# Abschlussbericht zum Verbundprojekt

## Entwicklung hybrider Licht- und Wärmefilter für die Architekturverglasung

- Laborarbeiten und Begleitforschung -

Förderkennziffer: 0329820A
Durchführung: BGT Bischoff Glastechnik GmbH&Co.KG
Alexanderstraße 2, 75015 Bretten

Förderkennziffer: 0329820B
Durchführung: Wissenschaftlich-technische Gesellschaft Adlershof (WITEGA) e. V., Angewandte Werkstoff-Forschung gGmbH Adlershof, Richard-Willstätter-Str.12, 12489 Berlin

**Autoren dieses Berichts:**
Dr. Arno Seeboth (WITEGA)
Dr. Detlef Lötzsch (WITEGA)
Dr. Johannes Schneider (WITEGA)
DC André Patzak (WITEGA)
Dipl.-Ing. Ulrike Lindenschmid (BGT)

30.06.2002

Berlin, Bretten

Hinweis:

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung und des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie unter den Förderkennzeichen 0329820A und 0329820B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

0 Inhalt ..... 3

1 Aufgabenstellung ..... 4

2 Stand der Wissenschaft und Technik ..... 5

3 Projektstrategie ..... 7

4 Darstellung der Ergebnisse ..... 8

4.1 Auswahl geeigneter Polymerkomponenten für thermotrope Hydrogele ..... 8

4.1.1 Untersuchungen an dreistrahligen Polyethern ..... 8

4.1.2 Untersuchungen an vierstrahligen Polyethern ..... 9

4.1.3 Physikochemische Charakterisierung des Systems Polyether D / Wasser ..... 10

4.1.3.1 Bestimmung der Wasserbindungseigenschaften des Polyethers D ..... 10
4.1.3.2 Untersuchungen zum Phasenverhalten des Systems Polyether D / Wasser ..... 11
4.1.3.3 Optische Eigenschaften des Systems Polyether D / Wasser ..... 14
4.1.3.4 Rheologische Eigenschaften des Systems Polyether D / Wasser ..... 15

4.2 Zusätze zur Optimierung der mechanischen und optischen Eigenschaften auf Polyether / Wasser basierender thermotroper Hydrogele ..... 16

4.2.1 Elektrolyte ..... 17

4.2.1.1 LiCl ..... 18
4.2.1.2 $MgCl_2$ ..... 23

4.2.2 Mehrwertige Alkohole ..... 28

4.2.3 Phosphonsäuren ..... 29

4.2.4 Acrylverbindungen ..... 30

4.2.4.1 Acrylmonomere mit und ohne Elektrolyte ..... 30
4.2.4.2 Polyacrylsäuren ..... 31
4.2.4.3 Polyacrylsäuren und Elektrolyte ..... 32

4.3 Gelverarbeitung in der BGT ..... 35

4.4 Entwicklung der Fülltechniken in der BGT ..... 35

4.4.1 Stahlzwischenrahmen 8mm ..... 35

4.4.2 Kanülentechnik ..... 35

4.4.3 Butylschnur ..... 36

4.5 Veröffentlichungen im Rahmen dieses Projektes ..... 36

5 Literaturverzeichnis ..... 39

6 Verwertbarkeit der Ergebnisse ..... 40

7 Fortschritte an anderen Stellen während der Projektlaufzeit ..... 40

# 1 Aufgabenstellung

In der modernen Gebäudearchitektur hat der Anteil der Glasflächen an den Gebäudefassaden mehr und mehr zugenommen. Neben der Funktion als Sichtfenster steht dabei die Gebäudeinnenbeleuchtung durch Sonnenlicht im Vordergrund, wodurch nicht nur Beleuchtungsenergie eingespart, sondern auch ein höherer Komfort erreicht wird, da von den meisten Menschen Sonnenlicht im Vergleich zu künstlichem Licht als angenehmer empfunden wird.

