen haben Durchmesser in der Größenordnung mittlerer freier Weglängen von Gasen, sodass Moleküle hindurchdiffundieren können und gleichzeitig die Interaktion mit den Porenwänden begünstigt wird, was diese Porengrößen ideal für die Stofftrennung und Katalyse macht.^[26,65,66] Makroporen gewährleisten einen guten Stofftransport bei geringen Rückdrücken.^[67]

Für viele Anwendungen ist eine Kombination unterschiedlicher Porengrößen ideal. Liegen mehrere diskrete Porensets unterschiedlicher Längenskalen – also eine bi- oder multimodale Porengrößenverteilung – in einem Material vor, so spricht man von hierarchischer Porosität.^[51,68] Ein Material mit Makroporenskelett für einen guten Stofftransport,

das selbst Mesoporosität aufweist, um eine große Oberfläche beispielsweise für katalytische Aktivität zu bieten, ist ein Beispiel für hierarchische Porosität.

Porosität kann entweder in der Form von Poren in einem (monolithischen) Festkörper oder in der Form von Partikelzwischenräumen auftreten, wobei je nach Material auch durch Sintern oder Vernetzen von losen Partikelpackungen poröse Festkörper hergestellt werden können. Ebenso kann hierarchische Porosität durch die oben genannte (Meso-) Porosität eines (Makro-)Porenskeletts oder durch die Packung poröser Partikel gebildet werden.

Monolithische Säulenmaterialien weisen in der Chromatographie und Katalyse meist höhere Leistungen auf als partikelgepackte. Erklären lässt sich das zum einen dadurch, dass monolithische Materialien oft größere Durchgangsporen aufweisen, die höhere Flussraten bei gleichzeitig niedrigeren Rückdrücken zulassen als die engeren Porenhälse der Partikelzwischenräume gepackter Säulen. Ein weiterer Aspekt ist der bei Säulen aus vollporösen Partikeln geringere Stofftransport aufgrund langer Diffusionswege durch die Partikel. Auch die großen Partikelzwischenräume, die nicht gleichmäßig durchströmt werden, wirken sich negativ auf den Stofftransport aus. Die Leistung in der Chromatographie und der Katalyse lässt sich deutlich verbessern, indem Partikel mit Makroporen, die größer als 600 nm sind, oder massivem Kern verwendet werden. Durch die Makroporen wird Konvektion ermöglicht; massive Kerne verkürzen die Diffusionswege. Monolithische Materialien, die ein günstigeres Verhältnis von Durchflusssporen zu Skelettvolumen bieten, können ebenfalls zur Verbesserung verwendet werden.^[52–54,69–71]

Für partikelgepackte Chromatographiesäulen konnte die Leistungssteigerung durch Verwendung von Partikeln mit dichtem Kern und poröser Hülle anstelle von vollporösen Partikeln gezeigt werden.^[72–74] Ob monolithische Materialien mit einem Skelett, das im Inneren dicht und oberflächlich porös ist, gegenüber vollporösen Skelettstrukturen ebenfalls einen Vorteil bieten, ist unklar, aber durchaus denkbar.

2.1.1 Templatierung

Um poröse Materialien zu erhalten, wird häufig ein Templatierungsprozess verwendet. Unter Templatierung werden alle Methoden zusammengefasst, bei denen die Formgebung über Abformung einer Vorlage – das Templat – erfolgt. Eine mögliche Unterteilung für Templatierung ist in weiche und harte Templatierung.^[75–77]

Bei der weichen Templatierung liegen der Stoff, der als Templat fungiert, und der, aus dem sich der spätere Abdruck bildet, zusammen in flüssiger Phase vor. Das Zielmaterial wird entweder in gelöster Form oder als Vorläuferverbindung, als Präkursor, eingesetzt. Die Formgebung erfolgt dann dadurch, dass bereits vor Beginn der Verfestigung auf mikroskopischer Ebene zwei Phasen existieren – beispielsweise in Form von Mizellen – und die Verfestigung selektiv in einer der beiden Phasen stattfindet. Die Formgebung durch sogenannte Porogene, die durch Löslichkeitsunterschiede zu einer Phasenseparation während der Verfestigung führen, wodurch die Phasenseparation zu einem bestimmten Zeitpunkt eingefroren wird, wird in der Literatur teilweise als Form der weichen Templatierung und teilweise als templatfreie Methode gesehen.^[75,78,79]

Bei der harten Templatierung liegt das Templat in fester Phase vor und wird wie eine klassische Gussform abgeformt. Der Stoff, der den Abdruck bilden soll, wird dabei entweder in seiner endgültigen Form in Lösung oder Schmelze eingesetzt, oder es wird ein Präkursor verwendet, der das Templat ausfüllt und dann zum finalen Stoff umgesetzt wird.^[76,80]

Ein Nachteil der weichen Templatierung gegenüber der harten ist, dass die Struktur des Templats sich während des Templatierungsvorgangs verändern kann. Es müssen daher häufig mehr Syntheseparameter kontrolliert werden, um ein reproduzierbares Ergebnis zu erhalten. Dafür ist die Entfernung des Templats bei weicher Templatierung deutlich einfacher. Es muss meist nur ausgewaschen, in manchen Fällen sogar nur evaporiert werden und ist meist wiederverwendbar. Bei der harten Templatierung hingegen wird das Templat herausgelöst, -geätzt oder -gebrannt und ist damit meist verloren. Was für eine Methode genau angewendet werden kann, hängt davon ab, welche Bedingungen das Templat entfernen und den Abdruck gleichzeitig nicht beschädigen.^[75]

Templatierungsmethoden werden für anorganische und für organische Materialien verwendet und ebenso kommen als Template anorganische und organische Materialien zum

Einsatz – jeweils hauptsächlich Oxide und Polymere. Die Menge an Methoden, Templaten und Anwendungen ist so groß, dass selbst Review-Artikel sich zumeist auf einzelne Teilaspekte wie „harte Template für weiche Materialien“,^[76] „poröse Polymerkatalysatoren mit hierarchischen Strukturen“^[77] oder „poröse organische Polymere für Medikamentenverabreichung“^[81] beschränken. Die erzielten Porengrößen reichen hinab bis in den Subnanometerbereich bei molekularer Templatierung; nach oben sind keine Grenzen gesetzt.

2.1.2 Hierarchisch-poröse SiO₂-Monolithe

1991 publizierten *Kazuki Nakanishi* und *Naohiro Soga* erstmals eine Methode, durch eine Sol-Gel-Synthese monolithische SiO₂-Materialien mit einem kontinuierlichen Makroporennetzwerk zu erhalten.^[58] Sie verwendeten dafür einen klassischen Ansatz einer Sol-Gel-Synthese für Silicamaterialien, in dem ein Siloxan – sie verwendeten Tetramethylorthosilicat (TMOS) – in wässriger Lösung säurekatalysiert – dafür verwendeten sie Salpetersäure – zu SiO₂ reagiert. Dabei findet zunächst eine Hydrolyse des Siloxans statt. Die gebildeten Silane kondensieren und bilden kolloidale Teilchen (Sol). Die Mechanismen der Hydrolyse und Kondensation eines Tetraalkoxysilans sind in **Abbildung 2.1-1** dargestellt.

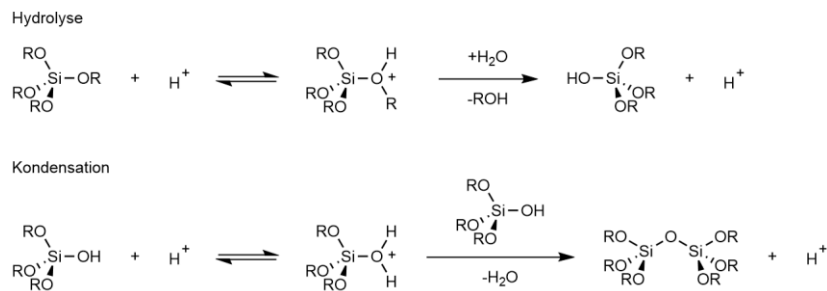


Abbildung 2.1-1: Hydrolyse und Kondensation eines Tetraalkoxysilans. Beide Reaktionsschritte laufen mit unterschiedlich weit hydrolysierten Alkoxysilanen ab.

Durch weitere Kondensation wachsen die kolloidalen Teilchen zusammen und bilden ein Netzwerk (Gel), das durch weitere Kondensation altert und so einen Festkörper bildet. Nakanishi und Soga fügten der Reaktionslösung ein wasserlösliches Polymer – dafür wählten sie Poly(natriumstyrolsulfonat) – hinzu, das durch chemisches Kühlen während der Gelierung zu einer spinodalen Entmischung führt (siehe **Abbildung 2.1-2**). Durch die

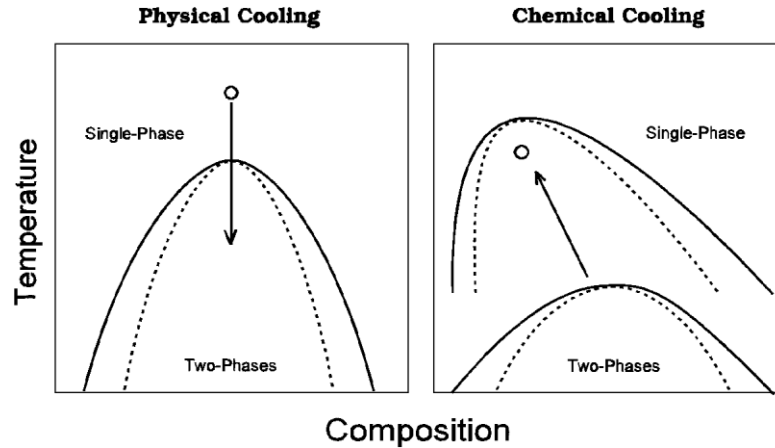


Abbildung 2.1-2: Vergleich zwischen physikalischem und chemischem Kühlen. Die durchgehenden und durchbrochenen Grenzlinien kennzeichnen binodale beziehungsweise spinodale Linien. Physikalisches Kühlen bringt eine Mischung durch Temperaturabsenkung von einer Einphasen- in eine Zweiphasenregion. Chemisches Kühlen erweitert die Zweiphasenregion durch eine Erhöhung chemischer Bindung dahin, dass sie die ursprünglich in der Einphasenregion gelegene Mischung beinhaltet. Nachgedruckt mit Genehmigung von Springer Nature.^[55]

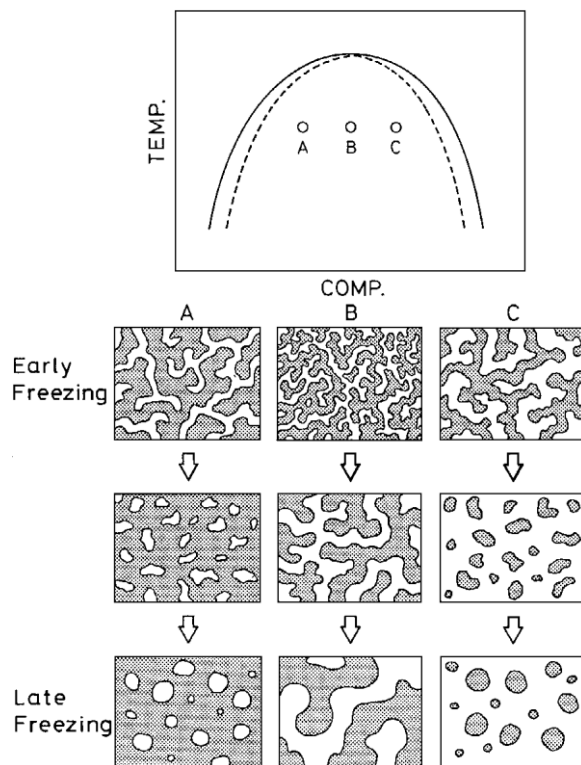


Abbildung 2.1-3: Schematische Darstellung des Einsetzens und der zeitlichen Veränderung der Vergrößerung der Phasenseparationsdomänen, die an unterschiedlichen Orten in der instabilen Region auftreten. Nachgedruckt mit Genehmigung von Springer Nature.^[55]

Gelierung wird die Entmischung an einem bestimmten Punkt, der von den Geschwindigkeiten von Gelierung und Entmischung abhängt, gestoppt und die Struktur eingefroren.

Durch Einstellung der Ausgangszusammensetzung und Reaktionsbedingungen war es so möglich, isolierte Poren, Partikel oder kontinuierliche Porennetzwerke mit unterschiedlichsten Domänengrößen im μm -Bereich zu erhalten (siehe **Abbildung 2.1-3**). Bedingt durch die Sol-Gel-Synthese weisen diese Monolithe außerdem Mikroporen auf,^[55] die zum damaligen Zeitpunkt jedoch keine weitere Erwähnung fanden.

In den darauffolgenden Jahren wurden solche Monolithe nach der Alterung mit Ammoniaklösungen behandelt, um die enthaltenen Mikroporen aufzuweiten und so kontrolliert eine zweite Porengröße im Meso- bis Makroporenbereich einzuführen. Der dafür vorgeschlagene Mechanismus entspricht dem einer Ostwaldreifung.^[55,60,82,83] Abhängig vom pH-Wert, der Temperatur und der Behandlungsdauer konnten so unterschiedlichste Porengrößen erhalten werden.^[55,60,67,84]

In der Zeit seit der ersten Veröffentlichung durch Nakanishi wurde seine Methode – häufig nach ihm als „Nakanishi-Methode“ oder „Nakanishi-Prozess“ bezeichnet – von ihm selbst, aber auch von diversen anderen Arbeitsgruppen, weiter untersucht und für vielfältige Bedürfnisse angepasst und verfeinert.^[55,84–89] So werden heute vorwiegend Poly(ethylenglycol) (PEG) als wasserlösliches Polymer und Essigsäure als Katalysator eingesetzt und die Mesoporosität verbreitet nicht mehr dadurch generiert, dass die Monolithe in eine Ammoniaklösung gegeben werden, sondern indem Harnstoff mit in die Reaktionslösung gegeben und in einer an die Alterung anschließenden Hydrothermalbehandlung Ammoniak in geringerer Konzentration *in situ* gebildet wird.^[85–87,89] Die hierarchisch-porösen Monolithe zeigen besonders für die Chromatographie günstige Eigenschaften, sind von reproduzierbar guter Qualität und finden daher kommerziell Anwendung.^[65]

2.1.3 Poröse Polymermaterialien

Poröse Polymermaterialien sind schon seit langem bekannt. Bereits 1935 entwickelten *B. A. Adams* und *E. L. Holmes* synthetische Ionentauscherharze, die aus quervernetzten Polymeren aus Phenol, Phenyldiaminen und Formaldehyd bestanden.^[90,91] Solche Ionentauschermaterialien werden in Form von Schüttungen oder Packungen makroskopischer Kügelchen eingesetzt, die durch Suspensionspolymerisation hergestellt werden und deren Porosität durch die Vernetzung der Polymerketten in gequollenem Zustand entsteht und

sich üblicherweise im Mikro- bis Mesoporenbereich bewegt. 1944 erhielt *Gaetano F. D'Alenio* ein Patent für sulfonierte Polystyrolharze und zeigte damit einen Weg zu einer Vielzahl an Ionentauscherharzen und in der Folge Adsorbentien und Materialien für die Größenausschlusschromatographie auf.^[91–93] Bei dieser Art von Materialien handelt es sich um Gele, deren Porosität nur in gequollenem Zustand, also in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel, zugänglich ist.^[69]

In den 1950er-Jahren wurden Verfahren entwickelt, bei denen zusätzlich porogene Lösungsmittel zum Reaktionsgemisch gegeben wurden, um auf diesem Weg stabile makroporöse Strukturen zu erhalten, die unabhängig von der Art des eingesetzten Lösungsmittels oder auch in trockenem Zustand bestehen bleiben.^[69,94–96] Die Synthese wurde seitdem extensiv untersucht und optimiert, sodass die Herstellung aus unterschiedlichen Monomersystemen routinemäßig in industriellem Maßstab durchgeführt wird und solche Materialien auch heute noch verbreitet in Batchverfahren oder Festbettreaktoren eingesetzt werden.^[69,97,98]

In den frühen 1970er-Jahren wurden unabhängig voneinander von zwei Arbeitsgruppen poröse Polyurethanschaum-Monolithe hergestellt. Obwohl die Trennleistung dieser Monolithe mit denen damaliger Partikelsäulen vergleichbar waren und sie wohl eine Zeit lang auch kommerziell vertrieben wurden, verschwanden sie bald wieder vom Markt und für einige Zeit fand auf dem Gebiet der Monolithe keine Forschung statt.^[99–102]

Ab den späten 1980er-Jahren wurde wieder Forschung an monolithischen Materialien aufgenommen. Es wurden unterschiedliche Ansätze verfolgt, um kontinuierliche Materialien zu erhalten, darunter gestapelte Membrane,^[103] gerollte gewobene Matrizen,^[104,105] komprimierte weiche Gele^[106] und makroporöse Scheiben.^[107,108] *Frantisek Svec* und *Jean Fréchet* veröffentlichten 1992 eine Methode und reichten sie als Patent ein, bei der sie eine Standardreaktionslösung für makroporöse Polymerkügelchen in einer 30 mm langen, 8 mm durchmessenden Chromatographiesäule statt in Suspension polymerisierten. Sie erhielten dadurch die ersten Polymermonolithe mit einer durchgängigen, gleichförmigen Makroporosität im Sub-Mikrometer- und Mikrometerbereich.^[102,109–111] Die Porengröße und die Porosität ließen sich durch Variation unterschiedlicher Synthesepara-

meter anpassen.^[111–114] Diese Säulen zeigten die auf Seite 8 beschriebenen Vorteile monolithischer Systeme gegenüber den vorherrschenden partikulären Systemen. Auch diese Art von Materialien wird bis heute eingesetzt.

Eine andere Art makroporöser Polymere wurde etwa ab den frühen 1980er-Jahren auf Grundlage von Emulsionen mit großer innerer Phase (HIPE, englisch *high internal phase emulsion*) entwickelt.^[115,116] Dafür wurden Wasser-in-Öl-Emulsionen mit Wasseranteilen über 90% und Monomer–Initiator–Mischungen als Ölphase polymerisiert. Daraus resultierten makroskopische Festkörper mit enormen Porositäten in Form offener Kugelporen. Die Porengrößenverteilung solcher Materialien ist in der Regel sehr breit. Durch hohe Vernetzungsgrade können HIPE-Polymere (PolyHIPEs) trotz der geringen Dichte hohe Stabilität erreichen.^[117–119] Auch heute noch wird in unterschiedlichsten Anwendungsgebieten an PolyHIPEs geforscht.^[120–123] Durch Hinzugabe einer HIPE-Synthesemischung zu einer Packung aus Polystyrolkugeln als hartes Templat konnte auch ein hierarchisch-poröses Material mit großen Makroporen im Bereich von 100 μm und kleineren Makroporen im Bereich von etwa 20 μm erhalten werden (siehe **Abbildung 2.1-4**).^[124]

Einige dieser vorgestellten porösen Polymere werden mitunter auch als hierarchisch porös beschrieben, wobei die kleinere Porengröße durch die Vernetzungspunkte der Polymerketten entsteht. Sie bewegt sich dementsprechend im Mikro- bis kleineren Mesoporenbereich, ist meist nur im gequollenen Zustand vorhanden und kollabiert beim Trock-

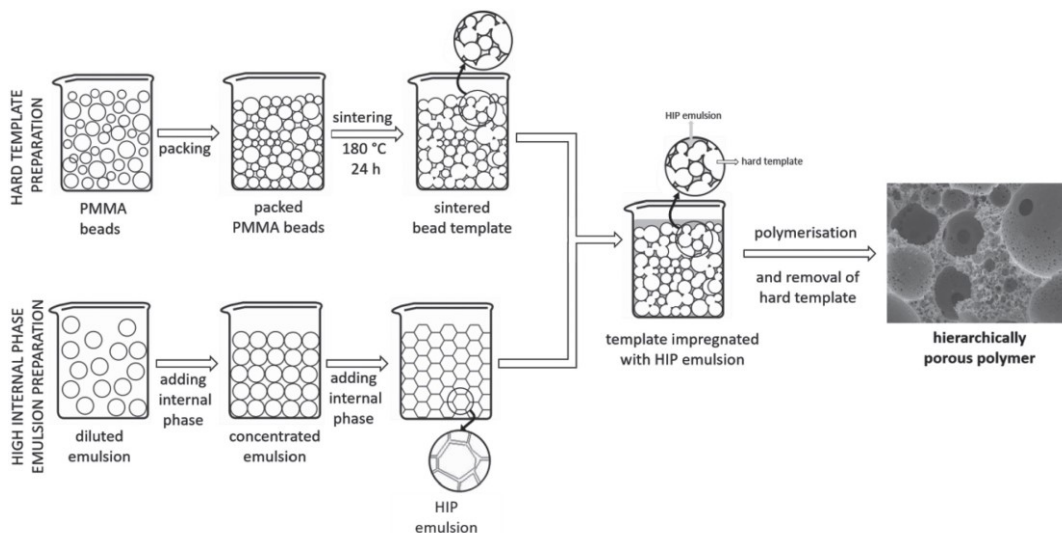


Abbildung 2.1-4: Synthese eines hierarchisch-porösen Polymers durch Kombination von HIPE- und Partikeltemplatierung. Nachgedruckt mit Genehmigung.^[124] Copyright 2017 John Wiley & Sons

nen oder in Gegenwart ungünstiger Lösungsmittel. Sie lässt sich daher in diesen Fällen auch nur mittels Größenausschlusschromatographie und nicht durch Physisorption bestimmen.

Neben den im vorletzten Absatz erwähnten hierarchisch-porösen PolyHIPEs existieren auch hierarchisch-poröse Polymermonolithmaterialien, deren Porositäten ähnlich dem Verfahren von Svec durch Phasenseparation während der Polymerisation gebildet werden. Die Arbeitsgruppe um *Marc A. Hillmyer* veröffentlichte 2015 eine Methode, bei der Styrol und Divinylbenzol als Monomermischung mit Poly(ethylenoxid) (PEO) und einem Polylactid(PLA)-Kettentransferagent versetzt und mittels Reversibler Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (RAFT-Polymerisation, englisch *reversible addition-fragmentation chain-transfer*) polymerisiert werden. Während der Polymerisation findet eine Mikrophasenseparation zwischen den Styrol–DVB–Copolymer- und den PLA-Blöcken sowie eine Makrophasenseparation zwischen dieser Phase und dem PEO statt. Nach Herauslösen beziehungsweise -ätzen von PEO und PLA werden so Materialien mit Mesoporen von etwa 10 nm Durchmesser und Makroporen mit Durchmessern von mehreren hundert Nanometern erhalten. Die Porositäten und Porengrößen sind dabei abhängig vom Molekulargewicht des PEO und den Mischungsverhältnissen. Die Autoren sprechen von einstellbarer Morphologie und kontrollierbarer Porengröße; einen beliebigen Einfluss gibt es allerdings nicht. Es ist vielmehr so, dass mit PEO mit dem niedrigsten verwendeten Molekulargewicht die Mesoporengröße in einem Bereich zwischen 7 nm und 17 nm variiert werden kann – wobei die Porengrößenverteilung sich mit zunehmender Porengröße stark verbreitert – und keine Makrophasenseparation stattfindet. Bei den verwendeten PEO höherer Molekulargewichte bleibt die Mesoporengröße konstant und die Makroporosität ändert sich in Morphologie und Porengröße. Eine gezielte Einstellung der Porengrößen – geschweige denn der Meso- und Makroporen unabhängig voneinander – findet nicht statt.^[125] Dieses Beispiel ist stellvertretend und sinnbildlich für die Herstellung hierarchisch-poröser Polymere und verdeutlicht die damit verbundene Schwierigkeit. Über die Jahre wurden unterschiedlichste Mischungen aus Monomeren oder Polymeren und Porogenen untersucht und unterschiedlichste Porositäten – darunter auch hierarchische – erhalten.^[113,126–129] *Xin et al.* entwickelten beispielsweise ein Verfahren (siehe **Abbildung 2.1-5**), mit dem Monolithe mit einer Struktur er-

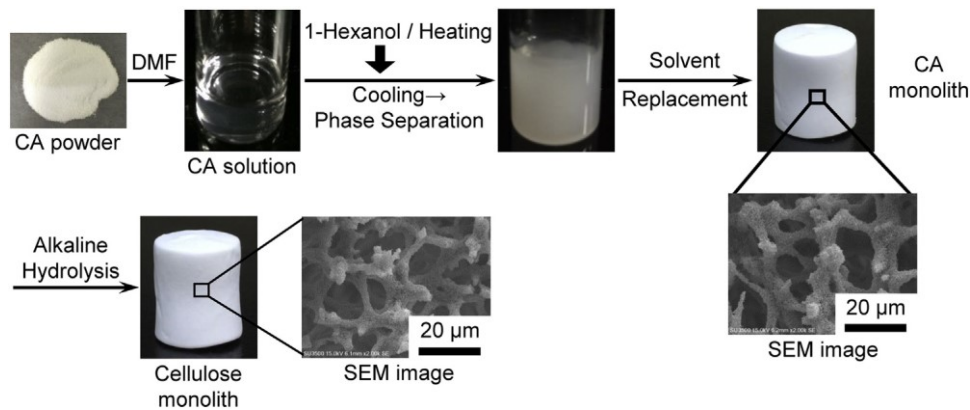


Abbildung 2.1-5: Herstellungsprozess eines hierarchisch-porösen Cellulose-Monolithen. Nachgedruckt mit Genehmigung.^[130] Copyright 2017 Elsevier

halten werden können, die der der Nakanishi-Monolithe sehr nahe kommt. Mit dieser Vorschrift lassen sich jedoch ausschließlich Cellulose-Monolithe herstellen.^[130]

Universelle Porogene und Bedingungen zum Erhalt bestimmter Porenmorphologien und -größen existieren nicht – oder sind zumindest noch nicht entdeckt. Ein passendes Porgen zu finden wird mitunter eher als angewandte Kunst, denn als wissenschaftliche Gewissheit angesehen. Es existieren zwar Ansätze, über physikochemische Eigenschaften wie das Dipolmoment, den Verteilungskoeffizient, den Polaritätsindex und den Löslichkeitskoeffizient zu geeigneten Porogenen zu kommen; die Feinabstimmung der Synthesebedingungen bleibt dennoch ein zeitraubender und mühsamer Prozess.^[126] Die gefundenen Bedingungen liefern zudem meistens sehr breite Porengrößenverteilungen der Mesoporen und Makroporendurchmesser kleiner 500 nm, sodass in diesen Materialien kein Stofftransport durch Konvektion (Seite 8) möglich sein sollte.

Wie bereits in 2.1.1 beschrieben existieren neben der Verwendung von Porogenen unzählige Methoden mit harter und weicher Templatierung sowie Kombinationen davon, um poröse Polymermaterialien mit unterschiedlichsten Porenmorphologien und -größen zu erhalten.^[76,77,81,131–134]

Unabhängig von der Herstellungsmethode, allein mit der Suchbegriffkombination „*polymer monolith* and separation*“ wurden in der Web of Science Core Collection Datenbank Ende 2019 2390 Treffer erzielt, mit seit 2006 über 100 Publikationen jährlich.^[135] Das

Thema erfreut sich also auch über 25 Jahre nach den ersten Pionierarbeiten ungebrochener Beliebtheit und ein Ende ist – nicht zuletzt wegen der unterschiedlichsten Anforderungen für unterschiedlichste Anwendungen – nicht in Sicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weiche und harte Templatierungsmethoden zur Herstellung poröser Polymermaterialien verwendet. Als Methode für weiche Templatierung von Mesoporen wurden in der Arbeitsgruppe von *Feng-Shou Xiao* entwickelte Synthesen mit Mischungen aus Tetrahydrofuran (THF) und Wasser^[78] beziehungsweise mit Aceton^[79] als porogene Lösungsmittel in Solvothermal-synthesen mit DVB als Monomer angewendet. *Xiao et al.* erzielten mit dieser Methode mesoporöse Polymermonolithe, deren Porenvolumen und -größe sich durch Wahl der THF–Wasser- beziehungsweise Monomer–Lösungsmittelverhältnisse in einem Bereich von $0,22 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ – $1,73 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ beziehungsweise 4 nm – 22 nm einstellen ließen.

Als Methode für harte Templatierung von Mesoporen wurde eine von *Antje Wilke* und *Jens Weber* 2012 veröffentlichte Methode angewendet. Dabei werden kommerziell erhältliche Silica-Nanopartikeldispersionen (Ludox-Partikeldispersionen) eintrocknen gelassen, gesintert und die entstandenen Gläser mit Monomerlösung infiltriert. Nach Polymerisation wird das Silica-Templat mit Natronlauge herausgeätzt und so nach Waschen und Trocknen mesoporöse Festkörper erhalten.^[80]

2.2 Physisorption

In dieser Arbeit stellt die Physisorption eine der wesentlichen Analysemethoden dar. Die Grundlagen für die Verwendung der Physisorption als Analysemethode wurden schon vor über 100 Jahren – im frühen 20sten Jahrhundert – in theoretischen und experimentellen Arbeiten gelegt.^[136,137] Seitdem wurden unterschiedliche Methoden entwickelt und verfeinert, um aus gemessenen Isothermen Materialcharakteristika zu erhalten, zum Beispiel makroskopische Methoden wie die nach den Autoren ihrer wegweisenden Veröffentlichung von 1938 *Stephen Brunauer*, *Paul Hugh Emmett* und *Edward Teller* benannte BET-Methode zur Bestimmung der Materialoberfläche,^[138] die 1951 publizierte, ebenfalls nach ihren Entwicklern *Elliott P. Barrett*, *Leslie G. Joyner* und *Paul. P. Halenda* benannte BJH-Methode zur Bestimmung von Porenvolumen- und -oberflächenverteilungen^[139] oder mikroskopische Methoden wie die Anwendung der Dichtefunktionaltheorie

(DFT) inhomogener Flüssigkeiten, insbesondere der nichtlokalen DFT (NLDFE), auf Physisorptionsisothermen, ebenfalls zur Bestimmung von Oberflächen- und Porengrößenverteilungen.^[140–142]

1985 wurde von der IUPAC eine Zusammenfassung von Isothermen- und Hystereseformen, Rückschlüsse von diesen auf Materialeigenschaften sowie Empfehlungen zu Messdurchführungen und deren Auswertungen veröffentlicht. Dabei wurden sechs Isothermen- und vier Hystereseformen unterschieden.^[136] 2015 veröffentlichte die IUPAC eine Aktualisierung dieses Reports, in der dem wissenschaftlichen und technischen Fortschritt der vergangenen 30 Jahre Rechnung getragen wurde. Es werden nun 8 Isothermen- (siehe **Abbildung 2.2-1**) und 6 Hystereseformen (siehe **Abbildung 2.2-2**) unterschieden.

Typ-I-Isothermen treten bei mikroporösen Materialien ohne äußere Oberfläche auf. Die Mikroporen werden bei niedrigen Drücken gefüllt. Anschließend findet keine weitere Adsorption statt. Typ-II-Isothermen treten bei nicht- oder makroporösen Materialien auf. Es findet ungehinderte Mono- und Multilagenadsorption statt. Der Punkt B korreliert je nach Schärfe mehr oder weniger mit der vollständigen Monolagenbedeckung. Im Unterschied dazu ist die Monolagenadsorption bei Typ-III-Isothermen (kein Punkt B vorhanden) nicht identifizierbar. Typ-IV-Isothermen sind typisch für mesoporöse Materialien, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet werden. Ob IVa und IVb vorliegt hängt von der vorliegenden Porengröße ab und ist abhängig von den Messbedingungen. Mit Stickstoff bei 77 K liegt die Grenze etwa bei einem Porendurchmesser von 4 nm. Typ-V-Isothermen deuten ebenfalls auf mesoporöse Materialien hin und treten auf, wenn die Adsorbent-Adsorbat-Wechselwirkungen relativ schwach sind, wie zum Beispiel bei Wassersorption auf hydrophoben Adsorbentien. Bei Typ-VI-Isothermen findet eine Schicht-für-Schicht-Adsorption statt. Sie treten beispielsweise bei Argon- oder Kryptonsorption bei tiefen Temperaturen auf graphitisiertem Ruß auf.

H1-Hysteresen treten bei Materialien mit schmalen Größenverteilungen einheitlicher Form auf, wie beispielsweise bei SBA-15. H2-Hysteresen treten in Systemen mit breiteren Porengrößenverteilungen und Netzwerkeffekten auf. H2(a) und H2(b) unterscheiden sich dadurch, dass bei H2(a) die Verteilung der Porenhäse schmal und bei H2(b) breit ist. H3-Hysteresen treten bei Aggregaten plattenförmiger Partikel (beispielsweise be-

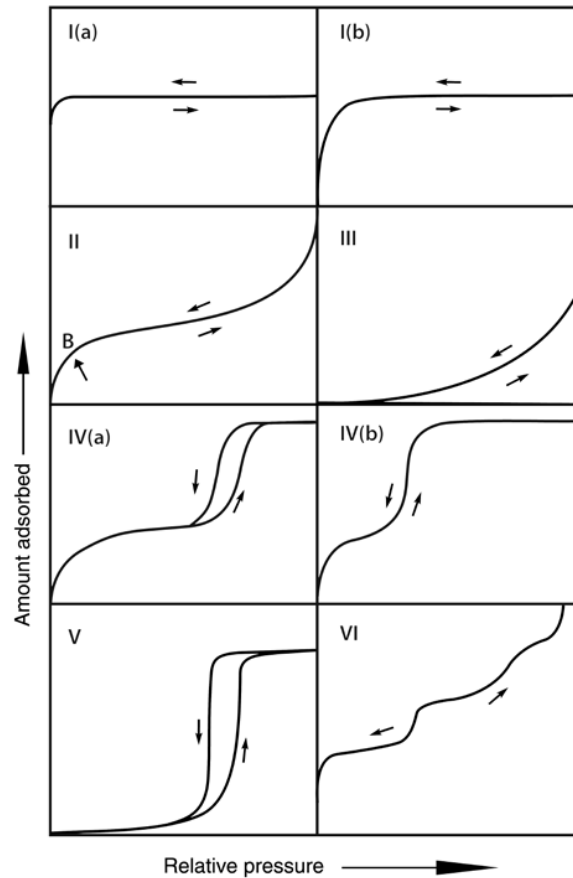


Abbildung 2.2-1: Klassifikation von Physisorptionsisothermen nach IUPAC. Nachgedruckt mit Genehmigung.^[62] Copyright 2015 IUPAC & De Gruyter

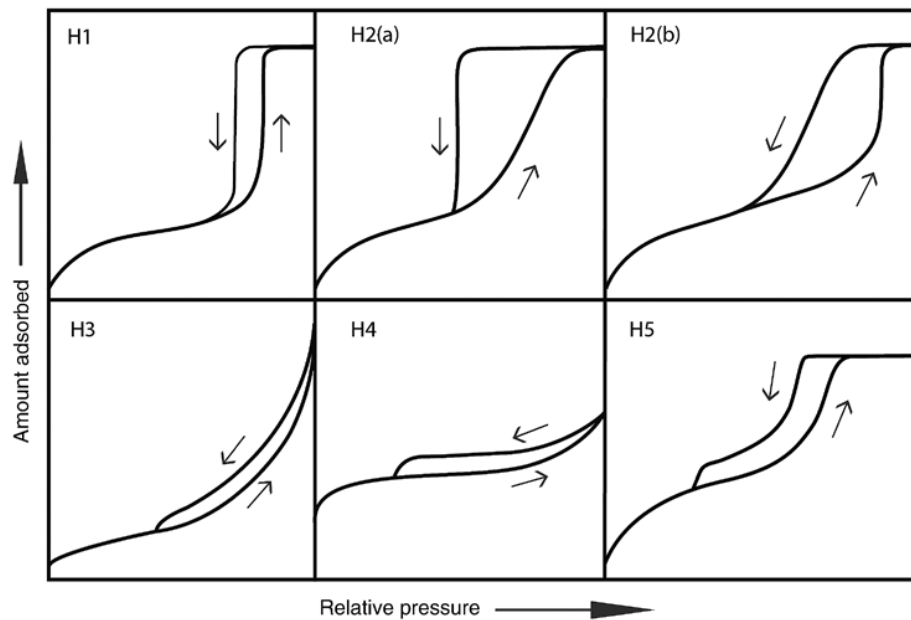


Abbildung 2.2-2: Klassifikation von Hystereseschleifen nach IUPAC. Nachgedruckt mit Genehmigung.^[62] Copyright 2015 IUPAC & De Gruyter

stimmte Tone) oder nicht vollständig mit Kondensat gefüllten Makroporenetzwerken auf. H4-Hysteresen haben einen ähnlichen Ursprung, deuten allerdings auf mikroporöses Material hin. H5-Hysteresen schließlich treten bei Materialien auf, bei denen sowohl offene als auch teilweise blockierte Mesoporen vorliegen.

2.2.1 Fallstricke bei der Auswertung von Physisorptionsergebnissen

Die im vorherigen Abschnitt genannten Auswertemethoden werden vielfach, auch in dieser Arbeit, routinemäßig verwendet. Dabei ist es jedoch wichtig, die Grenzen und Limitierungen der unterschiedlichen Methoden zu kennen, da bei den Auswertungen und deren Interpretation leicht Fehler unterlaufen können, die zu einer falschen Vorstellung des Materials führen.

Bei der BET-Methode fließt beispielsweise in die Berechnung der Oberfläche die molekulare Querschnittsfläche des Adsorbats ein. Für Stickstoff wird standardmäßig eine auf einer angenommenen dichtgepackten Monolage basierende Querschnittsfläche von $0,162 \text{ nm}^2$ verwendet. Es ist jedoch bekannt, dass die Ausrichtung der Stickstoffmoleküle aufgrund ihres Quadrupolmoments von der Oberflächenchemie des Materials abhängt und die Querschnittsfläche für manche Oberflächen bis zu etwa 20% vom Standardwert abweichen kann. In der Routineanwendung wird diese Abweichung in der Regel nicht beachtet.^[62,143] Weiterhin liefert die BET-Methode bei mikroporösen Stoffen nicht die Gesamtoberfläche, sondern im besten Fall die Oberfläche ausgeschlossen der Mikroporen. Diese sind in dem Relativdruckbereich der Isotherme, in dem die BET-Auswertung vorgenommen wird, bereits – zumindest zum Teil – gefüllt und die Annahmen, auf denen die BET-Methode beruht, treffen auf Mikroporen nicht zu. Auch der Relativdruckbereich, der zur Auswertung verwendet wird – bei nicht-mikroporösen Materialien üblicherweise etwa 0,05 bis 0,30 – muss bei mikroporösen Materialien geprüft und gegebenenfalls angepasst werden.^[62,137,144]

Die BJH-Methode verwendet eine für Zylinderporen modifizierte Form der Kelvingleichung. Für andere Porenformen kann daher kein korrektes Ergebnis erzielt werden. Ein Vergleich mit unabhängigen Messmethoden hat außerdem gezeigt, dass die BJH-Me-

thode die Durchmesser kleiner Mesoporen signifikant unterschätzt – für Porendurchmesser kleiner als etwa 10 nm um etwa 20 – 30% – da die angenommenen makroskopischen Konzepte nicht länger sicher angewendet werden können.^[62,141,145,146]

Mikroskopische Auswertemethoden, die auf molekularen Simulationen oder DFT beruhen, haben diese Limitierungen nicht. Auch diese Methoden setzen jedoch gute Kenntnisse über die gemessenen Proben voraus, da die Auswahl des anzuwendenden Modells von der Oberflächenbeschaffenheit und der Porengeometrie – Zylinder, Schlitze, Kugeln oder Kombinationen davon – abhängt.^[62] Mittlerweile sind Modelle für etliche Adsorbentensystem–Porengeometrie–Kombinationen verfügbar. Trotzdem bleiben immer noch Materialien, für die keine passenden Modelle existieren.

Aber auch wenn ein zum gemessenen System passendes Modell gefunden ist, können weiterhin Aspekte zu berücksichtigen sein, die eine differenzierte Beurteilung der Analyseergebnisse notwendig machen. Besonders zu erwähnen ist dabei das Vorliegen von Flaschenhalsporen. Dabei liegen Poren vor, die nur über Poren kleineren Durchmessers erreicht werden können. Das führt dazu, dass die Poren beim für ihren Durchmesser charakteristischen Relativdruck durch Porenkondensation gefüllt werden. Die Desorption ist jedoch durch die engeren Porenhäule gehindert und erfolgt erst zusammen mit der Leerung der Porenhäule bei deren charakteristischen Relativdruck. Dies wird als Porenblokkierung bezeichnet. Erkennbar ist das in der Analyseauswertung daran, dass sich die Porengrößenverteilungen, die sich aus Adsorptions- und Desorptionszweig ergeben, unterscheiden und die Auswertung des Desorptionszweigs eine geringere Porengröße liefert. In einem solchen Fall beschreibt der Adsorptionszweig den Gesamtporenbereich. Dem Desorptionszweig können Informationen über die Porenhäule entnommen werden. Sind die Porenhäule kleiner als ein für die Messbedingungen – Adsorptiv und Temperatur – charakteristischer kritischer Wert – etwa 5–6 nm für Messungen mit Stickstoff bei 77 K –, so ist der Relativdruck der Porenleerung nicht mehr abhängig vom Porenhalsdurchmesser. Stattdessen wird die größere Pore ohne Leerung des Porenhalses durch spontane Nukleation einer Blase gefolgt von einem Flüssigkeits–Gas–Übergang geleert. Dieser Vorgang wird als Kavitation bezeichnet. Dem Desorptionszweig kann keine Information über die Porenhalsdurchmesser entnommen werden außer der, dass sie kleiner als der kritische Durchmesser sein müssen. Für die Unterscheidung, ob Porenblokkierung oder Kavitation vorliegt, kann es nötig sein, eine Messung unter anderen Bedingungen –

beispielsweise mit Argon bei 87 K – durchzuführen. Liefern beide Messungen die gleiche Porengrößenverteilung bei der Auswertung des Desorptionszweigs, liegt Porenblockierung vor. Unterscheiden sich die Porengrößenverteilungen, liegt Kavitation vor. In **Abbildung 2.2-3** ist diese Vorgehensweise zur Aufklärung der vorliegenden Phänomene dargestellt.^[62,137]

Porenblockierung und Kavitation sind gut verstanden und lassen sich messtechnisch verhältnismäßig einfach erfassen. Komplizierter liegt der Fall, wenn Netzwerkeffekte vorliegen, also ein Netzwerk von Poren mit einer gewissen Größenverteilung, bei dem Bereiche größerer Porendurchmesser nur durch Bereiche kleinerer Porendurchmesser erreicht werden können. Auch viele solcher Fälle lassen sich mit Physisorptionsmessungen aufklären. Dafür kann es erforderlich sein, neben Messungen mit unterschiedlichen Adsorptiven bei ihren Siedetemperaturen – Stickstoff bei 77 K und Argon bei 87 K, zur Aufklärung von Porenblockierungs- und Kavitationsprozessen – Messungen bei unterschied-

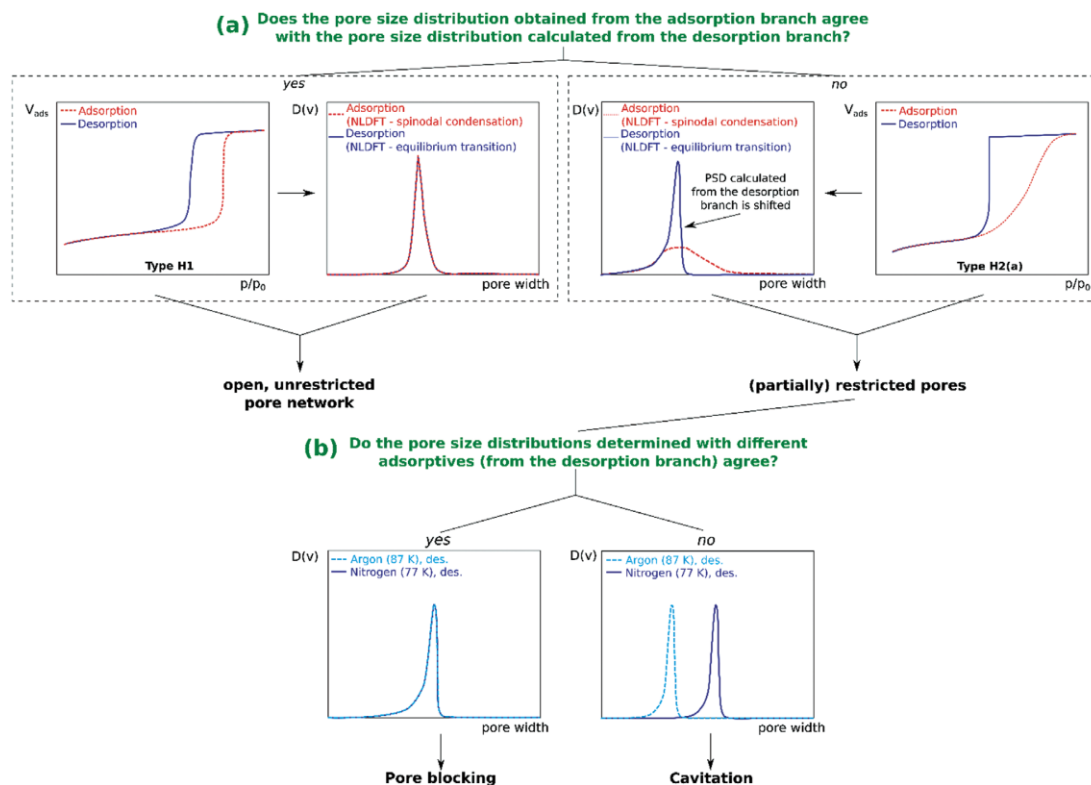


Abbildung 2.2-3: Fortgeschrittener Ansatz zur Aufklärung von Porennetzwerken. a) Vergleich der aus Adsorptions- und Desorptionszweig durch Anwendung angemessener DFT-Kernels erhaltenen Porengrößenverteilungen zur Kontrolle ob gehinderte Poren vorliegen. b) Im Fall gehinderter Poren kann der Vergleich von Porengrößenverteilungen, die mit unterschiedlichen Adsorptiven erhalten wurden, zur Untersuchung des Desorptionsmechanismus verwendet werden. Ein Unterschied zwischen den aus beispielsweise N₂- und Ar-Desorptionszweigen berechneten Porengrößenverteilungen deutet auf Kavitation hin. Nachgedruckt mit Genehmigung.^[137] Copyright 2021 John Wiley & Sons

lichen Temperaturen durchzuführen. Dadurch können Beiträge unterschiedlicher Porengrößen zu den Porenblockierungs- und Kavitationsprozessen differenziert werden. Isothermen mit Hysteresescans aufzunehmen kann noch weitere Informationen liefern. Für Hysteresescans wird die Richtung der Gasdruckvariation während der Adsorption/Desorption geändert, was zu Teiladsorptions- und -desorptionskurven im Bereich der Hysterese führt. Aus dem Verlauf dieser Teilhysteresekurven können, wie in **Abbildung 2.2-4** dargestellt, Rückschlüsse auf die Porenkonnectivitäten gezogen werden.^[137,147,148] Manche Porensysteme lassen sich jedoch auch mit solch elaborierten Messprozessen allein nicht aufklären. Einblicke können dann beispielsweise durch Kombination von fortgeschrittenen Sorptionsexperimenten mit anderen Messmethoden – beispielsweise Kernspinresonanz(NMR)-Kryoporometrie^[149], Elektronentomographie^[150,151] oder Kleinwinkelröntgen-/neutronenstreuung (SAXS/SANS, englisch *small angle x-ray/neutron scattering*)^[148,152] – gewonnen werden.^[137]

Welcher Aufwand zur Aufklärung der genauen Struktur und exakter Werte betrieben wird und werden sollte, hängt stark von den Anforderungen ab. Für Routineanalytik, beispielsweise im Bereich der Qualitätskontrolle in der industriellen Fertigung, ist eine Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Chargen relevant. Ermittelte BET-Oberflächen und

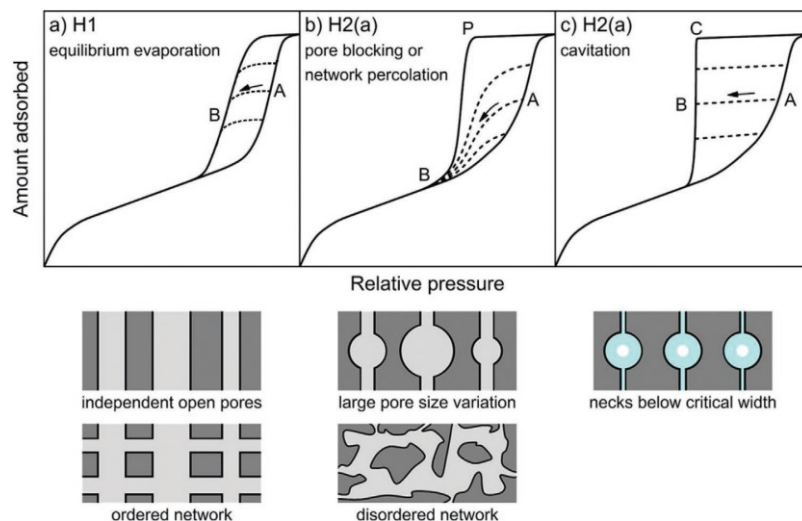


Abbildung 2.2-4: Schematische Illustration von Hysteresetypen, die gewöhnlich in Isothermen mesoporöser Materialien beobachtet werden, zusammen mit Desorptionsisothermenscans. a) H1-Hysterese; hochgeordnete Systeme ungehinderter offener Poren und wohldefinierte 3D-Porennetzwerke. b) H2(a)-Hysterese für Porenblockierung einschließlich perkolationsinduzierter Porenverdampfung; Flaschenhalssporen und ungeordnete Porennetzwerke mit weiten Porengrößenverteilungen und Halsen über der kritischen Weite. c) H2(a)-Hysterese für kavitationsinduzierte Verdampfung; Flaschenhalssporen und Porennetzwerke mit Halsen unter der kritischen Weite. Nachgedruckt mit Genehmigung.^[148] Copyright 2020 American Chemical Society

Porengrößen dienen dabei eher als Fingerabdruck und es spielt eine untergeordnete Rolle, ob das einer exakten Probenoberfläche beziehungsweise Porengröße entspricht. Ähnlich verhält es sich auch mit den im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Messungen. Nicht für alle Materialien sind passende Modelle vorhanden, sodass die erhaltenen Werte nicht unbedingt die Realsituation abbilden. Für Vergleiche ähnlicher Materialien untereinander zur Abschätzung von Tendenzen sind diese Werte jedoch völlig ausreichend.

3 Voruntersuchungen zu Physisorptionsmessungen

Physisorptionsmessungen bilden den Kern der in dieser Arbeit verwendeten Analyseverfahren und viele Aussagen und Interpretationen beruhen vorwiegend und zum Teil ausschließlich auf den Ergebnissen solcher Messungen. Daher ist es wichtig, die Validität dieser Analyseverfahren zu kennen. Deshalb wurden Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit von Messergebnissen als Maß für die Zuverlässigkeit der Analyseergebnisse und zur Überprüfung der Messparameter angestellt. Als Material wurde dafür SBA-15 (Santa Barbara Amorphous 15) gewählt. SBA-15 ist ein gut bekanntes, umfassend charakterisiertes, vergleichsweise einfach zu synthetisierendes und regelmäßig zylindrisch-meso- und mikroporöses Material.^[153,154] Es ist für die durchgeführten grundlegenden Untersuchungen gut geeignet, da die vorhandenen Modelle zur Auswertung der Physisorptionsmessungen gut auf SBA-15 anwendbar sind.