Eine weitere Funktion großflächiger Fassadenverglasungen besteht in der passiven Nutzung der Sonnenenergie zur Gebäudeheizung. Etwa 80% des Energiebedarfs von Gebäuden werden für die Thermostatierung verbraucht. Eine Reduktion des Energiebedarfs für die Gebäudeheizung durch eine passive Nutzung der Sonnenenergie bietet somit ein enormes Energieeinsparpotential. Dabei sind jedoch zwei gegenteilige Effekte zu beachten. Auf der einen Seite führt die durch die Fassadenverglasung eingestrahlte Sonnenenergie in der Heizperiode zu einer Verringerung des Energiebedarfs für die Gebäudeheizung. Auf der anderen Seite kann es speziell im Sommer zu einer Überhitzung im Inneren der Gebäude und damit verbunden zu einem enormen Anstieg des Energiebedarfs für die Raumkühlung kommen. Um diesen negativen Effekt so klein wie möglich zu halten, ist es erforderlich, Maßnahmen zu treffen, die eine Regulierung der eingestrahlten Sonnenenergie ermöglichen. Zur Zeit werden für diesen Zweck vorwiegend mechanische Vorrichtungen wie Jalousien, Markisen oder Sonnenblenden verwendet. Solche mechanischen Vorrichtungen erfordern entweder eine aktive Steuerung durch den jeweiligen Benutzer oder müssen zusätzlich mit einer automatischen mechanischen Steuereinrichtung versehen werden, was nicht nur mit höheren Kosten, sondern auch mit einer erhöhten Störanfälligkeit verbunden ist. Ein anderer innovativer Lösungsansatz besteht in der Konstruktion von sogenannten „Intelligenten Fenstern“, deren optische Eigenschaften sich entweder aktiv steuern lassen oder sich idealerweise automatisch den klimatischen Bedingungen anpassen. Obwohl sich für verschiedene Typen von „Intelligenten Fenstern“ die Funktionsweise anhand von Prototypen zeigen ließ, ist bislang noch kein Produkt bis zur Marktreife gelangt, da entweder die Kosten viel zu hoch wären oder sich die notwendige Langzeitstabilität über einige tausend Schaltzyklen unter praxisnahen Bedingungen bislang nicht erreichen ließ. Der zur Realisierung eines marktreifen Produktes wohl vielversprechendste Typ von „Intelligenten Fenstern“ sind die „Thermotropen Fenster“, bei denen in die Verglasung eine Schicht eines Materials eingefügt wird, das in Abhängigkeit von der Temperatur seine optischen Eigenschaften ändert.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens sollen in der WITEGA neue thermotrope Materialien auf der Basis von Hydrogelen entwickelt werden, die bei möglichst niedrigen Kosten ein homogenes, schlierenfreies Schalten im Bereich von 30 - 45°C mit der notwendigen Langzeitstabilität zeigen. Zur Beurteilung der Homogenität des Schaltens über größere Flächen werden von ausgewählten Proben Musterscheiben mit einer Größe von bis zu 1600 $cm^2$ hergestellt. Die Entwicklung einer geeigneten Fülltechnologie und die Herstellung von großflächigen Prototypen wird von der BGT Bischoff Glastechnik GmbH & Co. KG durchgeführt.

# 2 Stand der Wissenschaft und Technik

Zur Regulierung der durch die Gebäudeverglasung eingestrahlten Sonnenenergie werden derzeit kommerziell ausschließlich mechanische Vorrichtungen wie Jalousien, Markisen oder Sonnenblenden verwendet. Eine innovative Alternative dazu bieten „Intelligente Fenster“, bei denen eine optisch aktive Schicht in das Fenster integriert ist.

In den letzten Jahren wurden eine Reihe verschiedener optischer Schalteffekte auf ihre Anwendbarkeit zur Konstruktion von „Intelligenten Fenstern“ hin untersucht. Nach dem Mechanismus, der das Schalten bewirkt, lassen sich diese optischen Schalteffekte in die folgenden vier Kategorien unterteilen: Elektrooptische Effekte an Flüssigkristallen, Elektrochromie, Photochromie und Thermotropie. Bei den ersten beiden Kategorien handelt es sich um Schalteffekte im elektrischen Feld. Die auf diesen Effekten basierenden „Intelligenten Fenster“ werden mit einer elektrischen Spannungsquelle aktiv angesteuert und bestehen daher aus mindestens 5 Schichten (2 Glasschichten, 2 transparente Elektroden sowie die optisch aktive Schicht). Die „Photochromen“ und „Thermotropen Fenster“ hingegen werden durch die Intensität der eingestrahlten Sonnenenergie bzw. durch die daran gekoppelte Erwärmung der Fenster passiv geschaltet. Sie benötigen daher keine zusätzliche Steuereinrichtung, wodurch sowohl die Installationskosten deutlich niedriger sind als auch zusätzliche Kosten für Betrieb und Wartung entfallen. Für eine kommerzielle Anwendung als großflächige Fassadenverglasungen scheinen derzeit die „Elektrochromen“ und die „Thermotropen Fenster“ am vielversprechendsten zu sein.

Thermotrope Materialien ändern ihre optischen Eigenschaft in Abhängigkeit von der Temperatur. Typischerweise schalten sie von einen klaren transparenten in einen milchig weißen lichtstreuenden Zustand. Zwei Klassen von Materialien, Polymermischungen und Hydrogele, wurden bislang auf ihre Verwendbarkeit zur Konstruktion von „Thermotropen Fenstern“ hin untersucht. Bei beiden Materialien beruht der optische Schalteffekt auf einer Phasenseparation bei Erhöhung der Temperatur, wodurch die bei tiefen Temperaturen transparente einphasige Mischung in ein lichtstreuendes Zweiphasengemisch übergeht. Anzahl, Größe und Verteilung der bei der Phasenseparation entstehenden Streuzentren sowie vor allem der Unterschied der Brechungsindices zwischen der ausgefallenen Phase und der Matrix bestimmen maßgeblich die optischen Eigenschaften des lichtstreuenden Zustandes. Ein wesentlicher Vorteil der Hydrogele gegenüber den Polymermischungen besteht darin, dass in Hydrogelen die Phasenseparation in der Regel sehr viel langsamer erfolgt. Die Transmission ändert sich dementsprechend nicht schlagartig, sondern in einer für das menschliche Auge akzeptablen Geschwindigkeit.

Zur Präparation von thermotropen Hydrogelen wurden bisher vorwiegend die folgenden wasserlöslichen Polymere bzw. Copolymere verwendet: Polyacrylsäure und deren Derivate, Polyvinylalkohol, Celluloseester, Polyglykole sowie Polyether. Dabei wurden in den meisten Fällen thermotrope Hydrogele mit exzellenten optischen Eigenschaften in beiden Schaltzuständen erhalten. Jedoch treten beim Schalten Schlieren auf, sodass mit keinem dieser Hydrogele bisher ein „Thermotropes Fenster“ realisiert werden konnte, das über größere Flächen homogen schaltet.

Von der Firma Suntek wird unter dem Namen „Cloud Gel“ eine thermotrope Folie kommerziell vertrieben, die aus einem thermotropen wässrigen Polymersystem besteht, welches zwischen zwei Polymerfolien eingebettet ist [1]. Bei dieser Folie kann die Schalttemperatur durch Variation der Zusammensetzung des wässrigen Polymersystems allerdings lediglich im Bereich zwischen 65-85°C eingestellt werden. Da diese Temperaturen für eine direkte Anwendung im Fensterbereich zu hoch sind, wird dem wässrigen Polymersystem eine im Bereich der Wärmestrahlung absorbierende Substanz zugesetzt, wodurch aus der thermotropen Folie eine photochrome Folie wird. Verglasungen, in denen diese Folie integriert ist, sind zur Zeit noch nicht auf dem Markt.

Die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase aus einer zuvor isotropen Phase ist ein weiterer Effekt, der zum Übergang von einem klaren transparenten in einen lichtstreuenden Zustand führt. Da es sich hierbei um einen Phasenübergang und nicht wie bei der Phasenseparation um eine Entmischung in zwei Phasen handelt, treten bei diesem Schaltprozess keine Inhomogenitäten auf. Das Schalten ist daher schlierenfrei, und solange keine chemischen Veränderungen (z.B. Zersetzung) im System auftreten, reversibel und reproduzierbar. Die Möglichkeiten der Nutzung dieses Phasenübergangs zur Entwicklung neuartiger thermotroper Materialien wurde bislang noch nicht untersucht.

# 3 Projektstrategie

In Voruntersuchungen an mit Borax quervernetzten Gemischen aus Polyvinylalkohol und Polyethylenglykol sowie mit Borax quervernetztem ethoxylierten Polyvinylalkohol konnte gezeigt werden, dass sich nicht nur durch Phasenseparationsprozesse, sondern auch durch einen Phasenübergang von einer optisch anisotropen in eine isotrope Phase innerhalb eines polymeren Gelnetzwerkes die Transparenz temperaturabhängig und definiert einstellen lässt [2]. Auf der Grundlage dieses Ergebnisses sollen neue thermotrope Hydrogele für den kommerziellen Einsatz in hybriden Licht- und Wärmefiltern entwickelt werden, bei denen der optische Schalteffekt auf einem Phasenseparationsprozess und/oder auf der Ausbildung einer lyotropen flüssigkristallinen Phase beruht. Zur Erzielung der Marktreife spielt neben der Funktion der Systeme ihr Preis eine entscheidende Rolle. Zusätzlich zu den technologischen Anforderungen sind daher auch ökonomische Rahmenbedingungen bei der Materialentwicklung zu erfüllen. Um die Materialkosten des thermotropen Hydrogels so niedrig wie möglich zu halten, ist geplant, für die Materialentwicklung ausschließlich kommerziell erhältliche Komponenten zu verwenden.

Im ersten Schritt der Materialentwicklung sind an einer Reihe von kommerziellen Polymeren Untersuchungen zur Ausbildung von lyotropen flüssigkristallinen Phasen sowie zum Auftreten von Phasenseparationsprozessen im wässrigen Medium vorgesehen. Variiert werden bei diesen Untersuchungen Struktur, Molmasse und Konzentration des Polymers. Die Ergebnisse sollen zu einer Auswahl geeigneter polymerer Systeme mit thermotropen Eigenschaften führen. Durch Zusatz von Quervernetzern soll anschließend eine Gelierung der wässrigen polymeren Systeme und eine Verbesserung der optischen Eigenschaften erreicht werden. Als Quervernetzer bieten sich Salze und eine Vielzahl von organischen Komplexbildnern an. Detaillierte Untersuchungen zum Einfluss der Struktur des Quervernetzers und der Zusammensetzung der Systeme auf die optischen und rheologischen Eigenschaften sowie die Temperatur-, Sonnenlicht- und Langzeitstabilität der Systeme sollen zu einer Optimierung der thermotropen Hydrogele führen.

Die physikochemische Charakterisierung der Materialien umfasst die im folgenden genannten Untersuchungsmethoden. Anhand von polarisationsmikroskopischen Beobachtungen und DSC-Messungen sollen Phasenumwandlungen und Phasenseparationsprozesse detektiert werden. Die DSC-Messungen dienen weiterhin der Untersuchung der Wasserbindungseigenschaften der Polymere. Zur Bestimmung des optischen Verhaltens der thermotropen Hydrogele sind temperatur- und zeitabhängige Transmissionsmessungen mit einem UV / Vis-Spektrometer geplant. Der Nachweis der Gelbildung und die Charakterisierung der Fließeigenschaften der Hydrogele sollen durch rheologische Untersuchungen mit einem Dynamic Stress Rheometer erfolgen. Für die Untersuchung der Lichtstabilität steht eine Beleuchtungseinrichtung mit einer 75-W-Xenonlampe zur Verfügung.

Als Fülltechnologien werden die Guss-, Kanülen- und Verspanntechnologie bei unterschiedlichen Schichtdicken erprobt. Dabei werden verschiedene Siegelmaterialien in die Untersuchungen eingebunden.