3.1 Reproduzierbarkeit der Messergebnisse

Moderne Physisorptionsanalysegeräte sind in der Lage, zuverlässig reproduzierbare Messergebnisse zu liefern. Um das zu verifizieren, wurde eine SBA-15-Probe präpariert, ausgeheizt, gewogen und daran viermal hintereinander eine Mesoporenmessung durchgeführt. Die erhaltenen Physisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen sind in **Abbildung 3.1-1** dargestellt. Die Isothermen sind vom Typ IV nach IUPAC^[62] und weisen eine Typ-H1-Hysterese auf, wie es für ein System wie SBA-15 mit einheitlichen Zylinderporen ohne Porenblockierung zu erwarten ist. Sowohl die Isothermen als auch dementsprechend die Porengrößenverteilungen der vier Messungen sind deckungsgleich und liefern eine Porengröße von 6,6 nm. Die erhaltenen BET-Oberflächen bewegen sich zwischen $689,641 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und $690,310 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, die DFT-Oberflächen zwischen $639,880 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und $642,611 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und die DFT-Porenvolumina zwischen $0,725 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und $0,728 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Die relativen Abweichungen liegen damit im Promillebereich und verdeutlichen die sehr gute Reproduzierbarkeit von Physisorptionsmessungen.

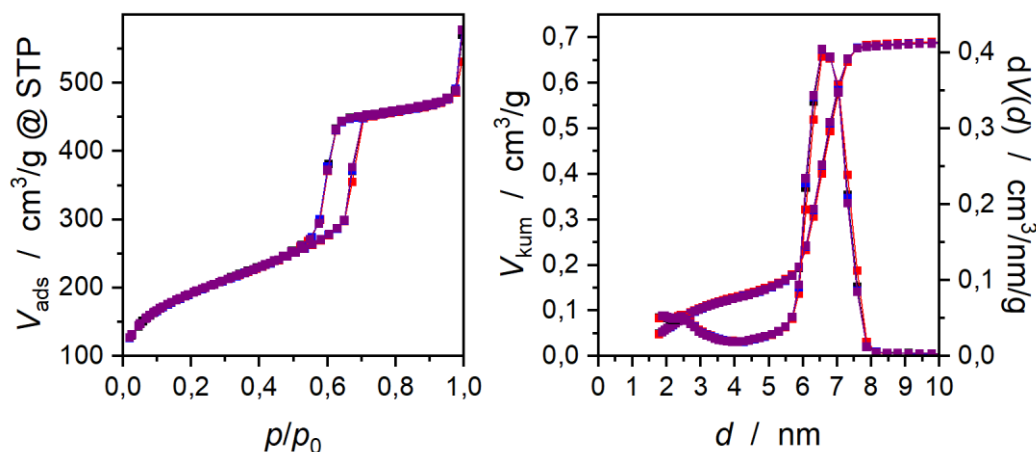


Abbildung 3.1-1: N₂-Physisorptionsdaten von SBA-15, vier Messungen ohne zwischenzeitliches Ausheizen oder Wiegen (schwarz: 1. Messung; rot: 2. Messung; blau: 3. Messung; lila: 4. Messung); links: Isothermen; rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilungen (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinderporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

Um die Zuverlässigkeit von Physisorptionsanalyseergebnissen zu beurteilen, reicht es jedoch nicht aus, die Zuverlässigkeit des Analysegeräts zu kennen, da die Messergebnisse stark von der Probenpräparation beeinflusst werden können.^[62] Darum wurde weiterhin untersucht, wie reproduzierbar die Analyseergebnisse sind, wenn eine Probe mehrfach den kompletten Messablauf durchläuft, also ausgeheizt, gewogen und analysiert wird. Auch das wurde viermal hintereinander durchgeführt. Da sich bei der vorangegangenen Untersuchung gezeigt hat, dass die BET-Oberfläche sehr zuverlässig reproduziert werden kann, wird sie hier zur Beurteilung herangezogen. Sie unterscheiden sich deutlich und liegen bei $737,066 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$, $746,440 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$, $719,958 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ und $736,443 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$. Das ist zum einen dadurch zu erklären, dass die Probe durch die offene Messzelle während des Wiegens mit Umgebungsluft in Kontakt kommen und Wasser adsorbieren konnte, wodurch der Zustand der Probe beim Erfassen der Masse nicht eindeutig definiert ist. Die ermittelten Probenmassen nach Ausheizen liegen bei 35,0 mg, 34,5 mg, 34,7 mg und 33,8 mg. Zum anderen wurde die Probenmenge von Messung zu Messung geringer, da am Füllstäbchen – das für die Messung in die Probenzelle eingeführt wird, um das Totvolumen zu reduzieren – bei der Entnahme vor dem erneuten Ausheizen geringe Mengen an Probe hängen blieben. Um diese beiden Ursachen voneinander zu trennen, wird zunächst die absolute Probenoberfläche in der Messzelle berechnet, indem die BET-Oberfläche mit der Masse multipliziert wird. Daraus ergeben sich Oberflächen von $25,797 \text{ m}^2$,

25,752 m², 24,983 m² und 24,892 m². Da die Oberflächenbestimmung sehr exakt ist, können diese Werte verwendet werden, um die relative Massenabnahme durch Probenaustrag zu berechnen. Es ergeben sich relative Restmassen von 1, 0,99825, 0,96842 und 0,96490. Werden die BET-Oberflächen mit diesen Faktoren korrigiert, ergeben sich BET-Oberflächen von 737,066 m²g⁻¹, 747,748 m²g⁻¹, 743,438 m²g⁻¹ und 763,234 m²g⁻¹. Diese Abweichungen von bis zu 3,5% voneinander sind jetzt nur noch auf die unbekannt Probenzustände beim Wiegen zurückzuführen.

Der Fehler durch unbestimmten Probenzustand kann sogar noch deutlich größer werden. Unter der Annahme, die Oberfläche einer nicht ausgeheizten Probe sei komplett mit einer Monolage Wasser belegt und der Platzbedarf σ_m eines einzelnen Wassermoleküls in der Monolage wäre 12,5 Å², wie er auch für die Oberflächenberechnung bei Wassersorption angenommen wird,^[155] dann ergibt sich aus

$$A_S = n_m^a \cdot \sigma_m \cdot N_A \quad (1)$$

mit der Avogadrokonstante N_A eine Monolagenkapazität n_{m,H_2O}^a von etwa 13,3 µmol pro Quadratmeter Probenoberfläche A_S . Mit einer molaren Masse für Wasser von $M = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich daraus eine Monolagenmasse m_m von circa 240 µgm⁻². Bei einer Oberfläche von 25 m² in der Messzelle wird also durch Ausheizen unter der Annahme einer freien Oberfläche eine Massendifferenz von 6 mg erreicht. Ist der Probenzustand nicht bekannt, kann sich bei einem Material mit einer spezifischen Oberfläche von 700 m²g⁻¹ so eine Abweichung von bis zu rund 15% ergeben.

Um diesen Fehler zu verhindern, sollte darauf geachtet werden, dass Physisorptionsproben vor der Messung vollständig ausgeheizt werden. Damit der Probenzustand sich während des Wiegens nicht ändert, sind mittlerweile spezielle Ventile verfügbar, mit denen die Probenzellen verschlossen werden können, sodass nach dem Ausheizen keine Umgebungsluft in die Messzelle gelangen kann. Für die für diese Arbeit durchgeführten Physisorptionsmessungen standen keine solchen Vorrichtungen zur Verfügung, sodass die Physisorptionsergebnisse mit dem beschriebenen Fehler behaftet sind. In der Auswertung werden die BET-Oberflächen auf die nächsten 5 m²g⁻¹ gerundet und Berechnungen erfolgen mit den aus den Auswertungen erhaltenen Werten.

3.2 Validität der Messparameter

Um zu prüfen, ob die standardmäßig eingestellte Anzahl an Messpunkten zur korrekten Beschreibung der Isotherme und Auswertung mittels DFT ausreichend ist, oder möglicherweise sogar verringert werden könnte, um die Messökonomie zu optimieren, wurden Messungen mit reduzierter Messpunktanzahl sowie solche mit erhöhter Messpunktdichte im Bereich der Hysterese durchgeführt. Bei den Messungen mit reduzierter Messpunktanzahl wurden anstatt 82 Messpunkten für die gesamte Isotherme 43, 31 und 24 Messpunkte gemessen. Bei den Messungen mit erhöhter Messpunktdichte im Hysteresebereich wurde der Messpunktabstand von $\Delta(p/p_0) \approx 0,0250$ auf 0,0125, 0,0100 und 0,0070 herabgesetzt. Die Isothermen und Porengrößenverteilungen sind in **Abbildung 3.2-1** und **Abbildung 3.2-2** dargestellt.

Die Physisorptionsisothermen mit unterschiedlichen Messpunktanzahlen (siehe **Abbildung 3.2-1**) unterscheiden sich im Verlauf unter- und oberhalb der Hysterese nicht. Im Hysteresebereich ist die Isotherme mit etwa halbiertem Messpunktanzahl annähernd deckungsgleich mit der Isotherme mit standardmäßig verwendeter Messpunktanzahl. Auch die Isotherme mit 31 Messpunkten weicht im Verlauf nur schwach ab. Die Isotherme mit 24 Messpunkten weicht hingegen deutlich ab, da nur wenige Messpunkte im unmittelbaren Bereich der Kapillarkondensation liegen – im Adsorptionszweig nur einer, im Desorptionszweig nur zwei – und die Hystereseschleife dadurch unzureichend erfasst und deutlich unregelmäßig und verbreitert dargestellt wird. Dies überträgt sich in die Porengrößenverteilungen: Die DFT-Anpassungen und damit die Porengrößenverteilungen der Messungen mit Standardmesspunktanzahl, mit 43 und mit 31 Messpunkten sind nahezu identisch. Der DFT-Fit der Messung mit 24 Messpunkten fittet die unzureichend dargestellte Hysterese an und dementsprechend verbreitert stellt sich die Porengrößenverteilung dar.

Die Physisorptionsisothermen mit unterschiedlichen Messpunktdichten im Hysteresebereich (siehe **Abbildung 3.2-2**) verlaufen deckungsgleich. Auch die Porengrößenverteilungen unterscheiden sich dementsprechend nicht.

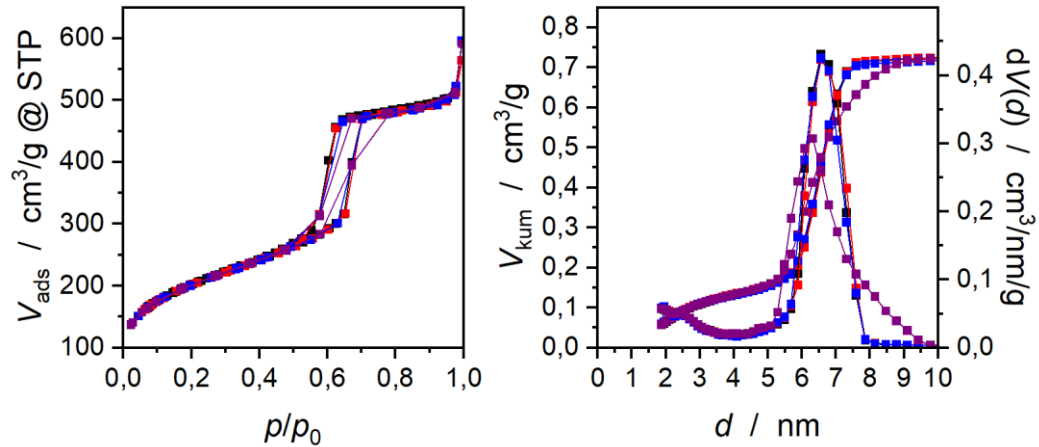


Abbildung 3.2-1: N₂-Physisorptionsdaten von SBA-15 mit unterschiedlichen Messpunktanzahlen (schwarz: 82; rot: 43; blau: 31; lila: 24); links: Isothermen; rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilungen (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinderporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

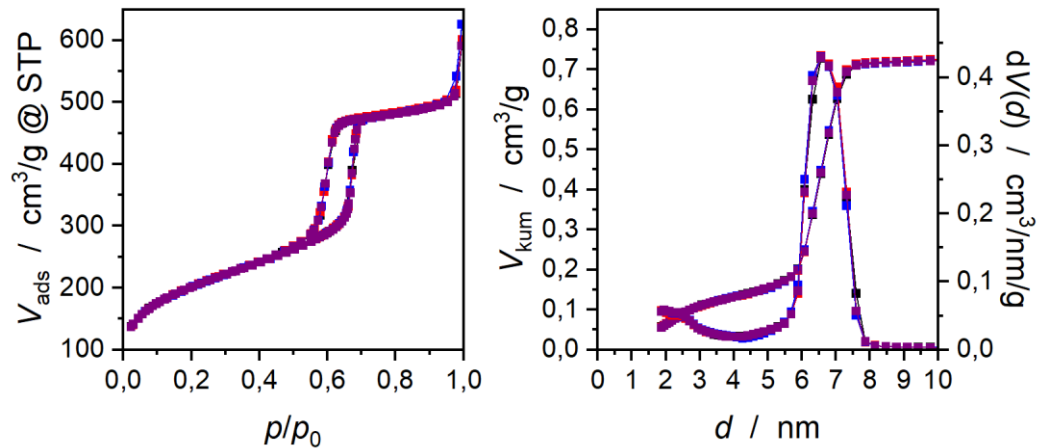


Abbildung 3.2-2: N₂-Physisorptionsdaten von SBA-15 mit unterschiedlichen Messpunktdichten $\Delta(p/p_0)$ im Hysteresebereich (schwarz: 0,0250; rot: 0,0125; blau: 0,0100; lila: 0,0070); links: Isotherme; rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilung (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinderporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

Die Messpunktanzahl ist demnach – auch im Bereich der Hysterese – hinreichend groß gewählt und könnte sogar noch weiter reduziert werden. Um jedoch nicht Gefahr zu laufen, bei einer steiler verlaufenden Kapillarkondensation Informationen zu verlieren, wird an den Standardeinstellungen festgehalten. Auch die Zeitersparnis durch weniger Messpunkte erhöht die Messökonomie nicht, da die Mesoporenmessungen in unter 24 Stunden abgeschlossen sind und damit die Ausheizdauer geschwindigkeitsbestimmend ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

Ziel der Arbeit ist es, hierarchisch-poröse Polymermonolithe zu generieren, die potenziell für den Einsatz als Katalysatorträgermaterial oder in der Chromatographie geeignet wären. Da dafür eine möglichst hohe Stabilität sowie geringe Löslich- und Quellbarkeit benötigt wird, wurde als Modellsystem DVB als Monomer gewählt, um hochvernetztes Poly(divinylbenzol) (PDVB) zu erhalten.

4.1 Hierarchisch-poröse SiO₂-Monolithe als Templat

Um die Einflussfaktoren unterschiedlicher Reaktionsführungen zu untersuchen, wurden zunächst Templatierungsexperimente mit hierarchisch-porösen SiO₂-Monolithen als Templat durchgeführt. Dabei wurden drei Parameter variiert:

- a) Es wurde die Verwendung von unbehandelten Templaten mit derjenigen von *n*-Octyl-oberflächenfunktionalisierten SiO₂-Monolithen verglichen, um herauszufinden, ob die Hydrophobierung der Oberfläche zu einer besseren Infiltration mit dem unpolaren DVB und damit zu einem höheren Infiltrationsgrad führt.
- b) Es wurden Infiltrationen mit reinem Monomer und mit einer Mischung aus Monomer und Anisol durchgeführt. Damit sollte untersucht werden, ob der bei der Substanzpolymerisation häufig auftretende Trommsdorff-Effekt^[156] in diesem System eine Rolle spielt. Bei Verwendung eines Lösungsmittels wurde nach der ersten Polymerisation ein zweiter Infiltrations-Polymerisations-Schritt durchgeführt, um den aufgrund des Lösungsmittels zwangsläufig niedrigeren Infiltrationsgrad zu erhöhen.
- c) Es wurden zwei unterschiedliche Initiatorkonzentrationen verwendet. Nachdem mit 2,0Gew.% AIBN die Auswirkungen einer heftigen Reaktion beobachtet werden konnten, wurde in einem zweiten Durchgang eine niedrigere Konzentration gewählt, um zu prüfen, ob dadurch die Polymerisation kontrollierter ablaufen würde.

In **Abbildung 4.1-1** sind die gewählten Synthesevariationen zusammengefasst dargestellt.

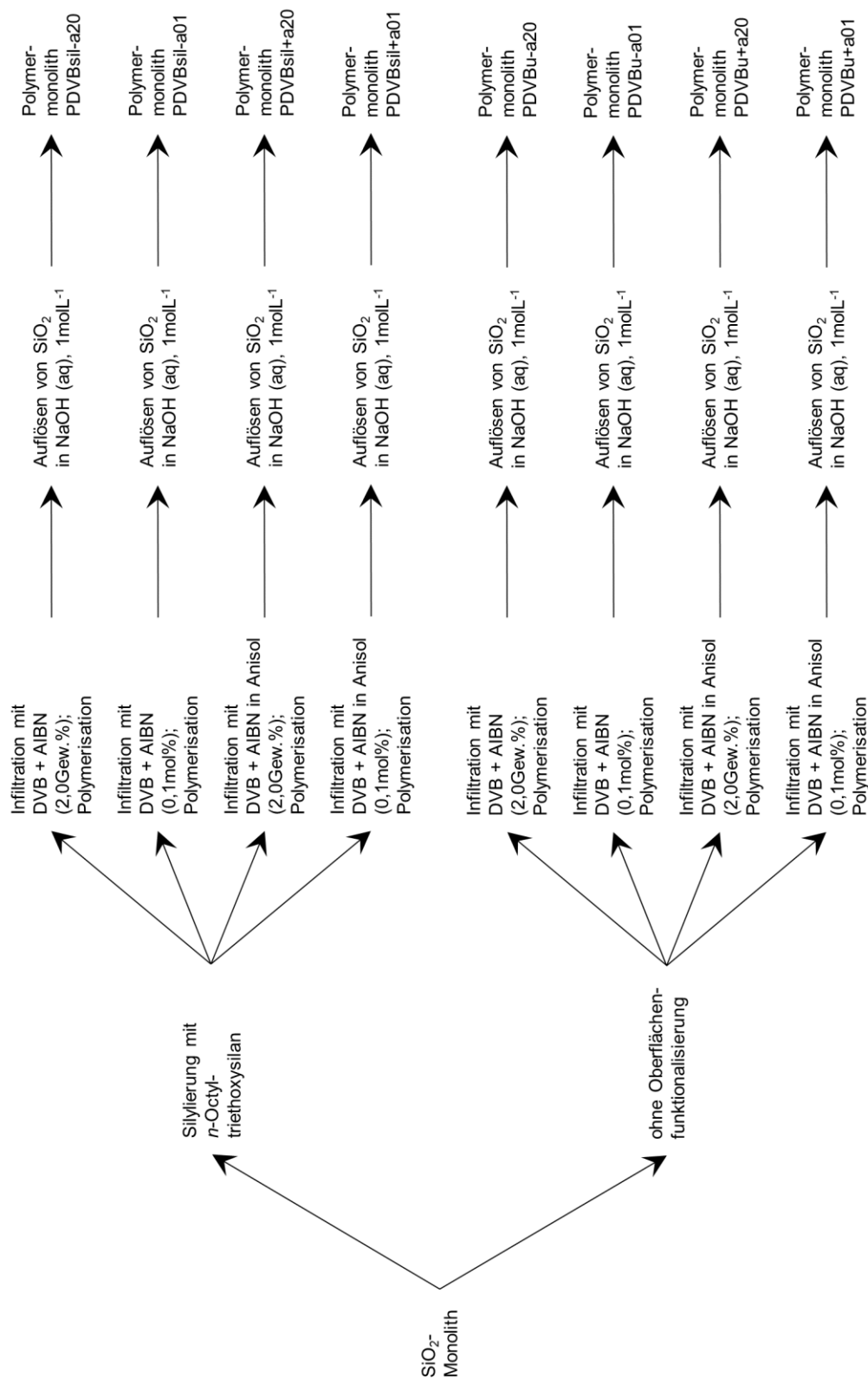


Abbildung 4.1-1: Schema der Synthesevariationen zur Herstellung poröser PDVB-Monolithen unter Verwendung hierarchisch-poröser SiO₂-Monolithen als Template; bei den Polymermonolithen ist die Bezeichnung entsprechend der jeweiligen Syntheseroute (siehe 6.3.6 auf Seite 124) mit angegeben.

Die Systematik der im Folgenden verwendeten Probenbenennung ist in 6.3.6 (Seite 124) erklärt. Zur besseren Nachvollziehbarkeit der Benennung entsprechend der Syntheseroute sind die Bezeichnungen der Polymermonolithe in **Abbildung 4.1-1** mit angegeben.

4.1.1 hierarchisch-poröse Templatmonolithe

Um den Templatierungsprozess bestmöglich nachverfolgen zu können, wurden in jedem Stadium Untersuchungen der Materialien durchgeführt. Als Ausgangspunkt für jegliche Bewertung der Templatierung dient der als Templat verwendete SiO_2 -Monolith. Daher wurden die verwendeten Templatmonolithe zu Beginn mittels Physisorption, MIP, REM und IR-Spektroskopie charakterisiert. Der Syntheseverlauf eines solchen SiO_2 -Monoliths ist schematisch in **Abbildung 4.1-2**, ein Foto in **Abbildung 4.1-3** dargestellt.

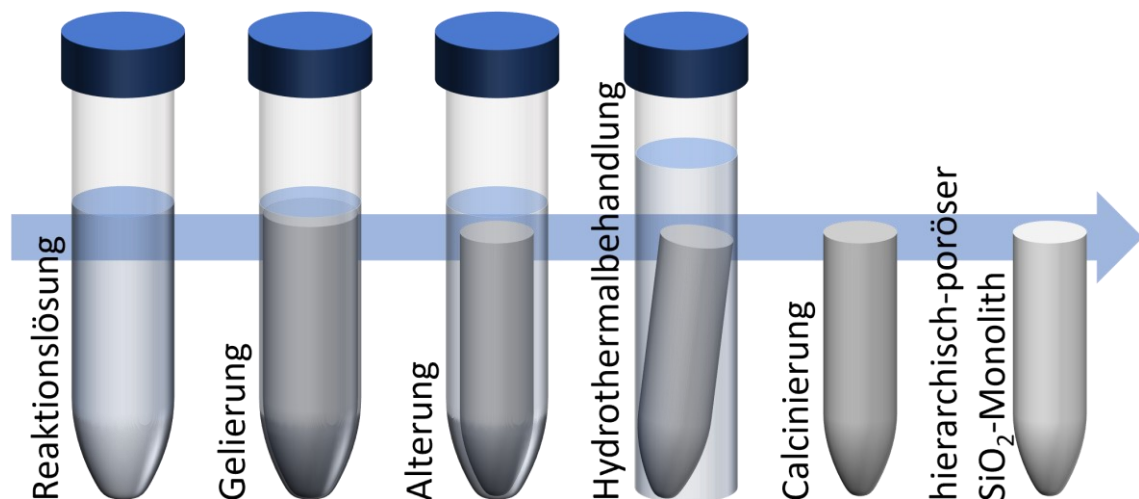


Abbildung 4.1-2: Schematische Darstellung des Syntheseverlaufs eines hierarchisch-porösen SiO_2 -Monoliths.

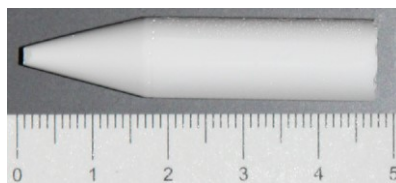


Abbildung 4.1-3: Hierarchisch-poröser SiO_2 -Monolith vor Beginn des Templatierungsprozesses.

Die N_2 -Physisorptionsisothermen solcher SiO_2 -Monolithe (siehe **Abbildung 4.1-4**) sind vom Typ IVa nach IUPAC-Klassifizierung^[62] und bestätigen somit, dass ein mesoporöses Material vorliegt. Die BET-Auswertung dieses Monoliths liefert eine Oberfläche von

$385 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Die PSD (siehe **Abbildung 4.1-4**) wurde mittels DFT unter Verwendung des NLDFT-Kernels für zylindrische Poren aus dem Adsorptionszweig der N_2 -Isotherme mit einem gleitenden Mittelwert 5. Ordnung erhalten. Der SiO_2 -Monolith besitzt eine schmale Porengrößenverteilung mit einem Maximum bei 11,3 nm und ein Mesoporenvolumen von $0,942 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Die Isothermen und Porengrößenverteilungen der anderen verwendeten SiO_2 -Monolithe sehen ähnlich aus (siehe **Abbildung A-1** und **Abbildung A-3** im Anhang). Die BET-Oberflächen S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} , -volumina $V_{\text{P,meso}}$ und -porositäten P_{meso} sind in **Tabelle 1** zusammengefasst.

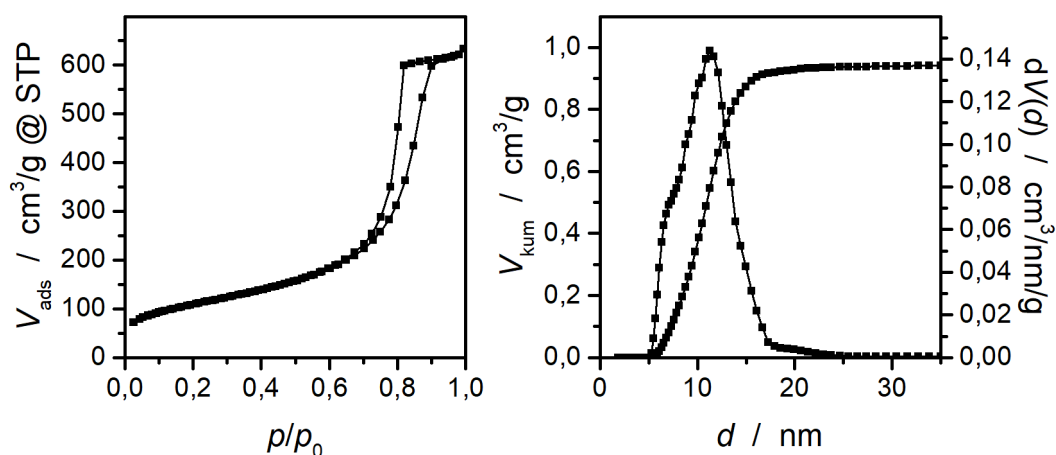


Abbildung 4.1-4: N_2 -Physisorptionsdaten des SiO_2 -Monoliths SIO₂sil+a20; links: Isotherme; rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilung (NLDFT N_2 auf SiO_2 , Zylinderporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

Tabelle 1: BET-Oberflächen S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} , -volumina $V_{\text{P,meso}}$ und -porositäten P_{meso} der SiO_2 -Monolithe

Probenbezeichnung	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{meso}} / \text{nm}$	$V_{\text{P,meso}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$P_{\text{meso}} / \%$
SIO ₂ sil-a20	345	13,0	0,949	68
SIO ₂ sil-a01	360	11,3	0,897	66
SIO ₂ sil+a20	385	11,3	0,942	67
SIO ₂ sil+a01	370	11,7	0,913	67
SIO ₂ u-a20	465	10,5	1,048	70
SIO ₂ u-a01	370	11,7	0,906	67
SIO ₂ u+a20	445	9,8	0,973	68
SIO ₂ u+a01	350	11,3	0,862	65

Die MIP liefert wie erwartet eine bimodale PSD (siehe **Abbildung 4.1-5**) mit Mesoporen von 9 nm Durchmesser und Makroporen mit einem mittleren Durchmesser von 2,2 μm . Weiterhin ist der MIP ein Makroporenvolumen von $1,999 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und ein Gesamtporenvolumen von $2,761 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ zu entnehmen. Da die MIP jedoch Mikro- und kleine Mesoporen nicht beziehungsweise nicht so zuverlässig wie die Physisorption erfassen kann, werden aus der MIP nur die Daten für Makroporendurchmesser und -volumen verwendet. Als Gesamtporenvolumen wird die Summe aus dem aus der Physisorption erhaltenen Mesoporenvolumen und dem aus der MIP erhaltenen Makroporenvolumen verwendet. Es beträgt für den betrachteten SiO_2 -Monolith $2,941 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Da Makroporengröße und -volumen von SiO_2 -Monolithen stark von den Syntheseparametern abhängig sind und die verwendeten SiO_2 -Monolithe nicht alle aus demselben Ansatz stammen, was zu leichten Variationen in den Synthesebedingungen und damit zu einem Einfrieren der Struktur bei unterschiedlich fortgeschrittener Phasenseparation geführt haben kann, unterscheiden sie sich teilweise in diesen Größen (siehe **Abbildung A-2** und **Abbildung A-4** im Anhang). Für die Untersuchung der Templatierungssyntheseparameter wurde dies jedoch als unerheblich angesehen. Die Makroporendurchmesser d_{makro} , -volumina $V_{\text{P,makro}}$ und -porositäten P_{makro} sowie Gesamtporenvolumina $V_{\text{P,ges.}}$ und -porositäten $P_{\text{ges.}}$ sind in **Tabelle 2** zusammengefasst.

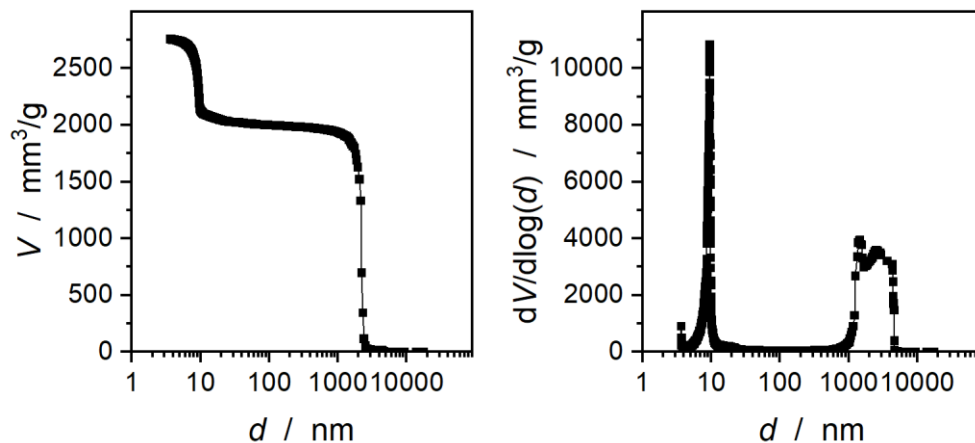


Abbildung 4.1-5: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (links) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilung des SiO_2 -Monoliths SIO2sil+a20.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2: Makroporendurchmesser d_{makro} , -volumina $V_{\text{P,makro}}$, -porositäten P_{makro} , Gesamtporenvolumina $V_{\text{P,ges.}}$ und -porositäten $P_{\text{ges.}}$ der SiO_2 -Monolithe

Proben- bezeichnung	d_{makro} / μm	$V_{\text{P,makro}}$ / cm^3g^{-1}	P_{makro} / %	$V_{\text{P,ges.}}$ / cm^3g^{-1}	$P_{\text{ges.}}$ / %
SIO2sil-a20	1,7	1,985	59	2,934	87
SIO2sil-a01	4,8	2,348	63	3,245	88
SIO2sil+a20	2,2	1,999	59	2,941	87
SIO2sil+a01	4,7	2,238	62	3,151	87
SIO2u-a20	1,2	1,931	56	2,979	87
SIO2u-a01	4,3	2,211	62	3,117	87
SIO2u+a20	1,1	1,940	58	2,913	87
SIO2u+a01	2,7	1,989	60	2,851	86

In der REM-Aufnahme eines als Templat verwendeten SiO_2 -Monoliths (siehe **Abbildung 4.1-6**) ist das Makroporennetzwerk und das mesoporöse SiO_2 -Gerüst zu sehen. Die Mesoporen lassen sich nicht auflösen, jedoch ist die hierarchische Anordnung der Porosität ersichtlich. Wie bereits durch MIP gezeigt, sind auch in den REM-Aufnahmen gewisse Unterschiede zwischen den Monolithen erkennbar (siehe **Abbildung A-5** im Anhang).

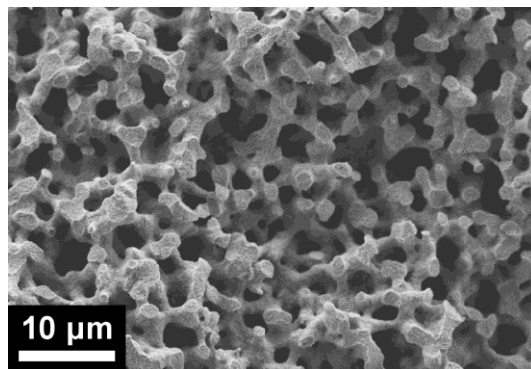


Abbildung 4.1-6: REM-Aufnahme des SiO_2 -Monoliths SIO2sil+a20.

Im IR-Spektrum (siehe **Abbildung 4.1-7**) ist bei 1094 cm^{-1} die für SiO_2 -Monolithe charakteristische Bande der Si-O-Si-Gruppen und bei 3439 cm^{-1} die Bande der Silanolgruppen und von adsorbiertem Wasser zu sehen.

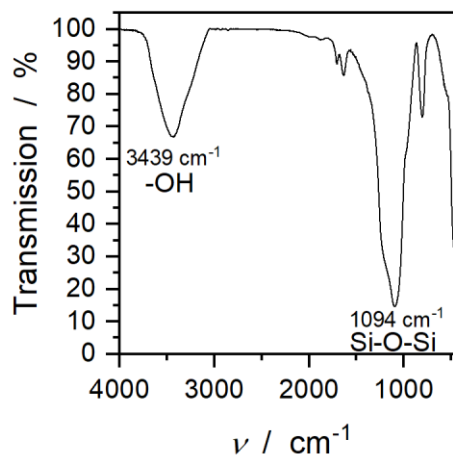


Abbildung 4.1-7: IR-Spektrum eines SiO₂-Monoliths.

4.1.2 silylierte SiO₂-Monolithe

Wie zuvor erwähnt, wurde ein Teil der SiO₂-Monolithe *n*-Octyl-oberflächenfunktionalisiert, um den Einfluss der Hydrophilie auf den Infiltrationsgrad untersuchen zu können. In **Abbildung 4.1-8** ist die ablaufende Reaktion dargestellt.

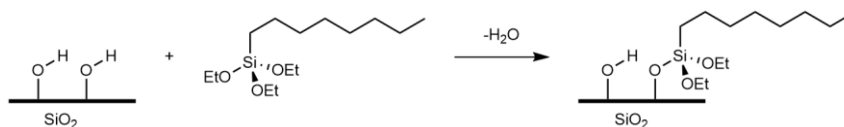


Abbildung 4.1-8: Oberflächenfunktionalisierung eines SiO₂-Monoliths mit *n*-Octyltriethoxysilan.

Nach der Silylierung wurden die entsprechenden Monolithe erneut mittels Physisorption, MIP, REM und IR-Spektroskopie, sowie TGA charakterisiert. In der Physisorptionsisotherme (siehe **Abbildung 4.1-9**) ist im Vergleich zum reinen SiO₂-Monolith ein leicht reduziertes adsorbiertes Gasvolumen zu sehen. Dies spiegelt sich entsprechend in der PSD (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinderporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung, siehe **Abbildung 4.1-9**) wider. Eine Änderung der Porengröße tritt nicht auf, lediglich das Mesoporenvolumen ist gesunken. Die Isothermen und Porengrößenverteilungen der übrigen funktionalisierten SiO₂-Monolithe sind in **Abbildung A-6** im Anhang dargestellt. Die BET-Oberflächen S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} , -volumina $V_{\text{P,meso}}$ und -porositäten P_{meso} aller *n*-Octyl-funktionalisierter SiO₂-Monolithe sind in **Tabelle 3** zusammengefasst.

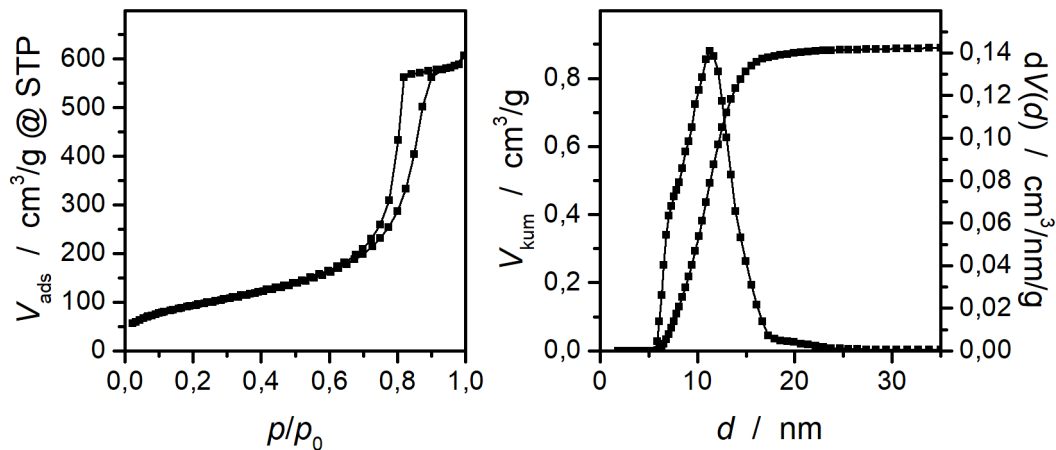


Abbildung 4.1-9: N₂-Physisorptionsdaten des silylierten SiO₂-Monoliths SILsil+a20; links: Isotherme; rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilung (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinderporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

Tabelle 3: BET-Oberflächen S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} , -volumina $V_{\text{P,meso}}$ und -porositäten P_{meso} der silylierten SiO₂-Monolithen

Probenbezeichnung	S_{BET} / m ² g ⁻¹	d_{meso} / nm	$V_{\text{P,meso}}$ / cm ³ g ⁻¹	P_{meso} / %
SILsil-a20	300	13,0	0,921	67
SILsil-a01	305	11,3	0,818	64
SILsil+a20	335	11,3	0,892	66
SILsil+a01	320	11,7	0,855	65

Die MIP (siehe **Abbildung 4.1-10**) zeigt eine Erhöhung der Makroporengröße von 2,2 µm auf 2,5 µm sowie eine leichte Erhöhung des Makroporenvolumens von 1,999 cm³g⁻¹ auf 2,028 cm³g⁻¹. Dies ist jedoch auf Messungenauigkeiten zurückzuführen

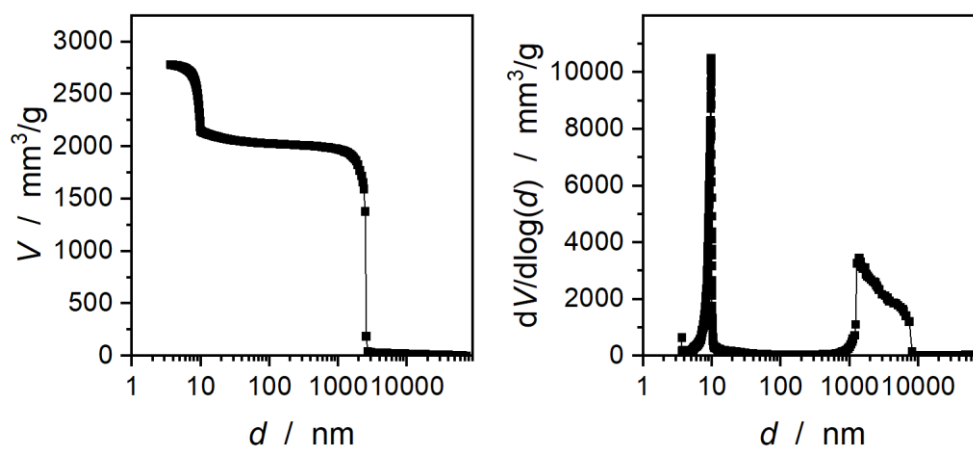


Abbildung 4.1-10: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (links) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilung des SiO₂-Monoliths SILsil+a20.

und im Bereich der Fehlertoleranz. Mit den Porengrößenverteilungen der anderen silylierten SiO₂-Monolithe verhält es sich entsprechend (siehe **Abbildung A-7** im Anhang). Die Makroporendurchmesser d_{makro} , -volumina $V_{\text{P,makro}}$ und -porositäten P_{makro} sowie Gesamtporenvolumina $V_{\text{P,ges.}}$ und -porositäten $P_{\text{ges.}}$ aller *n*-Octyl-funktionalisierter SiO₂-Monolithe sind in **Tabelle 4** zusammengefasst.

Tabelle 4: Makroporendurchmesser d_{makro} , -volumina $V_{\text{P,makro}}$, -porositäten P_{makro} , Gesamtporenvolumina $V_{\text{P,ges.}}$ und -porositäten $P_{\text{ges.}}$ der silylierten SiO₂-Monolithe

Probenbezeichnung	d_{makro} / μm	$V_{\text{P,makro}}$ / cm^3g^{-1}	P_{makro} / %	$V_{\text{P,ges.}}$ / cm^3g^{-1}	$P_{\text{ges.}}$ / %
SILsil-a20	1,7	2,083	60	3,004	87
SILsil-a01	4,7	2,175	63	2,993	87
SILsil+a20	2,5	2,028	60	2,920	87
SILsil+a01	4,7	2,185	63	3,040	87

In den REM-Aufnahmen (siehe **Abbildung 4.1-11**, sowie **Abbildung A-8 - Abbildung A-10** im Anhang) ist kein Unterschied gegenüber den unfunktionalisierten Monolithen zu sehen.

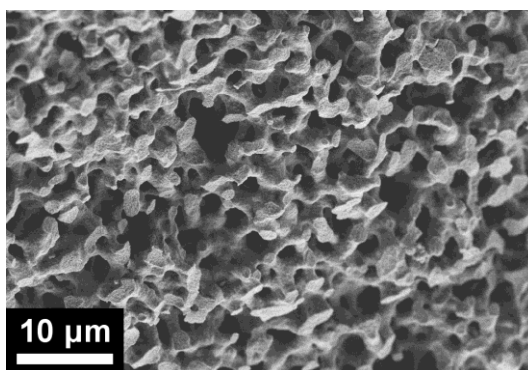


Abbildung 4.1-11: REM-Aufnahme des silylierten SiO₂-Monoliths SILsil+a20.

Im IR-Spektrum (siehe **Abbildung 4.1-12**) sind neben den nach wie vor enthaltenen Banden bei 1099 cm^{-1} und 3435 cm^{-1} der Si-O-Si- sowie der Silanolgruppen und des Wassers nun auch Banden bei 2929 cm^{-1} und 2857 cm^{-1} zu sehen, die CH-Schwingungen zuzuordnen sind und damit einen Nachweis der erfolgreichen Alkylfunktionalisierung darstellen.

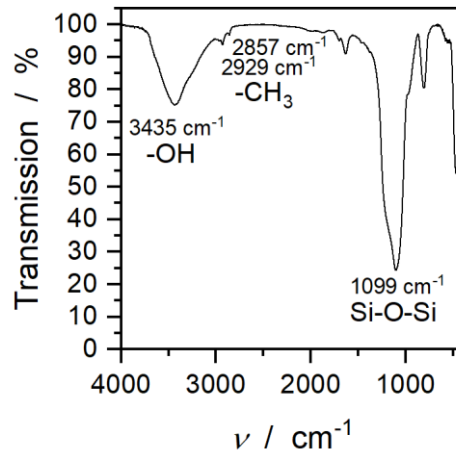


Abbildung 4.1-12: IR-Spektrum eines silylierten SiO_2 -Monoliths.

In TGA-Messungen (siehe **Abbildung 4.1-13**) ist eine Masseabnahme um 100°C zu sehen, die von adsorbiertem Wasser herrührt, sowie eine Masseabnahme im Bereich von 150°C bis 800°C , die durch die Zersetzung der Alkylgruppen zustande kommt und ebenfalls ein Indiz für die erfolgreiche Funktionalisierung ist.

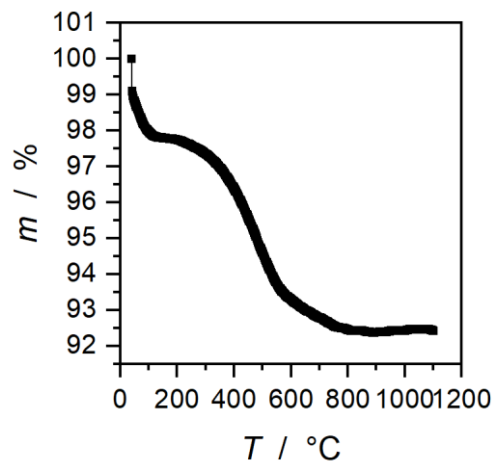


Abbildung 4.1-13: TGA eines silylierten SiO_2 -Monoliths.

4.1.3 Kompositmonolithe

Im Anschluss an die Silylierung eines Teils der Templatmonolithe wurden die Infiltration und Polymerisation, gemäß **Abbildung 4.1-1** auf Seite 32 zum Teil mit reinem DVB, zum Teil mit einer Mischung aus DVB und Anisol (1:1 v/v), sowie mit unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen durchgeführt. Die erhaltenen Kompositmonolithe wurden mittels Physisorption, MIP, REM, IR-Spektroskopie und TGA charakterisiert. Wie zu sehen ist (siehe **Abbildung 4.1-14**), sind diejenigen Monolithe, die mit reinem Monomer infiltriert wurden, stark von Rissen durchzogen und teilweise zersplittert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Substanzpolymerisation zum einen die Reaktionswärme nicht an ein Lösungsmittel abgeführt werden kann und zum anderen aufgrund des Trommsdorff-Effekts eine starke Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und -temperatur gerade gegen Ende der Polymerisation eintritt.^[156] Diese beiden Effekte können dazu führen, dass die Temperatur so weit steigt, dass sich der Druck im Inneren des Monoliths durch verdampfendes Monomer und ansteigende Gasentwicklung durch die Zersetzung des Initiators erhöht und dieser auseinandergesprengt wird. Bei den Kompositmonolithen, die über den Weg mit reinem Monomer und hoher AIBN-Konzentration hergestellt wurden, ist zu sehen, dass sich Polymer am Boden und sogar an den Wänden des Reaktionsgefäßes befindet. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Polymerisationsreaktion so heftig verlief und dass der entstehende Druck so hoch war, dass Monomer regelrecht aus dem Monolith herauspritzte. Der bei niedrigerer AIBN-Konzentration geringer ausfallende Grad der Zersplitterung ist auf die kleinere Zahl aktiver Ketten während der Polymerisation zurückzuführen. Die völlige Unversehrtheit der Monolithe, die mit einer Mischung aus DVB und Anisol infiltriert wurden, zeigt, dass die verwendete Menge an Lösungsmittel trotz der hohen Monomerkonzentration ausreicht, den Trommsdorff-Effekt zu unterdrücken und die Reaktionswärme hinreichend abzuführen.

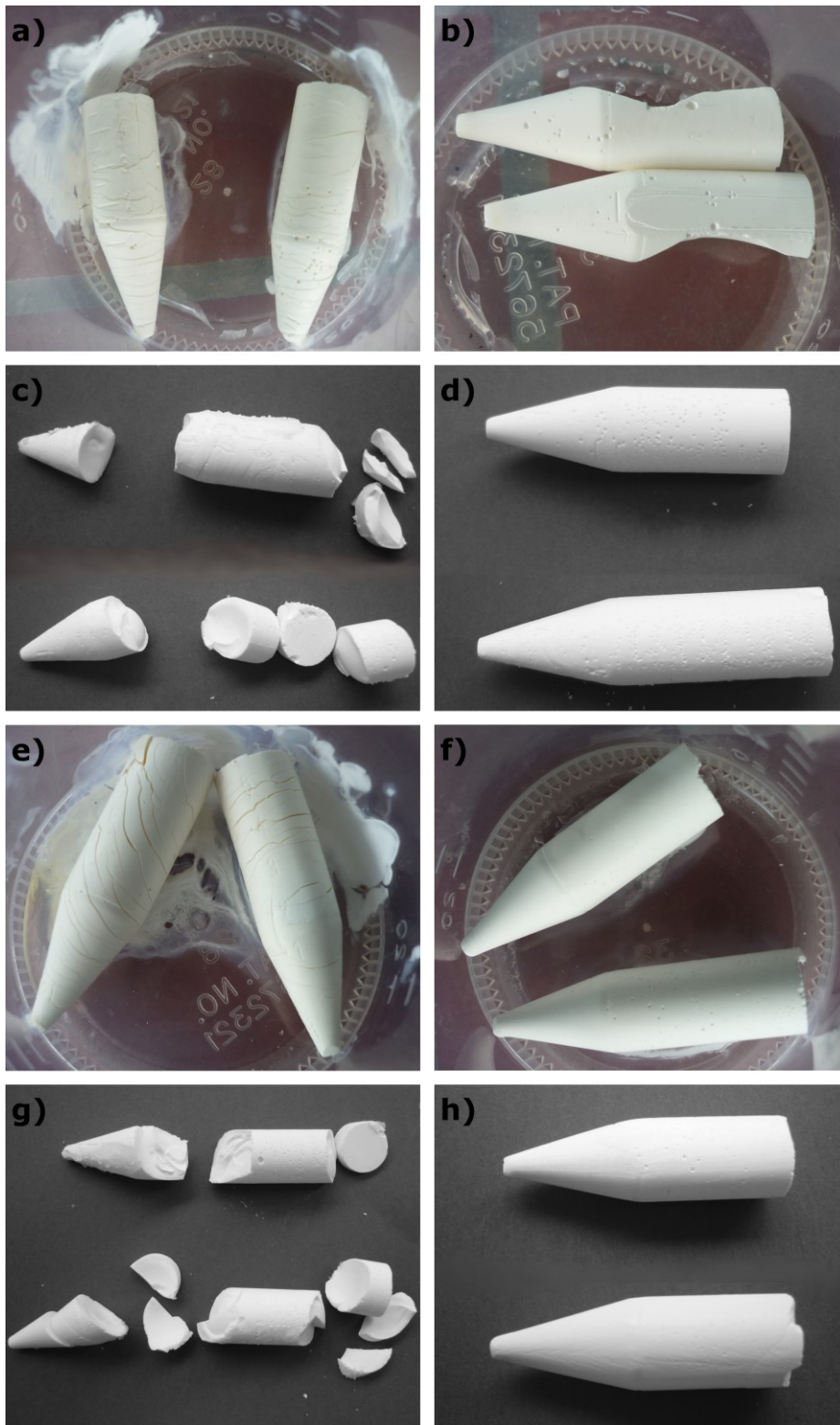


Abbildung 4.1-14: Fotos der Kompositmonolithe aus unterschiedlichen Synthesevariationen; links: ohne Anisol, rechts: mit Anisol; in Reaktionsgefäß: hohe Initiatorkonzentration, auf Unterlage: niedrige Initiatorkonzentration; obere Hälfte: silyliertes Templat, untere Hälfte: unfunktionalisiertes Templat (a) KOMPsil-a20, b) KOMPsil+a20, c) KOMPsil-a01, d) KOMPsil+a01, e) KOMPu-a20, f) KOMPu+a20, g) KOMPu-a01, h) KOMPu+a01).