# 4 Darstellung der Ergebnisse

## 4.1 Auswahl geeigneter Polymerkomponenten für thermotrope Hydrogele

Erstes Ziel der Materialentwicklung war das Auffinden von kommerziell erhältlichen Polymeren, die in wässrigen Systemen lyotrope flüssigkristalline Phasen ausbilden und bei denen in Abhängigkeit von der Temperatur Phasenseparationsprozesse auftreten. Besonders aussichtsreich erschienen uns dafür mehrstrahlige Polyether, die in großer Vielfalt (mit unterschiedlichen Molmassen und unterschiedlichem hydrophilen/hydrophoben Charakter) kommerziell erhältlich sind.

### 4.1.1 Untersuchungen an dreistrahligen Polyethern

Für die Untersuchungen wurden eine Reihe von kommerziell erhältlichen Glycerolalkoxylaten mit unterschiedlichen Ethoxylat / Propoxylat Verhältnissen und mittleren Molekulargewichten zwischen 3000 und 6000 verwendet. Durch die Verschiebung des Ethoxylat / Propoxylat Verhältnis ändert sich der hydrophile/hydrophobe Charakter des Polymers, sodass mit deutlichen Änderungen der Mischbarkeit mit Wasser zu rechnen ist.

<u>Polyether A</u>

Polyether A ist bei Raumtemperatur eine klare, farblose Flüssigkeit. Bis zu einem Wasseranteil von 20 gew.% bildet sie klare viskose Mischungen. Oberhalb von 20 gew.% Wasseranteil entstehen trübe, mit steigendem Wassergehalt immer niederviskosere Gemische. In keiner der untersuchten Mischungen wurde eine Transparenzänderung in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet.

<u>Polyether B</u>

Polyether B ist bei Raumtemperatur eine klare, farblose Flüssigkeit. Homogene Mischungen mit Wasser werden nur bei höheren Temperaturen (>40°C) erhalten. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur tritt bei Mischungen mit einem Wassergehalt von mehr als 20 gew.% unmittelbar und bei Mischungen mit geringerem Wassergehalt innerhalb von einigen Tagen eine Phasenseparation auf.

<u>Polyether C</u>

Polyether C ist bei Raumtemperatur eine klare, gelbliche Flüssigkeit. Bis zu einem Wassergehalt von 10 gew.% bilden sich homogene klare Mischungen, die keine Transparenzänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. Bei höherem Wassergehalt bilden sich nur noch in der Wärme homogene transparente Mischungen, die sich beim Abkühlen in zwei Phasen separieren.

<u>Polyether D</u>

Polyether D ist bei Raumtemperatur eine klare, farblose Flüssigkeit. Bis zu einem Wassergehalt von ca. 65 gew.% bilden sich homogene Mischungen. Bei höherem Wassergehalt trennt sich eine separate Wasserphase ab. In einem Polyether D / Wasser-Mischungsbereich von 3:1 bis 1:1 entstehen stabile, bei Raumtemperatur klare, transparente Hydrogele. Beim Erwärmen der Mischungen wird vom kleinsten untersuchten Wassergehalt

(10 gew.%) an bis hin zum maximalen Wassergehalt, bei dem sich noch homogene Mischungen bei Raumtemperatur bilden (ca. 65 gew.%), eine Phasenseparation und damit verbunden ein Übergang von einem klaren transparenten in einen milchig weißen lichtstreuenden Zustand beobachtet. Die Phasenseparationstemperatur der Mischungen sinkt dabei mit steigendem Wassergehalt. Darüber hinaus werden unterhalb der Phasenseparationstemperatur bis zu zwei weitere Transmissionsminima beobachtet, die entweder auf das Vorhandensein von anisotropen Phasen oder von weiteren Phasenseparationsprozessen hindeuten.

Polyether E

Polyether E ist bei Raumtemperatur eine klare, farblose Flüssigkeit. Bis zu einem Wassergehalt von ca. 65 gew.% bilden sich homogene Mischungen. Bei höherem Wassergehalt trennt sich eine separate Wasserphase ab. In einem Polyether E / Wasser-Mischungsbereich von 4:1 bis 1:1 entstehen stabile, bei Raumtemperatur klare, transparente Hydrogele. Beim Erwärmen dieser Hydrogele tritt eine Phasenseparation und damit verbunden ein Übergang von einem klaren transparenten in einen milchig weißen lichtstreuenden Zustand auf, wobei die Phasenseparationstemperatur mit steigendem Wassergehalt sinkt. Darüber hinaus werden unterhalb der Phasenseparationstemperatur bis zu zwei weitere Transmissionsminima beobachtet, die entweder auf das Vorhandensein von anisotropen Phasen oder von weiteren Phasenseparationsprozessen hindeuten.

Als Fazit kann festgestellt werden, dass von den 5 untersuchten Glycerolalkoxylat / Wasser-Systemen 2 (Polyether D und Polyether E) thermotrope Eigenschaften aufweisen. In beiden Systemen werden bis zu 3 lichtstreuende Zustände beobachtet, die entweder auf das Vorhandensein von mehreren Phasenseparationsprozessen und/oder von anisotropen Phasen hindeuten. Im Vergleich untereinander weisen die Polyether D / Wasser-Mischungen bei gleicher Zusammensetzung eine niedrigere Viskosität und eine tiefer liegende Phasenseparationstemperatur als die Polyether E / Wasser-Mischungen auf. Erste Untersuchungen mit Salzzusätzen als Quervernetzer zeigen, dass sich speziell mit dem Polyether D / Wasser-System optische Übergänge mit exzellenter Homogenität realisieren lassen.

### 4.1.2 Untersuchungen an vierstrahligen Polyethern

Für die Untersuchungen wurden zwei verschiedene kommerziell erhältliche Pentaerythritalkoxylate mit einem mittleren Molekulargewicht von 700 ausgewählt.

Pentaerythritethoxylat

Pentaerythritethoxylat bildet bei Zusatz von 20 bis 90 gew.% Wasser trübe flüssige Systeme, die keine Transparenzänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen.

Pentaerythritpropoxylat

Pentaerythritpropoxylat bildet bei Zusatz von 20 bis 90 gew.% Wasser klare flüssige Systeme, die sich unabhängig vom Wassergehalt bei 60 °C eintrüben und bei 80 °C eine Phasenseparation aufweisen. Diese lässt sich allerdings durch kontinuierliches Schütteln wieder aufheben.

Als Fazit kann festgestellt werden, dass beide untersuchten Pentaerythritalkoxylate / Wasser-Systeme keine thermotropen Eigenschaften aufweisen.

### 4.1.3 Physikochemische Charakterisierung des Systems Polyether D / Wasser

Zur genaueren Charakterisierung des Systems Polyether D / Wasser wurden eine Reihe von physikochemischen Untersuchungen durchgeführt. Anhand von DSC-Messungen wurden die Wasserbindungseigenschaften des Polyethers D bestimmt. Diese Daten geben darüber Aufschluss, wie viel Wasser mit Polyether D mischbar ist und bis zu welchem Wassergehalt bei tieferen Temperaturen kein Ausfrieren von Wasser auftritt. Zur Untersuchung des Phasenverhaltens erfolgten DSC-Messungen und polarisationsmikroskopische Beobachtungen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen darüber Aufschluss geben, durch welche Prozesse die komplexen Transmissionsänderungen im System Polyether D / Wasser verursacht werden. Des weiteren wurden detaillierte Messungen der Temperaturabhängigkeit der Transmission sowie der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit vom Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis durchgeführt.

#### 4.1.3.1 Bestimmung der Wasserbindungseigenschaften des Polyethers D

In wässrigen Polymersystemen treten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bis zu drei verschiedene Typen von Wasser auf. Bei kleinen Wassergehalten wird das gesamte Wasser so fest an das Polymer gebunden, dass es (auch bei sehr tiefen Temperaturen) nicht mehr gefriert. Dieser Wassertyp wird daher als *nicht gefrierendes gebundenes Wasser* bezeichnet. Bei Erhöhung des Wassergehalts wird oberhalb einer Sättigungskonzentration für das *nicht gefrierende gebundene Wasser* zusätzlich ein zweiter Wassertyp beobachtet, der deutlich schwächer an das Polymer gebunden ist und bei tiefen Temperaturen gefriert. Dieses sogenannte *gefrierende gebundene Wasser* hat einen Schmelzpunkt unterhalb von 0 °C und eine Schmelzenthalpie, die (um den Betrag der Bindungsenthalpie des Wassers am Polymer) kleiner ist als die von reinem Wasser. Bei weiterer Erhöhung des Wassergehalts wird irgendwann die Sättigungsgrenze des Polymers mit Wasser erreicht und es bildet sich eine getrennte Phase aus *freiem Wasser* aus.

Anhand von DSC-Messungen der Wasserschmelzenthalpien eines wässrigen polymeren Systems in Abhängigkeit von der Zusammensetzung lassen sich die Wasserbindungseigenschaften des Polymers bestimmen. In Abb. 1 sind die Ergebnisse entsprechender DSC-Messungen am System Polyether D / Wasser abgebildet. Deutlich sind drei lineare Abschnitte zu erkennen, die den Bereichen entsprechen, in denen die drei verschiedenen Wassertypen nacheinander aufgefüllt werden. Die Schnittpunkte der Geraden liegen bei den Konzentrationen, bei denen das Polymer mit einem Wassertyp gerade gesättigt ist. Bei einem Wassergehalt von ca. 19 gew.% ist die Sättigungsgrenze des Polyethers D mit *nicht gefrierendem gebundenem Wasser* und bei ca. 66,5 gew.% Wassergehalt ist die Sättigungsgrenze des Polyethers D mit Wasser (*nicht gefrierendes gebundenes Wasser* plus *gefrierendes gebundenes Wasser*) erreicht.

Für die Anwendung in „Thermotropen Fenstern“ ist ein Temperaturarbeitsbereich von –30 °C bis 70 °C erforderlich. Nur Polyether D / Wasser-Mischungen bis zu einem Wassergehalt von 19 gew.% sind für einen Temperaturarbeitsbereich bis –30 °C geeignet, da, wie die DSC-Messungen zeigen, bei den Proben mit höherem Wassergehalt ein Ausfrieren eines Teils des Wassers stattfindet, was zu optischen Inhomogenitäten führt.