Die Physisorptionsisothermen der Kompositmonolithe (siehe **Abbildung 4.1-15** und **Abbildung 4.1-17**) zeigen gegenüber den Templatmonolithen deutliche Veränderungen. Die Isothermen der Kompositmonolithe mit Anisol in der Infiltrationslösung und hoher Initiatorkonzentration haben ein gegenüber dem Templatmonolith deutlich reduziertes adsorbiertes Gasvolumen mit gleichzeitig deutlich höherem adsorbierten Gasvolumen bei niedrigen Relativdrücken und sind nach IUPAC^[62] vom Typ IVa mit einer Typ H5-Hystereseschleife. Diese deutet auf das Vorhandensein von sowohl offenen als auch teilweise blockierten Mesoporen hin. Dies erklärt sich durch die nur partielle Porenfüllung aufgrund des Lösungsmittels. Die BET-Oberflächen der Komposite sind größer als diejenigen der Template, was sich auch durch die Verringerung der Porengröße erklären lässt. Die Isothermen der Materialien aus der Infiltration mit Anisol und niedriger AIBN-Konzentration können der gleichen IUPAC-Klassifizierung zugeordnet werden, scheinen jedoch zu einem höheren Teil blockierte Mesoporen zu besitzen. Auch in Bezug auf das adsorbierte Gasvolumen und die BET-Oberfläche folgen sie dem gleichen Trend wie die Komposite mit hoher AIBN-Konzentration. Die Isothermen der Kompositmonolithe ohne Lösungsmittelverwendung haben noch deutlich geringere adsorbierte Gasvolumina und lassen sich am ehesten dem Typ IVa mit Typ H4-Hysterese zuordnen, wobei das Nicht-Schließen der Isotherme darauf zurückzuführen ist, dass die Materialien zu einem großen Teil aus Polymer bestehen. Diese sind dafür bekannt, dass sie in der Physisorption quellen und in die Matrix eingebautes Adsorbat nur schwer wieder abgeben. Auch die BET-Oberflächen sind im Vergleich zu den SiO₂-Monolithen deutlich gesunken. Da es sich bei den Kompositmonolithen um Mischmaterialien handelt und für solche kein DFT-Kernel existiert, wurden die Isothermen der Kompositmonolithe mittels der BJH-Methode ausgewertet. Die Porengrößenverteilungen (siehe **Abbildung 4.1-15** und **Abbildung 4.1-17**) bestätigen die Interpretationen der Isothermenverläufe. Die Porengrößenverteilungen der Kompositmonolithe mit Lösungsmittelverwendung und hoher AIBN-Konzentration zeigen eine bimodale Verteilung mit Poren von etwa 7 nm Durchmesser und solchen von etwa 4 nm Durchmesser. Bei den kleinen Poren handelt es sich um die Porenhälse, deren Größe sich rechnerisch aus der Stufe beim Schließen der Isotherme ergibt und die sich in einem Relativdruckbereich befindet, der auf den Mechanismus der Kavitation hindeutet. Die Lage dieser Stufe ergibt sich dementsprechend aus den Messbedingungen und nicht

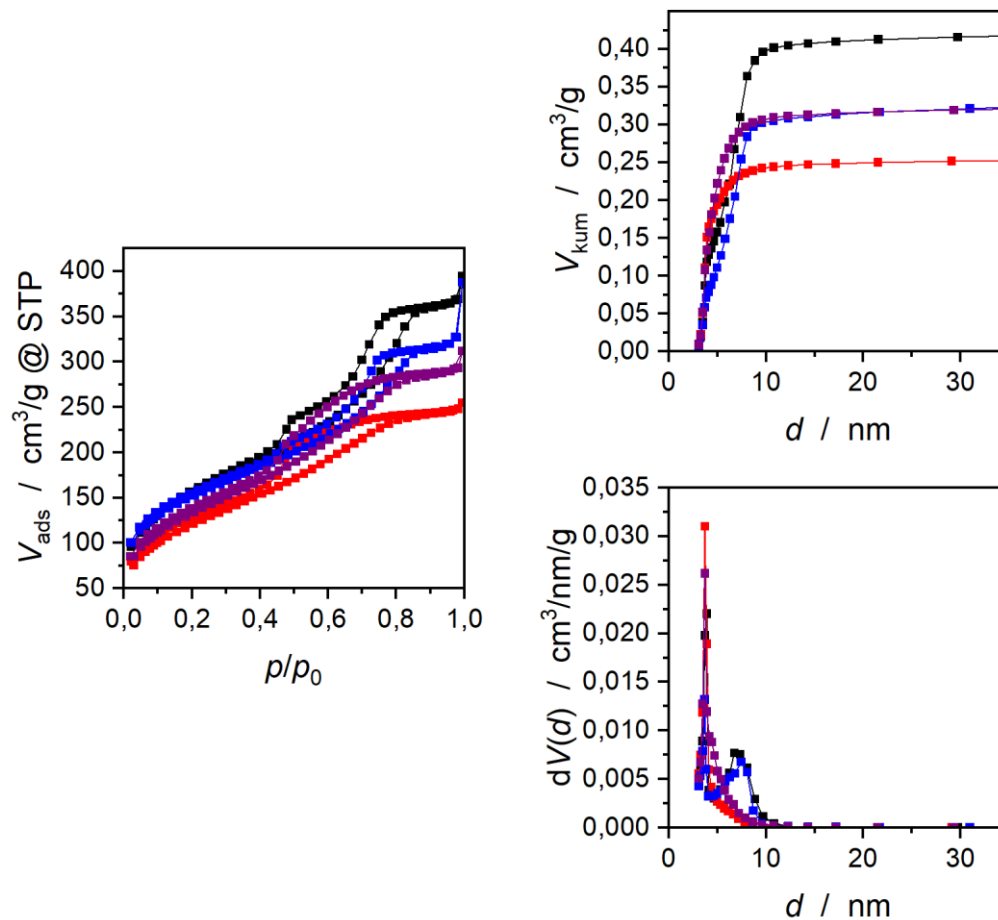


Abbildung 4.1-15: N₂-Physorptionsdaten der Kompositmonolithe KOMPsil+a20 (schwarz), KOMPsil+a01 (rot), KOMPu+a20 (blau) und KOMPu+a01 (lila); links: Isotherme; rechts: kumulative (oben) und differentielle (unten) Porengrößenverteilungen (BJH).

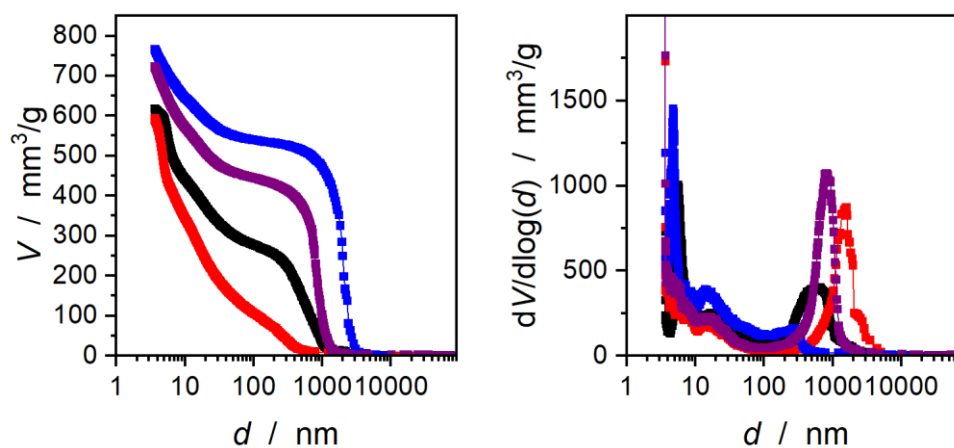


Abbildung 4.1-16: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (link) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilungen der Kompositmonolithe KOMPsil+a20 (schwarz), KOMPsil+a01 (rot), KOMPu+a20 (blau) und KOMPu+a01 (lila).

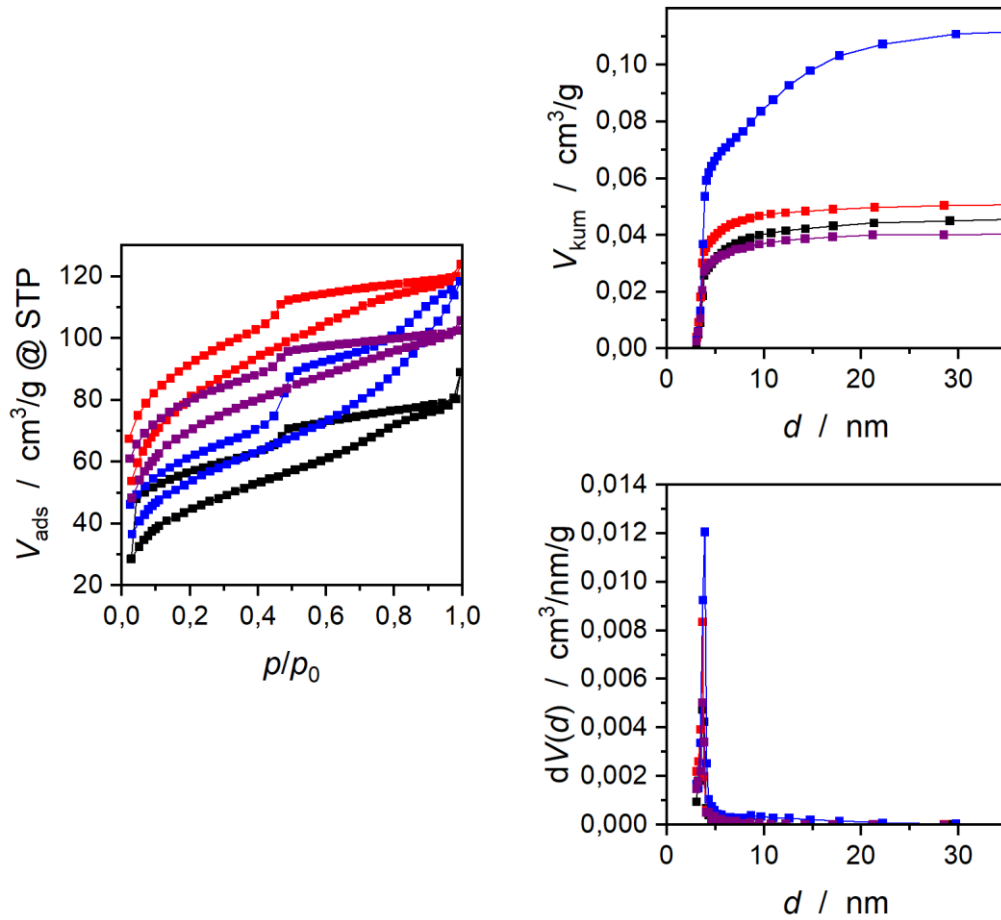


Abbildung 4.1-17: N_2 -Physorptionsdaten der Kompositmonolithe KOMPsil-a20 (schwarz), KOMPsil-a01 (rot), KOMPu-a20 (blau) und KOMPu-a01 (lila); links: Isotherme; rechts: kumulative (oben) und differentielle (unten) Porengrößenverteilungen (BJH).

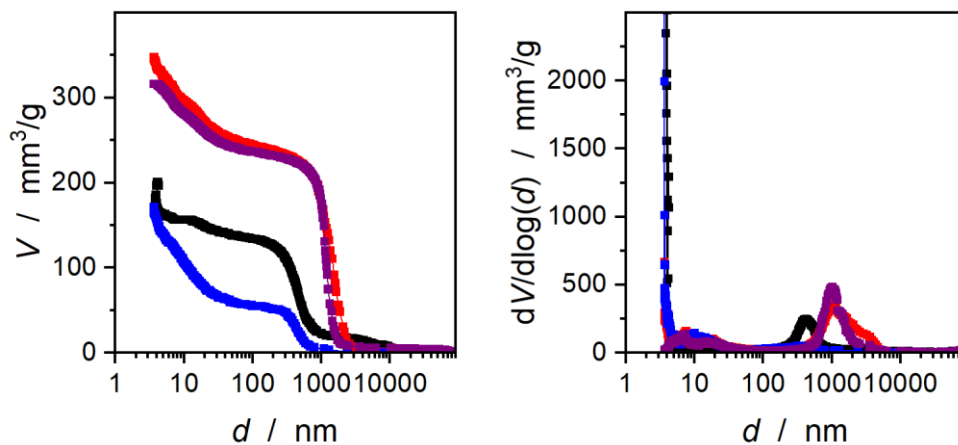


Abbildung 4.1-18: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (links) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilungen der Kompositmonolithe KOMPsil-a20 (schwarz), KOMPsil-a01 (rot), KOMPu-a20 (blau) und KOMPu-a01 (lila).

aus der tatsächliche Porengröße. Daraus folgt, dass die Porenhälse kleiner oder gleich dieser ermittelten Porengröße sind. Die Porengrößenverteilungen der übrigen Kompositmonolithe weisen nur Poren im Bereich von 4 nm auf, was auf ausschließlich auf Kavitation basierende Porenentleerung hindeutet. Die kumulativen Porenvolumina der ohne Anisol infiltrierten Monolithe sind deutlich geringer als die der Monolithe mit Anisol. Dies entspricht aufgrund des durch Anisol eingenommenen Volumens den Erwartungen einer vollständigeren Porenfüllung ohne Lösungsmittel. Ein wesentlicher Einfluss der Silylierung ist in diesem Stadium nicht zu erkennen. Die BET-Oberflächen S_{BET} und die Mesoporenvolumina $V_{\text{P,meso}}$ sind in **Tabelle 5** (Seite 52) zusammengefasst. Die Bestimmung der Porosität ist aufgrund der fehlenden Kenntnis der Materialdichte, die zur Berechnung des Gesamtvolumens benötigt wird, an dieser Stelle nicht möglich. Auf die Porosität wird weiter unten, ab Seite 53, im Zusammenhang mit der Bestimmung der Zusammensetzungen der Kompositmaterialien eingegangen.

Die Quecksilberporosimetrie (siehe **Abbildung 4.1-16** und **Abbildung 4.1-18**) zeigt für alle Kompositmonolithe im Vergleich zu den Templaten deutlich reduzierte Porengrößen und -volumina. Die in den Templaten deutlich sichtbare Stufe im Mesoporenbereich ist in den Kompositen nicht mehr bis kaum noch zu sehen. Dafür liegt bei allen Kompositmonolithen eine breite Porengrößenverteilung über den gesamten Bereich unterhalb der Makroporen vor. Der Rückgang von Porengröße und -volumen fällt bei den mit reinem DVB infiltrierten Monolithen erwartungsgemäß deutlich stärker aus. Dass sie nicht komplett verschwinden, ist zum einen darauf zurückzuführen, dass der Vorgang der Polymerisation mit einer Volumenabnahme verbunden ist, ein vollständig mit Monomer gefülltes Templat also nach der Polymerisation niemals vollständig mit Polymer gefüllt sein kann. Zum anderen führt der weiter oben beschriebene Monomeraustritt während der Synthese zu nicht beziehungsweise nicht vollständig ausgefüllten Bereichen im Monolith. Die Makroporendurchmesser d_{makro} , sowie Makro- und Gesamtporenvolumina $V_{\text{P,makro}}$ und $V_{\text{P,ges.}}$ sind in **Tabelle 5** (Seite 52) zusammengefasst, wobei sich letzteres wie bei den SiO_2 -Monolithen aus dem Makroporenvolumen aus der MIP und dem Mesoporenvolumen aus der Physisorption zusammensetzt.

In den REM-Aufnahmen der Kompositmonolithe (siehe **Abbildung 4.1-19**) sind gut zwei ineinander verwobene Netzwerke zu erkennen. Dabei handelt es sich um das vormalig mesoporöse, jetzt mit Polymer gefüllte SiO_2 -Skelett und um die mit Polymer ausgefüllten

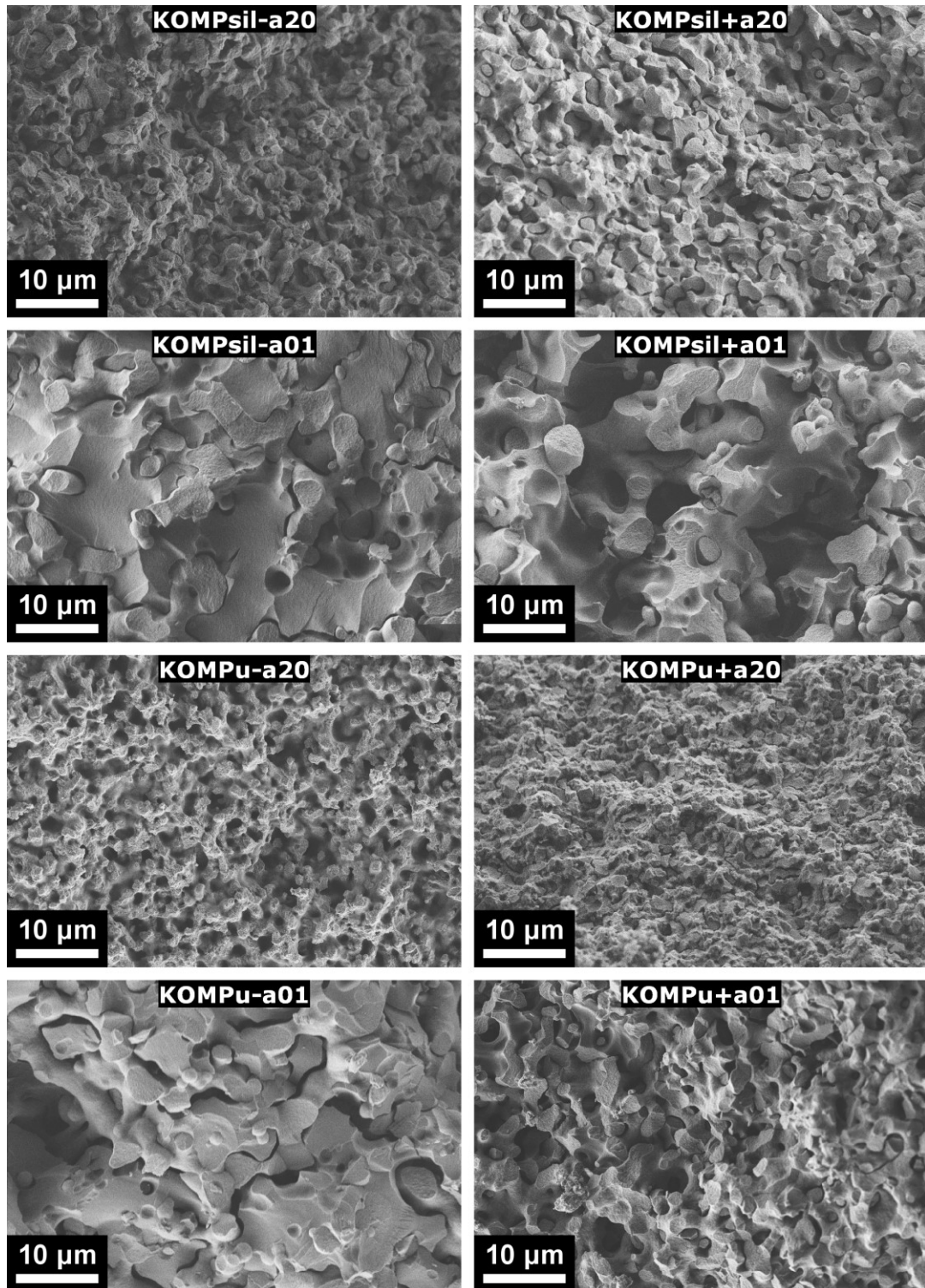


Abbildung 4.1-19: REM-Aufnahmen der Kompositmonolithe nach einfacher Infiltration hierarchisch-poröser Template.

vormaligen Makroporen. Zwischen diesen Netzwerken ist auf den meisten Bildern ein Spalt zu sehen, der vermutlich auf das Schrumpfen des Polymers zurückgeht. Auf fast

allen Bildern sind Bereiche zu sehen, in denen die Ausfüllung des Makroporennetzwerks unvollständig ist. Ob dies auf unvollständige Infiltration, ausgetretenes Monomer oder Phasenseparation (im Falle der Infiltration mit Anisol und DVB) zurückzuführen ist, ist unklar. Eine Ausnahme zu all dem bildet hierbei der Kompositmonolith, der durch Verwendung eines unfunktionalisierten Templats und reiner DVB-Infiltrationslösung erhalten wurde. Dieser scheint im betrachteten Bereich vollständig aus mit Polymer überzogenem vormaligem SiO₂-Skelett zu bestehen. Ansonsten ist keine Abhängigkeit des Erscheinungsbildes der Kompositmonolithe vom Syntheseweg zu erkennen.

Das IR-Spektrum (siehe **Abbildung 4.1-20**) der Kompositmonolithe zeigt neben den Banden des SiO₂-Templats auch die Banden von PDVB.

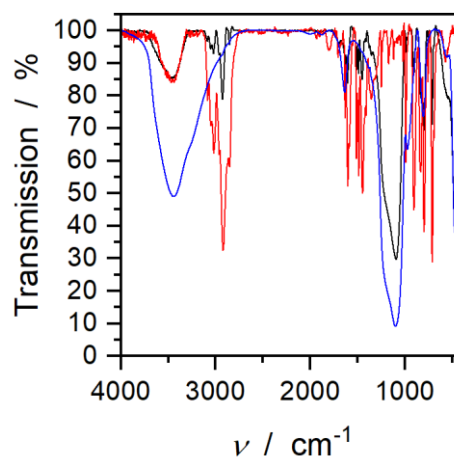


Abbildung 4.1-20: IR-Spektren eines Kompositmonoliths (schwarz), eines SiO₂-Monoliths (blau) und von PDVB (rot).

Mit Hilfe der TGA-Methode (siehe **Abbildung 4.1-21**) sollte die Zusammensetzung der Kompositmonolithe ermittelt werden, um daraus auf die Infiltrationsgrade und Porositäten schließen zu können. Die Messung von TGA an den Kompositmonolithen wurde unter Argon durchgeführt. Die Referenzmessung einer PDVB-Probe (siehe **Abbildung A-11** im Anhang) zeigt, dass sich das Polymer unter diesen Bedingungen auch bei 1000 °C nicht vollständig zersetzt, sondern noch einen Restmassenanteil $m\%_{\text{PDVB,Rest}} = 21,69\%$ aufweist. Diese Referenzmessung wurde zur Kalibration herangezogen, um aus dem Restmassenanteil der TGA $m\%_{\text{Rest}}$ den Massenanteil an PDVB im Komposit $m\%_{\text{PDVB}}$ nach (2) und daraus den SiO₂-Anteil im Kompositmonolith $m\%_{\text{SiO}_2}$ nach Gleichung (3) zu berechnen.

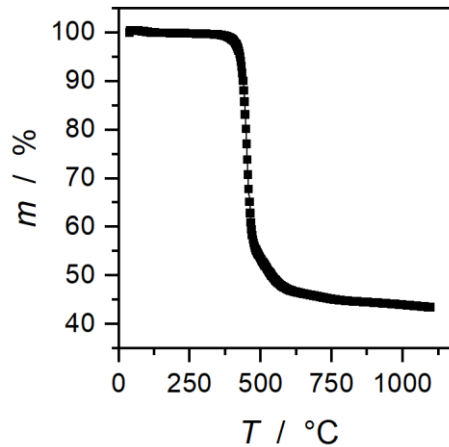


Abbildung 4.1-21: TGA eines Kompositmonoliths (Ar, 10 Kmin⁻¹).

Der PDVB-Anteil im Komposit $m\%_{\text{PDVB}}$ ergibt sich als der Quotient aus dem Masseverlust der Komposit-TGA und dem Masseverlust der PDVB-Referenzmessung:

$$m\%_{\text{PDVB}} = \frac{1 - m\%_{\text{Rest}}}{1 - m\%_{\text{PDVB,Rest}}} \quad (2)$$

Der SiO₂-Gehalt im Kompositmonolith $m\%_{\text{SiO}_2}$ ergibt sich entsprechend gemäß Gleichung (3).

$$m\%_{\text{SiO}_2} = 1 - m\%_{\text{PDVB}} = 1 - \frac{1 - m\%_{\text{Rest}}}{1 - m\%_{\text{PDVB,Rest}}} \quad (3)$$

Für die Kompositmonolithe ergeben sich SiO₂-Gehalte zwischen 27% und 48%. Dabei weisen die Monolithe aus reiner DVB-Infiltration geringere SiO₂-Anteile im Bereich um 30% auf, die Monolithe aus Mischungs-Infiltration höhere SiO₂-Anteile im Bereich um 40%, im Falle der Verwendung unfunktionalisierten Templats und Mischungs-Infiltration mit niedriger Initiatorkonzentration sogar knapp 48%. Ein Trend auf Grundlage der Funktionalisierung und der Initiatorkonzentration ist ansonsten nicht zu erkennen. Die SiO₂-Gehalte $m\%_{\text{SiO}_2}$ entsprechend der Restmassen aus der TGA sind in **Tabelle 5** (Seite 52) zusammengefasst. Auf die Bestimmung der Infiltrationsgrade und Porositäten wird weiter unten, ab Seite 53, eingegangen.

4.1.4 Kompositmonolithe – zweite Infiltration

Um zu testen, inwieweit sich der Infiltrationsgrad im Falle der Infiltration unter Verwendung von Anisol weiter steigern lässt, wurden die entsprechenden Kompositmonolithe, die mit hoher AIBN-Konzentration hergestellt wurden, ein zweites Mal einem Infiltrations-Polymerisations-Schritt unterzogen. Die so erhaltenen Monolithe wurden erneut mittels Physisorption, MIP, REM und TGA charakterisiert. In **Abbildung 4.1-22** sind die Monolithe abgebildet. Wie auf den Bildern zu sehen ist, sind die Monolithe nach diesem zweiten Polymerisationsschritt nun auch teilweise gerissen und zerbrochen.

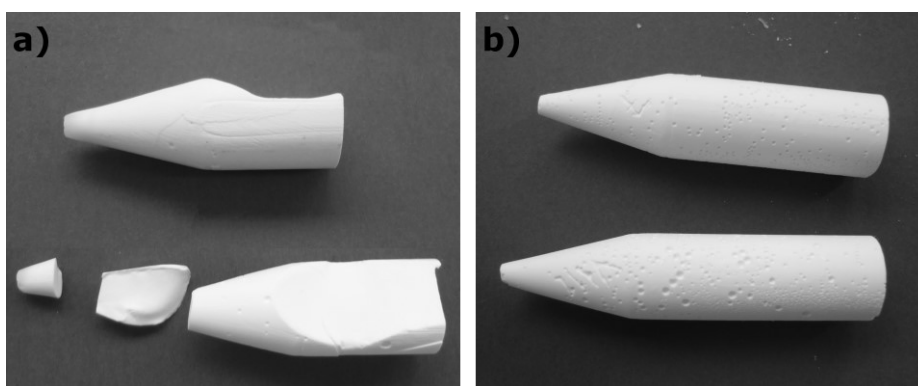


Abbildung 4.1-22: Fotos der zweimal infiltrierten Kompositmonolithe aus unterschiedlichen Synthesevariationen; a) KOMP2sil+a20; b) KOMP2u+a20.

In den Physisorptionsisothermen (siehe **Abbildung 4.1-23**) ist ein weiterer Rückgang des aufgenommenen Adsorbatvolumens sowie eine augenscheinliche Erhöhung des Anteils blockierter Mesoporen zu erkennen. In der Porengrößenverteilung (BJH-Methode) ist nun dementsprechend auch nur noch eine Porengrößenpopulation bei etwa 4 nm zu sehen, sodass vollständig von Kavitation ausgegangen werden kann. Die BET-Oberfläche ist im Falle des silylierten Templats im Vergleich zur ersten Infiltration von $560 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf $480 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ gesunken, im Falle des unsilylierten Templats von $520 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf $575 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ gestiegen. Beides kann auf die Verringerung des Porenvolumens bei gleichzeitiger Verringerung der Porengröße zurückzuführen sein. Die Konkurrenz dieser beiden Effekte der Erhöhung der Masse, auf die sich die spezifische Oberfläche bezieht – was eine Verringerung dieser zur Folge hat –, und der Reduktion der mittleren Porengröße – was zu einer höheren spezifischen Oberfläche führt –, ist nicht trivial beschreibbar. Die BET-Oberflächen S_{BET} und die Mesoporenvolumina $V_{\text{P,meso}}$ sind in **Tabelle 5** (Seite 52) zusammengefasst.

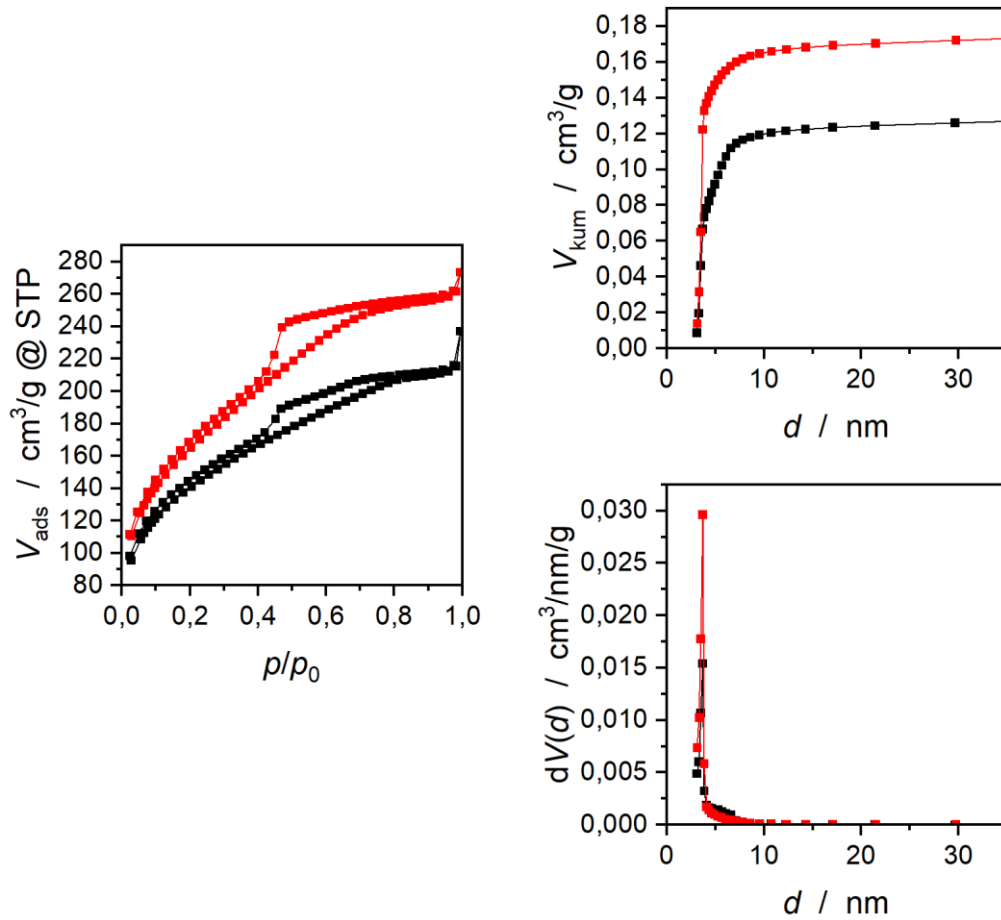


Abbildung 4.1-23: N_2 -Physorptionsdaten der zweimal infiltrierte Kompositmonolithe KOMP2sil+a20 (schwarz) und KOMP2u+a20 (rot); links: Isothermen; rechts: kumulative (oben) und differentielle (unten) Porengrößenverteilungen (BJH).

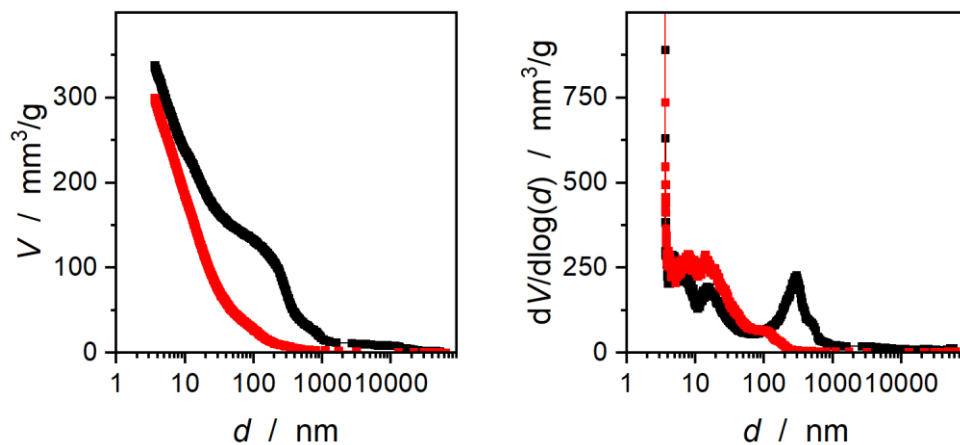


Abbildung 4.1-24: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (links) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilungen der zweimal infiltrierte Kompositmonolithe KOMP2sil+a20 (schwarz) und KOMP2u+a20 (rot).

In den MIP-Daten (siehe **Abbildung 4.1-24**) ist ebenfalls ein weiterer Rückgang der Porengröße und etwa eine Halbierung des Makroporenvolumens zu beobachten. Die Makroporendurchmesser d_{makro} , sowie Makrovolumina $V_{\text{P,makro}}$ sind in **Tabelle 5**, Gesamtporenvolumina $V_{\text{P,ges.}}$ in **Tabelle 6** (Seite 57) zusammengefasst.

In den REM-Aufnahmen (siehe **Abbildung 4.1-25**) sind keine Änderungen im Vergleich zu den einfach infiltrierten Kompositmonolithen zu sehen.

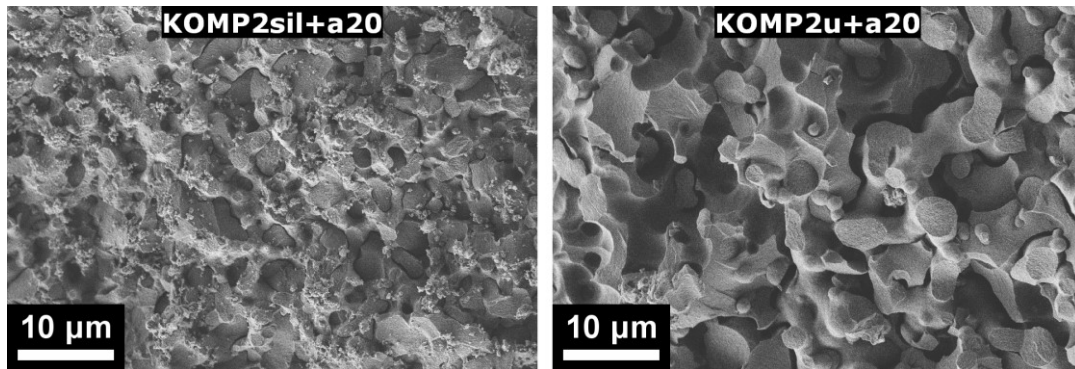


Abbildung 4.1-25: REM-Aufnahmen der Kompositmonolithe nach zweifacher Infiltration hierarchischporöser Template.

Die Untersuchung der Restmassen ergab, dass der SiO_2 -Anteil im silylierten Kompositmonolith von 40% auf 37% und im unsilylierten Kompositmonolith von 37% auf 32% gesunken ist. Die SiO_2 -Gehalte $m\%_{\text{SiO}_2}$ sind in **Tabelle 5** aufgeführt.

Tabelle 5: BET-Oberfläche S_{BET} , Mesoporenvolumina $V_{\text{P,meso}}$, Makroporendurchmesser d_{makro} , -volumen $V_{\text{P,makro}}$, Gesamtporenvolumina $V_{\text{P,ges.}}$ und SiO_2 -Gehalte der Kompositmonolithe.

Probenbezeichnung	S_{BET} / m^2g^{-1}	$V_{\text{P,meso}}$ / cm^3g^{-1}	d_{makro} / μm	$V_{\text{P,makro}}$ / cm^3g^{-1}	$V_{\text{P,ges.}}$ / cm^3g^{-1}	$m\%_{\text{SiO}_2}$ / %
KOMPsil-a20	155	0,061	0,4	0,134	0,195	27,06
KOMPsil-a01	275	0,058	1,5	0,225	0,303	30,65
KOMPsil+a20	560	0,464	0,6	0,277	0,741	40,30
KOMPsil+a01	430	0,267	2,0	0,539	0,806	41,91
KOMPu-a20	185	0,118	0,4	0,055	0,173	31,33
KOMPu-a01	265	0,047	1,0	0,236	0,283	27,84
KOMPu+a20	520	0,430	0,3	0,108	0,538	37,40
KOMPu+a01	475	0,355	0,8	0,445	0,800	47,89
KOMP2sil+a20	480	0,164	0,3	0,140	0,304	37,04
KOMP2u+a20	575	0,195	0,1	0,037	0,232	32,40

Um an dieser Stelle in der Herstellung poröser Polymermonolithe eine erste Bewertung der Templatierung vorzunehmen, wird sich des Infiltrationsgrads X bedient. Dieser beschreibt, welcher Anteil des theoretisch ausfüllbaren Volumens der SiO_2 -Monolithe – also des Porenvolumens des Templats – tatsächlich mit Polymer gefüllt wurde. Der Infiltrationsgrad berechnet sich allgemein nach Gleichung (4):

$$X = \frac{V_{\text{Füllmaterant.}}}{V_{\text{ges.}} - V_{\text{Templatant.}}} = \frac{V_{\text{Füllmaterant.}}}{V_{\text{Poren,Templatant.}}} \quad (4)$$

Dabei bezeichnet $V_{\text{Füllmaterant.}}$ das Volumen des Füllmaterialanteils – in unserem Fall PDVB – in einer bestimmten Volumeneinheit des Kompositmaterials $V_{\text{ges.}}$. $V_{\text{Templatant.}}$ und $V_{\text{Poren,Templatant.}}$ bezeichnen das Bulk- beziehungsweise das Porenvolumen des Templatan-teils für diese Volumeneinheit. Diese absoluten Volumina sind messtechnisch kaum direkt zu erfassen. In der Berechnung von X lassen sich die absoluten Werte durch normierte ersetzen, da sich dadurch am gebildeten Quotienten nichts ändert. Diese normierten Werte sind analytisch teilweise leichter zugänglich. Durch Normierung auf ein Einheitsvolumen werden in Gleichung (4) aus den absoluten Volumina Volumenanteile $V\%$:

$$X = \frac{V_{\text{Füllmaterant.}}/V_{\text{ges.}}}{V_{\text{Poren,Templatant.}}/V_{\text{ges.}}} = \frac{V\%_{\text{Füllmaterant.}}}{V\%_{\text{Poren,Templatant.}}} = \frac{V\%_{\text{Füllmaterant.}}}{P_{\text{Templat}}} \quad (5)$$

Für die Berechnung von X müssen $V\%_{\text{Poren,Templatant.}}$ beziehungsweise P_{Templat} bekannt sein. Volumina und Massen lassen sich durch die Dichten ρ der Materialien ineinander umrechnen, sodass sich $V\%_{\text{Füllmaterant.}}$ und damit X auf unterschiedlichen Wegen berechnen lassen. Dadurch lässt sich in Abhängigkeit davon, auf welche Weise die Zusammensetzung des Kompositmaterials ermittelt wird und ob die absoluten Massen oder Massenanteile vorliegen, X nach Gleichung (8) oder Gleichung (10) berechnen. So ergibt sich aus Gleichung (4) zusammen mit

$$V_{\text{Füllmaterant.}} = \frac{m_{\text{Füllmaterant.}}}{\rho_{\text{Füllmaterial}}} = \frac{m_{\text{ges.}} - m_{\text{Templatant.}}}{\rho_{\text{Füllmaterial}}} \quad (6)$$

und

$$V_{\text{Poren,Templatant.}} = V_{\text{P,Templat}} \cdot m_{\text{Templatant.}} \quad (7)$$

$$X = \frac{m_{\text{ges.}} - m_{\text{Templatant.}}}{\rho_{\text{Füllmaterial}} \cdot V_{\text{P,Templat}} \cdot m_{\text{Templatant.}}} \quad (8)$$

und daraus mit dem bereits in Gleichung (5) verwendeten Zusammenhang zwischen P_{Templat} und $V_{\text{Poren,Templatant.}}$

$$P_{\text{Templat}} = \frac{V_{\text{Poren,Templatant.}}}{V_{\text{ges.}}} \quad (9)$$

und weiteren Umformungen

$$X = \left(\frac{1}{P_{\text{Templat}}} - 1 \right) \cdot \frac{\rho_{\text{Templat}}}{\rho_{\text{Füllmaterial}}} \cdot \left(\frac{1}{m\%_{\text{Templatant.}}} - 1 \right) \quad (10)$$

Eine weitere Größe auf dem Weg zur Einordnung des Templatierungserfolgs stellt die Porosität des Kompositmaterials P_{Komposit} dar. Eine Variante, die Porosität zu berechnen, ist mit Hilfe der Massenanteile. Sie wird hier zur Unterscheidung von der über Porenanalytik erhaltenen Porosität als $P_{\text{m,Komposit}}$ bezeichnet und lässt sich als Differenz der Porosität des Templats P_{Templat} und des Volumenanteils an Füllmaterial im Komposit $V\%_{\text{Füllmaterial}}$ berechnen. Letzteren erhält man mit Kenntnis der Dichten der Stoffe, aus denen sich das Komposit zusammensetzt, und der Zusammensetzung des Kompositmaterials:

$$V\%_{\text{Füllmaterial}} = (1 - P_{\text{Templat}}) \cdot \frac{m\%_{\text{Füllmaterial}} \cdot \rho_{\text{Templat}}}{m\%_{\text{Templatant.}} \cdot \rho_{\text{Füllmaterial}}} \quad (11)$$

Damit berechnet sich die Porosität des Kompositmaterials nach

$$P_{m,Komposit} = P_{Templat} - (1 - P_{Templat}) \cdot \frac{m\%_{Füllmaterial} \cdot \rho_{Templat}}{m\%_{Templatant} \cdot \rho_{Füllmaterial}} \quad (12)$$

Da in die Berechnung der Porosität aus der Porositätsanalytik die Dichte einfließt und im Fall der Kompositmaterialien damit die Mischdichte, die sich nach

$$\rho_{Komposit} = \frac{m_{ges.}}{V_{ges.}} = \frac{m_{ges.}}{\frac{m_{Templatant.}}{\rho_{Templat}} + \frac{m_{Füllmaterial.}}{\rho_{Füllmaterial}}} \quad (13)$$

oder, falls beispielsweise aus TGA nur Relativmassen bekannt sind,

$$\rho_{Komposit} = \frac{\rho_{Templat} \cdot \rho_{Füllmaterial}}{m\%_{Templatant.} \cdot \rho_{Füllmaterial} + m\%_{Füllmaterial.} \cdot \rho_{Templat}} \quad (14)$$

aus den Massenanteilen ergibt, eignet sich ein Vergleich der Porositäten $P_{Komposit}$ und $P_{m,Komposit}$ nicht zur Bewertung des Templatierungserfolgs. Stattdessen können die spezifischen Porenvolumina, die sich vollständig unabhängig voneinander ermitteln lassen, miteinander verglichen werden. Auch hier wird zur Unterscheidung der Herkunft der Werte zwischen $V_{P,Komposit}$ und $V_{P,m,Komposit}$ unterschieden. Das spezifische Porenvolumen berechnet sich aus den Werten der Zusammensetzungsanalytik entsprechend Gleichung (7) und Gleichung (9) als

$$V_{P,m,Komposit} = \frac{V_{Poren,Komposit}}{m_{ges.}} = \frac{P_{Komposit} \cdot V_{ges.}}{m_{ges.}} \quad (15)$$

Zusammen mit

$$V_{ges.} = V_{Templatant.} + V_{Poren,Templatant.} \quad (16)$$

, erneut Gleichung (7) und Gleichung (12) ergibt sich daraus

$$\begin{aligned}
 V_{P,m,Komposit} &= \left(P_{Templat} - (1 - P_{Templat}) \cdot \frac{m\%_{Füllmaterant} \cdot \rho_{Templat}}{m\%_{Templatant} \cdot \rho_{Füllmaterial}} \right) \\
 &\quad \cdot \frac{\frac{m_{Templatant}}{\rho_{Templat}} + V_{P,Templat} \cdot m_{Templatant}}{m_{ges.}} \\
 &= \left(P_{Templat} - (1 - P_{Templat}) \cdot \frac{m\%_{Füllmaterant} \cdot \rho_{Templat}}{m\%_{Templatant} \cdot \rho_{Füllmaterial}} \right) \\
 &\quad \cdot m\%_{Templatant} \cdot \left(\frac{1}{\rho_{Templat}} + V_{P,Templat} \right)
 \end{aligned} \tag{17}$$

Die Mischdichten $\rho_{Komposit}$, Porositäten $P_{ges.}$ und $P_{m,ges.}$, die spezifischen Porenvolumina $V_{P,ges.}$ und $V_{P,m,ges.}$, sowie die Infiltrationsgrade X aller Kompositmonolithe sind in **Tabelle 6** zusammengefasst.

Die auf diesem Weg erhaltene Porosität kann von der aus Physisorption und MIP erhaltenen Porosität abweichen. Ein Grund dafür ist, dass Materialdichten mikrostrukturierter Materialien nicht unbedingt mit den Bulkdichten übereinstimmen. Weiterhin wird die Restporosität bei Ermittlung aus den Massen gegebenenfalls unterschätzt, wenn bei der Bestimmung der Zusammensetzung Füllmaterial außerhalb des Templats vorlag und bei der Bestimmung über Physisorption und MIP, wenn Poreneingänge durch Füllmaterial blockiert werden, also geschlossene Porosität vorliegt. Um ein umfassendes Bild zu erhalten und mögliche Fehler in der Porositätsermittlung zu erkennen oder auszuschließen, ist ein Vergleich der auf unterschiedlichen Wegen ermittelten Porositäten angeraten.

Die aus der Porositätsanalytik erhaltenen Werte der spezifischen Porenvolumina $V_{P,ges.}$ weichen bei den meisten Kompositmonolithen wenig von den aus der Zusammensetzungsanalytik erhaltenen Werten $V_{P,m,ges.}$ ab. Bei den zweifach infiltrierten Monolithen ist die Abweichung jedoch deutlich. Abweichungen zwischen den Werten können unterschiedliche Gründe haben. Neben der Möglichkeit, dass die Infiltration inhomogen verlaufen ist und die Porenfüllung in den analysierten Teilstücken tatsächlich unterschiedli-

Tabelle 6: Mischdichten ρ_{Komposit} , Porositäten P und P_m , spezifische Porenvolumina $V_{P,\text{ges.}}$ und $V_{P,m,\text{ges.}}$ und Infiltrationsgrade X der Kompositmonolithe

Probenbezeichnung	ρ_{Komposit} / gcm^{-3}	$P_{\text{ges.}}$ / %	$P_{m,\text{ges.}}$ / %	$V_{P,\text{ges.}}$ / cm^3g^{-1}	$V_{P,m,\text{ges.}}$ / cm^3g^{-1}	X / %
KOMPsil-a20	1,28	20	22	0,195	0,215	75,1
KOMPsil-a01	1,30	28	27	0,303	0,287	68,7
KOMPsil+a20	1,39	51	50	0,741	0,706	42,7
KOMPsil+a01	1,39	53	51	0,806	0,746	41,4
KOMPu-a20	1,29	18	23	0,173	0,230	73,6
KOMPu-a01	1,29	27	25	0,283	0,266	70,8
KOMPu+a20	1,38	43	47	0,538	0,641	45,7
KOMPu+a01	1,45	54	56	0,800	0,892	34,7
KOMP2sil+a20	1,35	29	41	0,304	0,509	52,9
KOMP2u+a20	1,31	23	30	0,232	0,329	65,1

ch war, spielen bei den Werten aus der Zusammensetzungsanalytik die Dichten eine entscheidende Rolle. Gerade bei Polymeren ist die Dichte nicht nur vom Stoff abhängig, sondern auch von weiteren Faktoren wie etwa dem Verzweigungsgrad, da dieser beeinflusst, wie dicht sich die Polymerketten aneinanderlagern können. Das wohl bekannteste Beispiel dafür stellt Polyethylen dar, das abhängig vom Herstellungsverfahren unterschiedlich stark verzweigt ist und dadurch Dichten von $0,915\text{--}0,935\text{ gcm}^{-3}$ (LDPE, englisch *low density poly ethylene*) bis $0,94\text{--}0,97\text{ gcm}^{-3}$ (HDPE, englisch *high density poly ethylene*) aufweist. Die Dichte von $1,1\text{ gcm}^{-3}$ für PDVB, die in dieser Arbeit verwendet wird, ist ein mittlerer Literaturwert und nicht experimentell weiter überprüft worden. Die aus Zusammensetzungsanalytik erhaltenen Werte sind daher nicht als Absolutwerte zu verstehen, sondern bilden eher Tendenzen ab. Neben den Ungenauigkeiten bei den Dichten führt ein Vorliegen von Bulkpolymer sowohl in der Zusammensetzungsanalytik als auch in der Porositätsanalytik durch Verfälschung der Bezugsmasse zu einer Überschätzung der Porenausfüllung. Werden Bereiche des Porensystems durch Polymer verschlossen, liegt also geschlossene Porosität vor, führt dies in der Porositätsanalytik ebenfalls zu einem Unterschätzen des Porenvolumens. In der Zusammensetzungsanalytik beeinflusst geschlossene Porosität das Ergebnis nicht. Es ist darum davon auszugehen, dass bei den Kompositmonolithen, bei denen die spezifischen Porositäten $V_{P,\text{ges.}}$ deutlich kleiner sind als $V_{P,m,\text{ges.}}$, geschlossene Porosität vorliegt und die Daten aus der Porositätsanalytik nicht die tatsächlichen Begebenheiten widerspiegeln. Die Auswertung der Infiltrationsgrade

zeigt, dass die Monolithe, die mit reinem Monomer infiltriert wurden, mit Werten zwischen etwa 68% und 75% erwartungsgemäß deutlich besser ausgefüllt wurden als die Monolithe, die mit einer Mischung aus Monomer und Lösungsmittel infiltriert wurden, bei welchen die Werte zwischen etwa 35% und 46% liegen. Die Syntheserouten mit höherer Initiatorkonzentration führten dabei zu etwas höheren Infiltrationsgraden. Beim Vergleich der Routen mit silylierten und unsilylierten Monolithen ist kein Trend zu erkennen. Durch den zweiten Infiltrationsschritt konnten die Infiltrationsgrade bei den Routen mit Anisol und hoher Initiatorkonzentration deutlich erhöht werden, reichen jedoch immer noch nicht an die Infiltrationsgrade der Routen mit reinem Monomer heran. Dass Komposite aus den Synthesewegen mit reinem DVB keine Infiltrationsgrade von 100% aufweisen, ist auf gegebenenfalls unvollständige Infiltration, das während der Synthese ausgetretene Monomer und die Volumenabnahme während der Polymerisation zurückzuführen.

4.1.5 mesoporöse Polymermonolithe

Im letzten Schritt des Herstellungsprozesses der porösen Polymermonolithe wurde SiO_2 mit Natronlauge der Konzentration 1 molL^{-1} aus den Kompositmonolithen herausgelöst. Die nach Waschen und Trocknen erhaltenen PDVB-Monolithe wurden mittels Physisorption, MIP, REM, IR-Spektroskopie und TGA charakterisiert. Es ist keine weitere makroskopische Änderung zu sehen (siehe **Abbildung 4.1-26**).

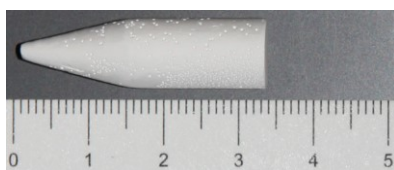


Abbildung 4.1-26: PDVB-Monolith am Ende des Templatierungsprozesses.

Zunächst soll gezeigt werden, dass die Entfernung des Templats tatsächlich vollständig war und reine PDVB-Monolithe vorliegen. Dazu wird bei der Restmasse aus TGA (siehe **Abbildung A-12** im Anhang) die gleiche Korrektur wie zuvor (siehe Gleichung (2) auf Seite 49) vorgenommen. Daraus ergibt sich, dass kein Rest- SiO_2 in der Probe vorhanden ist. Weiterhin stimmen die IR-Spektren der Polymermonolithe und der Kompositmonolithe (siehe **Abbildung 4.1-27**) gut überein, lediglich die charakteristische Si-O-Si-Bande des SiO_2 -Templats bei 1090 cm^{-1} ist beim Polymermonolith nicht mehr vorhanden. Es

kann demnach gefolgert werden, dass die Auflösung des Templats erfolgreich war und reines PDVB vorliegt.