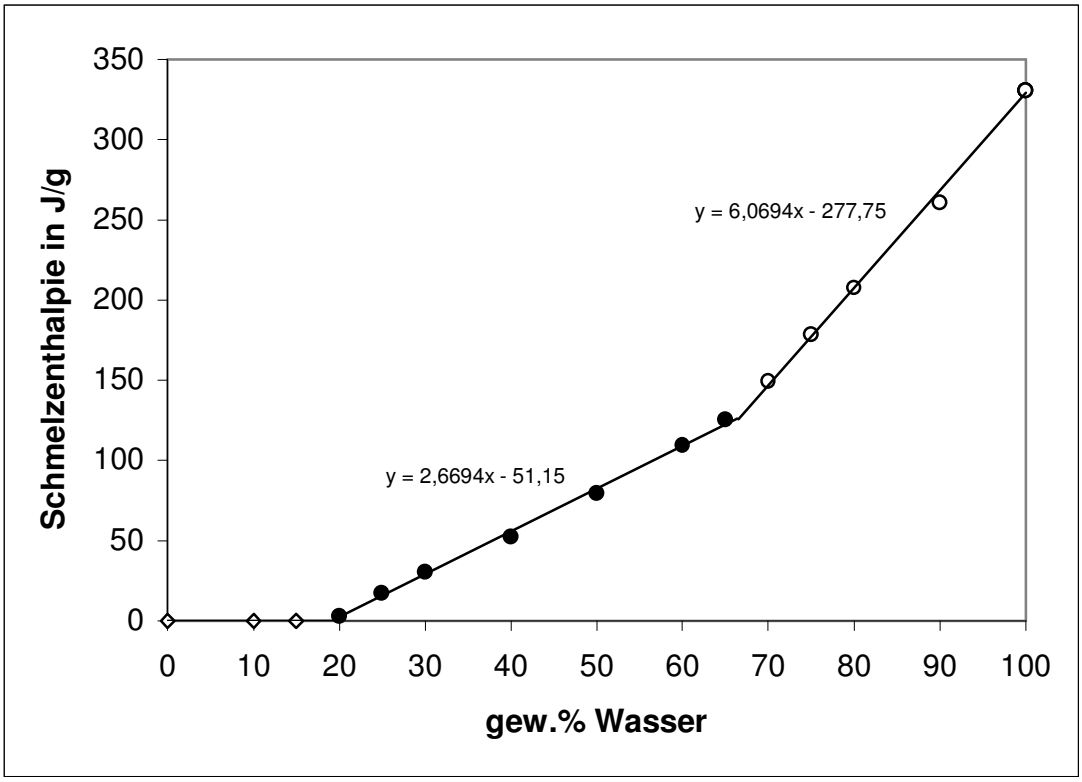
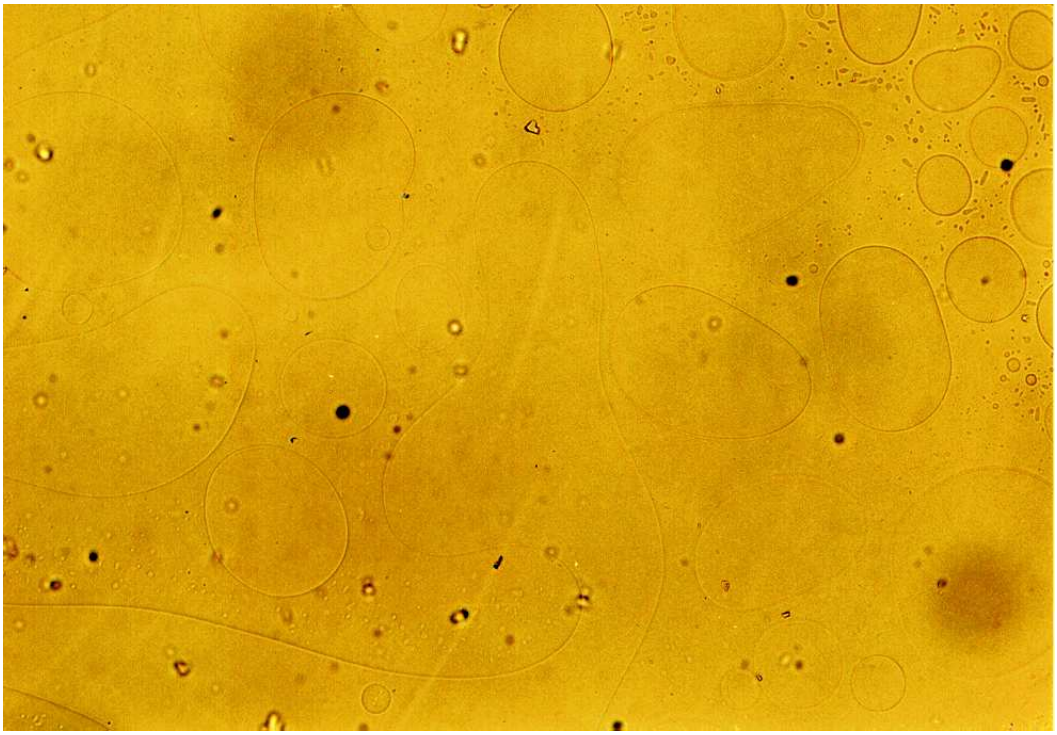