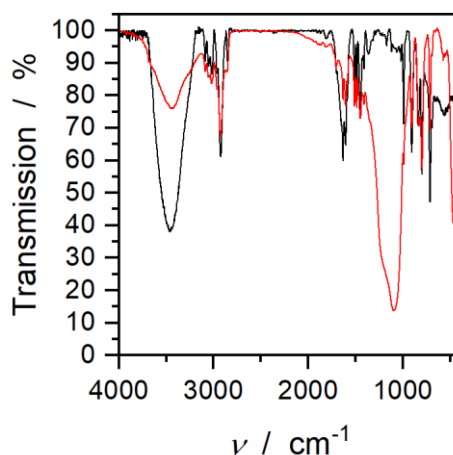


Abbildung 4.1-27: IR-Spektren eines PDVB-Monoliths (schwarz) und eines Kompositmonoliths (rot).

Viele der Physisorptionsisothermen (siehe **Abbildung 4.1-28** und **Abbildung 4.1-30**) zeigen den bereits bei der Analytik der Kompositmonolithe angesprochenen Effekt des nicht-Schließens aufgrund des Quellens des Materials. Hinsichtlich der Isothermenformen gibt es große Unterschiede. Allen gemein ist, dass sie sich dem Typ IVa zuordnen lassen. Die Hystereseschleifen der Monolithe aus der Synthese mit silyliertem Templat und ohne Lösungsmittel lassen sich dem Typ H1 zuordnen. Die Hystereseschleifen der Monolithe aus den Synthesen mit Lösungsmittel zeigen mehr oder weniger stark ausgeprägte Stufen im Bereich eines Relativdrucks von etwa 0,45, die auf einen Teil an blockierten Mesoporen hinweisen, und lassen sich damit dem Typ H5 zuordnen. Lediglich die Monolithe aus den Synthesen ohne Templatfunktionalisierung und ohne Lösungsmittel zeigen Verhalten, das zwischen Typ H2a und H4 einzuordnen ist. Sie weisen also annähernd durchgängig Porenhäuse auf, die zur Blockierung der Mesoporenentleerung und Kavitation führen. Unterschiede aufgrund der Initiatorkonzentration sind lediglich bei den Monolithen mit Lösungsmittelverwendung zu sehen. Diese Vergleichbarkeit ist jedoch nicht länger gegeben, da die Monolithe aus der Herstellung mit höherer AIBN-Konzentration einen zweiten Infiltrationsschritt erfahren haben. Die BET-Oberflächen der Polymermonolithe liegen zwischen $190 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für den Monolith aus der Synthese mit silyliertem Templat, reinem Monomer und hoher AIBN-Konzentration und $645 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für den Monolith aus der Synthese mit unsilyliertem Templat, Anisolverwendung und hoher

AIBN-Konzentration. Insgesamt weisen die Polymere mit Lösungsmittelverwendung höhere Oberflächen auf als die ohne. Auch die Verwendung unsilylierter Template hat durchgehend zu einer höheren BET-Oberfläche geführt. Die Porengrößenverteilungen (siehe **Abbildung 4.1-28** und **Abbildung 4.1-30**) wurden mittels DFT-Auswertung (NLDFT N₂ auf Kohlenstoff, Zylinderporen, Desorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung) erhalten. Alle Porengrößenverteilungen zeigen Poren im Übergangsbereich zwischen Mikro- und Mesoporen. Dabei handelt es sich vermutlich um ein Artefakt der Auswertung, das lediglich auf einen Anteil an Kavitation hinweist. Die Porengrößenverteilungen der Polymere aus Infiltration ohne Lösungsmittel zeigen eine zweite, relativ einheitliche Porengröße im Mesoporenbereich unterhalb von 10 nm. Die Maxima liegen zwischen 5,3 nm und 8,5 nm. Eine direkte Vergleichbarkeit ist jedoch aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Template mit jeweils unbekannter Wandstärke, die im idealen Abdruck der Porengröße entspräche, nicht gegeben. Die Monolithe aus der Herstellung unter Lösungsmittelverwendung weisen neben den zuvor besprochenen kleinen Poren breite Verteilungen bis über 20 nm mit teils mehreren Maxima auf. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass neben der harten Templatierung durch das SiO₂-Skelett eine weitere, weiche Templatierung durch das verwendete Anisol stattgefunden haben könnte. Eine weitere Möglichkeit wäre die durch das Lösungsmittel unvollständigere Infiltration. Durch sie könnten einzelne Mesoporen des SiO₂-Monoliths ungefüllt geblieben sein und nach Entfernen des Templats größere Poren – entsprechend dem Abstand von einer zur übernächsten Pore im SiO₂-Monolith – gebildet haben. Ein Einfluss der Initiatorkonzentration ist auch hier nicht erkennbar. Die BET-Oberflächen S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} und -volumina $V_{\text{P,meso}}$ und -porositäten P_{meso} sind in **Tabelle 7** (Seite 63) zusammengefasst.

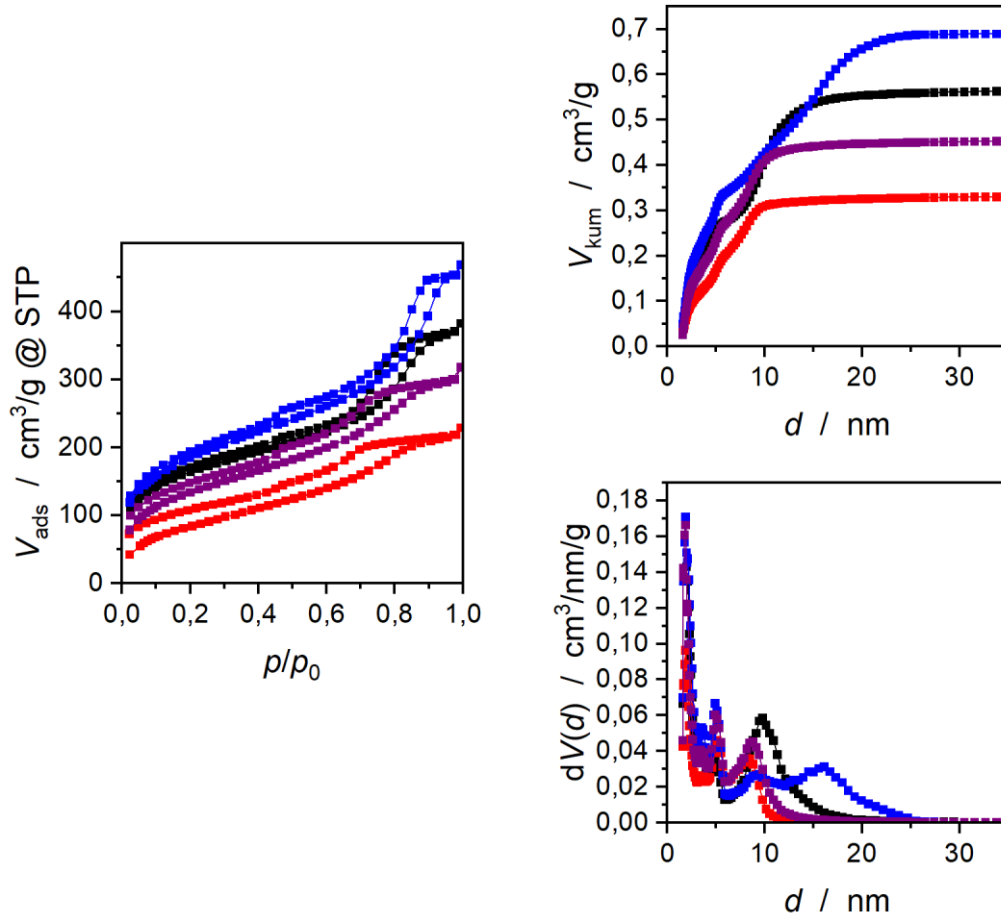


Abbildung 4.1-28: N_2 -Physorptionsdaten der PDVB-Monolithe PDVBsil+a20 (schwarz), PDVBsil+a01 (rot), PDVBu+a20 (blau) und PDVBu+a01 (lila); links: Isothermen; rechts: kumulative (oben) und differentielle (unten) Porengrößenverteilungen (NLDFT N_2 auf Kohlenstoff, Zylinderporen, Desorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

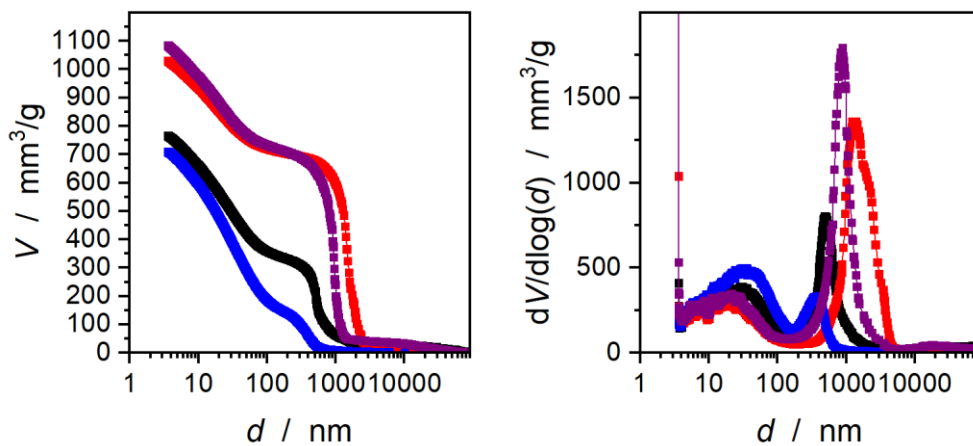


Abbildung 4.1-29: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (links) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilungen der PDVB-Monolithe Monolithe PDVBsil+a20 (schwarz), PDVBsil+a01 (rot), PDVBu+a20 (blau) und PDVBu+a01 (lila).

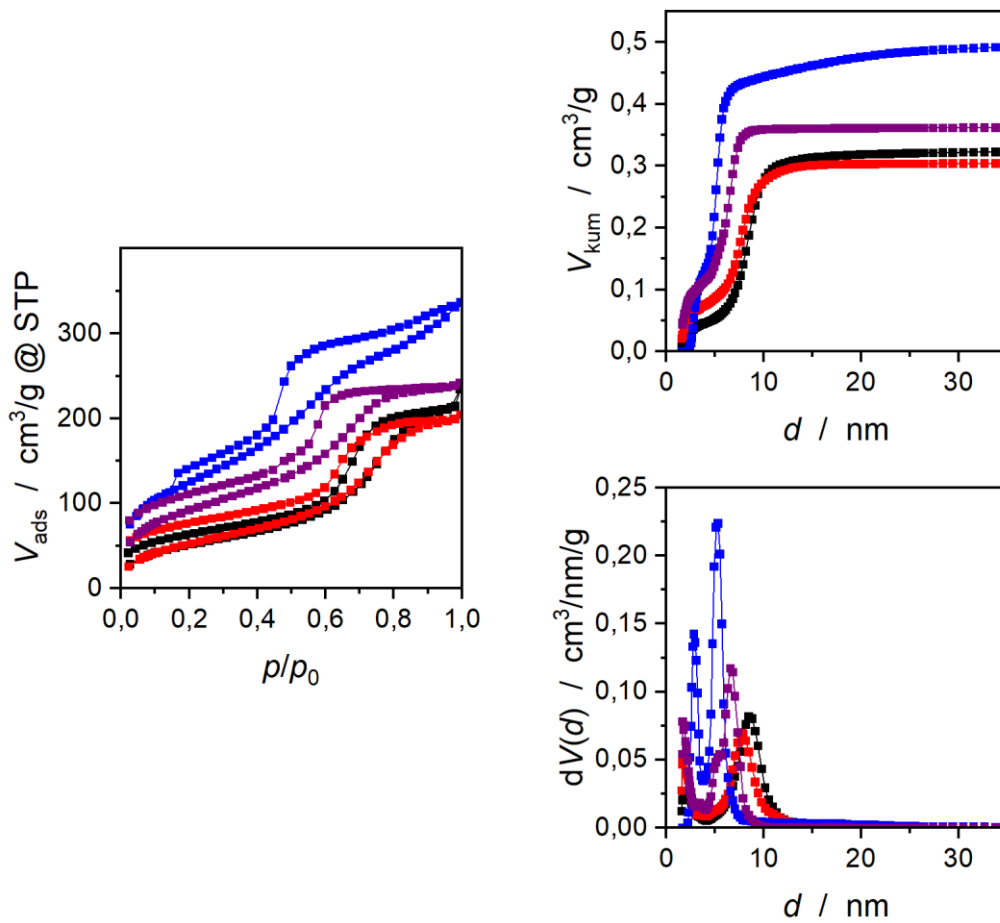


Abbildung 4.1-30: N_2 -Physorptionsdaten der PDVB-Monolithe PDVBsil-a20 (schwarz), PDVBsil-a01 (rot), PDVBu-a20 (blau) und PDVBu-a01 (lila); links: Isothermen; rechts: kumulative (oben) und differentielle (unten) Porengrößenverteilungen (NLDFT N_2 auf Kohlenstoff, Zylinderporen, Desorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

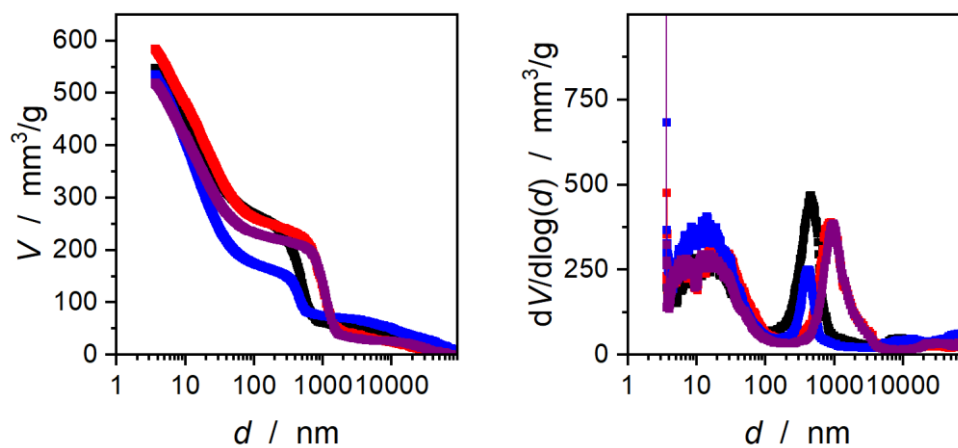


Abbildung 4.1-31: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (links) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilungen der PDVB-Monolithe PDVBsil-a20 (schwarz), PDVBsil-a01 (rot), PDVBu-a20 (blau) und PDVBu-a01 (lila).

Tabelle 7: BET-Oberflächen S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} , -volumina $V_{\text{P,meso}}$ und -porositäten P_{meso} der PDVB-Monolithe

Probenbezeichnung	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{meso}} / \text{nm}$	$V_{\text{P,meso}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$P_{\text{meso}} / \%$
PDVBsil-a20	190	8,5	0,324	26
PDVBsil-a01	200	7,6	0,303	25
PDVBsil+a20	560	9,8	0,561	38
PDVBsil+a01	310	5,1/8,2	0,330	27
PDVBu-a20	455	5,3	0,501	36
PDVBu-a01	330	6,6	0,361	28
PDVBu+a20	645	1,9	0,688	43
PDVBu+a01	475	4,9/8,8	0,453	33

Die Porengrößenverteilungen, die sich aus MIP ergeben (siehe **Abbildung 4.1-29** und **Abbildung 4.1-31**), weisen für sämtliche Polymermonolithe eine Makroporenverteilung mit einem Maximum in einem Bereich von mehreren 100 nm bis knapp über 1 μm auf. Bei einem idealen Abdruck der eingesetzten Template dürfte keine Makroporosität im Polymermonolith vorhanden sein. Eine Erklärung für diese Makroporen könnte darin liegen, dass Teile eines der SiO_2 -Teilskelette uninfiltiert geblieben sind und diese Bereiche nun nach Herauslösen des Templats als Makroporen vorliegen. Im Bereich unter diesen Makroporen liegt laut MIP für alle Monolithe eine breite Verteilung an Porengrößen über praktisch den gesamten Porengrößenbereich vor. Eine ausgeprägte Stufe im Mesoporenbereich wie bei den Templatmonolithen existiert nicht. Die in manchen Porengrößenverteilungen vorliegende Verteilung hin zu sehr großen Porengrößen könnte der Messmethode geschuldet sein. Sofern instabile Bereiche im Monolith vorliegen, würden diese bei relativ niedrigem anliegendem Druck zusammengedrückt und vom Messprogramm als Pore ausgewertet, obwohl es sich in Wirklichkeit um eine Kompression ganzer Strukturteile handelt. In den Makroporenvolumina sind erneut die erwarteten Unterschiede zwischen Infiltration mit reinem Monomer und mit Mischung aus Monomer und Lösungsmittel zu sehen. Ein systematischer Einfluss der Verwendung silylierten Templats und der Initiatorkonzentration lässt sich nicht erkennen. Die Makroporendurchmesser d_{makro} , -volumina $V_{\text{P,makro}}$ und -porositäten P_{makro} , sowie Gesamtporenvolumina $V_{\text{P,ges.}}$ und -porositäten $P_{\text{ges.}}$ sind in **Tabelle 8** zusammengefasst.

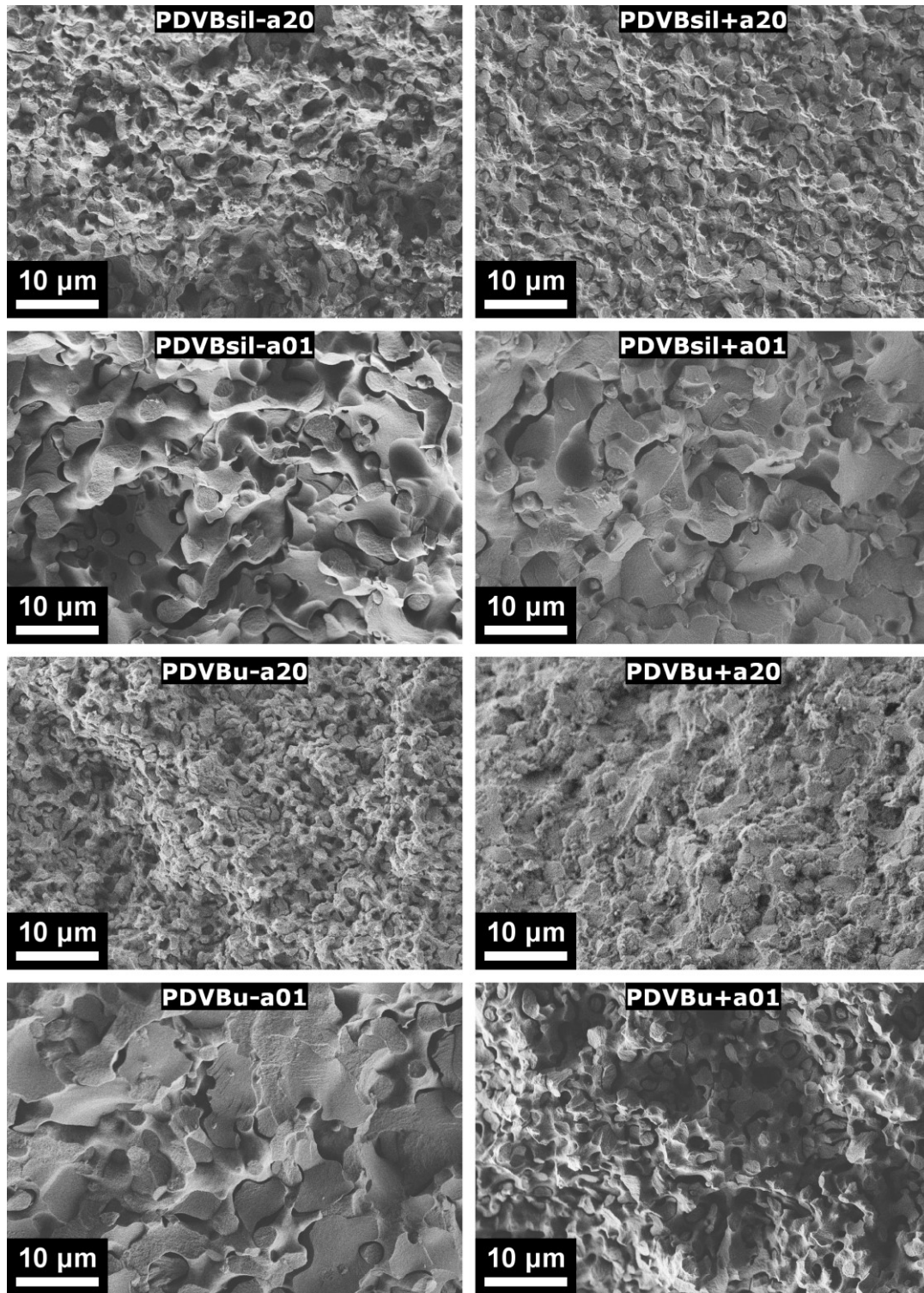


Abbildung 4.1-32: REM-Aufnahmen der Polymermonolithe aus den Syntheserouten mit hierarchisch-porösem Templat.

Tabelle 8: Makroporendurchmesser d_{makro} , -volumina $V_{\text{P,makro}}$, -porositäten P_{makro} , Gesamtporenvolumina $V_{\text{P,ges.}}$ und -porositäten $P_{\text{ges.}}$ der PDVB-Monolithe

Proben- bezeichnung	d_{makro} / μm	$V_{\text{P,makro}}$ / cm^3g^{-1}	P_{makro} / %	$V_{\text{P,ges.}}$ / cm^3g^{-1}	$P_{\text{ges.}}$ / %
PDVBsil-a20	0,5	0,268	18	0,592	39
PDVBsil-a01	0,9	0,248	17	0,551	38
PDVBsil+a20	0,5	0,337	19	0,898	50
PDVBsil+a01	1,5	0,703	36	1,033	53
PDVBu-a20	0,4	0,174	11	0,675	53
PDVBu-a01	1,0	0,222	15	0,583	39
PDVBu+a20	0,4	0,153	9	0,841	48
PDVBu+a01	0,9	0,721	35	1,174	56

In den REM-Aufnahmen (siehe **Abbildung 4.1-32**) sind wie erwartet keine Veränderungen gegenüber den Kompositmonolithen auszumachen. Der einzige Unterschied zwischen den Materialien besteht darin, dass das SiO_2 des einen Teilnetzwerks nun herausgelöst ist und Mesoporen zurücklässt, die im REM nicht aufgelöst werden können.

Eine abschließende Beurteilung des Templatierungserfolgs ist über eine Betrachtung der Porositäten und der Oberflächen möglich. Die Betrachtung auf Grundlage der Porositäten ist anhand einfacher Überlegungen zu treffen. Die Summe der Porosität eines Templats und der Porosität eines idealen Abdrucks sollte 1 ergeben. Im Fall der Polymermonolithe auf Basis der SiO_2 -Monolithe gilt also

$$P_{\text{PDVB,ideal}} = 1 - P_{\text{SiO}_2}. \quad (18)$$

Zur Beurteilung auf Grundlage der Oberfläche muss eine weitere Überlegung getroffen werden. In der idealen Templatierung entspricht die Grenzfläche zwischen Templat und Abdruck im Kompositmaterial den Grenzflächen der beiden reinen Materialien. Dementsprechend ist nicht einfach die BET-Oberfläche zu vergleichen – dies wäre nur bei Materialien gleicher Struktur und Dichte zielführend – sondern eine – vergleichbar der Porosität – auf das Materialvolumen normierte Oberfläche S_m . Diese berechnet sich nach Gleichung (19).

$$S_m = \frac{S_{\text{BET}}}{V_P + \frac{1}{\rho}} \quad (19)$$

Bei optimal verlaufener Templatierung wären S_m von Templat und Abdruck identisch. Die Porositäten und materialvolumenspezifischen Oberflächen der Template und der Polymermonolithe sind in **Tabelle 9** zusammengefasst.

Tabelle 9: Porositäten der Template P_{Templat} und der PDVB-Monolithe P_{PDVB} und materialvolumenspezifische Oberflächen der Template $S_{m,\text{Templat}}$ und der PDVB-Monolithe $S_{m,\text{PDVB}}$

Probenbezeichnung	P_{Templat} / %	P_{PDVB} / %	$S_{m,\text{Templat}}$ / m^2cm^{-3}	$S_{m,\text{PDVB}}$ / m^2cm^{-3}
PDVBsil-a20	87	39	85	125
PDVBsil-a01	87	38	90	135
PDVBsil+a20	87	50	100	310
PDVBsil+a01	87	53	90	160
PDVBu-a20	87	53	135	285
PDVBu-a01	87	39	105	220
PDVBu+a20	87	48	130	390
PDVBu+a01	86	56	105	230

Gemäß Gleichung (18) sollten die Summen der Porositäten von Templat und Abdruck im Idealfall einen Wert von 1 ergeben. Wie an den Werten in **Tabelle 9** zu erkennen ist, liegen sämtliche Summen deutlich darüber. Das ist zum einen darauf zurückzuführen, dass das organische Material im Laufe der Polymerisation schrumpft und eine vollständige Porenfüllung damit unmöglich ist. Zum anderen ist die Ausfüllung auch aufgrund von während der Polymerisation ausgetretenem Monomer unvollständig. Auch die höheren materialvolumenspezifischen Oberflächen der Polymermonolithe sind auf zusätzliche Porosität und damit zur gemeinsamen Phasengrenzfläche zusätzliche Oberfläche zurückzuführen.

Betrachtet man abschließend beispielhaft den Templatierungsverlauf (schematische Darstellung siehe **Abbildung 4.1-36** auf Seite 70) der Route mit Verwendung eines oberflächenfunktionalisierten Templats, einem Gemisch aus Anisol und DVB und hoher Initiatorkonzentration, so ist in der Physisorption (siehe **Abbildung 4.1-33**) vom reinen SiO_2 -

Material zum silylierten Templat eine leichte Abnahme des adsorbierten Gasvolumens und entsprechend des Mesoporenvolumens, nicht jedoch des Mesoporendurchmessers zu sehen. Mit dem ersten und zweiten Infiltrationsschritt geht eine Reduzierung des Mesoporenvolumens um jeweils etwa $1/3$ einher, verbunden mit einer deutlichen Reduzierung des Durchmessers der restlichen Mesoporen. Nach Auflösen des Templates steigen Porendurchmesser und -volumen wieder deutlich an. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Porengröße im Abdruck etwa der unbekanntenen Wandstärke im Templat entspricht, weshalb dieses Ergebnis keine Bewertung des Templatierungsprozesses zulässt. Weiterhin ist das spezifische kumulative Porenvolumen im Abdruck deutlich geringer als im Templat, da sowohl Dichte als auch Struktur sich unterscheiden, weshalb ein Vergleich hier nur über die Porositäten sinnvoll ist. Die Ergebnisse der MIP-Methode (siehe **Abbildung 4.1-34**) verhalten sich entsprechend. In den REM-Aufnahmen ist nach Funktionalisierung der Oberfläche kein Unterschied zu sehen. Nach der ersten Infiltration sind die Makroporen größtenteils ausgefüllt und es liegen zwei sich durchdringende Netzwerke vor: das die Makroporen ausfüllende Netzwerk, das rein aus PDVB besteht und das Netzwerk des Templateskeletts, das nun aus mit PDVB gefülltem Siliciumdioxid besteht. In **Abbildung 4.1-35** sind die REM-Aufnahmen der einzelnen Materialien im Verlauf der Templatierung nebeneinander dargestellt. Dabei ist nach der zweiten Infiltration sowie nach Herauslösen des Templates kein weiterer Unterschied zu sehen. Das liegt daran, dass sich durch die zweite Infiltration lediglich der Porenfüllungsgrad erhöht und durch den Auflöseprozess im Komposit-Teilnetzwerk wieder Mesoporen gebildet werden, die in den REM-Aufnahmen jedoch nicht aufgelöst werden können.

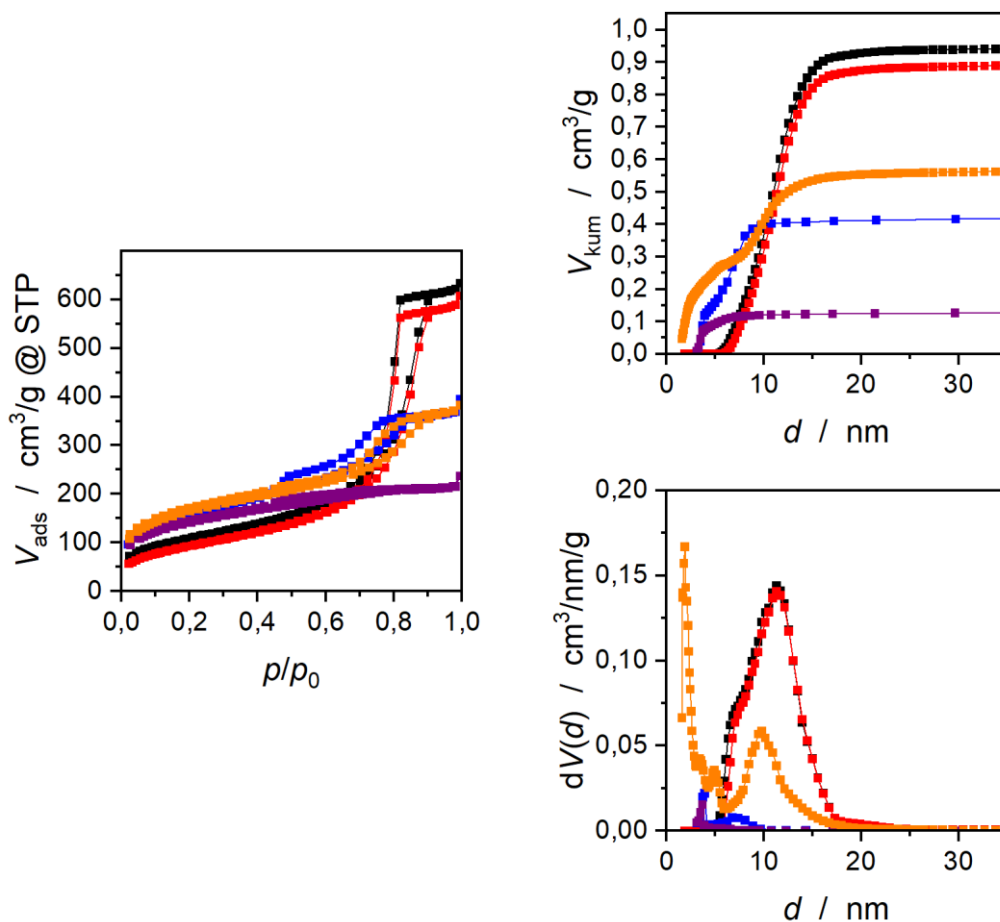


Abbildung 4.1-33: N_2 -Physorptionsdaten des Templatierungsverlaufs des PDVB-Monoliths PDVBsil+a20; links: Isothermen; rechts: kumulative (oben) und differentielle (unten) Porengrößenverteilungen; schwarz: SiO_2 -Monolith; rot: silylierter SiO_2 -Monolith; blau: Kompositmonolith, 1. Infiltration; lila: Kompositmonolith, 2. Infiltration; orange: PDVB-Monolith.

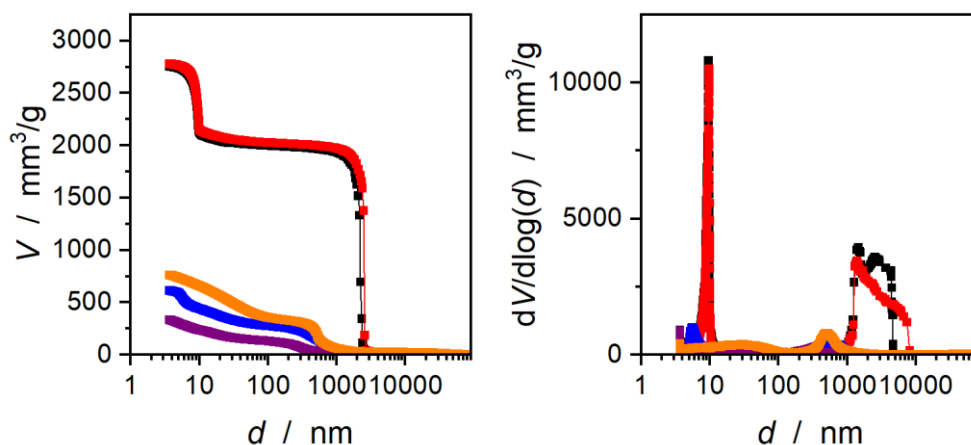


Abbildung 4.1-34: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative Porengrößenverteilungen des Templatierungsverlaufs des PDVB-Monoliths PDVBsil+a20; schwarz: SiO_2 -Monolith; rot: silylierter SiO_2 -Monolith; blau: Kompositmonolith, 1. Infiltration; lila: Kompositmonolith, 2. Infiltration; orange: PVB-Monolith.

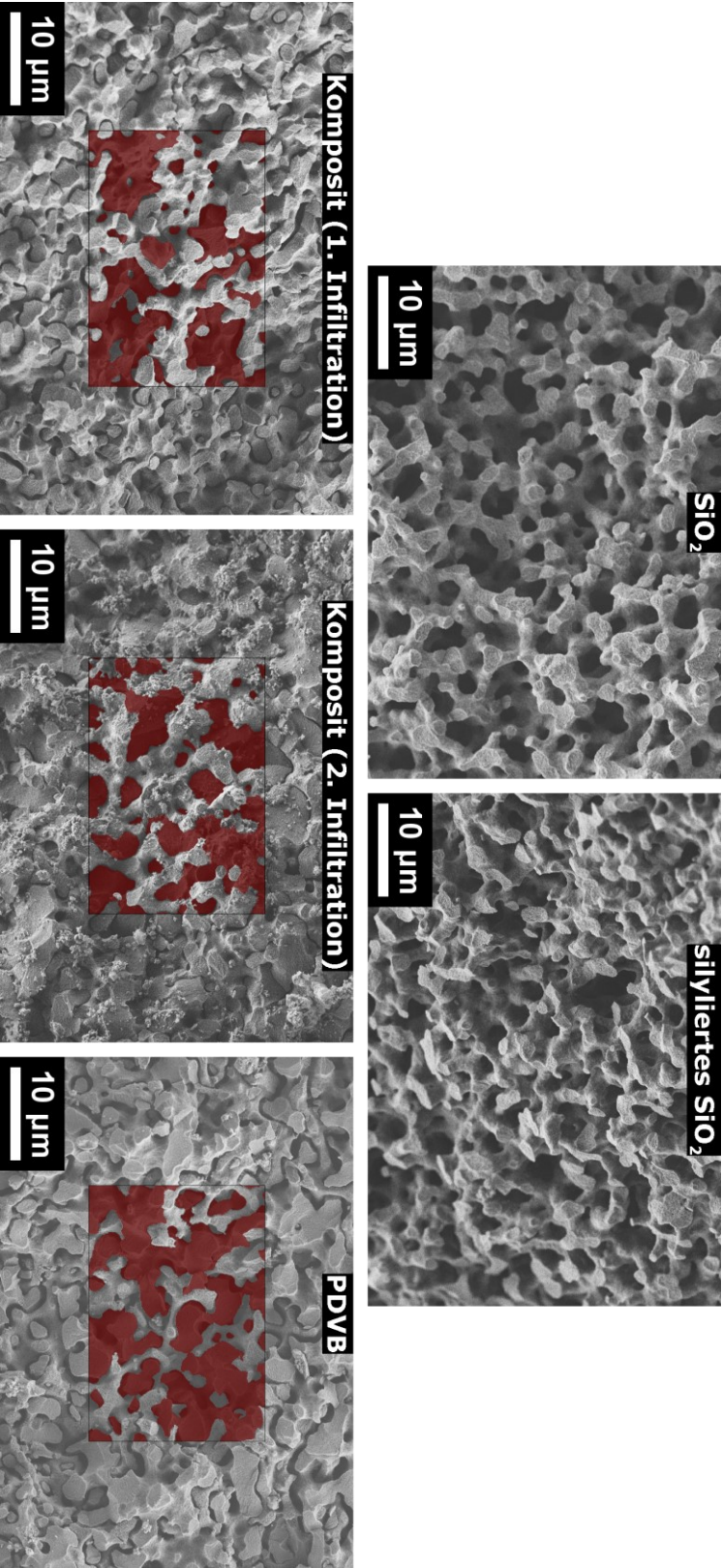


Abbildung 4.1-35: REM-Aufnahmen des Templatierungsverlaufs des PDVB-Monoliths PDVBsil+a20; in den REM-Aufnahmen der Komposit-Monolithe und des PDVB-Monoliths sind in jeweils einem Ausschnitt die Teilnetzwerke, die sich aus dem Makroporenraum des Templats ergeben, rot eingefärbt.

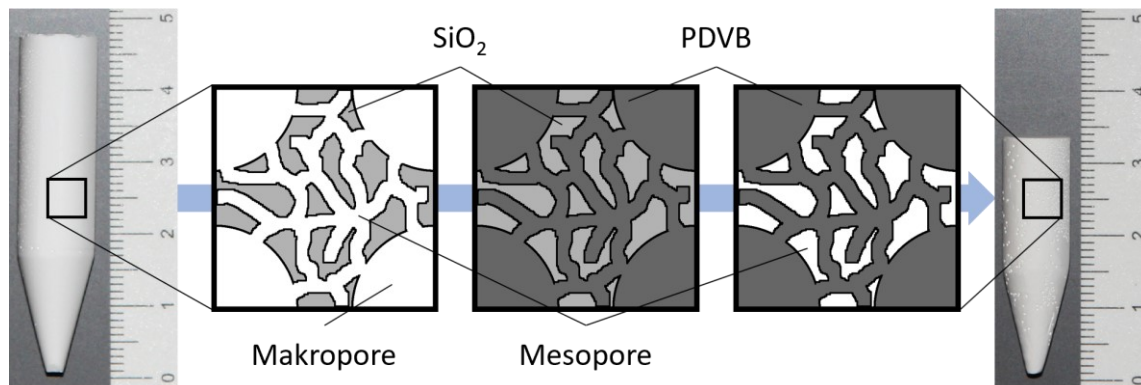


Abbildung 4.1-36: Schematische Darstellung des Templatierungsverlaufs mit einem hierarchisch-porösen Templatmonolith.

Im ersten Teil der Untersuchungen zur Herstellung hierarchisch poröser Polymermonolithe konnten poröse Polymermonolithe erhalten werden. Die Daten aus Physisorption und Quecksilberporosimetrie legen nahe, dass die Übertragung der Mesostruktur besser funktioniert hat als die der Makrostruktur. Da gerade die Abbildung der Mesostruktur für die letztendlich anvisierten hierarchisch-porösen Polymermonolithe von besonderer Bedeutung ist, ist dieser Punkt als entscheidend zu bewerten. An den erhaltenen Polymermonolithen ist kein wesentlicher Unterschied in Bezug auf die Variation der Oberflächenfunktionalisierung der Template festzustellen. Die Verwendung von Lösungsmittel führte erwartungsgemäß zu unvollständiger Infiltration. Die Verwendung einer höheren Initiatorkonzentration deutete bei der Untersuchung der Kompositmonolithe auf eine bessere Porenfüllung hin, führte jedoch vermutlich durch die heftiger verlaufende Polymerisationsreaktion zu stärkerer mechanischer Beeinträchtigung der Monolithe. Insofern ist die Route mit reinem Monomer die meistversprechende, sofern ein Weg gefunden werden kann, die freie radikalische Polymerisation in Substanz langsamer ablaufen zu lassen beziehungsweise die freiwerdende Reaktionswärme abzuleiten. Auf Silylierung der Templatoberfläche kann im verwendeten System aus SiO_2 und DVB aufgrund des Mehraufwands – ohne ein besseres Ergebnis zu liefern – bei weiteren Untersuchungen verzichtet werden.

4.2 Templatoptimierung – Makroporentemplatierung

Um das Ziel hierarchisch-poröser Polymermonolithe zu erreichen, werden Template mit (hierarchisch) bimodaler Wandstärkenverteilung in den Bereichen weniger Nanometer – zur Generierung der Mesoporen – und mehrerer hundert Nanometer bis weniger Mikrometer – zur Generierung der Makroporen – benötigt. Da die Erstellung eines solchen Templats in einem Schritt nach aktuellem Stand der Wissenschaft nicht möglich ist, sollte die Makro- von der Mesoporengenerierung getrennt werden. Dazu sollte zunächst ein Templat zur Generierung des Makroporenraums hergestellt, um in einem späteren Schritt mit einer Templatierungsmethode zur Generierung des Mesoporenraums kombiniert zu werden.

4.2.1 nicht-mesoporöse Templatmonolithe

Um den hierarchisch-porösen SiO₂-Monolithen im Makroporenraum äquivalente, nicht-mesoporöse SiO₂-Monolithe zu erhalten, sind bei der Nakanishi-Route zwei Ansatzpunkte denkbar: zum einen könnte der Harnstoff im Ausgangsgemisch weggelassen werden, um die Ammoniak- und damit Mesoporenbildung während der Ofenbehandlung von vornherein auszuschließen, zum anderen die Hydrothermalbehandlung, um eine Zersetzung des Harnstoffs zu verhindern. Da jegliche Änderung der Zusammensetzung der Synthesemischung beim Nakanishi-Prozess großen Einfluss auf die Struktur des erhaltenen Monoliths hat, wäre bei einer Synthese ohne Harnstoff eine Anpassung weiterer Syntheseparameter notwendig, um zu einer vergleichbaren Struktur des Makroporengitters zu kommen wie im hierarchisch-porösen SiO₂-Monolith.

Als einfachere Alternative wurde dementsprechend die Syntheseführung so gewählt wie bei der zuvor durchgeführten SiO₂-Monolithsynthese und der Schritt der Hydrothermalbehandlung ausgelassen. Die auf diese Weise nach Calcinierung erhaltenen Monolithe waren jedoch stark zersplittert. Dies ist vermutlich auf die im Monolith vorliegenden Mikroporen und die schnelle Verdampfung des Lösungsmittels Methanol im Ofen und dem daraus resultierend hohen Druck im Inneren des Monoliths zurückzuführen. Bei weiteren Untersuchungen wurde beobachtet, dass die Monolithe bereits bei Vortrocknen bei Raumtemperatur zersplitterten. In der Folge wurden wegen ihrer höheren Siedepunkte

statt Methanol Wasser bzw. Ethanol zum Lösungsmittelaustausch verwendet, sowie unterschiedliche Trocknungsmethoden und Temperaturprofile zur Kalzinierung untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Verwendung von Wasser – vermutlich aufgrund der starken hydrophilen Wechselwirkungen mit dem SiO_2 und der sich daraus ergebenden Kapillarkräfte – zu im Vergleich mit Methanol noch stärker zersplitterten Monolithen führte. Die Verwendung von Ethanol zum Lösungsmittelaustausch lieferte aufgrund der geringeren hydrophilen Wechselwirkungen deutlich bessere Ergebnisse.

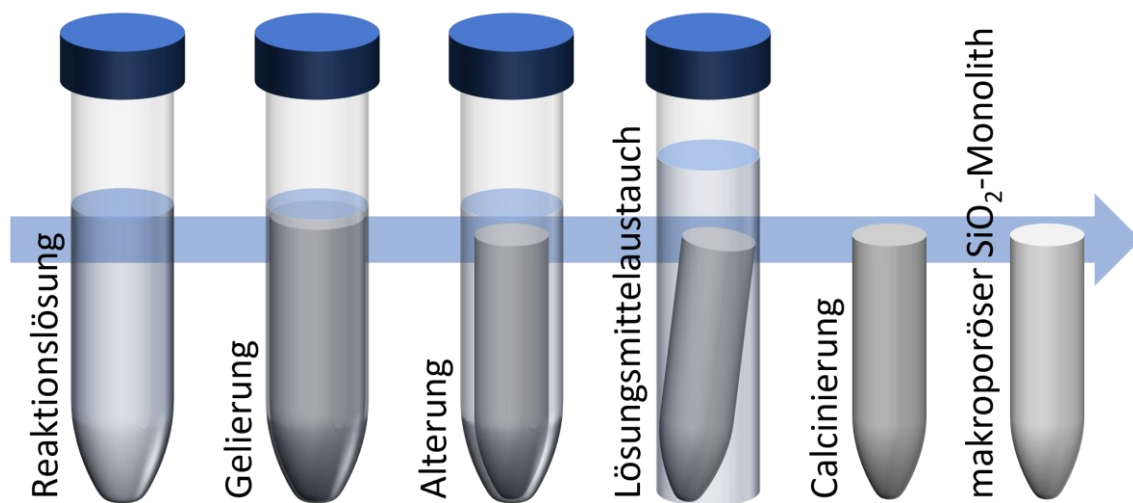


Abbildung 4.2-1: Schematische Darstellung des Syntheseverlaufs eines nicht-mesoporösen SiO_2 -Monoliths.

Unter Verwendung der in 6.3.3 (Seite 122) aufgeführten Synthesemethode konnten makroskopisch intakte SiO_2 -Monolithe erhalten werden. Der Syntheseverlauf ist in **Abbildung 4.2-1** schematisch dargestellt. Diese Monolithe wurden mittels Physisorption, MIP und REM charakterisiert.

Die Physisorptionsisotherme (siehe **Abbildung 4.2-2**) weist annähernd keine Hystereseschleife auf und stellt eine Mischung der Typen I und II nach IUPAC^[62] dar. Der steile Anstieg im Anfangsbereich entspricht dem Typ I und deutet auf Mikroporosität hin. Der Kurvenverlauf danach entspricht dem Typ II und ist typisch für makroporöse Materialien. Diese Beurteilung der Isotherme findet sich auch in der Porengrößenverteilung wieder. Es ist keine ausgeprägte Mesoporenpopulation vorhanden, aber Mikroporosität mit Poren mit einem Durchmesser von 1,0 nm und einem Porenvolumen von $0,3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Die

Mikro–Mesoporosität beträgt damit 40%. Diese Mikroporosität beruht auf den sich während der Synthese in die Makroporenwände einlagernden Polymerketten.^[60] Die BET-Oberfläche beträgt $590 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

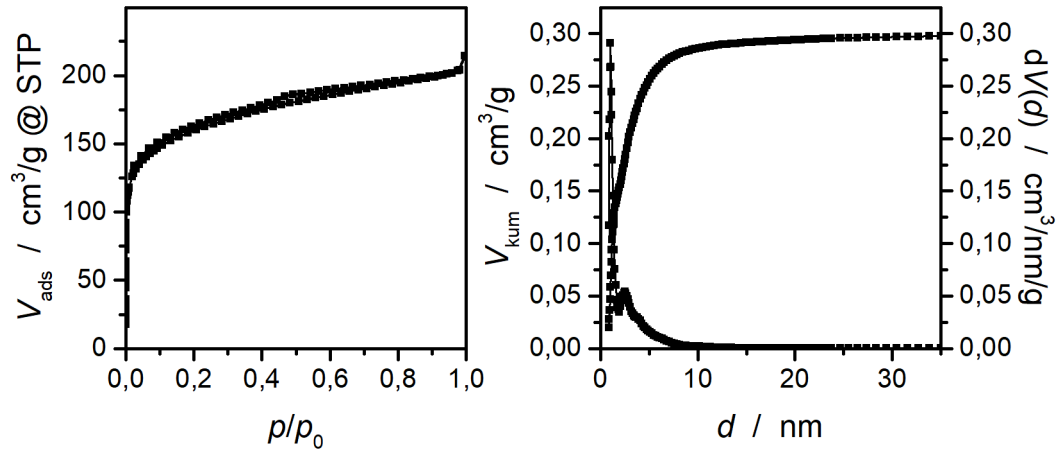


Abbildung 4.2-2: N_2 -Physisorptionsdaten eines makroporösen SiO_2 -Monoliths; links: Isotherme; rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilung (NLDFT N_2 auf SiO_2 , Zylinderporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

Die Quecksilberporosimetrie (siehe **Abbildung 4.2-3**) zeigt keine ausgeprägte Mesoporosität, sondern lediglich Makroporen mit einem Durchmesser von $2,9 \mu\text{m}$ und einem Makroporenvolumen von $0,990 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

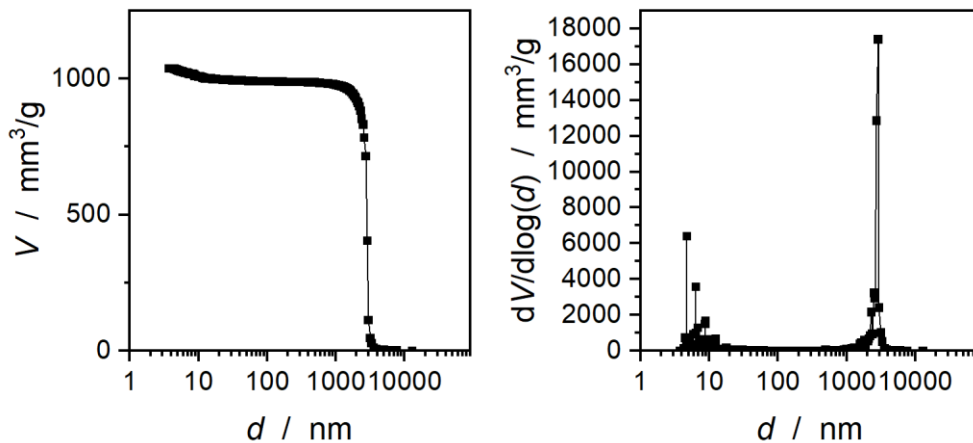


Abbildung 4.2-3: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (links) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilungen eines makroporösen SiO_2 -Monoliths.

Vergleicht man das Makroporenvolumen dieser Monolithe mit denjenigen der hierarchisch-porösen SiO_2 -Monolithe aus 4.1 (siehe **Abbildung 4.1-5** und **Tabelle 2** ab Seite 35), so fällt auf, dass die hierarchisch-porösen Monolithe mit ungefähr $2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$

etwa doppelt so hohe Makroporenvolumina aufweisen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Mesoporesität im hierarchisch-porösen Monolith zu einer stark reduzierten Skelettdichte führt. Vergleicht man nicht die (Makro-)Porenvolumina, sondern die Porositäten, bei deren Berechnung die Gesamtprobenvolumina verwendet und damit die Skelettdichten mitberücksichtigt werden, so stellt man fest, dass die Makroporesität der nicht-mesoporösen Monolithe mit 57% im gleichen Bereich liegt wie die der hierarchisch-porösen Monolithe mit 56–63%. Die Gesamtporesität der makroporösen Monolithe beträgt 74%, während die Gesamtporesitäten der hierarchisch-porösen SiO₂-Monolithe etwa 87% betragen. Der Unterschied kommt allein durch die unterschiedlichen Mikro–Mesoporesitäten zustande.

Die REM-Aufnahme (siehe **Abbildung 4.2-4**) zeigt die gleiche Struktur wie bei den hierarchisch-porösen Monolithen.

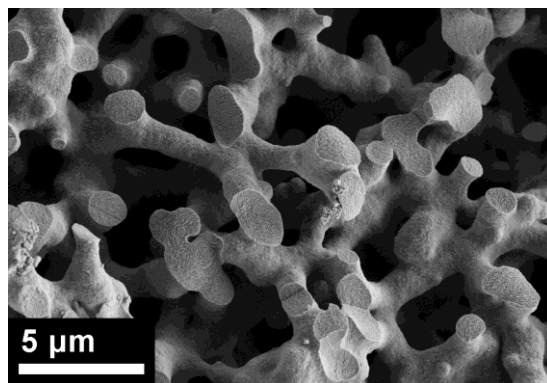


Abbildung 4.2-4: REM-Aufnahme eines nicht-mesoporösen SiO₂-Monoliths.

Die Analytik zeigt, dass die makro- und die hierarchisch-porösen Monolithe in der Makrostruktur gleich sind. Die erhaltenen makroporösen Monolithe unterscheiden sich also tatsächlich nur durch die Abwesenheit von Mesoporen von den hierarchisch-porösen Monolithen.

4.2.2 makroporöse Polymermonolithe

Als nächstes sollte geprüft werden, ob solche nicht-mesoporösen SiO₂-Materialien als Templat für den Makroporenraum verwendbar sind. Dafür dürfen die Mikroporen im Skelett nicht zu einer der Verwendung makro–mesoporöser SiO₂-Monolithe vergleichba-

ren Templatierung – also zur Ausbildung einer bimodalen Wandstärkenverteilung – führen. Es wurde ein Infiltrations-Polymerisationstest mit einer Mischung aus Anisol und DVB durchgeführt. Da aufgrund der Lösungsmittelverwendung eine Auswertung des Infiltrationsgrads hinfällig ist, wird auf die Analytik des Kompositmaterials verzichtet.

Beim Herauslösen des Templats aus den Kompositmonolithen mit Natronlauge der Konzentration 2 molL^{-1} zersplitterten die Monolithe teilweise. Da diese Untersuchung nur auf die Abbildung des Makro- und Mikroporenraums abzielte, wurden die Synthesebedingungen an dieser Stelle jedoch nicht optimiert.

Die erhaltenen PDVB-Monolithe wurden mittels Physisorption, MIP und REM charakterisiert.

Die Physisorptionsisotherme (siehe **Abbildung 4.2-5**) ist vom Typ II nach IUPAC^[62] und deutet auf ein un- beziehungsweise makroporöses Material hin. Eine DFT-Auswertung der Isotherme liefert ein Mesoporenvolumen von $0,052 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ mit einer sehr breiten Porengrößenverteilung über den gesamten Mesoporenbereich, die auf die Verwendung von Anisol bei der Polymerisation zurückzuführen ist. Die Mesoporosität liegt bei 7%. Die BET-Auswertung ergibt eine Oberfläche von $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

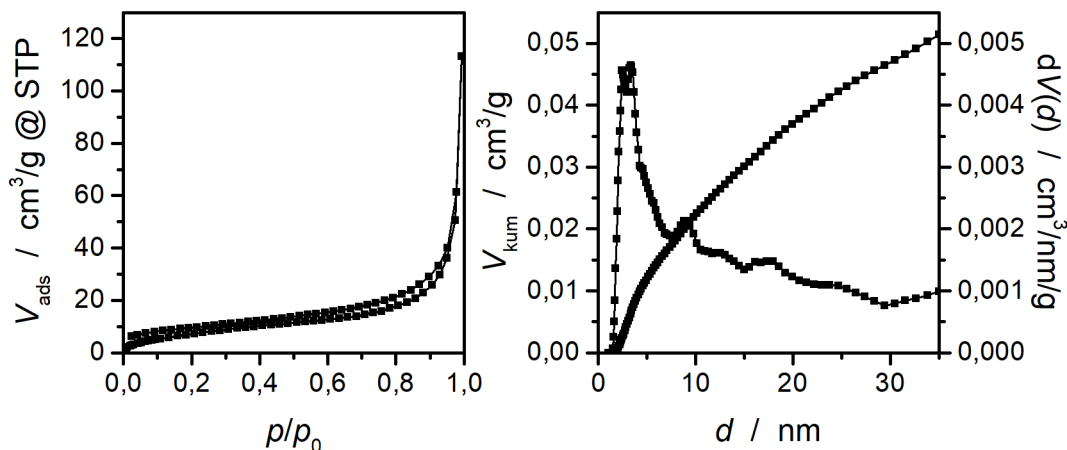


Abbildung 4.2-5: N₂-Physisorptionsdaten des PDVB-Monoliths aus der Synthese mit makroporösem SiO₂ als Templat; links: Isotherme; rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilung (NLDFT N₂ auf Kohlenstoff, Zylinderporen, Desorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

Die MIP (siehe **Abbildung 4.2-6**) liefert eine Makroporengröße von 400 nm und ein Makroporenvolumen von $1,030 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Im Porengrößenbereich unterhalb der Makroporen ist ein weiterer Anstieg des Porenvolumens auf insgesamt $1,171 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ zu sehen.

Dies ist jedoch nicht auf eine ausgeprägte zweite Porengröße zurückzuführen, sondern vielmehr auf die unvollständige Porenausfüllung des Templats mit PDVB aufgrund der Verwendung eines Monomer-Lösungsmittel-Gemischs und gegebenenfalls eine damit verbundene Kompression des Materials während der Messung.

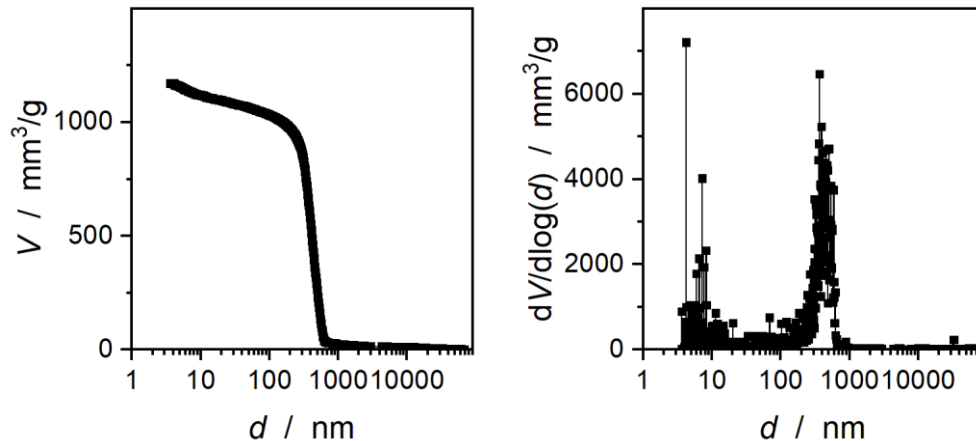


Abbildung 4.2-6: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (links) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilung des PDVB-Monoliths aus der Synthese mit makroporösem SiO_2 als Templat.

Die REM-Aufnahmen (siehe **Abbildung 4.2-7**) lassen eine im Vergleich zum Templat inverse Struktur erkennen.

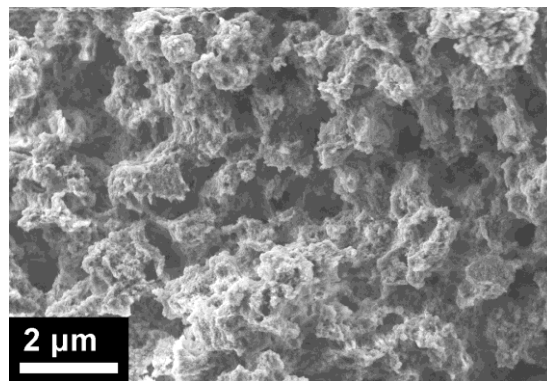


Abbildung 4.2-7: REM-Aufnahmen des PDVB-Monoliths aus der Synthese mit makroporösem SiO_2 als Templat.

Anhand der ermittelten Materialcharakteristika von Templat und Abdruck lässt sich nun der Templatierungserfolg beurteilen und feststellen, ob die Mikroporen abgeformt werden oder – wie anvisiert – nicht. Die in 4.1 angestellten Berechnungen zum Vergleich von Templat und Abdruck und zur Bewertung des Templatierungserfolgs lassen sich bei den in diesem Abschnitt benutzten nicht-mesoporösen Templaten so nicht ohne Weiteres

anwenden. Nach Gleichung (19) (Seite 65) sollten die materialvolumenspezifischen Oberflächen S_m für Templat und Abdruck bei optimaler Templatierung identisch sein. Zwischen $S_{m, \text{Templat}} = 325 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$ und $S_{m, \text{PDVB}} = 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-3}$ besteht jedoch ein Größenordnungsunterschied. Die Mikroporosität sorgt im Templat für eine vergleichsweise große Oberfläche, die sich im Abdruck nicht widerspiegelt. Weiterhin sollte die Summe der Porositäten von Templat und Abdruck gemäß Gleichung (18) (Seite 65) im Optimalfall 1 betragen. Mit 74% und 55% beträgt die Summe 1,29, ein Wert deutlich größer 1. Neben den Mikroporen im Templat spielt hier die durch das Lösungsmittel ins Polymer eingebrachte Porosität eine Rolle. Als weiterer Anhaltspunkt können die Mikro–Mesoporositäten betrachtet werden. Deren Summe wäre bei einem idealen Abdruck ebenfalls 1. Die Summe aus $P_{\text{meso, Templat}} = 30\%$ und $P_{\text{meso, PDVB}} = 7\%$ ist jedoch deutlich kleiner 1. Damit ist ein weiterer Beleg dafür erbracht, dass die Mikroporosität des SiO_2 -Monoliths sich nicht auf den PDVB-Monolith überträgt.

Ein Vergleich der Makroporositäten – bei denen der Einfluss der Mikro- und Mesoporen herausgerechnet wird – lässt Rückschlüsse auf den Templatierungserfolg auf der Makroebene zu. Die Summe von $P_{\text{makro, Templat}} = 56\%$ und $P_{\text{makro, PDVB}} = 51\%$ ist zwar mit 1,07 auch größer als 1, aber in Anbetracht der Anisolverwendung und der Volumenabnahme während der Polymerisation, die beide zusätzliche Porosität erzeugen, deutet dieses Ergebnis auf ein gutes Templatierungsergebnis des Makroporenraums hin.

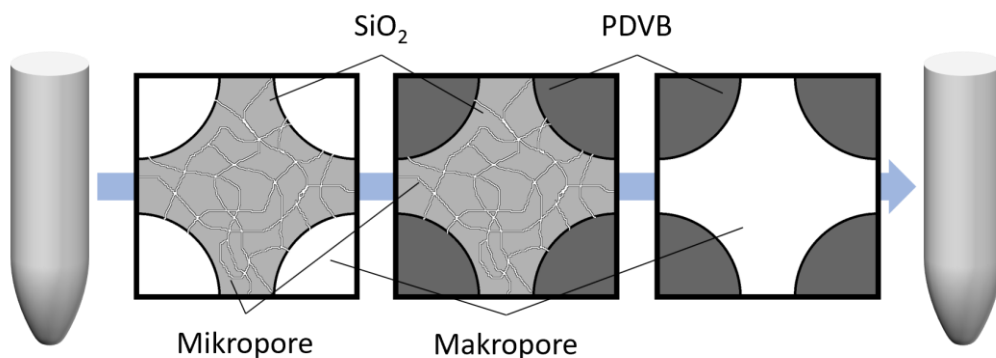


Abbildung 4.2-8: Schematische Darstellung des Templatierungsverlaufs mit einem nicht-mesoporösen Templatmonolith.

Zusammenfassend für diesen Teil konnte gezeigt werden, dass der Mikroporenraum eines nicht-mesoporösen Templatmonoliths nicht abgebildet wird. Der Verlauf der Templatie-

rung ist in **Abbildung 4.2-8** schematisch dargestellt. Das mikroporöse Skelett des Templats liefert wie anvisiert lediglich die Bildung von Makroporen im Produktmonolith. Damit sind die verwendeten Monolithe als Makroporentemplant für eine kombinierte Templatierung geeignet.

4.3 Templatoptimierung – Mesoporentemplatierung

Nachdem im letzten Kapitel gezeigt werden konnte, dass die Verwendung nicht-mesoporöser SiO₂-Monolithe als Templat geeignet ist, um ein Makroporennetzwerk zu generieren, soll im nächsten Schritt die Mesoporengenerierung untersucht werden. Dazu sind grundsätzlich weiche und harte Templatierungsmethoden möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche literaturbekannte Syntheserouten, die weiche Templatierung verwenden,^[78,79] getestet. Dabei werden Mischungen aus Monomer, Initiator und porogenen Lösungsmitteln in einem Autoklaven polymerisiert. Die Methoden wurden jedoch als ungeeignet eingestuft. Die erhaltenen Polymere waren mechanisch instabil: Sie zerfielen beim Herausnehmen aus dem Autoklaven oder spätestens beim Trocknen. Außerdem waren die erhaltenen Porengrößenverteilungen sehr breit. Diese Ergebnisse waren unabhängig davon, ob die Monomer-Lösungsmittel-Mischungen unmittelbar nach Mischen oder nach Lagerung bei etwa 5 °C – um die Dauer der Infiltration in einen nicht-mesoporösen SiO₂-Monolith zu simulieren – polymerisiert wurden. Daher wurde auch für die Generierung des Mesoporenraums auf harte Templatierung zurückgegriffen.

4.3.1 mesoporöse Ludox-Gläser

Geeignete Template sollten aus Dispersionen mit SiO₂-Nanopartikeln erhalten werden. Dafür wurden Ludox-Nanopartikel verwendet, da diese im für die Mesoporen angestrebten Größenbereich als anionische, monodisperse Dispersionen kommerziell erhältlich sind. Die Ludox-Partikel unterscheiden sich teilweise in der Partikelgröße – und dadurch den Oberflächen – sowie in den Gegenionen – und damit der Stabilisierung der Dispersionen (siehe **Tabelle 10**).

Tabelle 10: Eigenschaften der eingesetzten Ludox-Dispersionen laut Herstellerangaben.^[157] Die Zahl in der Produktbezeichnung gibt den SiO₂-Gehalt in der Dispersion in Massenprozent an

Ludox-Dispersion	d / nm	$S / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	Gegenion	pH
SM-30	7	350	Na ⁺	10
HS-30	12	220	Na ⁺	9,7
AS-30	12	220	NH ₄ ⁺	9,6
TM-50	22	140	Na ⁺	9

Zunächst wurden unterschiedliche, der Stabilisierung angepasste Methoden zur Fällung der Partikel getestet, die jedoch teilweise die Dispersionen nicht brechen konnten und teilweise dazu führten, dass die Partikel lose anstatt zu Festkörpern agglomerierten. Wurden die Dispersionen ohne Zusätze langsam in Petrischalen mit nicht vollständig geschlossenem Deckel eingetrocknet, wurden transparente, glasartige Festkörper erhalten. Wegen ihrer Größe und den dadurch während des Trocknens auftretenden Spannungen sind diese Festkörper – besonders nahe der Öffnung zwischen Petrischale und Abdeckung – gerissen und in unterschiedlich große Stücke zerbrochen. Die einzelnen Bruchstücke wiesen zum großen Teil immer noch Kantenlängen von mehreren Zentimetern auf. Im nächsten Schritt wurden die Gläser gesintert, um den Partikelzusammenhalt zu verbes-

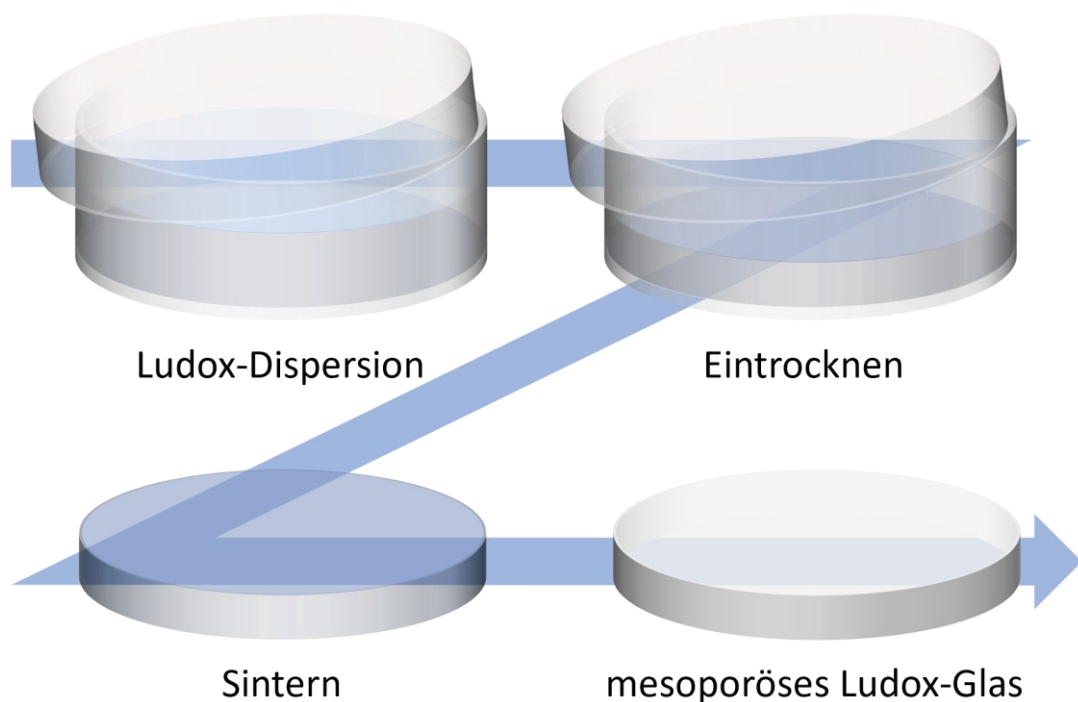


Abbildung 4.3-1: Schematische Darstellung des Syntheseverlaufs eines Ludox-Glases.

sern. Der Verlauf der Synthese der Ludox-Gläser ist in **Abbildung 4.3-1** schematisch dargestellt. Die Gläser wurden vor und nach Sintern mittels Physisorption charakterisiert. Das gesinterte Glas, das aus der SM-30-Dispersion erhalten wurde, wurde zusätzlich mittels REM charakterisiert. Da in diesem Teil nicht mit dem Auftreten von Makroporen zu rechnen ist, wurde keine Charakterisierung mittels MIP durchgeführt.

Die Bezeichnungen der Proben in diesem Teil setzen sich zusammen aus der Kennzeichnung der Synthesestufe, aus der die Probe stammt – SIO2-VS (vor Sintern), SIO2-NS (nach Sintern), KOMP oder POLY –, gefolgt von der Bezeichnung der verwendeten Partikelart – SM, HS, AS oder TM.

Die Physisorptionsisothermen (siehe **Abbildung 4.3-2 - Abbildung 4.3-5**) sind vom Typ IVa nach IUPAC.^[62] Die Hystereseschleifen sind vom Typ H2(a) und auf die genähert sphärischen Mesoporen mit einer engen Verteilung an Porenhalsweiten, die Porenblokkierung auslöst, zurückzuführen. Diese Effekte zeigen sich auch in den DFT-Auswertungen. In den aus den Adsorptionszweigen gewonnenen Porengrößenverteilungen sind jeweils zwei Maxima zu sehen. Das Maximum bei größerer Porenweite entspricht dem Raum zwischen den Partikeln, das Maximum bei kleinerer Porenweite den Porenhälsen. In den Auswertungen der Desorptionszweige ist jeweils nur ein Maximum bei der Porengröße zu sehen, bei der sich in der Adsorptions-Auswertung das Maximum befindet, das den Porenhälsen entspricht. Die Physisorptionsergebnisse ändern sich nach Sintern bei 500 °C größtenteils wenig. Die Isothermen sind leicht nach oben verschoben, weisen also etwas größere Adsorptionsvolumina auf. Gleiches gilt für die DFT-Auswertungen. Die Porengrößen ändern sich kaum, lediglich die Gesamtporenvolumina steigen. Bei den HS-Gläsern sind diese Unterschiede stärker ausgeprägt und betragen etwa 40%. Ein möglicher Grund für die Adsorptionssteigerung ist die Desorption und Calcinierung oberflächengebundener Stoffe während des Sinterns, wie beispielsweise der Gegenionen, wodurch keine zusätzliche Porosität geschaffen wird, sich die Bezugsmasse jedoch reduziert. Die Isothermen der vier Gläser unterscheiden sich zum Teil deutlich in der Lage der Hystereseschleife und dem adsorbierten Gasvolumen. Die Unterschiede in den Porengrößenverteilungen fallen deutlich geringer aus. Die Lagen der Maxima beispielsweise unterscheiden sich kaum. Sie liegen bei etwa 5 nm für das erste Maximum des Adsorptionszweigs, zwischen 7,6 nm und 8,8 nm für das zweite Maximum des Adsorptionszweigs und zwischen 4,9 nm und 6,8 nm für das Maximum des Desorptionszweigs. Es ist aber

zu beachten, dass beim zweiten Peak der TM-Gläser ein deutliches Tailing vorliegt, die Poren im Mittel also deutlich größer sind. Auffällig ist außerdem, dass die Physisorptionsergebnisse der AS-Gläser denen der SM-Gläser deutlich ähnlicher sind als denen der HS-Gläser (siehe **Abbildung 4.3-6**), obwohl die Partikelgröße der HS- und AS-Gläser (siehe **Tabelle 10**) gleich und die Physisorptionsergebnisse daher ebenfalls ähnlich sein sollten. Die BET-Oberflächen sind geringer als in den Herstellerangaben, folgen aber, bis auf die AS-Gläser, dem angegebenen Trend. Die Porositäten der gesinterten Gläser liegen zwischen 29% und 41% und damit deutlich über der theoretischen Porosität dichter Kugelpackungen von 26%. Das ist darauf zurückzuführen, dass sich die Partikel beim Trocknen nicht perfekt dicht packen und viele Fehlstellen aufweisen. Auch die Dichte von Nanopartikeln kann von der Bulkdicke abweichen, wodurch die Porosität falsch eingeschätzt würde. Die BET-Oberflächen S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} , -volumina $V_{\text{P,meso}}$ und -porositäten P_{meso} sind in **Tabelle 12** (Seite 90) zusammengefasst.

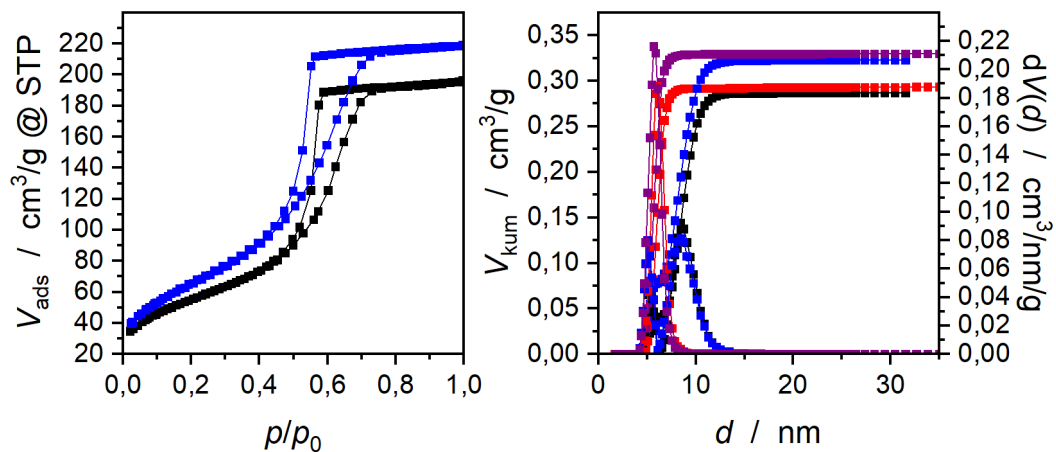


Abbildung 4.3-2: N_2 -Physisorptionsdaten der SM-Gläser vor und nach Sintern; links: Isothermen vor (schwarz) und nach Sintern (blau); rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilung vor (Adsorptionszweig: schwarz; Desorptionszweig: rot) und nach Sintern (Adsorptionszweig: blau; Desorptionszweig: lila) (NLDFT N_2 auf SiO_2 , Zylinder-/Kugelporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung; sowie NLDFT N_2 auf SiO_2 , Zylinderporen, Desorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

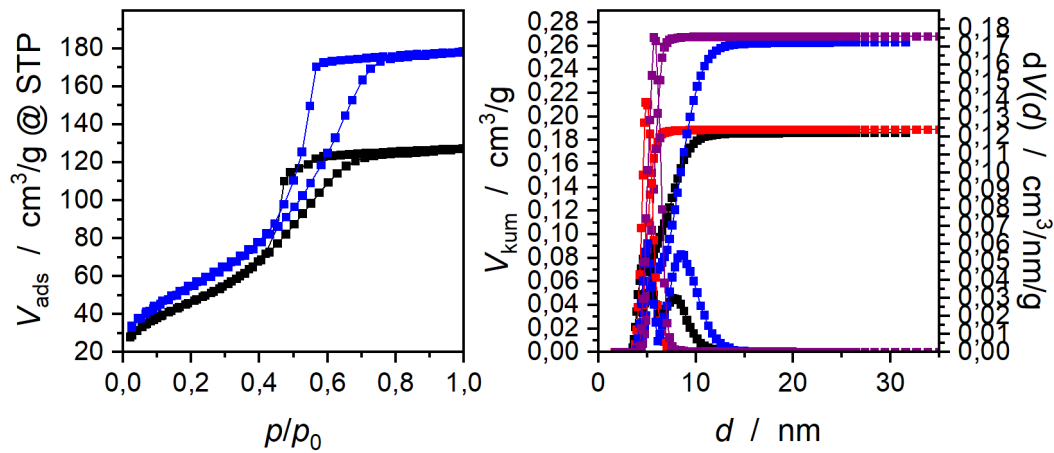


Abbildung 4.3-3: N₂-Physisorptionsdaten der HS-Gläser vor und nach Sintern; links: Isothermen vor (schwarz) und nach Sintern (blau); rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilung vor (Adsorptionszweig: schwarz; Desorptionszweig: rot) und nach Sintern (Adsorptionszweig: blau; Desorptionszweig: lila) (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinder-/Kugelporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung; sowie NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinderporen, Desorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

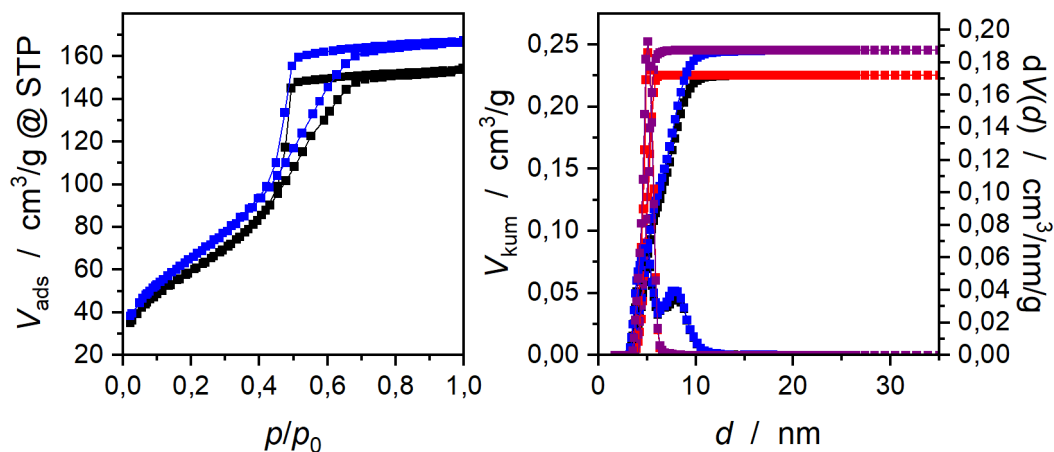


Abbildung 4.3-4: N₂-Physisorptionsdaten der AS-Gläser vor und nach Sintern; links: Isothermen vor (schwarz) und nach Sintern (blau); rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilung vor (Adsorptionszweig: schwarz; Desorptionszweig: rot) und nach Sintern (Adsorptionszweig: blau; Desorptionszweig: lila) (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinder-/Kugelporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung; sowie NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinderporen, Desorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

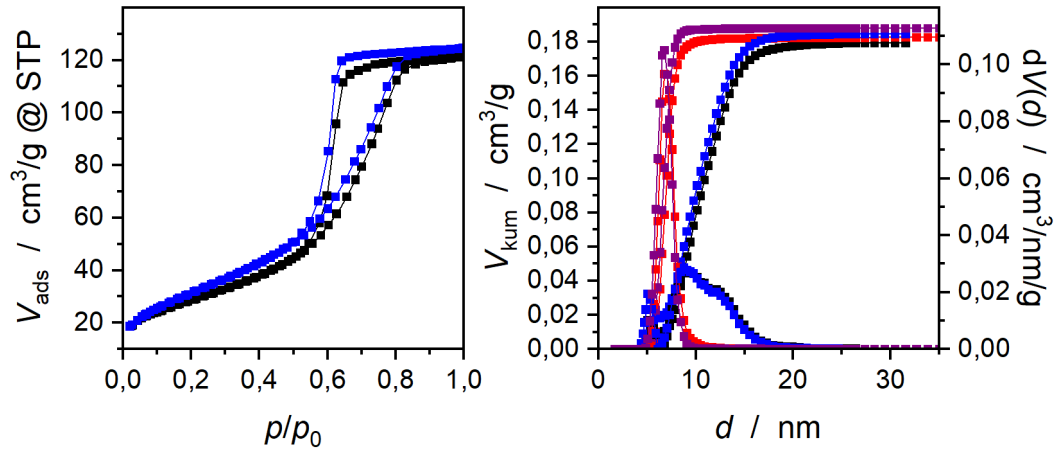


Abbildung 4.3-5: N₂-Physisorptionsdaten der TM-Gläser vor und nach Sintern; links: Isothermen vor (schwarz) und nach Sintern (blau); rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilung vor (Adsorptionszweig: schwarz; Desorptionszweig: rot) und nach Sintern (Adsorptionszweig: blau; Desorptionszweig: lila) (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinder-/Kugelporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung; sowie NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinderporen, Desorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

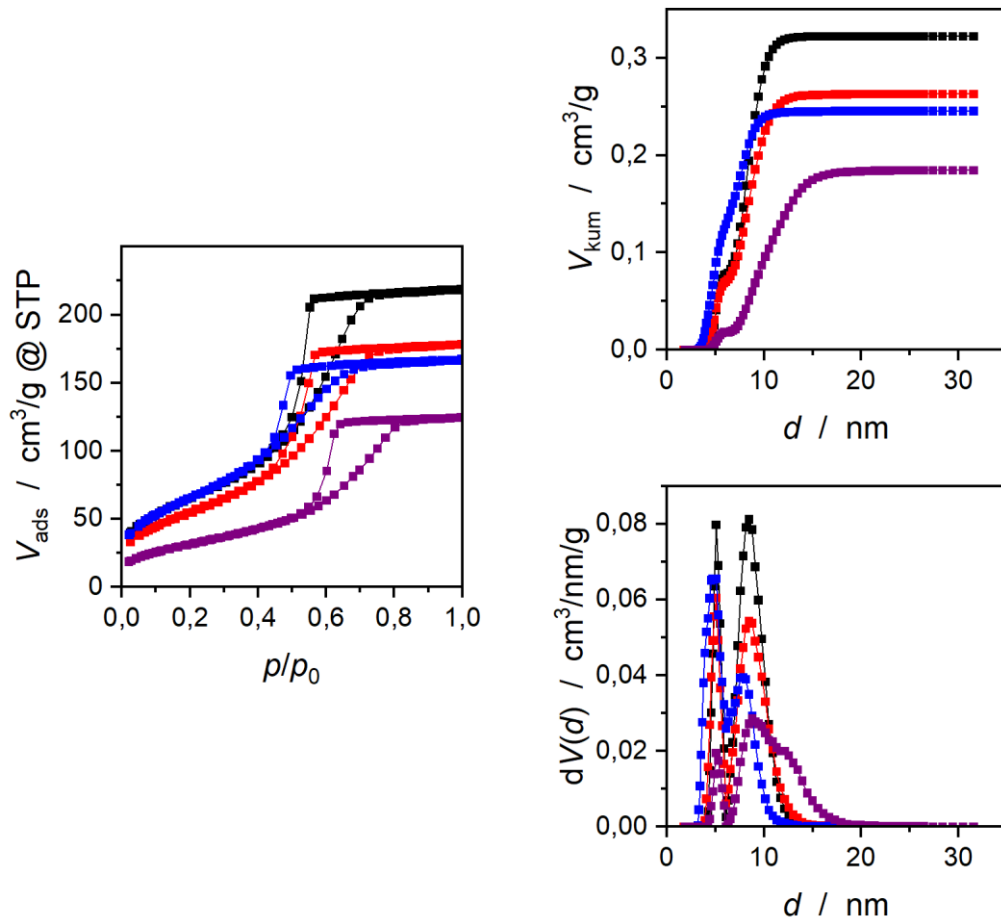


Abbildung 4.3-6: N₂-Physisorptionsdaten der gesinterten Ludox-Gläser SIO₂-NS-SM (schwarz), SIO₂-NS-HS (rot), SIO₂-NS-AS (blau) und SIO₂-NS-TM (lila); links: Isothermen; rechts: kumulative (oben) und differentielle (unten) Porengrößenverteilungen (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinder-/Kugelporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

Die REM-Aufnahmen (siehe **Abbildung 4.3-7**) des Ludox-SM-Glases zeigen eine ebene Oberfläche. Bei höherer Vergrößerung sind die zusammengelagerten Partikel mit den intrapartikulären Poren zu erkennen. Ebenfalls zu sehen sind etliche Fehlstellen. Wie bereits weiter oben aufgeführt sind diese eine Ursache für die deutlich über den theoretischen Werten liegenden Porositäten.

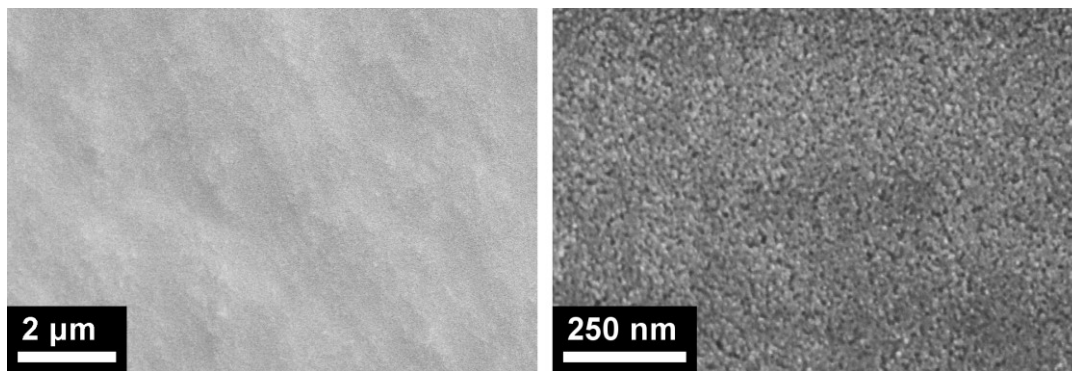


Abbildung 4.3-7: REM-Aufnahmen des gesinterten SM-Glases SIO₂-NS-SM.

4.3.2 Kompositmaterialien

Die Ludox-Gläser wurden als Template in Prozessen mit lösungsmittelfreiem DVB eingesetzt. Die erhaltenen Kompositmaterialien wurden mittels Physisorption charakterisiert. Außerdem wurde eine Restmassenbestimmung durch Verbrennen eines Probesteils bei 1000 °C an Luft durchgeführt.

Die Physisorptionsisothermen (siehe **Abbildung 4.3-8**) von KOMP-AS und KOMP-TM zeigen kaum Adsorption und keine den IUPAC-Typen^[62] entsprechende Isothermenform, sondern ungleichmäßige, stufenartige Verläufe. Solche Isothermenformen treten dann auf, wenn Proben mit besonders geringer Oberfläche untersucht werden. Das deutet darauf hin, dass entweder die Porenfüllung annähernd vollständig war und das Komposit aus einem massiven Material besteht oder geschlossene Porosität vorliegt. Die Bewertung, was hier der Fall ist, erfolgt durch die Untersuchung der Zusammensetzungen der Komposite und die Berechnung des Infiltrationsgrads weiter unten. Auch auf solche Isothermen können die üblichen Modelle zur Auswertung angewendet werden, den Ergebnissen kommt aufgrund der fehlenden Informationen in der Isotherme aber keine Bedeutung zu. Die Isothermen von KOMP-HS und KOMP-SM haben eine mit den Templatisothermen (siehe **Abbildung 4.3-6**) vergleichbare Form, weisen aber deutlich gesenkte Ad-

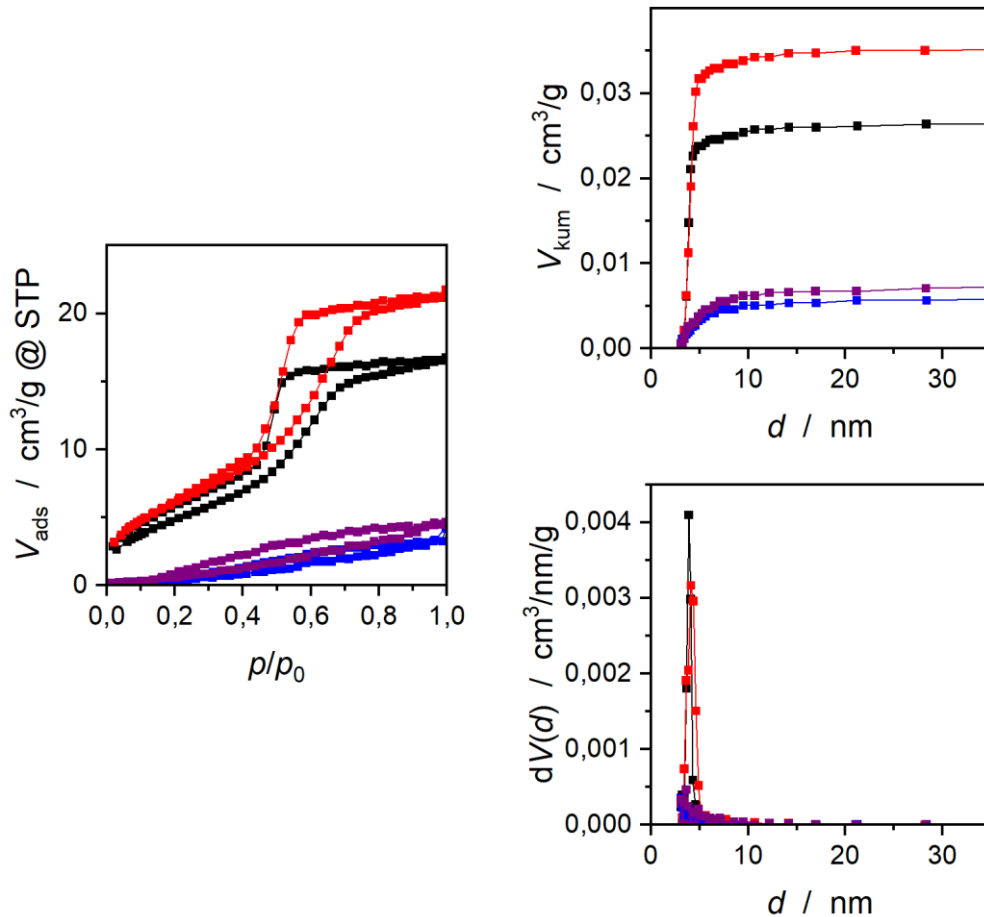


Abbildung 4.3-8: N₂-Physisorptionsdaten der Kompositmaterialien, die aus dem Prozess der Ludox-Gläser mit lösungsmittelfreiem DVB erhalten wurden; links: Isothermen; rechts: kumulative (oben) und differentielle (unten) Porengrößenverteilungen (schwarz: KOMP-SM; rot: KOMP-HS; blau: KOMP-AS; lila: KOMP-TM) (BJH).

sorptionsvolumina auf. Im Druckbereich $p/p_0 > 0,6$ sind auch bei diesen beiden Isothermen leichte Ungleichmäßigkeiten zu erkennen. Diese und das geringe Adsorptionsvolumen deuten auf einen unvollständigen, aber hohen Porenfüllungsgrad hin, was zu einem geringen Porenvolumen und damit geringer Oberfläche führt. Außerdem ist zu sehen, dass die Isotherme von KOMP-SM im unteren Bereich nicht schließt. Das kann entweder auf den bereits in 4.1 beschriebenen Effekt des Schwellens des Polymers zurückzuführen sein oder auf Messungenauigkeiten aufgrund der geringen Materialoberfläche. Die Poren in KOMP-SM und KOMP-HS sind laut BJH-Auswertung 3,9 nm bzw. 4,1 nm groß und damit geringfügig kleiner als in den Templatmaterialien. Der Größenunterschied könnte daher kommen, dass Porengrößen bei Anwendung der BJH-Methode unterschätzt werden (siehe 2.2.1 auf Seite 20). Die Mesoporenvolumina liegen bei $0,027 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und

$0,036 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Auch das deutet darauf hin, dass die meisten Poren komplett gefüllt, manche Poren aber vollständig frei sind. Die BET-Oberflächen betragen noch $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die spezifischen Porenvolumina V_P sind in **Tabelle 11** aufgeführt.

Bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ verbrennt PDVB an Luft rückstandsfrei. Für die erhaltenen Restmassen zur Bestimmung der Zusammensetzung der Komposite ist also keine Korrektur vorzunehmen. Die eingesetzten Massen $m_{\text{ges.}}$, Restmassen m_{SiO_2} , Mischdichten ρ_{Komposit} , Porositäten aus Porositätsanalytik P und Kompositzusammensetzungen P_m , spezifischen Porenvolumina $V_{P,m}$ und Infiltrationsgrade X sind in **Tabelle 11** zusammengefasst.

Tabelle 11: Massen vor und nach Verbrennen $m_{\text{ges.}}$ und m_{SiO_2} , Mischdichten ρ_{Komposit} , Porositäten und spezifische Porenvolumina aus Physisorption P und V_P und aus Kompositzusammensetzung P_m und $V_{P,m}$ sowie Infiltrationsgrade X der Kompositmaterialien

Probenbezeichnung	$m_{\text{ges.}}$ / g	m_{SiO_2} / g	ρ_{Komposit} / gcm^{-3}	P / %	P_m / %	V_P / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{P,m}$ / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	X / %
KOMP-SM	0,1108	0,0890	1,84	5	13	0,027	0,080	69
KOMP-HS	0,1267	0,1010	1,83	6	4	0,036	0,024	88
KOMP-AS	0,1311	0,1066	1,85	1	5	0,007	0,029	85
KOMP-TM	0,1256	0,1045	1,88	1	0	0,007	0,000	100

Wie die Physisorptionsisothermen bereits vermuten ließen, weisen die Komposite KOMP-AS und KOMP-TM nur noch spezifische Porenvolumina V_P von etwa $0,007 \text{ gcm}^{-3}$ auf. Für KOMP-TM wird durch die Untersuchung der Zusammensetzung bestätigt, dass keine nennenswerte Porosität mehr vorhanden ist. Der Infiltrationsgrad X nach Gleichung (10) (siehe Seite 54) liegt bei 100% und das spezifische Porenvolumen $V_{P,m}$ nach Gleichung (17) (siehe Seite 56) bei $0,000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Für KOMP-AS gibt es leichte Abweichungen. Es ergibt sich ein Infiltrationsgrad X von 85% und ein spezifisches Porenvolumen $V_{P,m}$ von $0,029 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Dieser Unterschied in den Porositäten kann auf Inhomogenitäten in der Probe oder wahrscheinlicher auf geschlossene Porosität zurückzuführen sein. Für KOMP-HS ergibt sich ein Infiltrationsgrad X von 88%, ein spezifisches Porenvolumen V_P von $0,036 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und $V_{P,m}$ von $0,024 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Dass hier die Porosität aus der Zusammensetzungbestimmung größer ist als die aus der Porositätsanalytik kann wieder auf Inhomogenitäten in der Probe, Fehler in der angenommenen Dichte oder auf Bulkpolymer im verbrannten Probenanteil zurückzuführen sein. Die Abweichungen in

KOMP-SM sind noch größer. Der Infiltrationsgrad beträgt nur 69%, das spezifische Porenvolumen aus Physisorption $0,027 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und das spezifische Porenvolumen aus der Kompositzusammensetzung $0,080 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Diese Differenz lässt sich ebenfalls am ehesten durch geschlossene Porosität erklären.

Die Analytik der Kompositmaterialien deutet auf gute bis sehr gute Infiltrationsergebnisse hin. Vermutlich aufgrund des Schrumpfens während der Bulkpolymerisation treten Inhomogenitäten in den Materialien auf, die zu Abweichungen in den Analyseergebnissen führen.

4.3.3 mesoporöse Polymermaterialien

Die nach Auflösen des Templats erhaltenen Polymerproben wurden mittels Physisorption charakterisiert. Die vollständige Entfernung des Templats wurde durch vollständiges Verbrennen von Probenstücken bei 1000 °C an der Luft nachgewiesen. Die Probe POLY-SM wurde zusätzlich mittels REM charakterisiert.

Die Physisorptionsisothermen (siehe **Abbildung 4.3-9**) sind vom Typ IVa nach IUPAC^[62] und deuten auf das erwartete Netzwerk aus Kugelporen hin. Die Auswertung der Adsorptions- und Desorptionszweige (siehe **Abbildung 4.3-10**) liefert unterschiedliche Porengrößen, was auf die mit der Porenform zusammenhängende Porenblockierung zurückzuführen ist und eine Ermittlung der Kugelporen- und der Porenhalsdurchmesser zulässt. Wie bei den Ludox-Gläsern sind in den Porengrößenverteilungen der Adsorptionszweige mehrere Maxima zu sehen, die ebenfalls auf die Kugelporen und die Hälse zurückzuführen sind. Die Isothermen und Porengrößenverteilungen der Syntheserouten unterscheiden sich deutlich, wobei die Ergebnisse der AS- und SM-Route sich wie bereits bei den Templaten deutlich ähnlicher als die der AS- und HS-Route, in Teilen sogar fast deckungsgleich sind. Für POLY-SM ergibt sich eine BET-Oberfläche von $470 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, eine Porengröße von $9,3 \text{ nm}$, eine Porenhalsweite von $5,3 \text{ nm}$, ein Porenvolumen von $0,607 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und damit eine Porosität von 40%. Für POLY-AS ergibt sich eine BET-Oberfläche von $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, eine Porengröße von $9,3 \text{ nm}$, eine Porenhalsweite von $5,1 \text{ nm}$, ein Porenvolumen von $0,560 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und damit eine Porosität von 38%. Für POLY-HS ergibt sich eine BET-Oberfläche von $570 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, eine Porengröße von $16,7 \text{ nm}$ mit deutlichem Fronting, eine Porenhalsweite von $9,4 \text{ nm}$, ein Porenvolumen von $1,092 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$

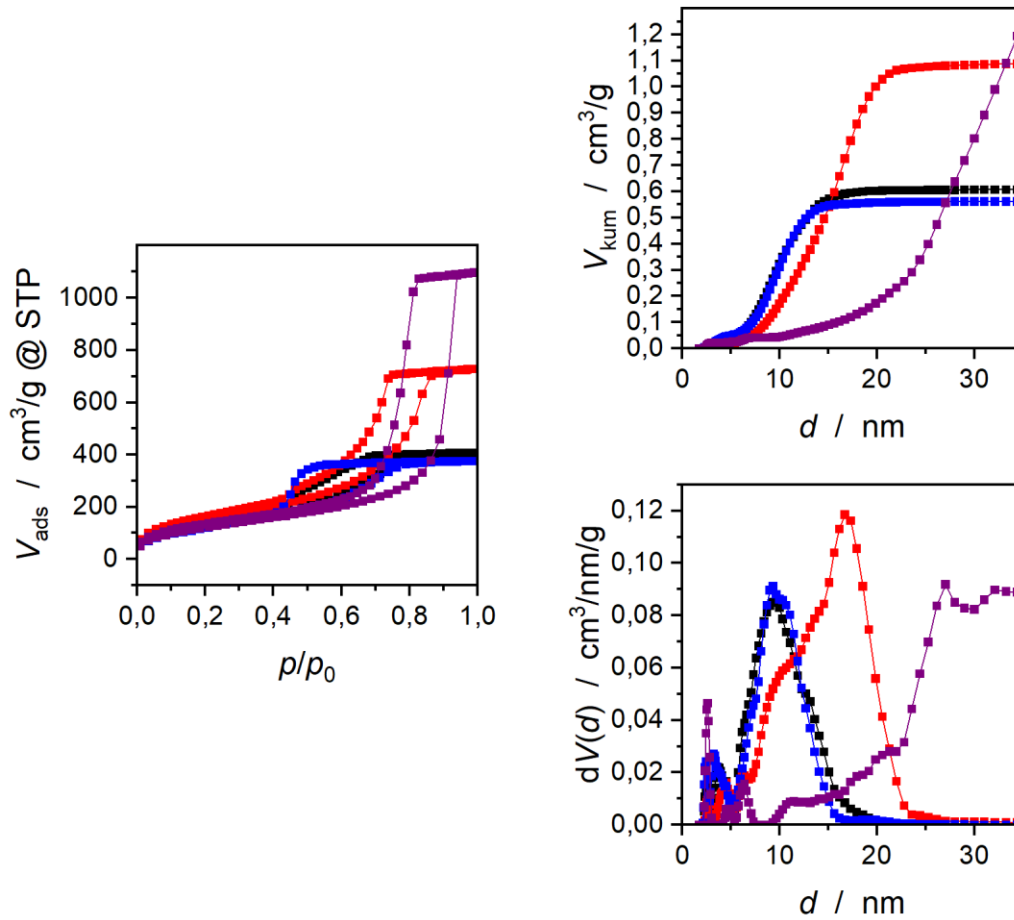


Abbildung 4.3-9: N_2 -Physorptionsdaten der mit Ludox-Templaten erhaltenen Polymermaterialien; links: Isothermen; rechts: kumulative (oben) und differentielle (unten) Porengrößenverteilungen (schwarz: POLY-SM; rot: POLY-HS; blau: POLY-AS; lila: POLY-TM) (QSDFT N_2 auf Kohlenstoff, Zylinder-/Kugelporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

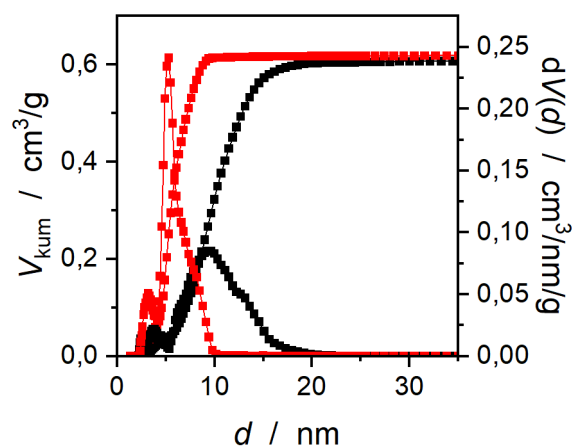


Abbildung 4.3-10: DFT-Auswertung der N_2 -Physorptionsdaten von POLY-SM; (schwarz: QSDFT N_2 auf Kohlenstoff, Zylinder-/Kugelporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung; rot: NLDFT N_2 auf Kohlenstoff, Zylinderporen, Desorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

und damit eine Porosität von 55%. Für POLY-TM ergibt sich eine BET-Oberfläche von $450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, eine sehr breite Porengrößenverteilung mit einem Maximum bei 27,0 nm, gefolgt von einem Plateau bis etwa 35 nm, eine Porenhalsweite von 12,6 nm, ein Porenvolumen von $1,662 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und damit eine Porosität von 65%. Vergleicht man die Porengrößen mit den Partikelgrößen der jeweiligen Ludox-Partikel, so fällt auf, dass diese – bis auf POLY-AS – gut miteinander korrelieren. Die Poren weisen einen Durchmesser auf, der jeweils etwa 1 1/3-mal so groß ist wie der zugehörige Partikeldurchmesser. Dieser Unterschied ist mit dem Schrumpfen des Materials während der Polymerisation zu begründen. Die BET-Oberflächen S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} , -volumina $V_{\text{P,meso}}$ und -porositäten P_{meso} sind in **Tabelle 12** zusammengefasst.

Die in 4.1 eingeführten und verwendeten Methoden zur Bewertung des Templatierungserfolgs – Summe der Porositäten von Templat und Abdruck entsprechend Gleichung (18) auf Seite 65 und materialvolumenspezifische Oberfläche entsprechend Gleichung (19) auf Seite 66 – lassen sich auch hier anwenden. Die Werte der Porositätssummen und materialvolumenspezifischen Oberflächen sind in **Tabelle 12** aufgeführt.