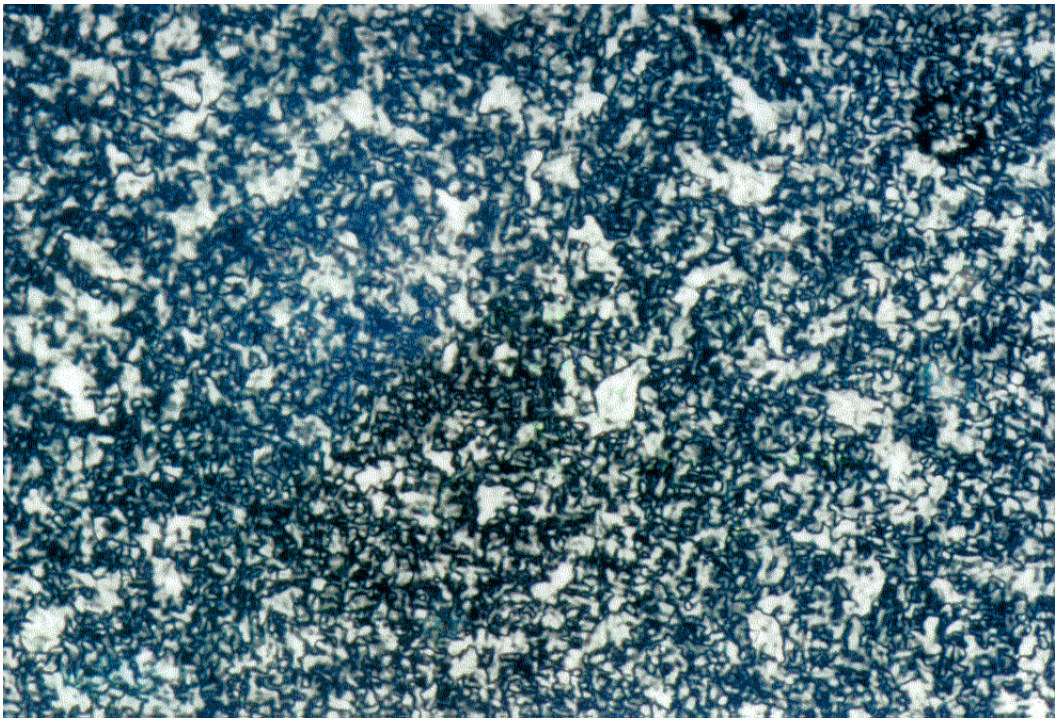

Abb. 1: Schmelzenthalpie von Polyether D / Wasser-Mischungen in Abhängigkeit vom Wassergehalt

#### 4.1.3.2 Untersuchungen zum Phasenverhalten des Systems Polyether D / Wasser

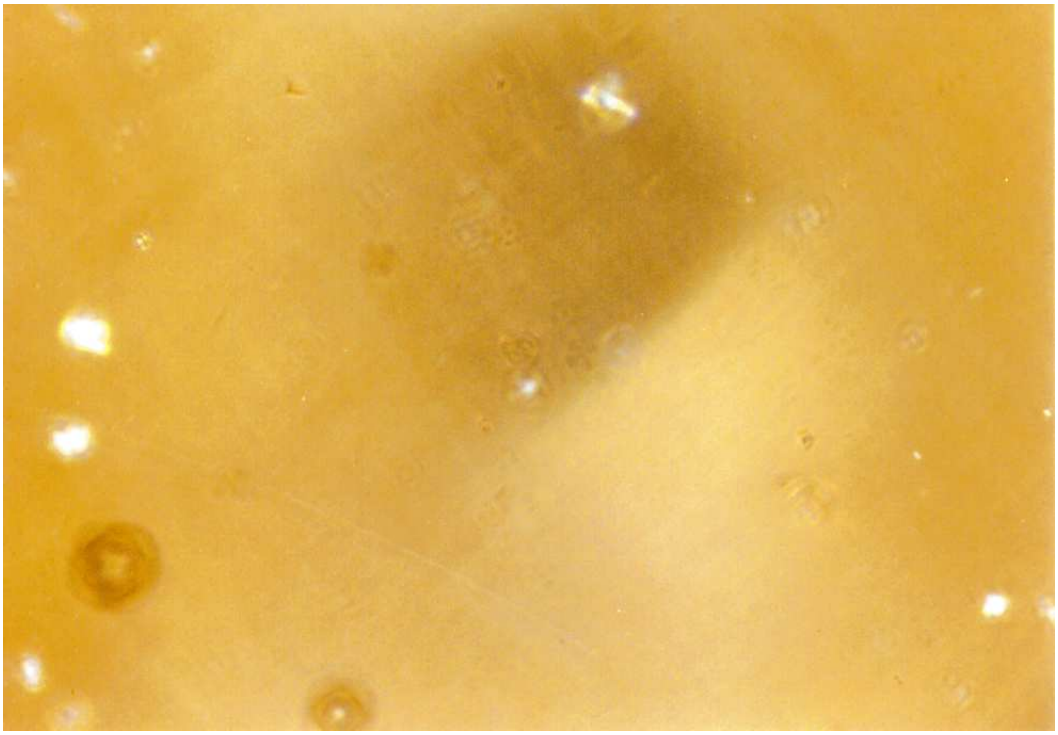
Zur Untersuchung des Phasenverhaltens im System Polyether D / Wasser wurden an einer Reihe von Mischungen polarisationsmikroskopische Beobachtungen und DSC-Messungen durchgeführt. Bei den polarisationsmikroskopischen Beobachtungen wurde bei kleinen Wassergehalten bis annähernd 20 gew.% nur jeweils ein Phasenübergang beobachtet. Die bei Raumtemperatur homogene flüssige Phase separiert beim Erwärmen in zwei flüssige Phasen (Abscheidung von Wasser aus der wässrigen Polymerphase), wobei die Phasenseparationstemperatur mit zunehmendem Wassergehalt abnimmt. Auch nach mehreren Stunden Temperierung oberhalb der Phasenseparationstemperatur ist keine makroskopische Trennung der Phasen erkennbar. Oberhalb von 20 gew.% Wassergehalt werden bis zu zwei weitere Phasenumwandlungen beobachtet. Bei einer Mischung mit 25 gew.% Wassergehalt werden unterhalb von 30°C (auf Grund einer Mischungslücke) zwei koexistierende Phasen gefunden. Anders als bei der oben beschriebenen Phasenseparation ist unter dem Mikroskop eine langsame (sich über mehrere Tage hinziehende) makroskopische Entmischung der beiden koexistierenden Phasen erkennbar. Beim Erwärmen wandeln sich die beiden koexistierenden Phasen bei 30°C in eine homogene Phase um, die, wie die mikroskopische Beobachtung zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigt, eine schwache optische Anisotropie besitzt. Diese weist auf eine supermolekulare Überstruktur des Polyether D / Wasser-Systems in der Phase hin. Bei weiterer Erwärmung findet zwischen 33 und 43°C eine Umwandlung in eine homogene isotrope Phase und ab 48°C eine Phasenseparation in zwei (isotrope) flüssige Phasen statt. In Abb. 2 sind mikroskopische Aufnahmen der vier verschiedenen Phasenbereiche gezeigt. Mit zunehmendem Wassergehalt nimmt die Phasenseparationstemperatur ab, während die Umwandlungstemperaturen der übrigen Phasenübergänge nahezu unverändert bleiben. Infolgedessen erfolgt die Phasenseparation ab ca. 50 gew.% Wassergehalt bereits aus der anisotropen Phase und ab ca. 60 gew.% Wassergehalt bereits aus den beiden koexistierenden Phasen, wobei die Phasenseparation in den beiden koexistierenden Phasen bei leicht unterschiedlichen Temperaturen beginnt. Oberhalb von 65 gew.% trennt sich bereits bei Raumtemperatur eine freie Wasserphase ab. Eine