Die Summen der Porositäten von gesintertem Templat und Polymer liegen zwischen 0,73 und 0,93, wobei die HS- und TM-Materialien mit Werten über 0,90 der Porositätssumme 1 des Idealfalls perfekter Templatierung sehr nah kommen. Bei der TM-Route wies bereits das Komposit keine Porosität mehr auf, was auf eine sehr gute Abformung hindeutete. Dass die Porositätssummen für alle Materialien kleiner als 1 sind, widerspricht auf den ersten Blick theoretischen Überlegungen, nach denen die Summe aufgrund unvollständiger Infiltration und Material schrumpfung größer 1 sein müsste, da eine Summe kleiner 1 impliziert, dass Teile von Templat und Abdruck den selben Raum eingenommen haben. Eine Erklärung ist das Vorliegen von unporösem Bulkmaterial in einer der Physisorptionsmessungen. Eine andere Erklärung ist, dass die Porosität im Templatmaterial, obwohl schon teilweise deutlich größer als der theoretische Wert für dichte Kugelpackungen, noch unterschätzt wurde. Das kann beispielsweise dadurch passiert sein, dass die näherungsweise kegelförmigen Zwickel zwischen den Ludox -Partikeln zu klein sind, um mit Stickstoffphysisorption erfasst zu werden oder bereits bei sehr niedrigen, in der Physisorptionsmessung nicht erfassten Drücken p/p_0 gefüllt wurden (siehe **Abbildung 4.3-11**).^[158]

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 12: BET-Oberflächen S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} , -volumina $V_{\text{P,meso}}$ und -porositäten P_{meso} , materialvolumenspezifische Oberflächen S_{m} der Ludox-Gläser vor und nach Sintern und der resultierenden Polymermaterialien sowie Summen der Mesoporositäten der gesinterten Ludox-Gläser und der Polymermaterialien

Probenbezeichnung	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{meso}} / \text{nm}$	$V_{\text{P,meso}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$P_{\text{meso}} / \%$	$S_{\text{m}} / \text{m}^2\text{cm}^{-3}$	$\Sigma P_{\text{meso}} / \%$
SIO2-VS-SM	200	5,1 ^{a)} /8,8 ^{b)} /6,1 ^{c)}	0,287	39	270	0,82
SIO2-NS-SM	240	5,1 ^{a)} /8,5 ^{b)} /5,7 ^{c)}	0,322	41	309	
POLY-SM	470	9,3 ^{b)} /5,1 ^{c)}	0,607	40	310	
SIO2-VS-HS	175	4,9 ^{a)} /7,6 ^{b)} /4,9 ^{c)}	0,186	29	273	0,91
SIO2-NS-HS	205	5,1 ^{a)} /8,5 ^{b)} /5,7 ^{c)}	0,262	37	286	
POLY-HS	570	16,7 ^{b)} /9,4 ^{c)}	1,092	55	285	
SIO2-VS-AS	220	4,9 ^{a)} /8,1 ^{b)} /5,1 ^{c)}	0,225	33	324	0,73
SIO2-NS-AS	245	5,1 ^{a)} /7,9 ^{b)} /5,1 ^{c)}	0,245	35	350	
POLY-AS	400	9,3 ^{b)} /5,1 ^{c)}	0,560	38	272	
SIO2-VS-TM	105	5,1 ^{a)} /8,8 ^{b)} /6,8 ^{c)}	0,179	28	166	0,93
SIO2-NS-TM	115	5,1 ^{a)} /8,8 ^{b)} /6,8 ^{c)}	0,184	29	180	
POLY-TM	450	27,0 ^{b)} /12,6 ^{c)}	1,662	65	175	

^{a)} Porenhalsweite aus Maximum der DFT-Auswertung des Adsorptionszweigs;

^{b)} Porendurchmesser aus Maximum der DFT-Auswertung des Adsorptionszweigs;

^{c)} Porenhalsweite aus Maximum aus der DFT-Auswertung des Desorptionszweigs

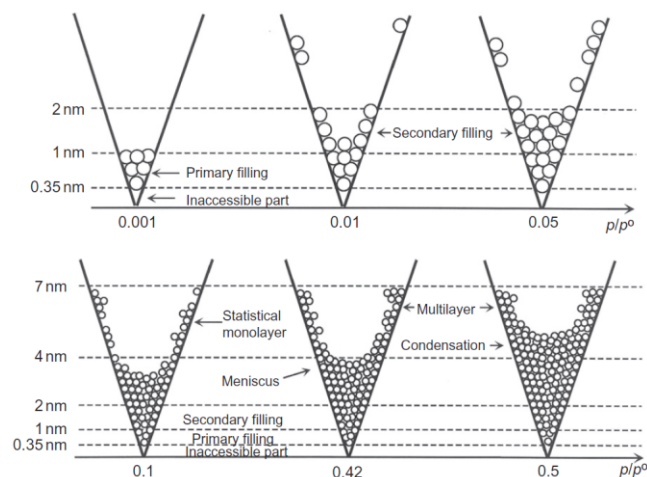


Abbildung 4.3-11: Schematische Darstellung der Porenfüllung mit Stickstoff bei 77 K bei unterschiedlichen Partialdrücken. Die Spitzen von Kegelporen werden bei sehr niedrigen Partialdrücken gefüllt (links-oben). Nachgedruckt mit Genehmigung.^[158] Copyright 2014 Elsevier

Für diese zweite These spricht auch, dass die festgestellte Summe der Porositäten mit der Partikelgröße steigt. Mit steigender Partikelgröße nimmt der Volumenanteil der bei extrem niedrigen Drücken gefüllten Zwickel am Gesamtporenvolumen ab; das Templatporenvolumen wird daher weniger unterschätzt. Die materialvolumenspezifischen Oberflächen von Templaten und Abdrücken stimmen – bis auf die AS-Route – überein, was für gute Templatierungsergebnisse spricht.

Die Verwendung von SiO_2 -Nanopartikeln zum Herstellen mesoporöser Gläser und die Verwendung dieser in der Templatierung führt zu mesoporösen Polymermaterialien mit meist enger Porengrößenverteilung. Der Verlauf der Templatierung ist in **Abbildung 4.3-12** schematisch dargestellt. Die Struktur des Mesoporennetzwerks ist zwar eine andere als in den hierarchisch-porösen SiO_2 -Monolithen – verknüpfte Kugelporen gegenüber einem Netzwerk von Zylinderporen –, die Durchmesser sind jedoch im anvisierten Bereich. Die untersuchten Nanopartikeldispersionen sind also geeignet, um die Mesoposität in hierarchisch-porösen Polymermonolithen zu erzeugen. Für den weiteren Verlauf der Arbeit wurde mit der Ludox SM-30-Dispersion weitergearbeitet.

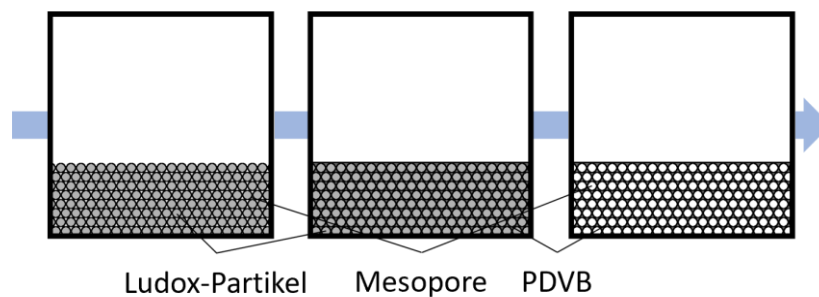


Abbildung 4.3-12: Schematische Darstellung des Templatierungsverlaufs mit Ludox-Glas als Templat.

4.4 Hierarchisch-poröse Polymermonolithe

Im folgenden Schritt wurden die Methoden zur Makro- und zur Mesoporengenerierung kombiniert. Dazu wurden nicht-mesoporöse SiO_2 -Monolithe zu Ludox-Dispersion gegeben, langsam eintrocknen gelassen und gesintert. Der Verlauf dieses Prozesses ist in **Abbildung 4.4-1** schematisch dargestellt. Die so erhaltenen Monolithe mit bimodaler Wandstärkenverteilung wurden dann mit Monomer – einer Mischung aus DVB und VBCI – infiltriert und dieses polymerisiert. VBCI wurde beigemischt, um Funktionalisierungs-

möglichkeiten im Polymermonolith zu eröffnen und die Materialeigenschaften an unterschiedliche Anwendungsanforderungen anpassen zu können. Im letzten Schritt wurde das SiO_2 -Templatgerüst mit wässriger Natronlauge herausgelöst und so Polymermonolithe erhalten. Als Folgeversuch wurde als Nachweis des Prinzips eine Funktionalisierung durchgeführt.

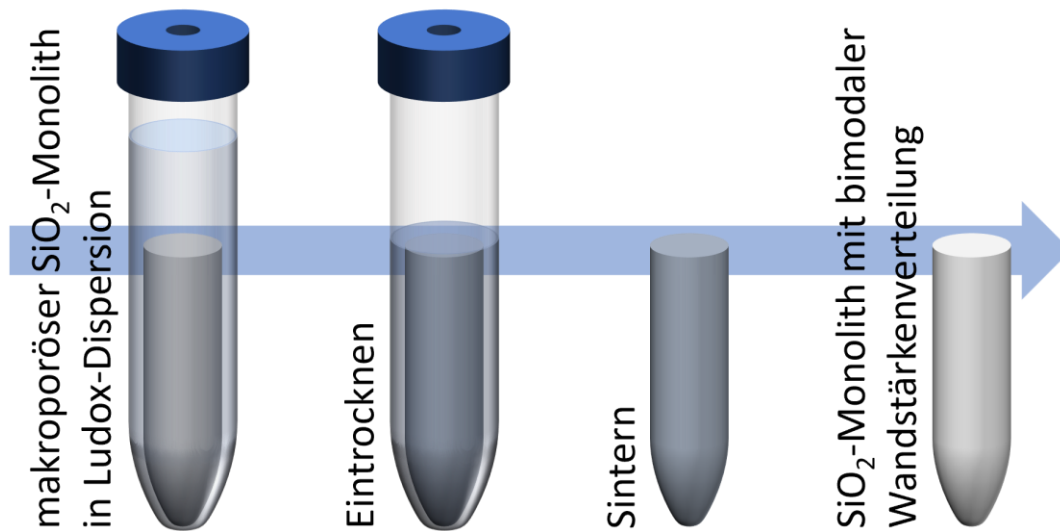


Abbildung 4.4-1: Schematische Darstellung des Syntheseverlaufs eines SiO_2 -Monoliths mit bimodaler Wandstärkenverteilung durch Infiltration von Ludox-Partikeln in einen nicht-mesoporösen SiO_2 -Monolith.

Die in diesem Teil verwendeten Probenbezeichnungen folgen einem ähnlichen Schema wie in den vorangegangenen Teilen der Arbeit. Der erste Teil der Bezeichnung ist wieder eine Kennzeichnung des Materials, aus dem die Probe besteht: SiO_2 , KOMP oder POLY. Für die SiO_2 -Materialien sind weitere Unterscheidungen notwendig. So folgt bei diesen ein M für den nicht-mesoporösen Monolith beziehungsweise ein MNP für mit Nanopartikeln infiltrierte Monolithe. Bei Letzteren wird wie in 4.3 in Abhängigkeit davon, ob die Probe gesintert ist oder nicht, ein NS oder VS angehängt. Um das Komposit- und das Polymermaterial von denen in den anderen Teilen zu unterscheiden, wird bei diesen ebenfalls MNP als Kennzeichen für den Syntheseweg mit Templat mit bimodaler Wandstärkenverteilung angehängt.

4.4.1 nicht-mesoporöse Templatmonolithe

Nicht-mesoporöse SiO₂-Monolithe wurden auf die gleiche Weise erhalten wie in 4.2. Um die Homogenität der Template untersuchen zu können, wurden einzelne Monolithe in drei Teile – oben, mitte und unten – geteilt und charakterisiert.

Die drei Stücke der Probe SIO₂-M wurden jeweils mit Physisorption und MIP untersucht. Da die Monolithe auf die gleiche Weise synthetisiert wurden wie in 4.2, wurde hier auf die Charakterisierung mittels REM verzichtet, da daraus keine weiteren Erkenntnisse gewonnen werden können. In **Abbildung 4.2-4** (siehe Seite 74) ist die REM-Aufnahme des nicht-mesoporöser SiO₂-Monoliths aus der Templatoptimierung abgebildet. **Abbildung 4.4-2** zeigt das Foto eines SIO₂-M-Monoliths.



Abbildung 4.4-2: Nicht-mesoporöser SiO₂-Monolith SIO₂-M.

Die Physisorptionsisothermen der untersuchten Teilstücke von SIO₂-M (siehe **Abbildung 4.4-3**) sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch und, wie die des SiO₂-Monoliths in 4.2, eine Mischung aus Typ I und II nach IUPAC^[62] und auch hier auf die makro–mikroporöse Struktur des Monoliths zurückzuführen. Die Porengrößenverteilung bestätigt dies. Die Porengröße beträgt 1 nm, die Porenvolumina 0,209–0,216 cm³g⁻¹, die Mesopositäten 31–32% und die BET-Oberflächen 460–470 m²g⁻¹. Die Werte für den Gesamtmonolith lassen sich als gewichtete Mittelwerte aus den Werten der Teilstücke berechnen. Daraus ergibt sich ein Mesoporenvolumen von 0,212 cm³g⁻¹, eine Mesoposität von 32% und eine BET-Oberfläche von 466 m²g⁻¹. Die BET-Oberflächen S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} , -volumina $V_{\text{P,meso}}$ und -porositäten P_{meso} sind in **Tabelle 13** (Seite 100) zusammengefasst.

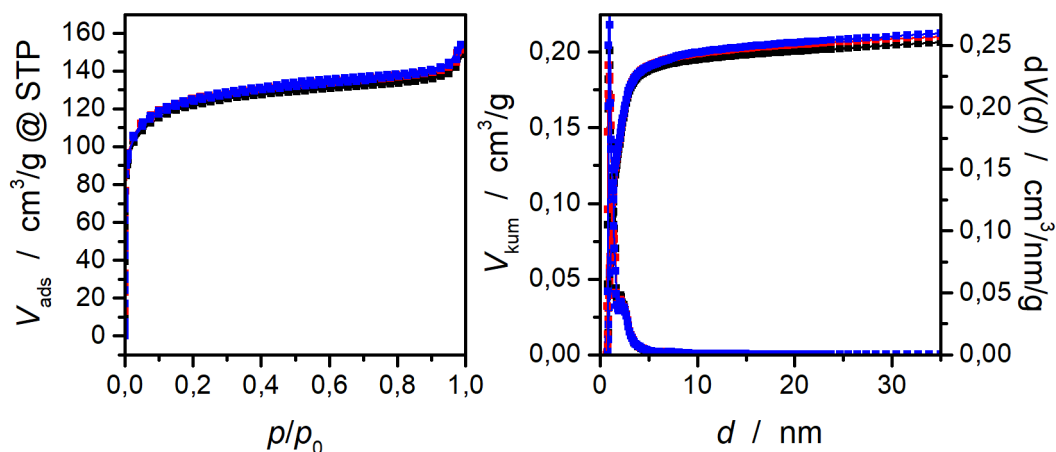


Abbildung 4.4-3: N₂-Physisorptionsdaten der SIO₂-M-Teilstücke; links: Isothermen; rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilungen (schwarz: oben; rot: mitte; blau: unten) (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinderporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

Die MIP (siehe **Abbildung 4.4-4**) liefert für die drei Teilstücke von SIO₂-M ebenfalls gleiche Ergebnisse. Die Makroporendurchmesser liegen bei 0,82–0,86 μm und die Makroporenvolumina bei 0,762–0,793 cm^3/g . Daraus ergeben sich Makroporositäten von 53–54%, Gesamtporenvolumina von 0,978–1,005 m^3/g und -porositäten von 68–69%. Als Mittelwerte für den Gesamtmonolith ergeben sich ein Makroporenvolumen von 0,778 cm^3/g , eine Makroporosität von 54%, ein Gesamtporenvolumen von 0,990 cm^3/g und eine Gesamtporosität von 69%. Die Makroporendurchmesser d_{makro} , -volumina $V_{\text{P,makro}}$ und -porositäten P_{makro} sowie Gesamtporenvolumina $V_{\text{P,ges.}}$ und -porositäten $P_{\text{ges.}}$ sind in **Tabelle 14** (Seite 101) zusammengefasst.

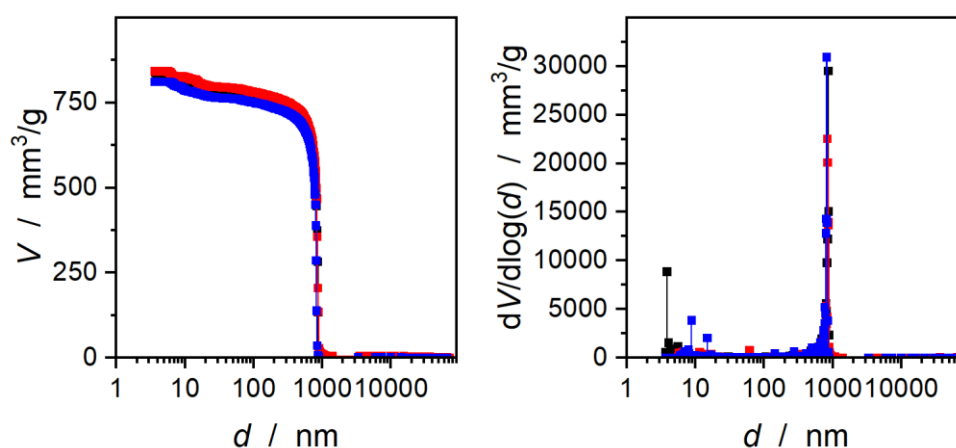


Abbildung 4.4-4: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (links) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilungen der SIO₂-M-Teilstücke (schwarz: oben; rot: mitte; blau: unten).

4.4.2 Templatmonolithe mit bimodaler Wandstärkenverteilung– vor Sintern

Durch Infiltration von Ludox-SM-30-Dispersion in nicht-mesoporöse SiO₂-Monolithe wurden die Proben SIO₂-MNP-VS erhalten. Drei Teilstücke wurden jeweils mittels Physisorption und MIP charakterisiert.

Die Physisorptionsisothermen (siehe **Abbildung 4.4-5**) der drei Teilstücke unterscheiden sich kaum und weisen aufgrund der intrapartikulären Mesoporen eine Hysterese des Typs IVa nach IUPAC^[62] auf. Die Isothermen laufen bei hohen Werten von p/p_0 jedoch nicht wie die Isothermen der reinen Ludox-Gläser (siehe **Abbildung 4.3-2 – Abbildung 4.3-5** ab Seite 81) in eine Sättigung, sondern steigen weiter an. Das deutet, wie bei den nicht-mesoporösen Ausgangsmonolithen, auf eine äußere Oberfläche in Form von Makroporen hin. Die Mikroporosität des Monolithskeletts ist in den Isothermen nicht zu sehen, da auf die Durchführung von Mikroporenanalytik verzichtet wurde. Was das für die Mesoporenvolumina und Mesoporositäten bedeutet, wird am Ende des Abschnitts zu SIO₂-MNP-VS betrachtet. Die DFT-Auswertung der Adsorptionsisotherme liefert für alle drei Teilstücke Porengrößen von 12 nm. Diese sind als Durchmesser der Partikelzwischenräume zu interpretieren. Die Auswertung der Desorptionsisotherme liefert Porendurchmesser von 8,8–9,1 nm. Diese sind als Durchmesser der Porenhälse, also der Verbindungskanäle zwischen den Partikelzwischenräumen, zu interpretieren. Die Mesoporenvolumina betragen

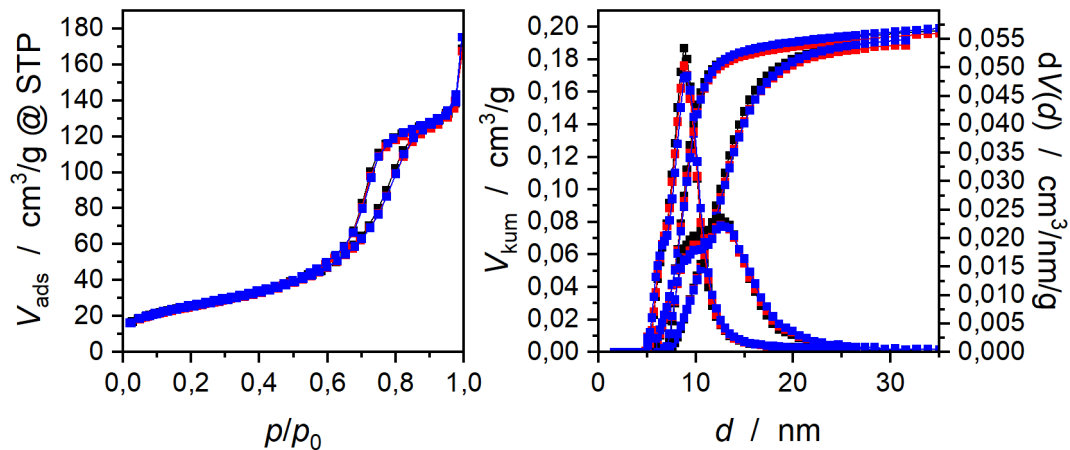


Abbildung 4.4-5: N₂-Physisorptionsdaten der SIO₂-MNP-VS-Teilstücke; links: Isothermen; rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilungen (schwarz: oben; rot: mitte; blau: unten) (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinder-/Kugelporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung; sowie NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinderporen, Desorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

für die drei Teilstücke $0,188\text{--}0,191\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Daraus ergeben sich Mesoporositäten von 29–30%. Die BET-Oberfläche beträgt bei allen Teilstücken $90\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Aus den Werten für die drei Teilstücke ergeben sich die Werte für den Gesamtmonolith von $V_{\text{P,meso}} = 0,190\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $P_{\text{meso}} = 29\%$ und $S_{\text{BET}} = 91\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Die BET-Oberflächen S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} , -volumina $V_{\text{P,meso}}$ und -porositäten P_{meso} sind in **Tabelle 13** (Seite 100) zusammengefasst.

Aus der MIP ergeben sich für die drei Teilstücke Porengrößenverteilungen (siehe **Abbildung 4.4-6**), die sich zwar stark ähneln, aber doch gewisse Unterschiede aufweisen. Zunächst ist festzustellen, dass neben der durch die infiltrierten Nanopartikel hervorgerufenen Mesoporosität weiterhin Makroporosität zu sehen ist. Die Makroporengröße ist gegenüber den Makroporen der SIO₂-M-Monolithe mit einem Durchmesser von $0,8\text{--}0,9\text{ }\mu\text{m}$ auf Durchmesser von $0,3\text{--}0,4\text{ }\mu\text{m}$ gesunken. Das deutet darauf hin, dass die Makroporen zumindest zu einem Teil nicht vollständig mit Nanopartikeln gefüllt wurden. Eine mögliche Erklärung ist, dass das Skelett der Monolithe gleichmäßig mit einer Schicht aus Nanopartikeln belegt wurde, wodurch der Durchmesser der Makroporen gesenkt wurde. Aufgrund der späteren Untersuchungen von SIO₂-MNP-NS (siehe Seite 102) wahrscheinlicher ist jedoch, dass das Ludox-Glas in den Makroporen während des Trocknens geschrumpft ist und sich Risse zwischen dem nicht-mesoporösen Monolithskelett und dem Ludox-Glas gebildet haben. Weiterhin fällt in den Porengrößenverteilungen auf, dass bei dem oberen und mittleren Teilstück weiterhin eine Population an Makroporen mit Durchmessern von etwa $0,8\text{ }\mu\text{m}$ vorhanden ist. Dabei handelt es sich offenbar um Bereiche im Monolith, die nicht oder kaum mit Nanopartikeln infiltriert wurden. Auffällig ist, dass der Anteil an uninfiltrierten Makroporen im mittleren Teilstück am höchsten ist, während das untere Teilstück keine uninfiltrierten Makroporen aufzuweisen scheint. Das könnte dadurch erklärt werden, dass die Ludox-Partikel, die durch die Infiltration mit Dispersion innerhalb des Monoliths vorlagen, während des Eintrocknens gut im Monolith nach unten sinken konnten, wodurch der mittlere und obere Teil des Monoliths an Partikeln verarmt ist. Aus der überstehenden Dispersion sind während des Trocknens Partikel in den Monolith eingesunken und haben den obersten Bereich der Makroporen verschlossen. Die Makroporenvolumina liegen bei $0,284\text{--}0,331\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und die Makroporositäten bei 31–34%. Auch hier spiegelt sich die unvollständige Infiltration mit Nanopartikeln wider, indem das mittlere Teilstück die höchste, das untere Teilstück die

niedrigste Porosität aufweist. Die mittleren Werte für den Gesamtmonolith sind für das Makroporenvolumen $0,310 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und für die Makroporosität 32%. Vergleicht man die mittlere Makroporosität von SIO2-M mit der von SIO2-MNP-VS, so ist aus der Reduktion von 54% auf 32% zu erkennen, dass 22% des Gesamtmaterialvolumens nun von mesoporösem Ludox-Glas eingenommen werden. Die Gesamtporenvolumina aus Physisorption und MIP liegen bei $0,475\text{--}0,519 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ – Mittelwert $0,500 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ – und die Gesamtporositäten bei 51–53% – Mittelwert 52%. Die Makroporendurchmesser d_{makro} , -volumina $V_{\text{P,makro}}$ und -porositäten P_{makro} sowie Gesamtporenvolumina $V_{\text{P,ges.}}$ und -porositäten $P_{\text{ges.}}$ sind in **Tabelle 14** (Seite 101) zusammengefasst.

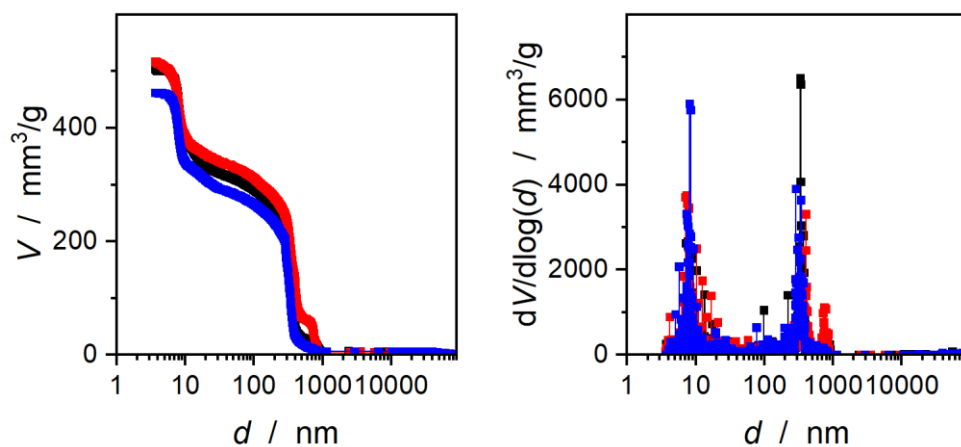


Abbildung 4.4-6: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (links) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilungen der SIO2-MNP-VS-Teilstücke (schwarz: oben; rot: mitte; blau: unten).

Da SIO2-MNP-VS ein Material ist, das sich aus SIO2-M und SIO2-VS-SM zusammensetzt, lässt sich rechnerisch die Plausibilität der Messergebnisse prüfen, indem nach Volumenanteil gewichtete Mittelwerte für Meso-, Makro- und Gesamtporenvolumen und -porositäten sowie BET-Oberfläche berechnet werden. Hierbei kommt zu tragen, dass bei der Physisorption für SIO2-MNP-VS keine Mikroporenanalytik durchgeführt wurde. Dadurch wird ein Teil des Mesoporenvolumens nicht erfasst. Die Skelettdichte ist darum geringer als angenommen; das durch MIP ermittelte spezifische Makroporenvolumen wird auf ein zu geringes Gesamtvolumen bezogen und die Makroporosität wird überschätzt. Das führt dazu, dass der Volumenanteil an Ludox-Glas als Differenz der Makroporositäten von SIO2-M und SIO2-MNP-VS unterschätzt wird. Dadurch ändert sich wiederum das Mesoporenvolumen, das in SIO2-MNP-VS aufgrund der Zusammensetzung

rechnerisch vorliegen müsste. Dieser Fehler lässt sich jedoch durch wenige Iterationsschritte beheben. Aus dieser Berechnung ergibt sich ein Mesoporenvolumen von $0,235 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ – wovon $0,067 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ auf Ludox-Glas und $0,168 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ auf das mikroporöse SiO_2 -Skelett zurückzuführen sind – eine Mesoporosität von 34%, eine BET-Oberfläche von $380 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ – $47 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ aus Ludox-Glas und $333 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ aus dem SiO_2 -Skelett – eine Makroporosität von 31% und eine Gesamtporosität von 55%. SiO_2 -MNP-VS besteht nach diesen Berechnungen zu 46Vol.% aus mikroporösem SiO_2 -Skelett, genau wie SiO_2 -M, und zu 23Vol.% aus Ludox-Glas. Besonders bei der Oberfläche ist ein großer Einfluss der nicht erfassten Mikroporen mit einem Faktor 4 gegenüber der Physisorptionsergebnisse zu sehen, während das nicht erfasste Mesoporenvolumen nur rund 20% des Physisorptionsergebnisses beträgt; ein Ergebnis, das aufgrund der enormen Oberfläche pro Porenvolumen bei Mikroporen Sinn ergibt. In diesem Rahmen sind die ermittelten Werte für SiO_2 -MNP-VS plausibel. Die berechneten Werte sind ebenfalls in **Tabelle 13** (Seite 100) und **Tabelle 14** (Seite 101) als SiO_2 -MNP-VS-rechnerisch aufgeführt.

4.4.3 Templatmonolithe mit bimodaler Wandstärkenverteilung – nach Sintern

Durch Sintern der SiO_2 -MNP-VS-Proben wurden die Proben SiO_2 -MNP-NS erhalten. Von diesen wurden erneut drei Teilstücke charakterisiert. Dazu wurden Physisorption und MIP verwendet. Zusätzlich wurden REM-Aufnahmen von SiO_2 -MNP-NS angefertigt. **Abbildung 4.4-7** zeigt einen solchen Monolith.



Abbildung 4.4-7: Mit Ludox-Partikeln infiltrierter, gesintertter SiO_2 -Monolith SiO_2 -MNP-NS.

Die Physisorptionsisothermen der SiO_2 -MNP-NS-Teilstücke (siehe **Abbildung 4.4-8**) weisen geringere Adsorptionsvolumina als die der SiO_2 -MNP-VS-Teilstücke auf und un-

terscheiden sich auch untereinander leicht. Das obere Teilstück hat das höchste, das untere Teilstück das geringste Adsorptionsvolumen. Gleiches spiegelt sich auch in den Porengrößenverteilungen wider. Die Porengrößen sind etwas geringer als bei SIO₂-MNP-VS und unterscheiden sich aufgrund mehrerer Maxima in der differentiellen Auftragung leicht. Die grundsätzliche Lage der Verteilungen unterscheidet sich erwartungsgemäß aber nicht. Die DFT-Auswertung der Adsorptionsisotherme liefert für die drei Teilstücke Porengrößen von 9,8 nm, 10,9 nm und 12,6 nm. Die Auswertung der Desorptionsisotherme liefert Porendurchmesser von 8,5–8,8 nm. Die Mesoporenvolumina betragen für die drei Teilstücke 0,137–0,148 cm³g⁻¹. Daraus ergeben sich Mesoporositäten von 23–25%. Die BET-Oberflächen betragen zwischen 70 m²g⁻¹ und 75 m²g⁻¹. Daraus ergeben sich Mittelwerte von 0,142 cm³g⁻¹ für das Mesoporenvolumen, 24% für die Mesoporosität und 72 m²g⁻¹ für die BET-Oberfläche. Die BET-Oberflächen S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} , -volumina $V_{\text{P,meso}}$ und -porositäten P_{meso} sind in **Tabelle 13** zusammengefasst.

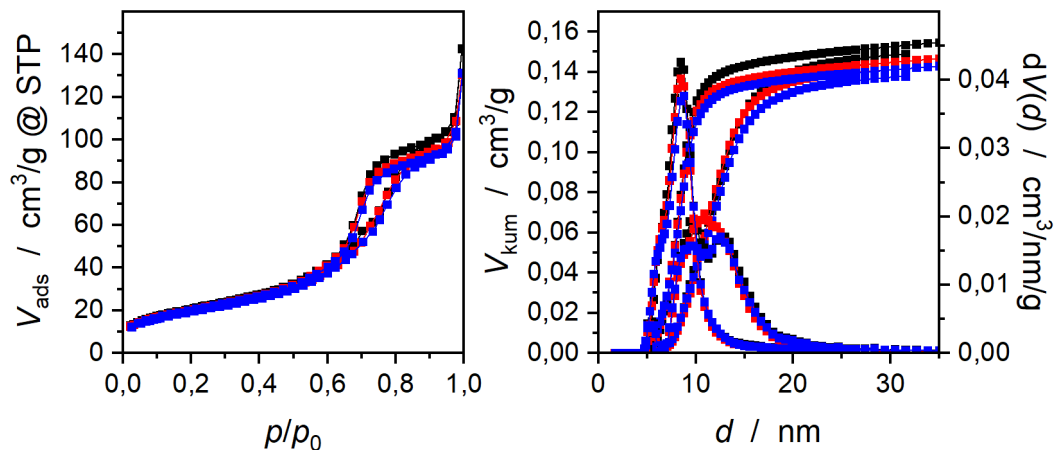


Abbildung 4.4-8: N₂-Physisorptionsdaten der SIO₂-MNP-NS-Teilstücke; links: Isothermen; rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilungen (schwarz: oben; rot: mitte; blau: unten) (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinder-/Kugelporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung; sowie NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinderporen, Desorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

Auch in der Quecksilberporosimetrie (siehe **Abbildung 4.4-9**) ist eine leichte Abnahme von Porengröße und -volumen gegenüber SIO₂-MNP-VS zu sehen, ansonsten sind die Ergebnisse vergleichbar. Im unteren Teilstück scheinen die Makroporen komplett mit Ludox-Partikeln gefüllt worden zu sein, wodurch während des Trocknens zwischen dem schrumpfenden Glas und dem Skelett Spalten entstanden sind. Im mittleren und oberen Teilstück scheint dies nicht vollständig geschehen zu sein. Die unfiltrierten Bereiche

Tabelle 13: BET-Oberflächen S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} , -volumina $V_{\text{P,meso}}$ und -porositäten P_{meso} der unterschiedlichen Stadien der SiO₂-Templatmonolithe

Probenbezeichnung	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{meso}} / \text{nm}$	$V_{\text{P,meso}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$P_{\text{meso}} / \%$
SIO2-M-oben	460	1,0	0,209	31
SIO2-M-mitte	470	0,9	0,212	32
SIO2-M-unten	470	1,0	0,216	32
SIO2-M	466		0,212	32
SIO2-MNP-VS-oben	90	12,6 ^a /8,8 ^b)	0,191	30
SIO2-MNP-VS-mitte	90	12,6 ^a /8,8 ^b)	0,188	29
SIO2-MNP-VS-unten	90	12,6 ^a /9,1 ^b)	0,191	30
SIO2-MNP-VS	91		0,190	29
SIO2-MNP-VS-rechnerisch	383		0,235	34
SIO2-MNP-NS-oben	75	9,8 ^a /8,5 ^b)	0,148	25
SIO2-MNP-NS-mitte	75	10,9 ^a /8,5 ^b)	0,141	24
SIO2-MNP-NS-unten	70	12,6 ^a /8,8 ^b)	0,137	23
SIO2-MNP-NS	72		0,142	24

^a) Porendurchmesser aus Maximum der DFT-Auswertung des Adsorptionszweigs;

^b) Porenhalsweite aus Maximum aus der DFT-Auswertung des Desorptionszweigs

weisen Makroporen mit einem Durchmesser von etwa 0,8 μm auf, die infiltrierten von 0,2–0,3 μm . Die Makroporenvolumina liegen bei 0,228–0,327 cm^3g^{-1} und die Makroporositäten bei 28–35%. Die Gesamtporenvolumina aus Physisorption und MIP liegen bei 0,365–0,468 cm^3g^{-1} und die Gesamtporositäten bei 44–50%. Daraus ergeben sich Mittelwerte von 0,292 cm^3g^{-1} für das Makroporenvolumen, 33% für die Makroporosität, 0,435 cm^3g^{-1} für das Gesamtporenvolumen und 48% für die Gesamtporosität. Die Mak-

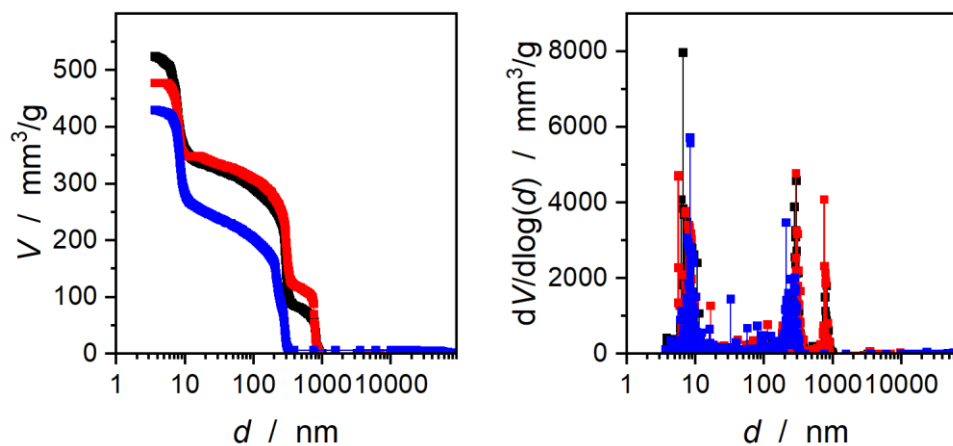


Abbildung 4.4-9: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (links) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilungen der SIO₂-MNP-NS-Teilstücke (schwarz: oben; rot: mitte; blau: unten).

Tabelle 14: Makroporendurchmesser d_{makro} , -volumina $V_{\text{P,makro}}$, -porositäten P_{makro} , Gesamtporenvolumina $V_{\text{P,ges.}}$ und -porositäten $P_{\text{ges.}}$ der unterschiedlichen Stadien der SiO₂-Templatmonolithe

Probenbezeichnung	d_{makro} / μm	$V_{\text{P,makro}}$ / cm^3g^{-1}	P_{makro} / %	$V_{\text{P,ges.}}$ / cm^3g^{-1}	$P_{\text{ges.}}$ / %
SIO2-M–oben	0,86	0,775	54	0,984	68
SIO2-M–mitte	0,84	0,793	54	1,005	68
SIO2-M–unten	0,82	0,762	53	0,978	68
SIO2-M		0,778	54	0,990	68
SIO2-MNP-VS–oben	0,80 ^{a)} /0,34 ^{b)}	0,311	33	0,502	52
SIO2-MNP-VS– mitte	0,78 ^{a)} /0,40 ^{b)}	0,331	34	0,519	53
SIO2-MNP-VS– unten	0,30	0,284	31	0,475	51
SIO2-MNP-VS		0,310	32	0,500	52
SIO2-MNP-VS-rechnerisch		0,310	31	0,545	55
SIO2-MNP-NS–oben	0,82 ^{a)} /0,29 ^{b)}	0,315	34	0,463	50
SIO2-MNP-NS– mitte	0,75 ^{a)} /0,29 ^{b)}	0,327	35	0,468	50
SIO2-MNP-NS– unten	0,21	0,228	28	0,365	44
SIO2-MNP-NS		0,292	33	0,435	48

^{a)} Makroporendurchmesser der uninfiltierten Bereiche;

^{b)} Makroporendurchmesser der infiltierten Bereiche

roporendurchmesser d_{makro} , -volumina $V_{\text{P,makro}}$ und -porositäten P_{makro} sowie Gesamtporenvolumina $V_{\text{P,ges.}}$ und -porositäten $P_{\text{ges.}}$ sind in **Tabelle 14** zusammengefasst.

Da für SIO2-M keine Daten über die Veränderung des Mesoporenvolumens durch Sintern vorliegen, lässt sich keine Berechnung der Mikro- und Mesoporenanteile der Teilmaterialien SIO-2M und SIO2-NS-SM in SIO2-MNP-VS durchführen. Aus der Beobachtung, dass das Mesoporenvolumen und die Mesoporosität im Ludox-Templat durch Sintern um etwa 10% zu-, während sie im kombinierten Material um gut 20% abgenommen haben, lässt sich schließen, dass ein Teil der Porosität des SiO₂-Skeletts durch Sintern verschwindet. In Bezug auf die Makro- und Gesamtporosität ist jedoch kein großer Einfluss zu erwarten. Für die spätere Bewertung des Polymermonoliths ist es notwendig, den Einfluss des Ludox-Teils von dem des SiO₂-Gerüstteils auf Oberfläche und Porenvolumen zu trennen, da die Porosität des mikroporösen SiO₂-Skeletts laut der Vorversuche nicht auf den Abdruck übertragen wird. Geht man davon aus, dass sich die Volumenanteile der Teilmaterialien durch Sintern nicht wesentlich geändert haben, so ergibt sich für SIO2-MNP-NS resultierend aus dem Ludox-Teil ein Mesoporenvolumen von

$0,097 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, ein Gesamtporenvolumen von $0,389 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, eine Gesamtporosität – Gesamtporenvolumen ohne Skelett-Anteil bezogen auf Gesamtvolumen einschließlich Skelett-Anteil, also unter der Annahme eines unporösen Skeletts – von 40% und eine BET-Oberfläche von $72 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

In den REM-Aufnahmen von SIO2-MNP-NS (siehe **Abbildung 4.4-10**) ist das gröber strukturierte Netzwerk des nicht-mesoporösen Monolithskeletts gut zu erkennen, dessen Makroporen zu einem großen Teil mit dem feiner strukturierten Ludox-Glas ausgefüllt sind. Zwischen dem Monolithskelett und dem Ludox-Glas sind an vielen Stellen Spalten zu erkennen. An manchen Stellen sind die Makroporen komplett frei. Diese Beobachtungen können als Erklärung für die Quecksilberporosimetrieergebnisse dienen. In den Bereichen, in denen die Makroporen komplett frei sind, ist die Porengröße gegenüber SIO2-M unverändert. Die Spalten zwischen Skelett und Ludox-Glas sind wenige hundert Nanometer groß und stellen die kleineren gemessenen Makroporen dar. Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten erklärt, sind die Spalten vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Ludox-Glas in den Makroporen während des Trocknens schrumpft.

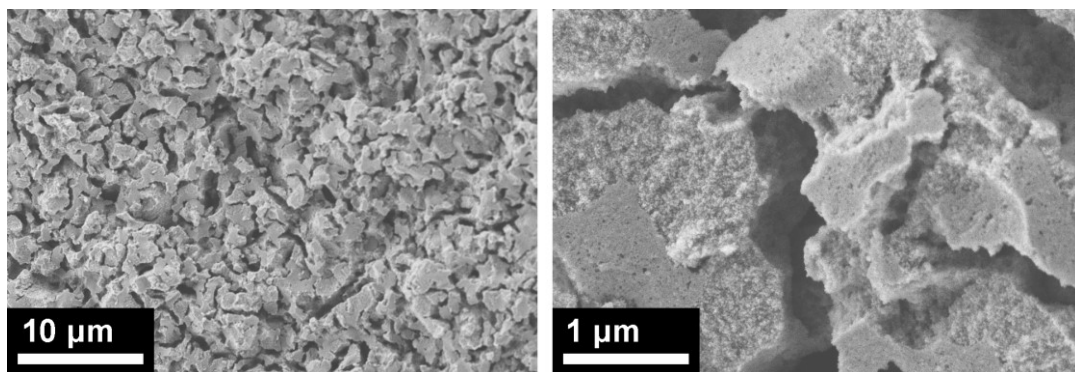


Abbildung 4.4-10: REM-Aufnahmen des gesinterten, mit Ludox-Glas infiltrierten Monoliths SIO2-MNP-NS.

4.4.4 Kompositmonolithe

Durch Infiltration einer Mischung aus DVB und VBCl in SIO2-MNP-NS und Polymerisation wurde das Material KOMP-MNP erhalten. Dieses wurde mittels Physisorption, MIP, REM und TGA charakterisiert. **Abbildung 4.4-11** zeigt einen solchen Kompositmonolith.

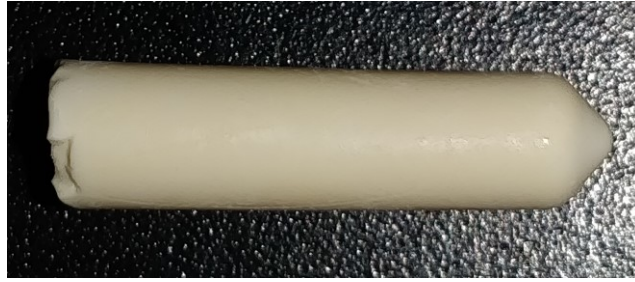


Abbildung 4.4-11: Komposit-Monolith KOMP-MNP.

Die Physisorptionsisotherme (siehe **Abbildung 4.4-12**) von KOMP-MNP lässt sich keiner Isothermenform nach IUPAC^[62] zuordnen. Im Desorptionszweig ist bei etwa $p/p_0 = 0,45$ noch die Stufe des Ludox-Templats (siehe **Abbildung 4.3-2** auf Seite 81) zu erkennen, die Isotherme weist aber insgesamt keine ausgeprägte Hystereseschleife und ein sehr niedriges Adsorptionsvolumen auf und schließt nicht. Die BJH-Auswertung liefert eine Porengröße von 3,6 nm, ein Mesoporenvolumen von $0,019 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und damit eine Mesoporosität von 3%. All das deutet auf eine annähernd vollständige Infiltration des Mesoporenraumes hin. Die BET-Oberfläche beträgt $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Zu beachten ist, dass die Mesoporosität und BET-Oberfläche nicht nur von den uninfiltierten Bereichen des Ludox-Teils herrühren, sondern auch vom mikroporösen SiO_2 -Skelett.

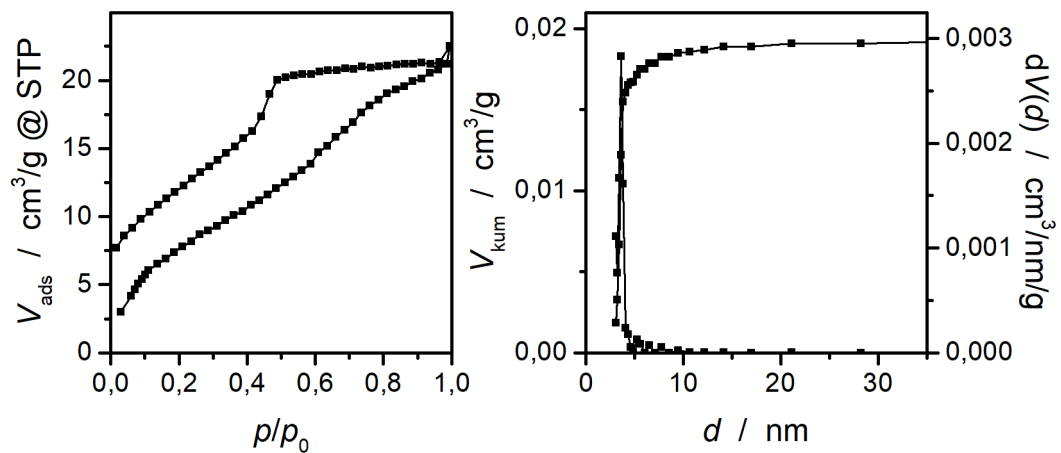


Abbildung 4.4-12: N_2 -Physisorptionsdaten des Kompositmaterials KOMP-MNP; links: Isothermen; rechts: kumulative und differentielle Porengrößenverteilung (BJH).

Die Porengrößenverteilung, die sich aus MIP ergibt (siehe **Abbildung 4.4-13**), weist einen kleinen Anstieg bei etwa $0,4 \mu\text{m}$ auf, der auf uninfiltierte Bereiche hindeutet, sowie einen kontinuierlichen Anstieg des kumulativen Porenvolumens im Größenbereich unterhalb, der zum Teil auf unvollständige Infiltration beziehungsweise Material schrumpfung

im Zuge der Polymerisation und zum Teil auf die bereits bei MIP-Untersuchungen anderer Polymermaterialien im Rahmen dieser Arbeit vermutete Materialkompression zurückzuführen ist. Das Makroporenvolumen beträgt noch $0,0135 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und die Makroporosität damit 2%. Zusammen mit den Physisorptionsergebnissen ergibt sich damit ein Gesamtporenvolumen von $0,0325 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und eine Gesamtporosität von 5%.

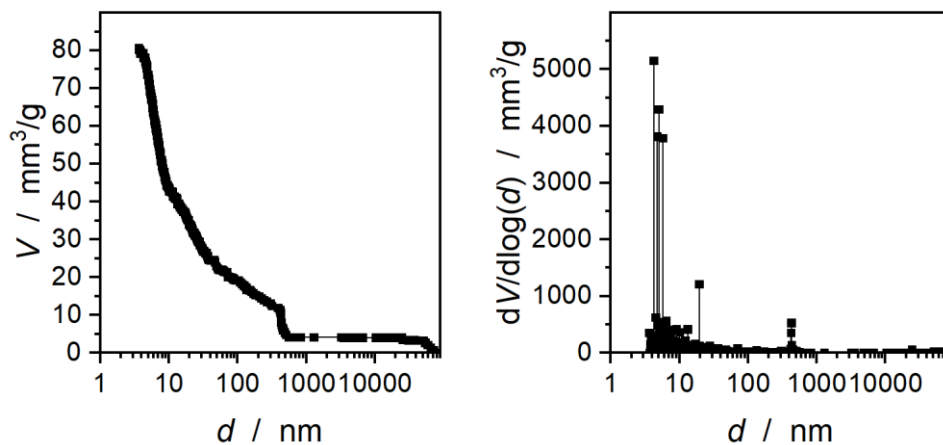


Abbildung 4.4-13: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative und differentielle Porengrößenverteilung von KOMP-MNP.

In der REM-Aufnahme (siehe **Abbildung 4.4-14**) ist, ähnlich wie im Templatmaterial, gröber strukturiert das Netzwerk des nicht-mesoporösen SiO_2 -Skeletts zu erkennen. Die Bereiche dazwischen sind komplett ausgefüllt. In diesen feinerstrukturierten Bereichen ist kein Unterschied zwischen dem gefüllten Ludox-Glas und den gefüllten Spalten des Templats zu erkennen. Auch das weist auf eine annähernd vollständige Ausfüllung des Templats mit Polymer hin.

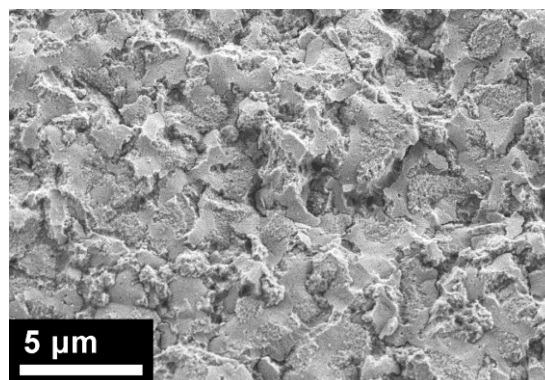


Abbildung 4.4-14: REM-Aufnahme des Kompositmaterials KOMP-MNP.

Mit Hilfe der TGA (siehe **Abbildung 4.4-15**) wurde die Zusammensetzung der Kompositmonolithe ermittelt, um daraus auf die Infiltrationsgrade und Porositäten schließen zu können. Die Messung der TGA an KOMP-MNP wurde an Luft durchgeführt. Das Polymer verbrennt an Luft vollständig, sodass der Restmassenanteil $m\%_{\text{Rest}} = 67\%$ aus der TGA dem SiO_2 -Anteil $m\%_{\text{SiO}_2}$ entspricht und der Masseverlust von 33% dem PDVB-Anteil $m\%_{\text{PDVB}}$. Aus den TGA-Ergebnissen wurden wie in 4.1 die Mischdichte ρ_{Komposit} , die Porositäten $P_{\text{ges.}}$ und $P_{\text{m,ges.}}$, das spezifische Porenvolumen $V_{\text{P,m,ges.}}$ und der Infiltrationsgrad X berechnet. Die Werte sind in **Tabelle 15** zusammengefasst.

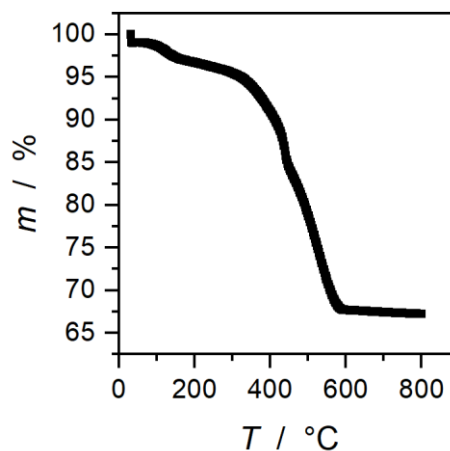


Abbildung 4.4-15: TGA von KOMP-MNP (Luft, 5 Kmin⁻¹).

Tabelle 15: SiO_2 -Gehalt, Mischdichte ρ_{Komposit} Porositäten und spezifische Porenvolumina aus Physisorption $P_{\text{ges.}}$ und $V_{\text{P,ges.}}$ und aus Kompositzusammensetzung $P_{\text{m,ges.}}$ und $V_{\text{P,m,ges.}}$ sowie Infiltrationsgrade X der Kompositmonolithe KOMP-MNP.

$m\%_{\text{SiO}_2}$ / %	ρ_{Komposit} / gcm^{-3}	$P_{\text{ges.}}$ / %	$P_{\text{m,ges.}}$ / %	$V_{\text{P,ges.}}$ / cm^3g^{-1}	$V_{\text{P,m,ges.}}$ / cm^3g^{-1}	X / %
67	1,65	5	0	0,032	0,001	100

Das aus Porositätsanalytik erhaltene Porenvolumen ist vermutlich deshalb größer als das aus der Kompositzusammensetzung erhaltene, da die Polymerdichte auch für das hier vorliegende Copolymer als $1,1 \text{ gcm}^{-3}$ angenommen wurde, da kein Literaturwert für die verwendete Monomermischung aus DVB und VBCI gefunden wurde. Aufgrund des Chloranteils ist die Dichte jedoch sicher größer als im reinen DVB, sodass das Polymervolumen über- und damit das Porenvolumen unter-, der Infiltrationsgrad ebenfalls überschätzt werden. Es ist aufgrund der gesamten Analytik dennoch davon auszugehen, dass ein sehr hoher Infiltrationsgrad erreicht wurde.

4.4.5 hierarchisch-poröse Polymermonolithe

Aus den Kompositmonolithen KOMP-MNP wurde mit Natronlauge das SiO₂-Templatgerüst herausgelöst und so Polymermonolithe POLY-MNP erhalten. Diese wurden mit Physisorption, MIP, REM und Verbrennung – zur Überprüfung der vollständigen Entfernung des Templats – untersucht. **Abbildung 4.4-16** zeigt einen solchen Polymermonolith.



Abbildung 4.4-16: Polymermonolith-Monolith POLY-MNP.

Die Physisorptionsisotherme von POLY-MNP ist in **Abbildung 4.4-17** dargestellt. Um zu bewerten, inwieweit die Ergebnisse aus den zuvor durchgeführten Templatierungstests mit Ludox-Gläsern mit denen der Templatierung mit zusammengesetzten SiO₂-Materialien übereinstimmen, wurden die Physisorptionsergebnisse von POLY-SM aus 4.3.3 mit abgebildet. Die POLY-MNP-Isotherme sieht aus wie eine Isotherme des Typs IVa nach IUPAC^[62] mit einer Hystereseschleife vom Typ H1, die im hohen Druckbereich p/p_0 mit einer zweiten Hystereseschleife überlagert ist. Das könnte darauf hindeuten, dass mehrere diskrete Porengrößen im Monolith vorliegen. Die zweite Hystereseschleife ist nicht vollständig, da die Physisorption im entsprechenden Druckbereich in die Bulkcondensation übergeht. Die Lage der Hystereseschleife bei niedrigerem Druck entspricht der bei POLY-SM. Die Porengrößenverteilungen – bei POLY-MNP zur besseren Vergleichbarkeit mit Faktor 10 vergrößert dargestellt – gleichen sich ebenfalls stark. Die Adsorptionsvolumina von POLY-MNP und POLY-SM unterscheiden sich stark, da POLY-MNP keine strenge hierarchische Makro-Mesoporosität aufweist, sondern aufgrund der Restmakroporosität im Templatmaterial SIO₂-MNP-NS neben den mesoporösen Bereichen Bereiche besitzen muss, die aus Bulkpolymer bestehen, wodurch die relative Mesoporosität herabgesetzt wird. Die differenziellen Porengrößenverteilungen aus der Adsorption von POLY-MNP und POLY-SM sind im Mesoporenbereich bis 30 nm mit dem Vergrößerungsfaktor fast deckungsgleich und haben ihr Maximum bei 10,0 nm beziehungsweise

9,3 nm. Die sich aus der Desorption ergebende Porenhalsweite von POLY-MNP ist mit 6,3 nm etwas größer als die von POLY-SM mit 5,3 nm. Die kumulativen Porenvolumina von POLY-MNP aus Adsorption und Desorption laufen aufgrund der zweiten Porengröße und einsetzenden Bulk Kondensation nicht auf einen diskreten Wert, sondern steigen kontinuierlich weiter an. Im Bereich über 35 nm ist auch in der kumulativen Auftragung ein erneuter steiler Anstieg zu sehen, der ebenfalls auf eine zweite Porengröße zurückzuführen sein könnte. Das Mesoporenvolumen von POLY-MNP beträgt $0,080 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, die Mesoporosität 8%. BET-Oberfläche S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} , -volumen $V_{\text{P,meso}}$ und -porosität P_{meso} sind in **Tabelle 16** zusammengefasst.

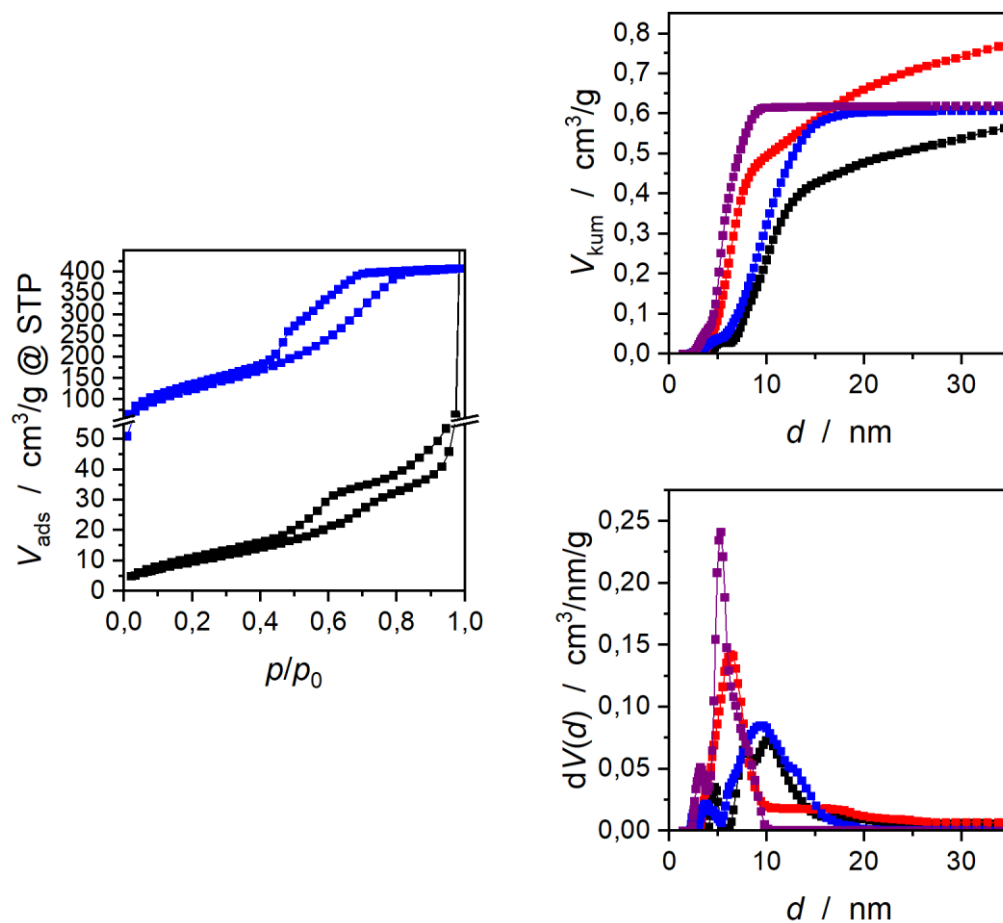


Abbildung 4.4-17: N_2 -Physisorptionsdaten eines POLY-MNP-Polymermonolithen und von POLY-SM im Vergleich; links: Isothermen (schwarz: POLY-MNP; blau: POLY-SM); rechts: kumulative (oben) und differentielle (unten) Porengrößenverteilungen (schwarz: POLY-MNP, Adsorptionszweig, mit Faktor 10 dargestellt; rot: POLY-MNP, Desorptionszweig, mit Faktor 10 dargestellt; blau: POLY-SM, Adsorptionszweig; lila: POLY-SM, Desorptionszweig) (QSDFT N_2 auf Kohlenstoff, Zylinder-/Kugelporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung; beziehungsweise NLDFT N_2 auf Kohlenstoff, Zylinderporen, Desorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

Tabelle 16: BET-Oberfläche S_{BET} , Mesoporendurchmesser d_{meso} , -volumen $V_{\text{P,meso}}$ und -porosität P_{meso} der hierarchisch-porösen Polymermonolithe

Probenbezeichnung	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{meso}} / \text{nm}$	$V_{\text{P,meso}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$P_{\text{meso}} / \%$
POLY-MNP	39	10,0/6,3	0,080	8

^{a)} Porendurchmesser aus Maximum der DFT-Auswertung des Adsorptionszweigs;

^{b)} Porenhalsweite aus Maximum aus der DFT-Auswertung des Desorptionszweigs

Die Porengrößenverteilung für POLY-MNP, die sich aus MIP ergibt, ist in **Abbildung 4.4-18** im Vergleich zu derjenigen des makroporösen Polymers aus der Templatoptimierung zur Generierung der Makroporen in 4.2 dargestellt. Beide Porengrößenverteilungen zeigen Makroporen mit einer Größe von etwa 0,4–0,5 μm , der Wandstärke des SiO_2 -Templats. Die Übertragung der Templatierung des Makroporenteilnetzwerks auf das kombinierte Templatmaterial hat also gut funktioniert. In der Porengrößenverteilung von POLY-MNP sind außerdem die Mesoporen aus der Templatierung mit Ludox-Partikeln zu sehen. Das Makroporenvolumen beträgt $0,874 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und die Makroporosität damit 47%. Zusammen mit den Ergebnissen aus der Physisorption ergibt sich damit ein Gesamtporenvolumen von $0,954 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und eine Gesamtporosität von 51%. Die Makroporendurchmesser d_{makro} , -volumina $V_{\text{P,makro}}$ und -porositäten P_{makro} sowie Gesamtporenvolumina $V_{\text{P,ges.}}$ und -porositäten $P_{\text{ges.}}$ sind in **Tabelle 17** zusammengefasst.

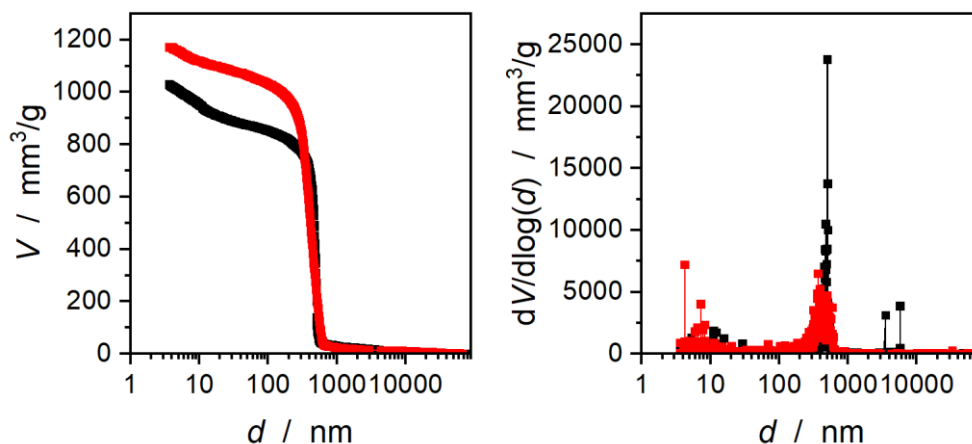


Abbildung 4.4-18: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (links) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilungen von POLY-MNP (schwarz) und dem makroporösen Polymer aus der Templatoptimierung in 4.2 (rot).

Abbildung 4.4-19 zeigt eine REM-Aufnahme eines POLY-MNP-Monoliths. Die Aufnahme lässt eine zum rein makroporösen Templat (siehe **Abbildung 4.2-4** auf Seite 74) inverse Struktur erkennen und ähnelt dem daraus resultierenden Polymer (siehe **Abbildung 4.2-7** auf Seite 76) – ein weiterer Beleg für die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus

Tabelle 17: Makroporendurchmesser d_{makro} , -volumen $V_{\text{P,makro}}$, -porosität P_{makro} , Gesamtporenvolumen $V_{\text{P,ges.}}$ und -porosität $P_{\text{ges.}}$ der Polymermonolithe POLY-MNP

Proben- bezeichnung	d_{makro} / μm	$V_{\text{P,makro}}$ / cm^3g^{-1}	P_{makro} / %	$V_{\text{P,ges.}}$ / cm^3g^{-1}	$P_{\text{ges.}}$ / %
POLY-MNP	0,51	0,874	47	0,954	51

der Templatoptimierung auf die Verwendung eines zusammengesetzten Templats. Unterschiede zwischen den mesoporösen Bereichen und denen aus Bulkpolymer sind nicht zu erkennen.

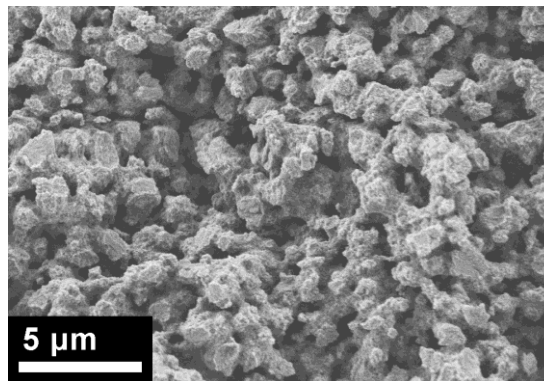


Abbildung 4.4-19: REM-Aufnahme des Polymermaterials POLY-MNP.

Wie bereits bei den Polymermonolithen in Kapitel 4.1 sollen auch hier die Summe der Porositäten von Templat und Abdruck sowie die materialvolumenspezifischen Oberflächen S_m der beiden Materialien herangezogen werden, um den Templatierungserfolg zu beurteilen. Aufgrund der Struktur des Templats muss dabei genau bedacht werden, welche Werte genau miteinander verglichen werden können, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Bei den Porositäten kann die Makroporosität des Polymermonoliths mit der Makroporosität von $\text{SiO}_2\text{-M}$ verglichen werden, da nur in diesem Stadium der Gegenwert der Makroporosität das SiO_2 -Skelett und damit den anvisierten Makroporenraum im Polymermonolith widerspiegelt. Beim Vergleich der Gesamtporositäten muss die bereits beim Abschnitt zu $\text{SiO}_2\text{-MNP-NS}$ angeführte Überlegung berücksichtigt werden, dass in die Berechnung der Gesamtporosität von $\text{SiO}_2\text{-MNP-NS}$ direkt aus den Analyseergebnissen die Mikroporen des SiO_2 -Skeletts mit einfließen, die für die Templatierung jedoch keine Rolle spielen. Deshalb wird für die Gesamtporosität der auf Seite 102 berechnete Wert verwendet. Mit der gleichen Argumentation wird mit der volumenspezifischen Oberfläche genauso verfahren. Die Werte sind in **Tabelle 18** zusammengefasst.

Tabelle 18: Materialvolumenspezifische Oberflächen $S_{m, \text{Templat}}$ und $S_{m, \text{Poly}}$, Makro- und Gesamtporositäten $P_{\text{makro, Templat}}$, $P_{\text{makro, Poly}}$, $P_{\text{ges., Templat}}$ und $P_{\text{ges., Poly}}$ sowie Summen der Makro- und Gesamtporositäten von Templat SIO₂-M/SIO₂-MNP-NS und Abdruck POLY-MNP

$S_{m, \text{Templat}}$ / m^2cm^{-3}	$S_{m, \text{Poly}}$ / m^2cm^{-3}	$P_{\text{makro, Templat}}$ / %	$P_{\text{makro, Poly}}$ / %	$\sum P_{\text{makro}}$ / %	$P_{\text{ges., Templat}}$ / %	$P_{\text{ges., Poly}}$ / %	$\sum P_{\text{ges.}}$ / %
75	21	54	47	101	40	51	91

Die Summe der Makroporositäten von Templat und Abdruck beträgt etwa 100%, was darauf hindeutet, dass die Templatierung des Makroporenraums sehr gut funktioniert hat. Die Summe der Gesamtporositäten beträgt lediglich 91%. Bereits bei den Vorversuchen mit reinen Ludox-Gläsern wurden Porositätssummen < 1 gefunden und damit erklärt, dass die Porositäten in der Physisorption gegebenenfalls nicht vollständig erfasst werden. Dieser Effekt ist beim zusammengesetzten Material deutlich weniger stark bemerkbar und schlägt sich in der Gesamtporosität kaum noch nieder. Zur näheren Betrachtung, wo die Probleme bei der Templatierung gelegen haben könnten, können Werte für ein hypothetisches Polymermaterial berechnet werden, das zu 31Vol.% aus Bulkpolymer, zu 23Vol.% aus POLY-SM und zu 46Vol.% aus Makroporen besteht. Ein solches Material hätte ein Mesoporenvolumen von $0,187 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, ein Makroporenvolumen von $0,934 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, ein Gesamtporenvolumen von $1,121 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, eine BET-Oberfläche von $145 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, eine Mesoporosität von 17%, eine Makroporosität von 46%, eine Gesamtporosität von 55% und eine materialvolumenspezifische Oberfläche von $71 \text{ m}^2\text{cm}^{-3}$. Vergleicht man diese hypothetischen Werte mit den Analyseergebnissen für POLY-MNP, so stellt man fest, dass die Werte für den Mesoporenraum stark voneinander abweichen. Mesoporenvolumen und -porosität sind nur knapp halb so groß, wie sie das für das hergestellte Material sein müssten. Bei der Oberfläche beträgt der Faktor sogar etwa 3,5. Aufgrund der großen Menge an Bulkpolymer im Polymermonolith fällt der Unterschied in der Gesamtporosität deutlich geringer aus. Diese großen Unterschiede in der Abbildung des Mesoporenraums lassen sich am ehesten damit erklären, dass die Auflösung des Templats entgegen der Restmassenbestimmung nach Pyrolyse doch nicht vollständig war. Dadurch lassen sich auch die geringeren Abweichungen der Werte des Makroporenraums erklären, da von einem falschen Gesamtvolumen beziehungsweise einer falschen Skelettdichte ausgegangen wird. Eine unvollständige Auflösung des Templats kann ent-

weder daher kommen, dass Teile des Ludox-Templats vollständig von Polymer umschlossen wurden und so nicht von der Natronlauge erreicht werden konnten, oder dass Natronlauge zum Herauslösen des Templats nicht optimal geeignet ist.

Die erhaltene Struktur des Templats SIO₂-MNP ist nicht optimal, da sie keine vollständig hierarchisch-porösen Polymermonolithe liefern kann. Dennoch sollten Abdrücke dieser Struktur für die angedachten Anwendungen verwendbar sein. Die Templatierung ist bis zum letzten Syntheseschritt, der Auflösung des Templats, sehr gut verlaufen. Es wurden über den gesamten Prozess hinweg mechanisch stabile Monolithe erhalten. **Abbildung 4.4-20** zeigt beispielhaft einen Monolith jedes Teilschritts bis auf SIO₂-MNP-VS, zusammen mit einer schematischen Darstellung des Templatierungsverlaufs. Die Auflö-

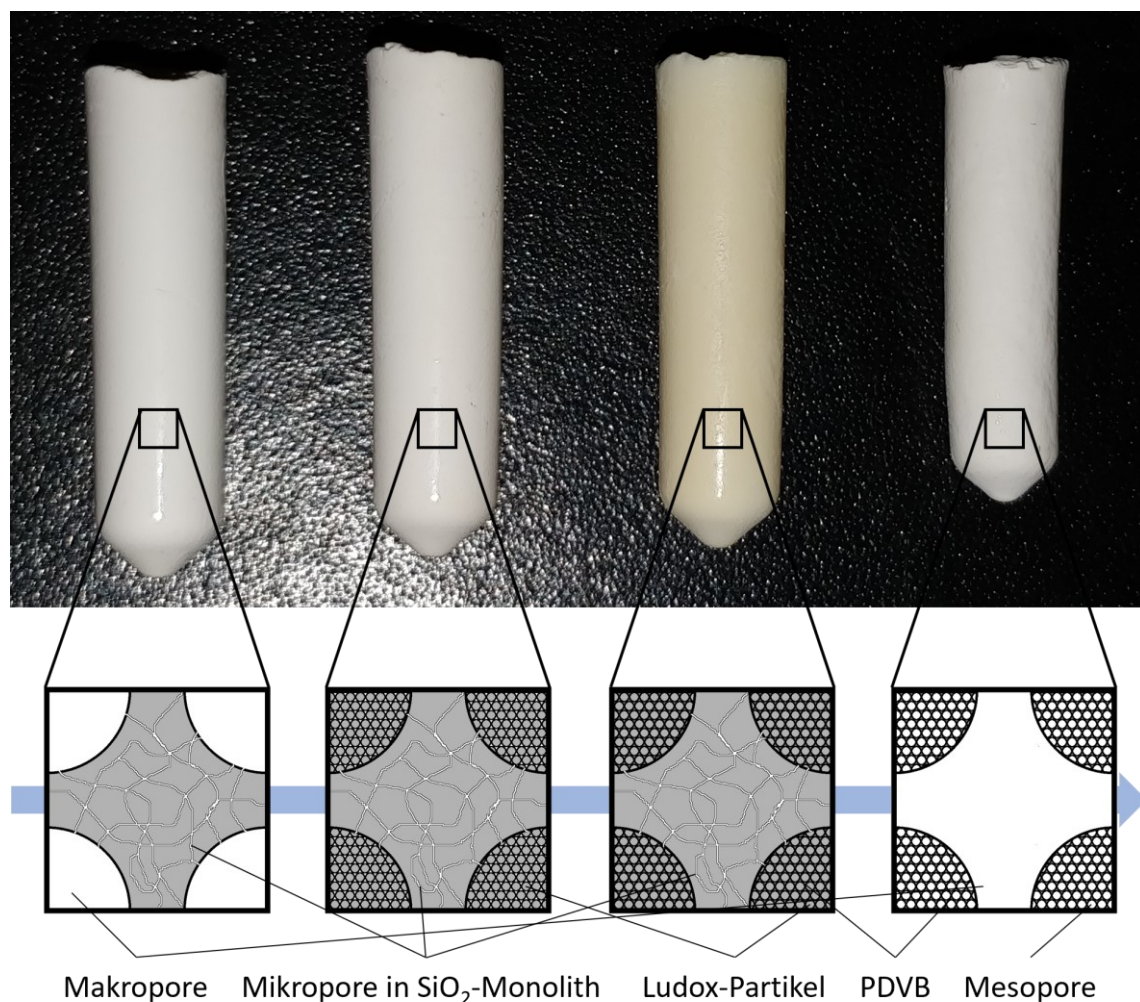


Abbildung 4.4-20: Monolithe der Teilschritte der Syntheseroute mit Templat mit bimodaler Wandstärkenverteilung; von links nach rechts: SIO₂-M, SIO₂-MNP-NS, KOMP-MNP, POLY-MNP. Als Vergrößerungen dargestellt die Strukturmerkmale der jeweiligen Materialien.

sung des Mesoporentemplats sollte in zukünftigen Arbeiten weiter optimiert werden. Um zu prüfen, ob das unvollständige Herauslösen an der Verwendung von Natronlauge liegt und um den Auflösprozess zu beschleunigen, könnte statt Natronlauge Flusssäure verwendet werden.

4.4.6 Funktionalisierung von Polymermonolithen

Um zu zeigen, dass die Funktionalisierung und damit Anpassung der Eigenschaften eines Polymermonoliths möglich ist, wurde ein auf einem anderen Syntheseweg erhaltener Copolymermonolith wie in 6.3.7 (Seite 127) beschrieben azidiert und anschließend mit Propargylether-TEMPO in einer Click-Reaktion funktionalisiert. Die ablaufenden Reaktionen sind in **Abbildung 4.4-21** dargestellt.

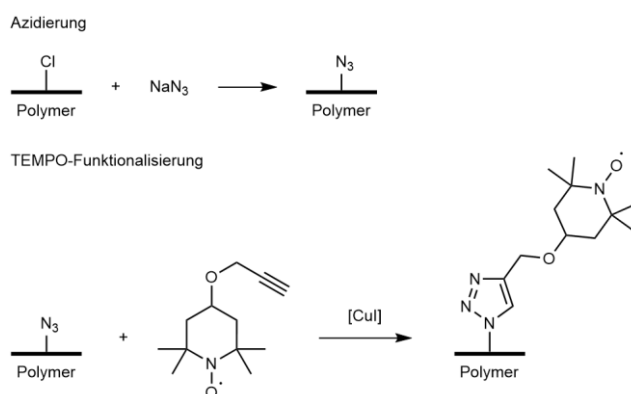


Abbildung 4.4-21: Azidierung von Poly(divinylbenzol-*co*-vinylbenzylchlorid) und TEMPO-Funktionalisierung des resultierenden Azids.

Da es sich bei der durchgeführten Funktionalisierung lediglich um einen Nachweis handelt, dass die Monolithe auf diese Weise funktionalisierbar sind und das erhaltene Material nicht weiterverwendet wird, wurde ein zerstoßener Monolith verwendet und in einem Batchverfahren eingesetzt. Ein Foto des Materials vor und nach Azidierung ist in **Abbildung 4.4-22** dargestellt. Nach Azidierung ist eine leichte Gelbfärbung des Materials zu erkennen.



Abbildung 4.4-22: Foto von grob zerstoßenem Copolymermonolithmaterial vor (links) und nach Azidierung (rechts).

Der Erfolg der beiden Reaktionsschritte wurde mittels IR-Analyse qualitativ überprüft. Die Spektren des verwendeten Copolymermonoliths, des azidierten und des mit Propargylether-TEMPO funktionalisierten Produkts sind in **Abbildung 4.4-23** dargestellt.

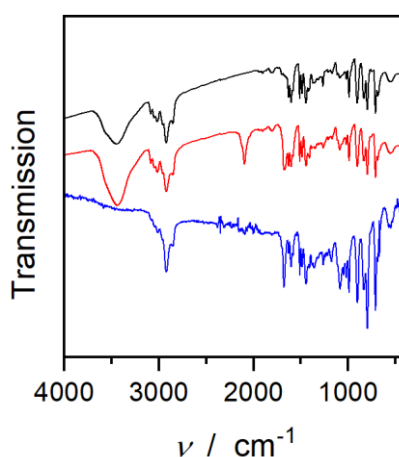


Abbildung 4.4-23: IR-Spektren eines P(DVB-*co*-VBCl)-Monoliths (schwarz, KBr-Pressling), eines azidierten Monoliths (rot, KBr-Pressling) und eines TEMPO-funktionalisierten Monoliths (blau, ATR).

Das Spektrum des P(DVB-*co*-VBCl)-Monoliths besteht aus dem Spektrum von PDVB (vergleiche **Abbildung 4.1-20** auf Seite 48) mit einer zusätzlichen Bande für die C-Cl-Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von etwa 686 cm^{-1} . Nach der Azidierung ist diese Bande leicht zurückgegangen, aber dennoch vorhanden, da die Azidierung nicht im Volumen des Polymers, sondern nur an der Oberfläche stattfindet. Dass die Azidierung erfolgreich war, lässt sich an der neu hinzugekommenen Bande der N=N-Valenzschwingung bei etwa 2095 cm^{-1} erkennen. Nach der Umsetzung mit Propargylether-TEMPO ist

die N=N-Valenzschwingung wieder verschwunden. Das Azid wurde also vollständig umgesetzt. TEMPO ist schwer neben P(DVB-*co*-VBCl) im IR zu lokalisieren, da sich die Banden in den gleichen Bereichen befinden und überlagern. Die Bande bei 3442 cm^{-1} fehlt im Spektrum des TEMPO-funktionalisierten Polymers, da dieses nicht wie der P(DVB-*co*-VBCl)-Monolith und der azidierte Monolith als KBr-Pressling, sondern mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR, englisch *attenuated total reflection*) gemessen wurde.

5 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, stabile monolithische Polymermaterialien mit hierarchischer Porosität mit Mesoporen zwischen 8 nm und 20 nm und Durchgangsporen im Mikrometerbereich herzustellen, die so potenziell in der Stofftrennung oder als Trägermaterial in der Katalyse eingesetzt werden könnten. Um sie an die jeweils benötigten Bedingungen anpassen zu können, sollten sie eine leicht funktionalisierbare Oberfläche besitzen, um beispielsweise die Anbindung katalytisch aktiver Einheiten zu ermöglichen. Der Ablauf der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist in **Abbildung 5-1** erneut schematisch dargestellt.

In einer Voruntersuchung wurde die Hauptanalysemethode dieser Arbeit, die Physisorption, hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass das verwendete Gerät sehr gut reproduzierbare Ergebnisse liefert, die Probenvorbereitung jedoch eine große Fehlerquelle darstellt. Die Proben hatten während des Wiegens nach dem Ausheizen Kontakt zu Luft und konnten wieder Feuchtigkeit ziehen, sodass der Probenzustand beim Wiegen nicht eindeutig definiert war. Dadurch wurden Abweichungen bis zu etwa 3,5% beobachtet. Theoretische Betrachtungen ergaben, dass der Fehler bei einem Material wie dem Untersuchten mit einer BET-Oberfläche von etwa $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ im Extremfall bis zu rund 15% betragen könnte.

Im ersten Teil der Arbeit wurden poröse Polymermaterialien durch harte Templatierung hergestellt. Hierarchisch-poröse SiO_2 -Monolithe als Template wurden mit einem Monomergemisch infiltriert und nach der Polymerisation mit wässriger Natronlauge herausgelöst. Dabei wurden drei Syntheseparameter variiert, um deren Einfluss auf das Templatierungsergebnis zu eruieren. Die Template wurden mit hydrophobierter Oberfläche und unfunktionalisiert eingesetzt, als Monomergemisch wurde DVB mit AIBN als Initiator und mit und ohne Anisol als Lösungsmittel und es wurden zwei Initiatorkonzentrationen – 2,0Gew.% und 0,1mol% – verwendet. Template, Komposite und Polymermonolithe wurden umfassend charakterisiert und es wurden Modelle zur Kontrolle des Templatierungserfolgs im Kompositstadium und für die fertigen Polymermonolithe entwickelt. Es konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenfunktionalisierung im verwendeten System keinen Einfluss auf das Templatierungsergebnis hatte, der Zusatz eines Lösungsmittels den Infiltrationsgrad erwartungsgemäß herabsetzt und die Initiatorkonzentration keinen

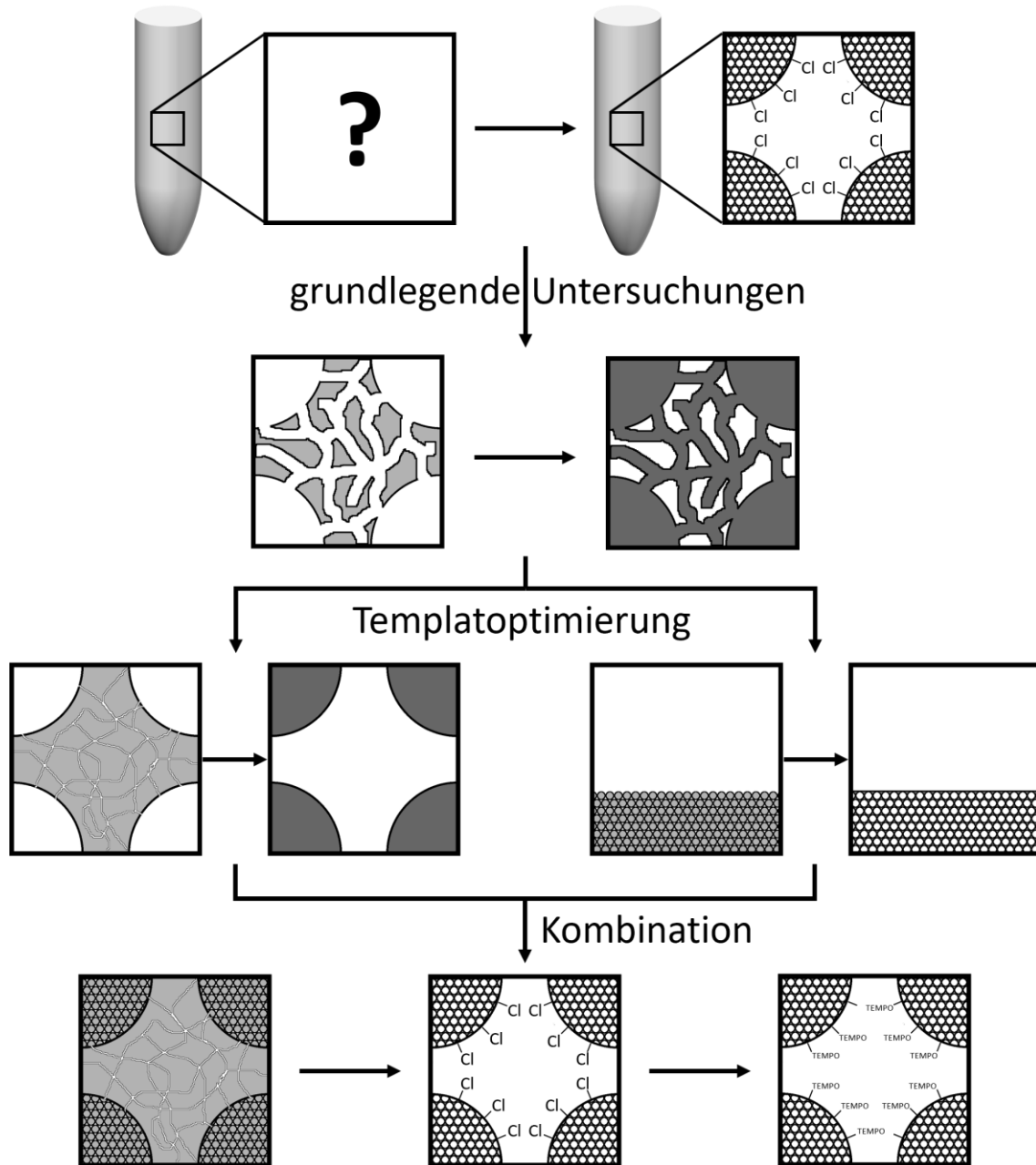


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung des Ablaufs der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

wesentlichen Einfluss auf die Templatierung hat, die Reaktion jedoch mit höherer Initiatorkonzentration deutlich heftiger verläuft. Aufgrund der Porenstruktur der Template wiesen die Polymermonolithe eine bimodale Wandstärkenverteilung auf.

Im nächsten Teil wurde die Templatierung des Makro- und des Mesoporenraumes zunächst voneinander getrennt untersucht.

Für den Makroporenraum wurde die Templatsynthese dahingehend angepasst, physisch stabile, nicht-mesoporöse SiO₂-Monolithe zu erhalten. Das konnte durch Verwendung von Ethanol anstelle von Methanol zum Lösungsmittelaustausch und Optimierung des Trocknungs- und Kalzinierungsprogramms erreicht werden. Durch Einsatz dieser Monolithe in einem Templatierungsverfahren konnte gezeigt werden, dass sie geeignet sind, als Templat für Durchgangsporen im Mikrometerbereich verwendet zu werden.

Für den Mikroporenraum wurden mesoporöse Gläser durch Eintrocknen und Sintern von SiO₂-Nanopartikeldispersionen (Ludox-Dispersionen) hergestellt. Auch diese wurden erfolgreich in Templatierungsverfahren eingesetzt.

Im nächsten Schritt wurden die Templatierungen des Makro- und Mesoporenraumes wieder zusammengeführt. Nicht-mesoporöse SiO₂-Monolithe wurden zu Ludox-Dispersion gegeben, diese wurde eintrocknen gelassen und die mit Ludox-Glas infiltrierten Monolithe gesintert. Die Analyseergebnisse zeigten, dass die Monolithe nicht vollständig und über die Höhe der Monolithe nicht einheitlich mit Nanopartikeln gefüllt wurden, sodass die Template sowohl bimodale Wandstärken-, als auch bimodale Porengrößenverteilungen aufwiesen. Sie wurden dennoch in einem Templatierungsprozess mit einem Gemisch aus DVB, VBCl und AIBN eingesetzt. Nach Herauslösen des Templats mit wässriger Natronlauge wurden neuartige, mechanisch stabile Polymermonolithe mit einer hierarchischen Porosität erhalten. Sie weisen Durchgangsporen von etwa 0,5 µm Durchmesser und kugelförmige Mesoporen mit einem Durchmesser von 10 nm und Porenhälsen von etwa 6 nm auf. Die Abbildung des Makroporenraumes funktionierte sehr gut. Bei der Abbildung des Mesoporenraumes kam es zu Abweichungen von den theoretisch erreichbaren Werten, was auf unvollständiges Herauslösen des Templats zurückgeführt wurde. Als Ursache dafür wird gesehen, dass Teile des Ludox-Glases vollständig von Polymer umschlossen und somit für die Natronlauge unzugänglich waren.

Im letzten Teil der Arbeit wurde ein P(DVB-co-VBCl)-Monolith in einem ersten Schritt azidiert und in einem zweiten Schritt beispielhaft mit Propargylether-TEMPO in einer Click-Reaktion funktionalisiert. Damit wurde gezeigt, dass solche Monolithe vielseitig an gewünschte Bedingungen anpassbar sind.

Die verwendeten Template sind lediglich Beispiele, die nicht für einen spezifischen Einsatz optimiert sind. Durch geänderte Synthesebedingungen in der Nakanishi-Route können Monolithe mit anderen Makroporendurchmessern und Wandstärken erhalten werden, woraus sich im Abdruck andere Durchgangsporendurchmesser ergeben. Durch größere Wandstärken der Templatmonolithe könnten größere Durchgangsporen als die in dieser Arbeit im Polymermonolith erzielten – etwa 500 nm – erhalten und dadurch ein guter Stofftransport durch Konvektion sichergestellt werden.^[69–71] Ebenfalls können durch Einsatz von Dispersionen mit Partikeln anderer Durchmesser andere Mesoporendurchmesser im Polymermonolith erzielt werden. Daraus ergeben sich vielfältige Kombinationsmöglichkeiten, sodass für unterschiedlichste Anwendungen die optimale Konfiguration hergestellt werden kann.

Die erhaltenen Monolithe könnten ummantelt und ihre Trennleistung in der Chromatographie oder Katalyse getestet werden. Sollten sie dabei Schwächen aufweisen, könnten die Template weiter verbessert werden. Durch vollständiges Füllen des Makroporenraums der nicht-mesoporösen SiO₂-Monolithe würde ein Abdruck erhalten, der kein Bulkpolymer enthält. Solche Materialien könnten dann erneut getestet werden. Es ist auch denkbar, dass die in dieser Arbeit hergestellten Monolithe aber gerade wegen ihrer nicht vollständigen Porosität von Vorteil sind, wie es auch bei oberflächenporösen im Vergleich zu vollporösen Partikeln der Fall ist.^[72–74] Gleichzeitig könnte untersucht werden, an welcher Stelle im Syntheseablauf eine Ummantelung am besten durchgeführt wird beziehungsweise, ob bereits die Nakanishi-Synthese in einer Säule durchgeführt werden sollte.

6 Experimenteller Teil

6.1 Chemikalien

Chemikalie/Lösungsmittel	Bezugsquelle; Reinigungsmethode
Aceton	Chemikalienausgabe; eingesetzt wie erhalten
AIBN	Sigma Aldrich; eingesetzt wie erhalten
Aluminiumoxid	Acros; eingesetzt wie erhalten
Anisol	Chemikalienausgabe; eingesetzt wie erhalten
DIPEA	Carl Roth, 99,5%; eingesetzt wie erhalten
DMF	Chemikalienausgabe; eingesetzt wie erhalten
DVB	Aldrich, 80% technisch; entstabilisiert
Essigsäure	Carl Roth, 100%; eingesetzt wie erhalten
Ethanol	Chemikalienausgabe; eingesetzt wie erhalten
Harnstoff	Sigma Aldrich; eingesetzt wie erhalten
Kupfer(I)iodid	Sigma Aldrich, 98%; eingesetzt wie erhalten
Ludox AS-30	Aldrich, 30Gew.% in Wasser; eingesetzt wie erhalten
Ludox HS-30	Aldrich, 30Gew.% in Wasser; eingesetzt wie erhalten
Ludox SM-30	Aldrich, 30Gew.% in Wasser; eingesetzt wie erhalten
Ludox TM-50	Aldrich, 50Gew.% in Wasser; eingesetzt wie erhalten
Methanol	Chemikalienausgabe; eingesetzt wie erhalten
Natriumhydroxid	Chemikalienausgabe; eingesetzt wie erhalten
<i>n</i> -Octyltriethoxysilan	ABCR, 97%; eingesetzt wie erhalten
<i>n</i> -Pentan	Chemikalienausgabe; eingesetzt wie erhalten
PEG	Merck, $M_w = 10000 \text{ g mol}^{-1}$; eingesetzt wie erhalten
Propargylether-TEMPO	Zur Verfügung gestellt von Julia Migenda
Salzsäure	Sigma Aldrich, 37%; eingesetzt wie erhalten

THF	Chemikalienausgabe; eingesetzt wie erhalten
TMOS	Acros; eingesetzt wie erhalten
Toluol	Chemikalienausgabe; eingesetzt wie erhalten
VBCl	Aldrich, 90%; entstabilisiert

DVB und VBCl wurden zur Entstabilisierung mit wässriger Natriumhydroxidlösung (1 molL^{-1}) gewaschen, bis eine Rotfärbung neu zugegebener Natronlauge ausblieb. Anschließend wurde mit dem doppelten Volumen an Wasser gewaschen. Die farblosen Monomere wurden durch Filtration über basisches Aluminiumoxid erhalten.

6.2 Geräte

IR-Spektroskopie wurde an einem IFS 25 (KBr-Presslinge) beziehungsweise einem IFS 48 (ATR-Methode) der Firma Bruker Optics GmbH als Auftragsmessung durchgeführt.

Physisorption wurde an Geräten vom Typ Autosorb-6 oder Quadrasorb evo – für Mesoporenmessungen – beziehungsweise Autosorb-1 oder Autosorb iQ – für Mikroporenmessungen – der Firma Quantachrome Instruments gemessen. Dazu wurden die Proben vor der Messung an einem Autosorb Degasser der Firma Quantachrome – für die Messungen an den Geräten Autosorb-6 und Quadrasorb evo – beziehungsweise an den eingebauten Ausheizstationen – für die Messungen an den Geräten Autosorb-1 und Autosorb iQ – für mindestens 16 h bei $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgeheizt. Für Messungen bei 77 K erfolgte die Kühlung mittels Flüssigstickstoff. Die Auswertung erfolgte mit der Software ASiQwin von Quantachrome Instruments.

Quecksilberporosimetrie (MIP) wurde an Geräten vom Typ Pascal 140 und Pascal 440 der Firma Thermo Scientific gemessen. Dabei wurde das Gerät Pascal 140 für die Messung des Druckbereichs $0,01\text{-}0,1 \text{ kPa}$ (entspricht einem Porenmessbereich $116\text{-}3,8 \text{ }\mu\text{m}$) und das Gerät Pascal 440 für die Messung des Druckbereichs $0,1\text{-}400 \text{ kPa}$ (entspricht einem Porenmessbereich $15\text{-}0,0036 \text{ }\mu\text{m}$) verwendet. Das Zusammenfügen und Auswerten der Messdaten erfolgte mit der Software SOLiD von Thermo Scientific.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde an einem Gerät vom Typ MERLIN FE-SEM der Firma Carl Zeiss durchgeführt. Die Proben wurden dafür zuvor an einem Sputtercoater vom Typ HHV Scancoat Six der Firma Boc Edwards GmbH für 45-60 s mit Platin besputtert.

Thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden als Auftragsmessungen an einem Gerät vom Typ STA 409 PC der Firma Netzsch durchgeführt.

Zum Temperieren des Wasserbads bei der SiO₂-Monolithsynthese wurde ein **Thermostat ED** der Firma Julabo verwendet.

6.3 Synthesen und Präparationen

6.3.1 Hierarchisch-poröse SiO₂-Monolithe

5,5 g PEG und 4,5 g Harnstoff wurden in 50 mL Essigsäure (0,01 molL⁻¹) gelöst und zunächst für 10 min bei Raumtemperatur und anschließend für 15 min im Eisbad gerührt. Es wurden 28 mL TMOS zugegeben und für weitere 25 min im Eisbad gerührt. Anschließend wurde die klare Mischung durch einen Spritzenfilter (Maschenweite 0,2 µm) filtriert und auf 15 mL-Zentrifugenröhrchen aufgeteilt. Diese wurden über Nacht in ein auf 25 °C temperiertes Wasserbad getaucht. Die erhaltenen Gelkörper wurden in der Reaktionslösung belassen, für die Hydrothermalbehandlung in einen Ofen gestellt, innerhalb von 12 h auf 95 °C geheizt, für 15 h bei dieser Temperatur gehalten und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die erhaltenen SiO₂-Monolithe wurden in je ein 50 mL-Zentrifugenröhrchen überführt und über 72 h unter fünfmaligem Lösungsmittelwechsel in je 30 mL Methanol auf einer Schüttelplatte gewaschen. Zum Abschluss wurden die Monolithe zur Calcinierung innerhalb von 15 h auf 330 °C geheizt, dort für 10 h gehalten und innerhalb von 15 h auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

Dieses Vorgehen beschreibt eine typische Synthese von hierarchisch-porösen SiO₂-Monolithen. Im Rahmen der Forschungsarbeiten wurden diverse Synthesen durchgeführt, die sich teilweise in der Ansatzgröße unterschieden.

6.3.2 Silylierung von SiO₂-Monolithen

3,1553 g (52,52 mmol, 1 äq) SiO₂-Monolith wurden mit 1,438 g (5,20 mmol, 0,1 äq) *n*-Octyltriethoxysilan zu 200 mL Toluol gegeben und für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden die Monolithe über mehrere Tage unter dreimaligem Lösungsmitelwechsel in je 20 mL *n*-Pentan auf einer Schüttelplatte gewaschen. Die abschließende Trocknung erfolgte nach einstündiger Heizphase für 12 h bei 100 °C in einem Ofen.

Dieses Vorgehen beschreibt eine typische Silylierung von SiO₂-Monolithen. Im Rahmen der Forschungsarbeiten wurde eine weitere Silylierung durchgeführt, die sich in der Ansatzgröße unterscheiden.

6.3.3 Makroporöse SiO₂-Monolithe

3,6 g PEG und 2,7 g Harnstoff wurden in 30 mL Essigsäure (0,01 molL⁻¹) gelöst und für 20 min im Eisbad gerührt. Es wurden 16,8 mL TMOS zugegeben und für weitere 25 min im Eisbad gerührt. Anschließend wurde die klare Mischung auf 2 mL-Reaktionsgefäße aufgeteilt. Diese wurden über Nacht in ein auf 25 °C temperiertes Wasserbad getaucht. Die erhaltenen Gelkörper wurden in eine Schraubdeckeldose überführt, auf 120 mL mit Ethanol aufgefüllt und bei fünfmaligem Lösungsmittelaustausch für 11 d auf einer Schüttelplatte gewaschen. Die Monolithe wurden aus dem Lösungsmittel entnommen, in jeweils ein 50 mL-Rollrandglas gegeben und über 4 d langsam trocknen gelassen. Zum Abschluss wurden die Monolithe zur Calcinierung innerhalb von 15 h auf 330 °C geheizt, dort für 20 h belassen und innerhalb von 15 h auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

6.3.4 Mesoporöse Gläser

Zur Herstellung mesoporöser Gläser wurden Ludox-Partikeldispersionen (Ludox AS-30, HS-30, SM-30 und TM-50) in eine Petrischale gegeben und fast vollständig abgedeckt. Die Dispersionen wurden langsam eintrocknen gelassen und anschließend für 20 h bei 500 °C gesintert. Auf diese Weise wurden transparente, glasartige Monolithe erhalten.

6.3.5 SiO₂-Monolithe mit bimodaler Wandstärkenverteilung

Zur Herstellung von SiO₂-Monolithen mit bimodaler Wandstärkenverteilung zur Verwendung als Templat zur Generierung hierarchisch-poröser Polymermonolithe wurden

makroporöse SiO₂-Monolithe in 2 mL-Reaktionsgefäße gegeben und mit Ludox SM-30-Dispersion überschichtet. Die Deckel der Reaktionsgefäße wurden durchstochen (Lochdurchmesser ca. 1-2 mm) und verschlossen. Die Reaktionsgefäße wurden bis zum vollständigen Eintrocknen in einen Abzug gestellt. Anschließend wurden die Monolithe zum Sintern über 15 h auf 500 °C geheizt, dort für 20 h belassen und innerhalb von 15 h wieder auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

6.3.6 Polymermonolithe

Hierarchisch-poröse SiO₂-Monolithe als Templat

Zur Vorbereitung der Infiltration wurden die hierarchisch-porösen SiO₂-Monolithe in einen Stickstoffkolben gegeben, mehrmals evakuiert und mit Schutzgas begast, um den Luftsauerstoff aus dem Porensystem zu entfernen. Die Infiltrationslösung wurde hergestellt, indem AIBN in DVB gelöst und dieses dann gegebenenfalls mit dem gleichen Volumen an Anisol gemischt wurde. Die Infiltrationslösung wurde zum Entgasen für 10 min mit Argon durchströmt. Im nächsten Schritt wurden die SiO₂-Monolithe in mit Argon gespülte 15 mL-Zentrifugenröhrchen überführt und mit Infiltrationslösung überschichtet. Die Zentrifugenröhrchen wurden verschlossen und mit Parafilm abgedichtet. Die Infiltration erfolgte für drei Tage im Kühlschrank. Zur Polymerisation wurden die SiO₂-Monolithe aus der Infiltrationslösung entnommen, in mit Argon gespülte Schraubdeckeldosen überführt und im Ofen unter Schutzgas in 1,5 h auf 65 °C aufgeheizt, für 20 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Außen an den Monolithen anhaftendes Polymer wurde vorsichtig mit Schleifpapier entfernt. Zum Entfernen von übriggebliebenem Monomer wurden die Kompositmonolithe für zwei Tage mit einmaligem Lösungsmittelwechsel in je 20 mL *n*-Pentan auf einer Schüttelplatte gewaschen und danach nach einer Heizphase von 1 h für 12 h bei 100 °C im Ofen getrocknet. Zum Entfernen des SiO₂-Templats wurden die Kompositmonolithe für mehrere Tage mit je 40 mL wässriger NaOH-Lösung (1 molL⁻¹) behandelt. Zur Beschleunigung des Auflöseprozesses wurden zwischendurch Temperaturbehandlungen für 18,5 h bei 70 °C durchgeführt. Im Anschluss an die NaOH-Behandlung wurden die Polymermonolithe mit mehrmaligem Lösungsmittelwechsel in Wasser zur pH-Neutralität gewaschen. Zuletzt erfolgte ein Lösungsmittelaustausch durch zweimalige Behandlung

der Monolithe mit je 40 mL Ethanol und eine Trocknung der Polymermonolithe für 5 h im Vakuum.

Dieses Vorgehen beschreibt eine typische Polymermonolithsynthese. Die verwendete Menge an Initiator wurde variiert, ebenso ob silylierte oder nicht-oberflächenfunktionalisierte SiO₂-Monolithe und ob als Infiltrationslösung reines Monomer oder eine Mischung von Monomer und Anisol verwendet wurde. Um die unterschiedlichen Synthesestadien und -routen kenntlich zu machen, werden die Materialien nach einem bestimmten Schema benannt. Zuvorderst steht ein Kürzel für das Material („SIO2“ für einen SiO₂-Monolith, „SIL“ für einen silylierten SiO₂-Monolith, „KOMP“ für ein Kompositmaterial, also einen mit Polymer ausgefüllten SiO₂-Monolith, „KOMP2“ für einen zweifach infiltrierten Kompositmonolith und „PDVB“ für einen Polymermonolith), gefolgt von der Kennzeichnung, ob bei der Syntheseroute ein funktionalisierter Monolith als Templat verwendet wurde oder nicht („sil“ für silyliertes und „u“ für unfunktionalisiertes Templat), gefolgt von der Kennzeichnung, ob Lösungsmittel oder reines Monomer verwendet wurde („+a“ für die Verwendung von Lösungsmittel und „-a“ für die Verwendung von reinem Monomer) und zuletzt die verwendete AIBN-Konzentration in 0,1% („20“ für 2,0Gew.% AIBN und „01“ für 0,1mol% AIBN). PDVBsil+a01 benennt also beispielsweise einen Polymermonolith aus der Syntheseroute mit silyliertem Templat und einer Infiltrationslösung mit Anisol und 0,1% AIBN. Die Variationen und entsprechenden Produktbezeichnungen sind in **Tabelle 19** zusammengefasst.

Tabelle 19: Variationen bei der Synthese von PDVB-Monolithen mit hierarchisch-porösen SiO₂-Monolithen als Templat

Probenbezeichnung	AIBN	silyliert	Infiltrationslösung
PDVBsil-a20	2,0Gew.%	ja	DVB
PDVBsil+a20	2,0Gew.%	ja	DVB + Anisol
PDVBu-a20	2,0Gew.%	nein	DVB
PDVBu+a20	2,0Gew.%	nein	DVB + Anisol
PDVBsil-a01	0,1mol%	ja	DVB
PDVBsil+a01	0,1mol%	ja	DVB + Anisol
PDVBu-a01	0,1mol%	nein	DVB
PDVBu+a01	0,1mol%	nein	DVB + Anisol

Makroporöse SiO₂-Monolithe als Templat

Zur Vorbereitung der Infiltration wurden die makroporösen SiO₂-Monolithe in einen mit Septum versehenen Stickstoffkolben gegeben, mehrmals evakuiert und mit Schutzgas begast, um den Luftsauerstoff aus dem Porensystem zu entfernen. Als nächstes wurde eine Mischung aus 9 mL DVB, 3 mL Anisol und 0,1 mol% (bezogen auf DVB) AIBN zugegeben. Der Kolben wurde zur Gewährleistung vollständiger Infiltration über Nacht in einen Kühlschrank gestellt. Im nächsten Schritt wurden die Monolithe aus der Lösung entnommen und in mit Argon gespülte Schraubdeckeldosen überführt. Diese wurden zur Polymerisation unter Schutzgas für 24 h auf 65 °C erhitzt. Die so erhaltenen Kompositmaterialien wurden über 4 Tage mit mehrmaligem Lösungsmittelaustausch in *n*-Pentan gewaschen, um restliches Monomer zu entfernen. Anschließend wurden die Monolithe für 10 d mit wässriger NaOH-Lösung (2 molL⁻¹) behandelt. Dabei zersplitterten die Monolithe teilweise. Die Polymerstücke wurden mit Wasser zur Neutralität und anschließend mit Ethanol gewaschen und abschließend für 5 h im Vakuum getrocknet.

THF und Wasser als Lösungsmittel-Templat

2 g DVB, 20 mL THF, 0-2 mL Wasser und 0,05 g AIBN wurden zusammengegeben und für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung in einen Autoklav überführt und für 48 h bei 100 °C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel durch langsames Verdampfen aus dem Polymermonolithen entfernt.

Dieses Vorgehen beschreibt eine typische Synthese von mesoporösem PDVB mit THF als Templat. Diese Synthese wurde mit unterschiedlichen Wasseranteilen (0 mL, 1,0 mL, 1,2 mL, 1,4 mL, 1,6 mL, 1,8 mL und 2,0 mL) durchgeführt.

Aceton als Lösungsmittel-Templat

2 g DVB, 20 mL Aceton und 0,05 g AIBN wurden zusammengegeben und für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung in einen Autoklav überführt und für 24 h bei 100 °C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel durch langsames Verdampfen aus dem Polymermonolithen entfernt.

Dieses Vorgehen beschreibt eine typische Synthese von mesoporösem PDVB mit Aceton als Templat. Es wurden Versuche mit unterschiedlichen Porogenanteilen durchgeführt, um den Einfluss auf die Porenbildung zu untersuchen. Außerdem wurde untersucht, wie

sich eine Aufbewahrungszeit von einigen Tagen bei etwa 5 °C auf die Mesoporenbildung auswirkt, um die Infiltrationsdauer in einen makroporösen SiO₂-Monolith zu simulieren. Sämtliche Synthesevariationen sind in **Tabelle 20** zusammengefasst.

Tabelle 20: Zusammensetzungen der Polymermonolithsynthesen mit Aceton als Porogen

Probenbezeichnung	$m(\text{DVB}) / \text{g}$	$V(\text{Aceton}) / \text{mL}$	$m(\text{AIBN}) / \text{g}$
PDVB(Aceton)-2,5	2	2,5	0,05
PDVB(Aceton)-5	2	5	0,05
PDVB(Aceton)-10	2	10	0,05
PDVB(Aceton)-15	2	15	0,05
PDVB(Aceton)-15(KS)	2	15	0,05
PDVB(Aceton)-20	2	20	0,05
PDVB(Aceton)-20(KS)	2	20	0,05
PDVB(Aceton)-40	1	20	0,025
PDVB(Aceton)-80	0,5	20	0,0125

Mesoporöse Gläser als Templat

Eine Lösung aus 2Gew.% AIBN in DVB wurde für 15 min mit Argon durchströmt. Zu dieser Lösung wurden Stücke mesoporöser Gläser gegeben und für 15-20 min infiltriert. Anschließend wurden die Stücke wieder aus der Lösung entnommen und in mit Argon gespülte Schraubdeckeldosen überführt. Diese wurden verschlossen und zur Polymerisation für 20 h auf 65 °C und danach für 20 h auf 100 °C erhitzt. Die so erhaltenen Kompositmaterialien wurden für 6 Tage mit wässriger NaOH-Lösung (1 molL⁻¹) behandelt. Die Polymerstücke wurden mit Wasser zur Neutralität und anschließend mit Ethanol gewaschen und abschließend für 5 h im Vakuum getrocknet.

Mit Ludox-Partikeln infiltrierte makroporöse SiO₂-Monolithe als Templat

Zur Vorbereitung der Infiltration wurden die mit Ludox-Partikeln infiltrierte makroporösen SiO₂-Monolithe in einen mit Septum versehenen Stickstoffkolben gegeben, mehrmals evakuiert und mit Schutzgas begast, um den Luftsauerstoff aus dem Porensystem zu entfernen. Als nächstes wurde eine Mischung aus 20 mL DVB, 5 mL VBCl und 35 mg (etwa 0,1mol%) AIBN zugegeben und infiltrieren gelassen. Währenddessen wurde in ei-

nem Stickstoffkolben Wasser entgast, indem es eingefroren, unter Vakuum wieder aufgetaut und anschließend mit Argon begast wurde. Im nächsten Schritt wurden die Monolithe aus der Lösung entnommen, in Kunststoffbeutel überführt und vakuumverschweißt. Die so präparierten Beutel wurden im Argongegenstrom in den Kolben mit Wasser überführt. Der Kolben mit Wasser wurde zur Durchführung der Polymerisation über Nacht bei 65 °C im Ölbad erhitzt. Die so erhaltenen Kompositmaterialien wurden aus den Kunststoffbeuteln entnommen und über 2 Tage mit einmaligem Lösungsmittelaustausch in *n*-Pentan gewaschen, um restliches Monomer zu entfernen. Anschließend wurden die Monolithe für 5 h im Vakuum getrocknet. Zur Entfernung des Templats wurden die Kompositmonolithe für eine Woche mit wässriger NaOH-Lösung (5 mol/L) behandelt. Dabei zersplitterten viele der Monolithe. Die Polymerstücke wurden über Nacht mittels Soxhlet-Extraktion mit Wasser gewaschen. Im Anschluss daran wurde über 2 Tage ein Lösungsmittelaustausch gegen Ethanol durchgeführt und abschließend für 5 h im Vakuum getrocknet.

6.3.7 Funktionalisierung von Polymermonolithen mit Propargylether-TEMPO

Zur Azidierung wurde ein P(DVB-*co*-VBCl)-Monolith zusammen mit 5 äq Natriumazid (bezogen auf die Stoffmenge an VBCl im Polymer, die sich aus dem Monomerverhältnis der Infiltrationslösung ergibt) zu 10 mL DMF und 1 mL Wasser in einen 25 mL-Rundkolben gegeben, der mit einem Blasenähler versehen wurde. Die Mischung wurde für 48 h bei 45 °C gerührt. Zur Aufbereitung wurde das Lösungsmittel abfiltriert und der Feststoff zunächst zweimal mit Wasser, dann dreimal mit einem Gemisch aus Ethanol und Wasser (1:1), dreimal mit Ethanol und zuletzt zweimal mit Aceton gewaschen. Zum Abschluss wurden die Monolithstücke für 2 h am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 0 mbar getrocknet.

Das azidierte Polymer wurde anschließend unter Schutzgas in einen 25 mL-Zweihalskolben gegeben und mit 5 mL DMF und 5 mL THF versetzt. Das Lösungsmittel wurde mit Argon durchspült. Im Argongegenstrom wurden 3 äq Propargylether-TEMPO, 0,5 äq Kupferiodid und 10 äq DIPEA zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h bei 50 °C gerührt. Die Reinigung des Produkts erfolgte auf die gleiche Weise wie zuvor bei der Azidierung.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. S. Baker, J. C. Vinci, A. D. Moore, L. A. Colón, *J. Sep. Sci.* **2010**, *33*, 2547.
- [2] K. Nakanishi, N. Tanaka, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 863.
- [3] Y.-P. Yang, J.-K. Chen, P. Guo, Y.-R. Lu, C.-F. Liu, B.-J. Wang, J.-H. Zhang, S.-M. Xie, L.-M. Yuan, *Microchim. Acta* **2022**, *189*, 360.
- [4] J. S. Schulze, R. D. Brand, J. G. C. Hering, L. M. Riegger, P. R. Schreiner, B. M. Smarsly, *ChemCatChem* **2022**, *14*.
- [5] S. M. G. Lama, J. Pampel, T.-P. Fellingner, V. P. Beškoski, L. Slavković-Beškoski, M. Antonietti, V. Molinari, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 2415.
- [6] R. Bandari, M. R. Buchmeiser, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 220.
- [7] V. C. Menon, S. Komarneni, *J. Porous Mater.* **1998**, *5*, 43.
- [8] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 4966.
- [9] H. Li, L. Li, R.-B. Lin, W. Zhou, Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, *EnergyChem* **2019**, *1*, 100006.
- [10] H.-N. Kim, J. H. Moon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5821.
- [11] S. D. Yambem, S. Burns, J. N. Arthur, J. Timm, M. A. Woodruff, A. K. Pandey, R. Marschall, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 7278.
- [12] M. Weiss, R. Ruess, J. Kasnatscheew, Y. Levartovsky, N. R. Levy, P. Minnmann, L. Stolz, T. Waldmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, D. Aurbach et al., *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2101126.
- [13] W. M. Carty, P. W. Lednor, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 88.
- [14] T. Starý, O. Šolcová, P. Schneider, M. Marek, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 5934.
- [15] A. M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7371.
- [16] R. P. Townsend in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 58* (Hrsg.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, New York, **1991**, S. 359–390.
- [17] D. A. Lindquist, A. L. Smoot, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 569.
- [18] E. Koohsaryan, M. Anbia, M. Maghsoodlu, *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 104287.

- [19] V. van Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos, M. Waroquier, R. G. Bell, C. R. A. Catlow, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7044.
- [20] S. Wang, H. Li, L. Xu, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *295*, 71.
- [21] J. Wen, H. Dong, G. Zeng, *J. Cleaner Prod.* **2018**, *197*, 1435.
- [22] I. Nettleship, *Key Eng. Mater.* **1996**, *122-124*, 305.
- [23] E. C. Hammel, O.-R. Ighodaro, O. I. Okoli, *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 15351.
- [24] Y. Chen, N. Wang, O. Ola, Y. Xia, Y. Zhu, *Mater. Sci. Eng., R* **2021**, *143*, 100589.
- [25] K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Soga, N. Tanaka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 163.
- [26] J. S. Schulze, J. Migenda, M. Becker, S. M. M. Schuler, R. C. Wende, P. R. Schreiner, B. M. Smarsly, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 4107.
- [27] Q. Lei, J. Guo, A. Nouredine, A. Wang, S. Wuttke, C. J. Brinker, W. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1909539.
- [28] H. P. Hentze, M. Antonietti, *J. Biotechnol.* **2002**, *90*, 27.
- [29] A. Thomas, P. Kuhn, J. Weber, M.-M. Titirici, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 221.
- [30] J. Wu, F. Xu, S. Li, P. Ma, X. Zhang, Q. Liu, R. Fu, D. Wu, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2019**, *31*, e1802922.
- [31] H. Nakajima, *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52*, 1091.
- [32] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870.
- [33] T. König, R. Kodiyath, Z. A. Combs, M. A. Mahmoud, M. A. El-Sayed, V. V. Tsukruk, *Part. Part. Syst. Charact.* **2014**, *31*, 274.
- [34] S. H. Park, Y. Xia, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1998**, *10*, 1045.
- [35] P. X. Ma, J. W. Choi, *Tissue Eng.* **2001**, *7*, 23.
- [36] R. B. Diego, M. P. Olmedilla, Á. S. Aroca, J. L. G. Ribelles, M. M. Pradas, G. G. Ferrer, M. S. Sánchez, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 4881.
- [37] A. Kommu, J. K. Singh, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 7867.
- [38] B. J. Feinberg, J. C. Hsiao, J. Park, A. L. Zydney, W. H. Fissell, S. Roy, *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *517*, 176.

- [39] D. Muñoz-Santiburcio, D. Marx, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2021**, *121*, 6293.
- [40] F. A. Mumpton, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1999**, *96*, 3463.
- [41] B. K. Tarus, Y. A. C. Jande, K. N. Njau, *New Carbon Mater.* **2022**, *37*, 1066.
- [42] S. H. Kang, J. S. Chae, J.-M. Choi, Y.-J. Shin, J.-W. Lee, Y. C. Kang, K. C. Roh, *J. Energy Storage* **2022**, *56*, 106098.
- [43] K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Soga, N. Tanaka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 547.
- [44] K. Szymańska, W. Pudło, J. Mrowiec-Białoń, A. Czardybon, J. Kocurek, A. B. Jarzębski, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *170*, 75.
- [45] F. Akhter, A. R. Jamali, M. N. Abbasi, M. A. Mallah, A. A. Rao, S. A. Wahocho, H. Anees-Ur-Rehman, Z. A. Chandio, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2022**.
- [46] B. Jache, C. Neumann, J. Becker, B. M. Smarsly, P. Adelhelm, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10787.
- [47] A. Hoppe, C. Dirksen, K. Skadell, M. Stelter, M. Schulz, S. Carstens, D. Enke, S. Koppka, *Materials* **2021**, *14*.
- [48] G. Hayase, K. Kugimiya, M. Ogawa, Y. Kodera, K. Kanamori, K. Nakanishi, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 6525.
- [49] C. M. A. Parlett, K. Wilson, A. F. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3876.
- [50] C. Luo, J. J. DeStefano, T. J. Langlois, B. E. Boyes, S. A. Schuster, J. M. Godinho, *Biomed. Chromatogr.* **2021**, *35*, e5087.
- [51] A. Feinle, M. S. Elsaesser, N. Hüsing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3377.
- [52] N. Tanaka, H. Kobayashi, K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Ishizuka, *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2001**, *73*, 420A-429A.
- [53] B. Paull, P. Nesterenko, *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2005**, *24*, 295.
- [54] K. Miyabe, G. Guiochon, *J. Sep. Sci.* **2004**, *27*, 853.
- [55] K. Nakanishi, *J. Porous Mater.* **1997**, *4*, 67.
- [56] D. Schaller, E. F. Hilder, P. R. Haddad, *J. Sep. Sci.* **2006**, *29*, 1705.
- [57] S. D. Chambers, K. M. Glenn, C. A. Lucy, *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 1628.
- [58] K. Nakanishi, N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 2518.
- [59] K. Nakanishi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *19*, 65.

- [60] K. Nakanishi, R. Takahashi, T. Nagakane, K. Kitayama, N. Koheiya, H. Shikata, N. Soga, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *17*, 191.
- [61] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 577.
- [62] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.
- [63] F. Schüth, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 769.
- [64] Y. Ban, Z. Li, Y. Li, Y. Peng, H. Jin, W. Jiao, A. Guo, P. Wang, Q. Yang, C. Zhong et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 15483.
- [65] M. Kel, G. Guiochon, *J. Chromatogr. A* **2002**, *960*, 19.
- [66] M. von der Lehr, R. Ellinghaus, B. M. Smarsly, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4455.
- [67] H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka, N. Tanaka, *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **1996**, *68*, 3498.
- [68] W. Schwieger, A. G. Machoke, T. Weissenberger, A. Inayat, T. Selvam, M. Klumpp, A. Inayat, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3353.
- [69] E. C. Peters, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1999**, *11*, 1169.
- [70] N. B. Afeyan, N. F. Gordon, I. Mazsaroff, L. Varady, S. P. Fulton, Y. B. Yang, F. E. Regnier, *J. Chromatogr.* **1990**, *519*, 1.
- [71] F. E. Regnier, *Nature (London, U. K.)* **1991**, *350*, 634.
- [72] J. J. Kirkland, *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **1992**, *64*, 1239.
- [73] J. J. Kirkland, F. A. Truszkowski, C. H. Dilks, G. S. Engel, *J. Chromatogr. A* **2000**, *890*, 3.
- [74] J. J. Kirkland, F. A. Truszkowski, R. D. Ricker, *J. Chromatogr. A* **2002**, *965*, 25.
- [75] Y. Xie, D. Kocaeffe, C. Chen, Y. Kocaeffe, *J. Nanomater.* **2016**, *2016*, 1.
- [76] A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738.
- [77] Q. Sun, Z. Dai, X. Meng, F.-S. Xiao, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6018.
- [78] Y. Zhang, S. Wei, F. Liu, Y. Du, S. Liu, Y. Ji, T. Yokoi, T. Tatsumi, F.-S. Xiao, *Nano Today* **2009**, *4*, 135.
- [79] S. Wei, D.-X. Lu, J. Sun, Y. He, L. Zhu, Y.-L. Zhang, F.-S. Xiao, *Colloids Surf., A* **2012**, *414*, 327.
- [80] A. Wilke, J. Weber, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 785.

- [81] Y. Tang, A. Varyambath, Y. Ding, B. Chen, X. Huang, Y. Zhang, D.-G. Yu, I. Kim, W. Song, *Biomater. Sci.* **2022**, *10*, 5369.
- [82] A. Galarneau, J. Iapichella, D. Brunel, F. Fajula, Z. Bayram-Hahn, K. K. Unger, G. Puy, C. Demesmay, J.-L. Rocca, *J. Sep. Sci.* **2006**, *29*, 844.
- [83] R. Finsy, *Langmuir* **2004**, *20*, 2975.
- [84] N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Tanaka, *J. Chromatogr. A* **1998**, *797*, 133.
- [85] T. Hara, H. Kobayashi, T. Ikegami, K. Nakanishi, N. Tanaka, *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2006**, *78*, 7632.
- [86] T. Hara, S. Mascotto, C. Weidmann, B. M. Smarsly, *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 3624.
- [87] R. Meinus, R. Ellinghaus, K. Hormann, U. Tallarek, B. M. Smarsly, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 14821.
- [88] K. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 673.
- [89] G. Puy, R. Roux, C. Demesmay, J.-L. Rocca, J. Iapichella, A. Galarneau, D. Brunel, *J. Chromatogr. A* **2007**, *1160*, 150.
- [90] B. A. Adams, E. L. Holmes, *J. Soc. Chem. Ind., London, Trans. Commun.* **1935**, *54*, 1T-6T.
- [91] H. Small in *Modern Analytical Chemistry* (Hrsg.: H. Small), Springer US, Boston, MA, s.l., **1989**, S. 1–9.
- [92] G. F. D'Alelio, US2366007 (A), **1942**.
- [93] Vadim A. Davankov, Maria P. Tsyurupa, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1881.
- [94] I. M. Abrams, US3122514 (A), **1958**.
- [95] C. Herbert, M. Erhard, S. Hans, US3586646 (A), **1958**.
- [96] E. F. Meitzner, J. A. Oline, US4224415 (A), **1958**.
- [97] P. Cyganowski, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2020**, *38*, 143.
- [98] E. Sikora, V. Hajdu, G. Muránszky, K. K. Katona, I. Kocserha, T. Kanazawa, B. Fiser, B. Viskolcz, L. Vanyorek, *Chem. Pap.* **2021**, *75*, 1187.
- [99] W. D. Ross, R. T. Jefferson, *J. Chromatogr. Sci.* **1970**, *8*, 386.
- [100] F. D. Hileman, R. E. Sievers, G. G. Hess, W. D. Ross, *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **1973**, *45*, 1126.
- [101] H. Schnecko, O. Bieber, *Chromatographia* **1971**, *4*, 109.

- [102] F. Svec, *Electrophoresis* **2017**, *38*, 2810.
- [103] D. Roper, E. N. Lightfoot, *J. Chromatogr. A* **1995**, *702*, 3.
- [104] Y. Yang, A. Velayudhan, C. M. Ladisch, M. R. Ladisch, *J. Chromatogr. A* **1992**, *598*, 169.
- [105] K. Hamaker, S.-L. Rau, R. Hendrickson, J. Liu, C. M. Ladisch, M. R. Ladisch, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 865.
- [106] S. Hjertén, J.-L. Liao, R. Zhang, *J. Chromatogr. A* **1989**, *473*, 273.
- [107] T. B. Tennikova, F. Svec, B. G. Belenkii, *J. Liq. Chromatogr.* **1990**, *13*, 63.
- [108] D. Josić, A. Štrancar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 333.
- [109] F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **1992**, *64*, 820.
- [110] J. M. J. Fréchet, F. Svec, US5334310 (A), **1992**.
- [111] F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 707.
- [112] C. Viklund, E. Pontén, B. Glad, K. Irgum, P. Hörstedt, F. Svec, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 463.
- [113] J. H. G. Steinke, I. R. Dunkin, D. C. Sherrington, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **1996**, *29*, 5826.
- [114] C. Viklund, F. Svec, J. M. J. Fréchet, K. Irgum, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 744.
- [115] D. Barby, Z. Haq, EP0060138 (A1), **1982**.
- [116] J. M. Williams, *Langmuir* **1988**, *4*, 44.
- [117] N. R. Cameron, D. C. Sherrington in *Advances in Polymer Science* (Hrsg.: A. Abe, H. Benoit, H.-J. Cantow, P. Corradini, K. Dušek, S. Edwards, H. Fujita, G. Glöckner, H. Höcker, H.-H. Hörhold et al.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1996**, S. 163–214.
- [118] E. Ruckenstein, L. Hong, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 122.
- [119] H. Schoo, G. Challa, B. Rowatt, D. C. Sherrington, *React. Polym.* **1992**, *16*, 125.
- [120] U. Azhar, M. Arif, M. S. Bashir, M. Babar, M. Sagir, G. Yasin, *Chemosphere* **2022**, *309*, 136526.
- [121] S. Kramer, P. Krajnc, I. Pulko, *Macromol. Mater. Eng.* **2023**, 2300010.
- [122] R. Mravljak, B. Božič, M. Podlogar, A. Podgornik, *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **2022**, *449*, 137869.
- [123] M. Ravbar, A. Koler, M. Paljevac, P. Krajnc, M. Kolar, J. Iskra, *ACS Omega* **2022**, *7*, 12610.

- [124] M. Paljevac, L. Gradišnik, S. Lipovšek, U. Maver, J. Kotek, P. Krajnc, *Macromol. Biosci.* **2018**, *18*.
- [125] S. A. Saba, M. P. S. Mousavi, P. Bühlmann, M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8896.
- [126] F. R. Mansour, S. Waheed, B. Paull, F. Maya, *J. Sep. Sci.* **2020**, *43*, 56.
- [127] K. Okada, M. Nandi, J. Maruyama, T. Oka, T. Tsujimoto, K. Kondoh, H. Uyama, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47*, 7422.
- [128] X. Sun, T. Fujimoto, H. Uyama, *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)* **2013**, *45*, 1101.
- [129] Y. Li, H. D. Tolley, M. L. Lee, *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 4934.
- [130] Y. Xin, Q. Xiong, Q. Bai, M. Miyamoto, C. Li, Y. Shen, H. Uyama, *Carbohydr. Polym.* **2017**, *157*, 429.
- [131] B. H. Jones, T. P. Lodge, *ACS Nano* **2011**, *5*, 8914.
- [132] M. Seo, S. Kim, J. Oh, S.-J. Kim, M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 600.
- [133] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2012**, *112*, 3959.
- [134] M. Nechvátalová, J. Urban, *Anal. Sci. Adv.* **2022**, *3*, 154.
- [135] J. Urban, *J. Sep. Sci.* **2020**, *43*, 1628.
- [136] K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [137] C. Schlumberger, M. Thommes, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2002181.
- [138] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [139] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- [140] K. E. Gubbins, J. Fraissard, *NATO ASI Ser., Ser. C* **1997**, *491*, 65.
- [141] M. Thommes, K. A. Cychosz, *Adsorption* **2014**, *20*, 233.
- [142] J. P. Olivier, W. B. Conklin, M. Szombathely in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **1994**, S. 81–89.
- [143] K. S. Sing in *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Elsevier, **2014**, S. 237–268.
- [144] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **2007**, S. 49–56.
- [145] J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Colloids Surf., A* **2013**, *437*, 3.

- [146] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders. Surface area, pore size and density*, 4. Aufl., Springer, Dordrecht, **2006**.
- [147] J. Garcia-Martinez, C. Xiao, K. A. Cychosz, K. Li, W. Wan, X. Zou, M. Thommes, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3110.
- [148] S. A. Kube, K. Turke, R. Ellinghaus, D. Wallacher, M. Thommes, B. M. Smarsly, *Langmuir* **2020**, *36*, 11996.
- [149] A. G. Khokhlov, R. R. Valiullin, M. A. Stepovich, J. Kärger, *Colloid J.* **2008**, *70*, 507.
- [150] T. Müllner, K. K. Unger, U. Tallarek, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 3993.
- [151] A. Svidrytski, A. Rathi, D. Hlushkou, D. M. Ford, P. A. Monson, U. Tallarek, *Langmuir* **2018**, *34*, 9936.
- [152] O. Sel, A. Brandt, D. Wallacher, M. Thommes, B. M. Smarsly, *Langmuir* **2007**, *23*, 4724.
- [153] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science (Washington, DC, U. S.)* **1998**, *279*, 548.
- [154] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1961.
- [155] *ASiQwin*, Quantachrome Instruments, **2015**.
- [156] V. E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Makromol. Chem.* **1948**, *1*, 169.
- [157] *LUDOX® Colloidal Silica in Coatings Lithium Polysilicate in Coatings*, **2007**.
- [158] K. S. Sing, F. Rouquerol, J. Rouquerol, P. Llewellyn in *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Elsevier, **2014**, S. 269–302.

8 Danksagung

Mein Dank gilt besonders Prof. Dr. Bernd M. Smarsly für die Möglichkeit, meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, die Betreuung und den langen Atem.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Maren Lepple für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Martin von der Lehr und Dr. Rafael Meinusch danke ich für die Durchführung der Quecksilberporosimetriemessungen.

Ich danke Anja Beneckenstein für die Anfertigung zahlloser Physisorptionsmesszellen.

Dr. Pascal Vöpel und Dr. Pascal Cop gilt mein Dank fürs Korrekturlesen dieser Arbeit und die wertvollen Rückmeldungen.

Meinen Bürokollegen Michael Schröder, Dr. Junpei Yue, Dr. Julia Migenda, Maren Möller und Dr. Pascal Cop, sowie Dr. Christoph Seitz und Dr. Pascal Vöpel danke ich für die schöne Zeit und die angeregten und anregenden Diskussionen, sowohl über Chemie als auch über Gott und die Welt.

Ich danke Julian Schaaf, Raphael Knecht, Felix Verloh, Benjamin Biermann und Sebastian Kube, Ph.D. deren Studienprojekte und Abschlussarbeiten ich betreuen durfte.

Ich danke allen weiteren Mitgliedern der AG Smarsly, die zu der guten Arbeitsatmosphäre beigetragen haben.

Ich danke meinen Eltern, die mir den eingeschlagenen Weg ermöglicht haben und meiner Frau für den Rückhalt und die Geduld.

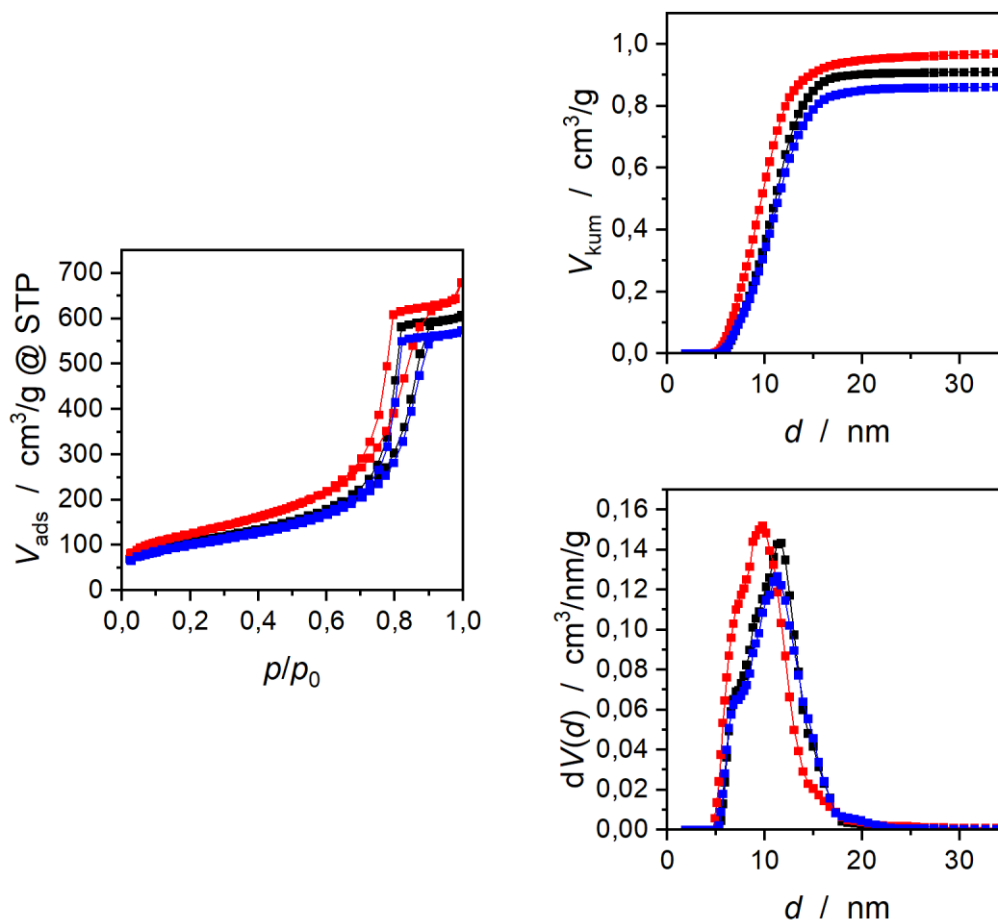


Abbildung A-1: N₂-Physisorptionsdaten der SiO₂-Monolithe SIO₂sil+a01 (schwarz), SIO₂u+a20 (rot) und SIO₂u+a01 (blau); links: Isothermen; rechts: kumulative (oben) und differentielle (unten) Porengrößenverteilungen (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinderporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

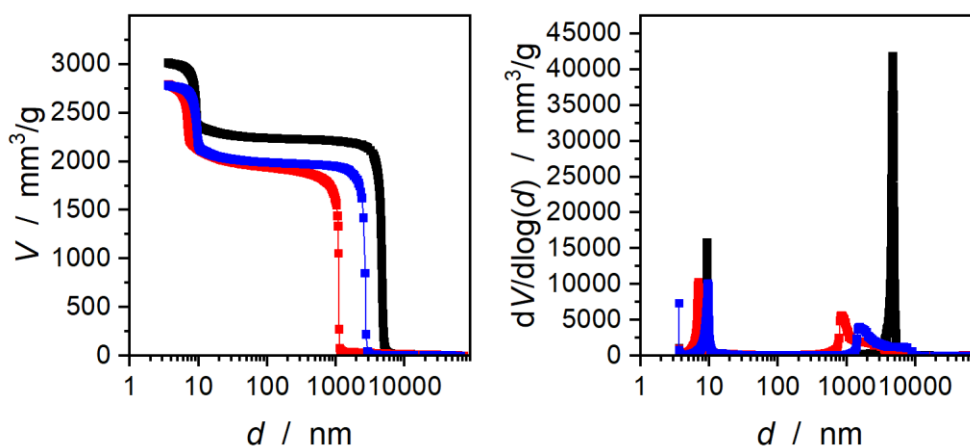


Abbildung A-2: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (links) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilungen der SiO₂-Monolithe SIO₂sil+a01 (schwarz), SIO₂u+a20 (rot) und SIO₂u+a01 (blau).

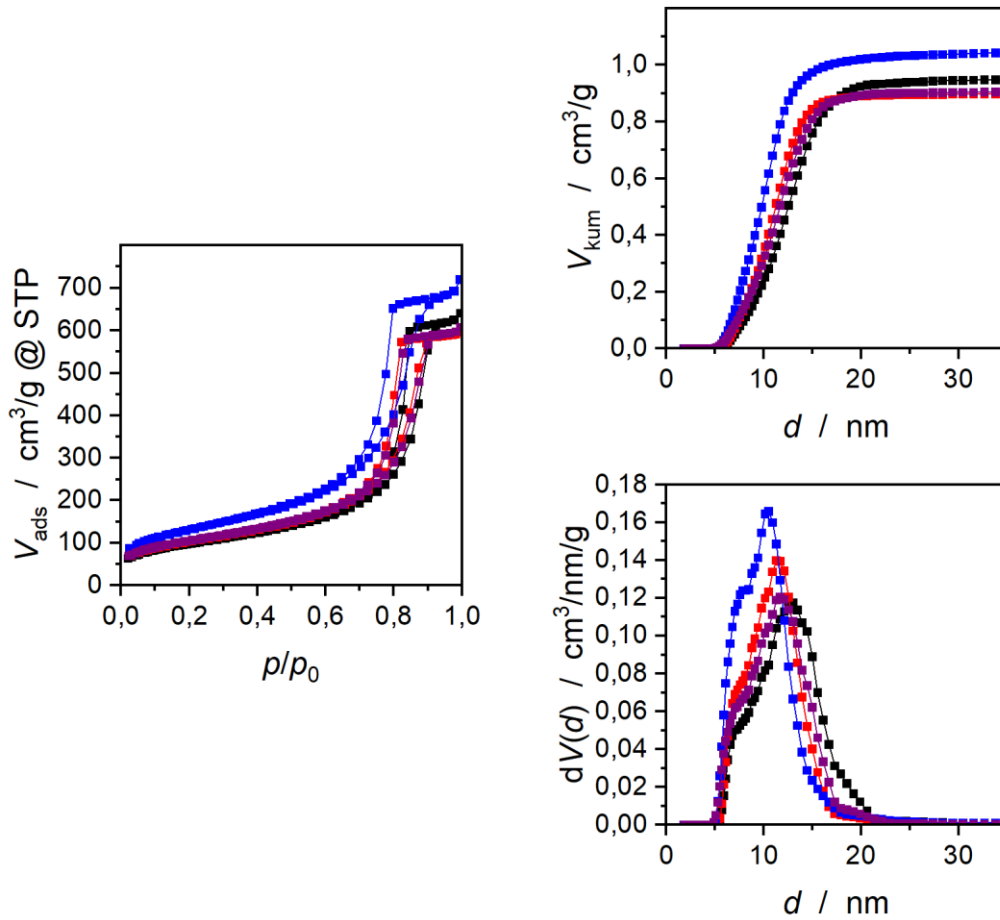


Abbildung A-3: N₂-Physisorptionsdaten der SiO₂-Monolithe SIO2sil-a20(schwarz), SIO2sil-a01 (rot), SIO2u-a20 (blau) und SIO2u-a01 (lila); links: Isothermen; rechts: kumulative (oben) und differentielle (unten) Porengrößenverteilungen (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinderporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

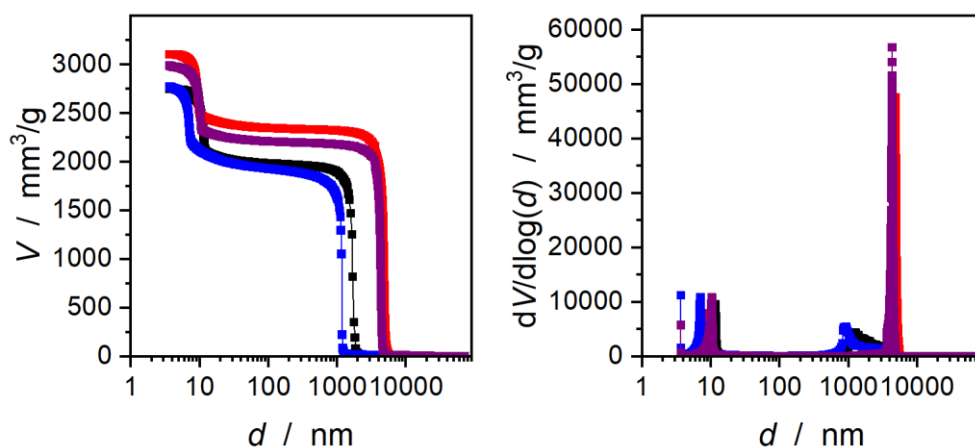


Abbildung A-4: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative (links) und differentielle (rechts) Porengrößenverteilungen der SiO₂-Monolithe SIO2sil-a20(schwarz), SIO2sil-a01 (rot), SIO2u-a20 (blau) und SIO2u-a01 (lila).

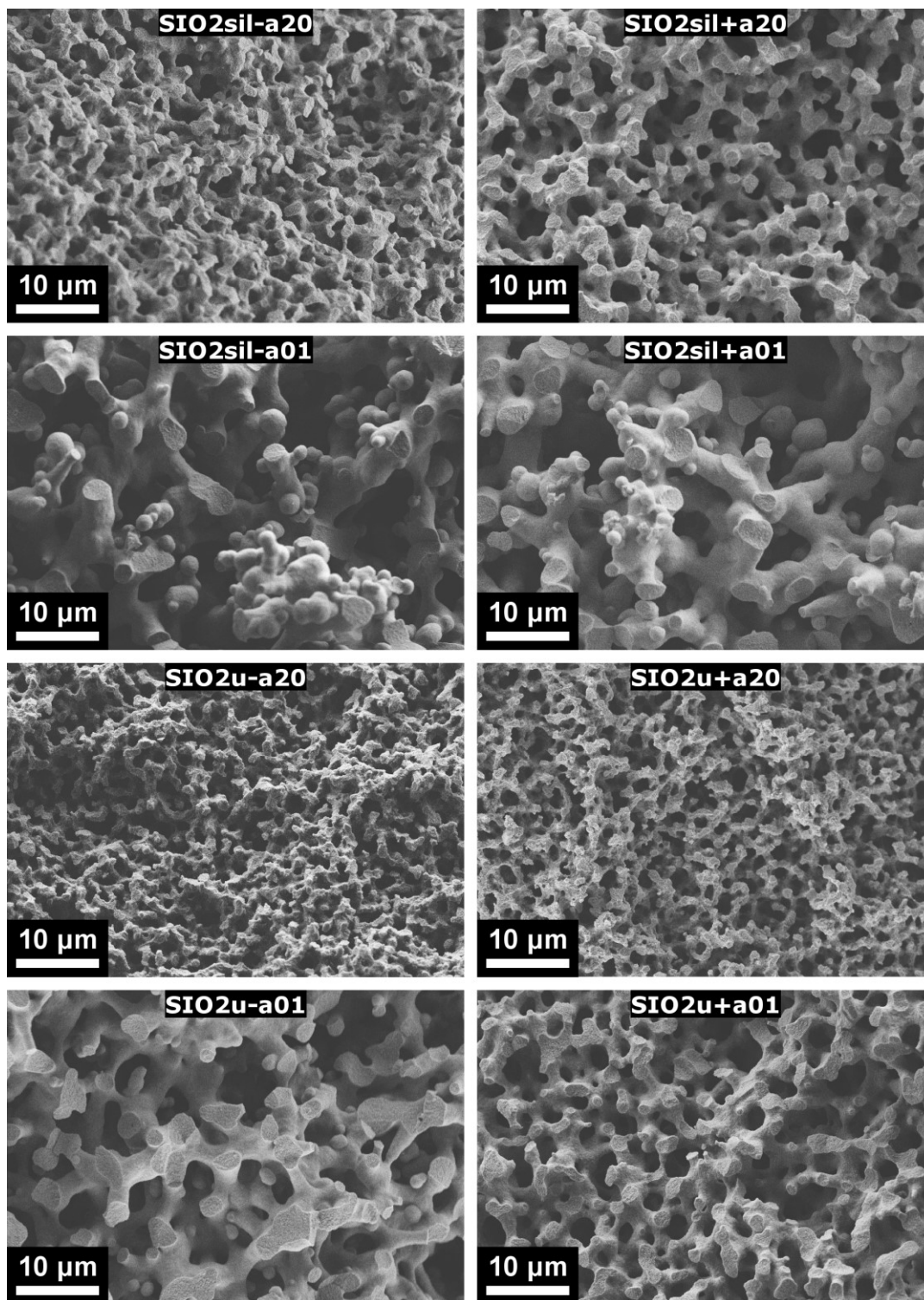


Abbildung A-5: REM-Aufnahmen der hierarchisch-porösen SiO_2 -Monolithe.

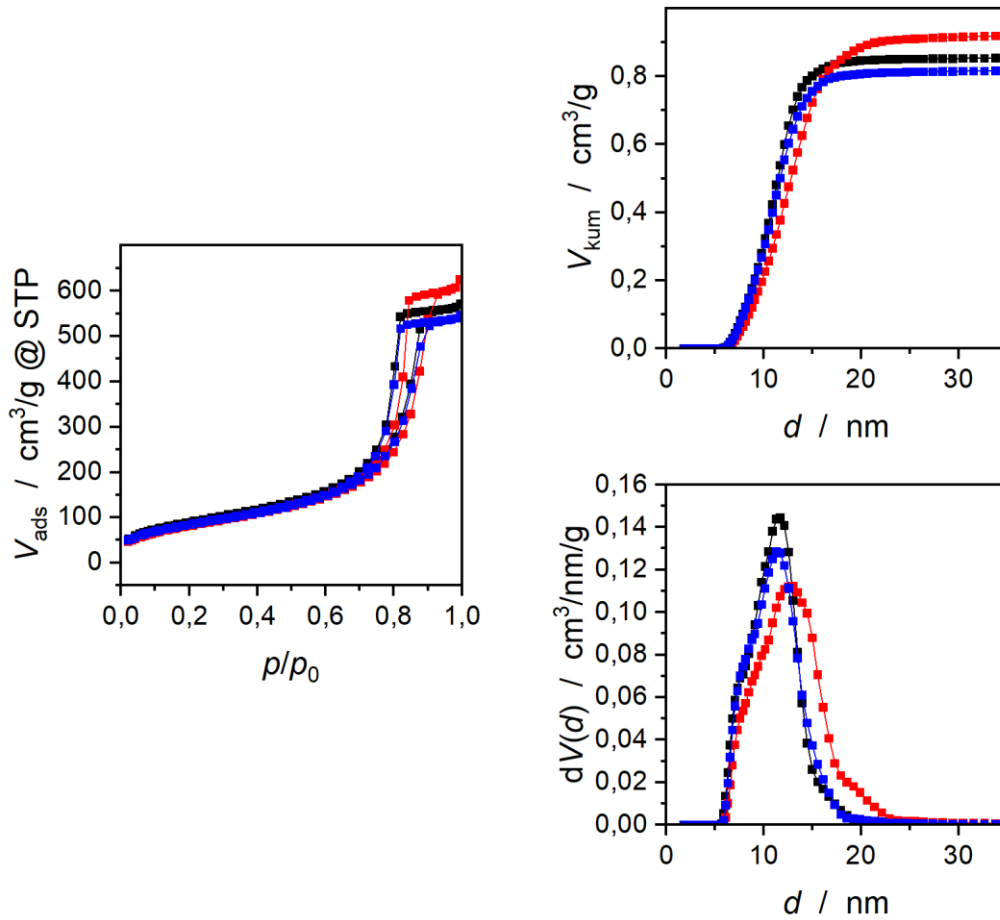


Abbildung A-6: N₂-Physisorptionsdaten der silylierten SiO₂-Monolithe SILsil+a01 (schwarz), SILsil-a20 (rot) und SILsil-a01 (blau); links: Isothermen; rechts: kumulative (oben) und differentielle (unten) Porengrößenverteilungen (NLDFT N₂ auf SiO₂, Zylinderporen, Adsorptionszweig, gleitender Mittelwert 5. Ordnung).

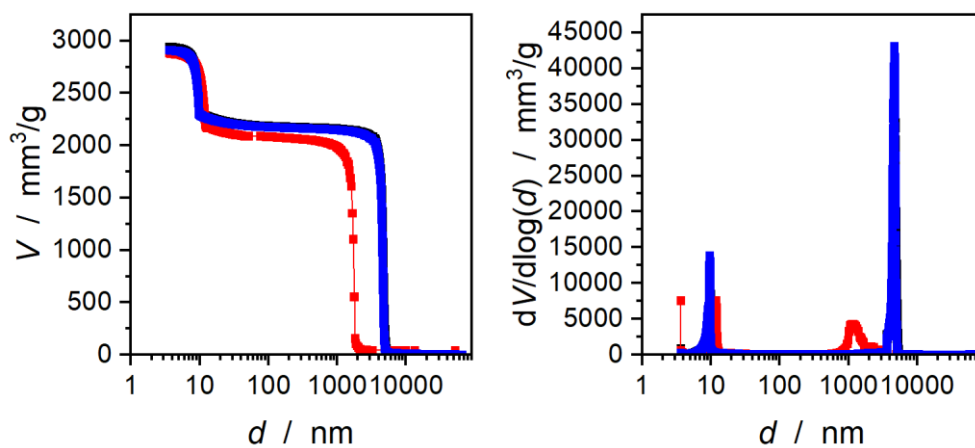


Abbildung A-7: Aus Quecksilberporosimetrie erhaltene kumulative und differentielle Porengrößenverteilungen der silylierten SiO₂-Monolithe SILsil+a01 (schwarz), SILsil-a20 (rot) und SILsil-a01 (blau).

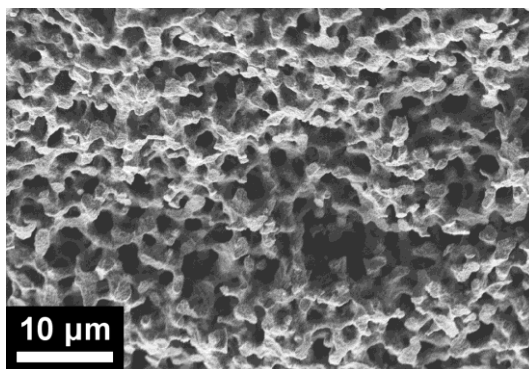


Abbildung A-8: REM-Aufnahme des silylierten SiO₂-Monoliths SILsil-a20.

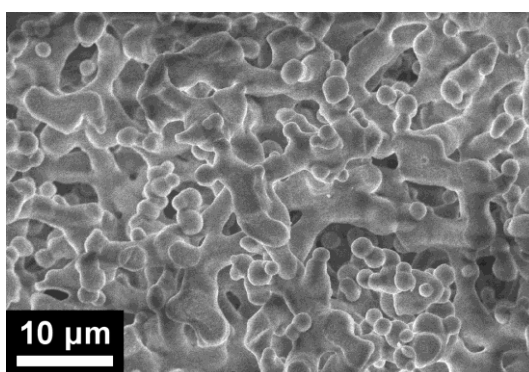


Abbildung A-9: REM-Aufnahme des silylierten SiO₂-Monoliths SILsil-a01.

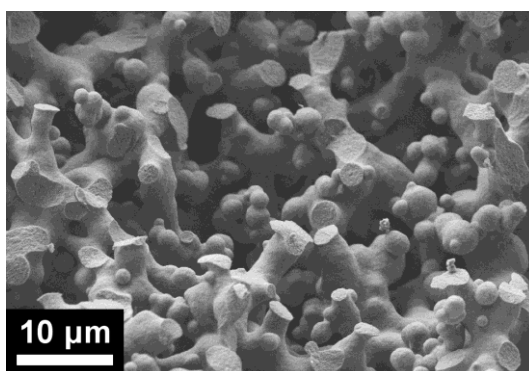


Abbildung A-10: REM-Aufnahme des silylierten SiO₂-Monoliths SILsil+a01.

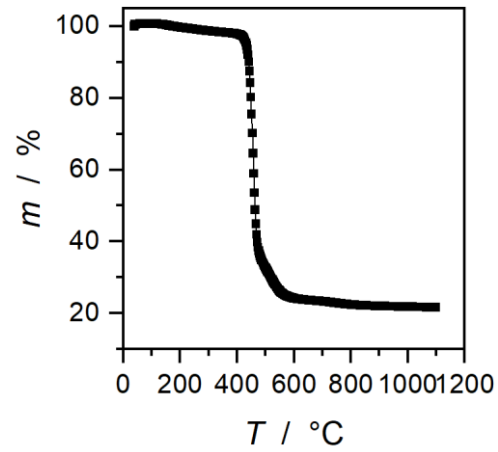


Abbildung A-11: TGA von PDVB (Ar, 10 Kmin⁻¹).

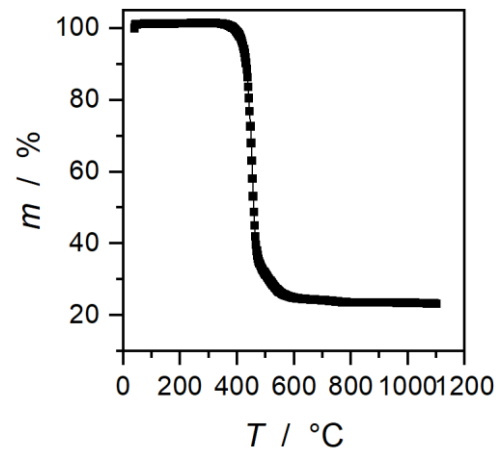


Abbildung A-12: TGA eines PDVB-Monoliths (Ar, 10 Kmin⁻¹).

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Ort, Datum

Sven Rüdiger Ellinghaus