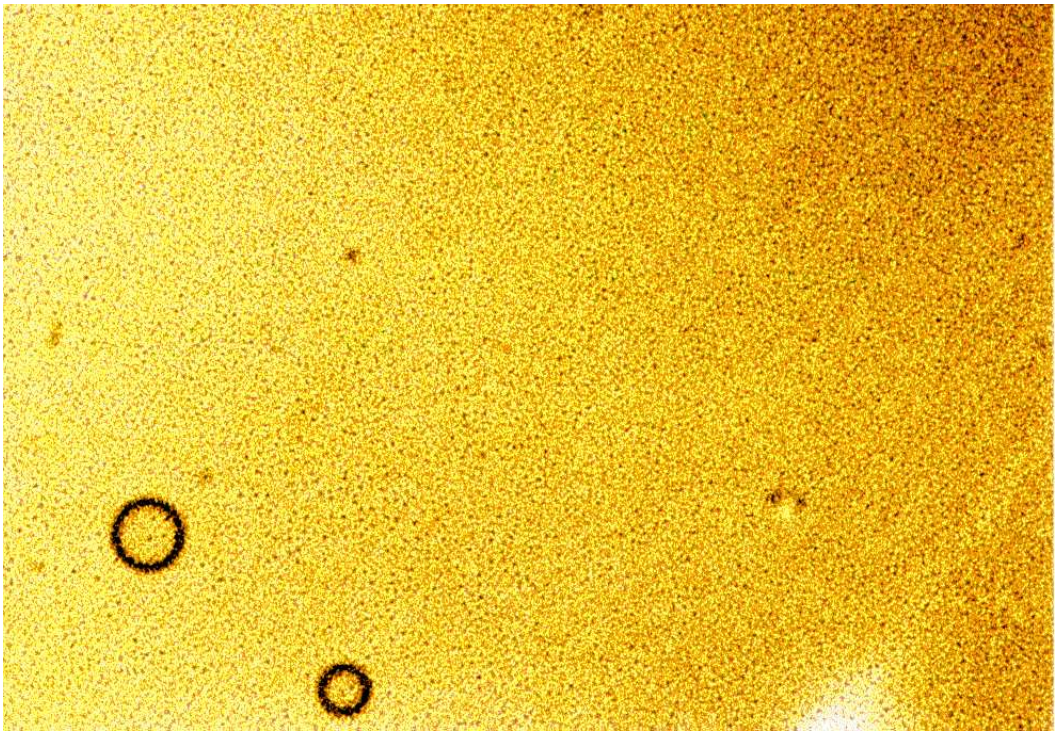
Zwei koexistierende Phasen



Homogene anisotrope Phase



Homogene isotrope Phase



Phasenseparation

Abb. 2: Mikroskopische Aufnahmen der vier verschiedenen Phasenbereiche der Polyether D / Wasser-Mischungen

weitere Zugabe von Wasser führt nur noch zu einer Vergrößerung der abgetrennten Wasserphase und hat keinen Einfluss mehr auf die Eigenschaften der wasserhaltigen Polymerphase. Die hier beschriebenen Phasenumwandlungen ließen sich auch durch DSC-Messungen detektieren. Als Beispiel dafür sind die DSC-Kurven der Proben mit einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 5:1, 4:1 und 3:1 in Abb. 3 gezeigt.

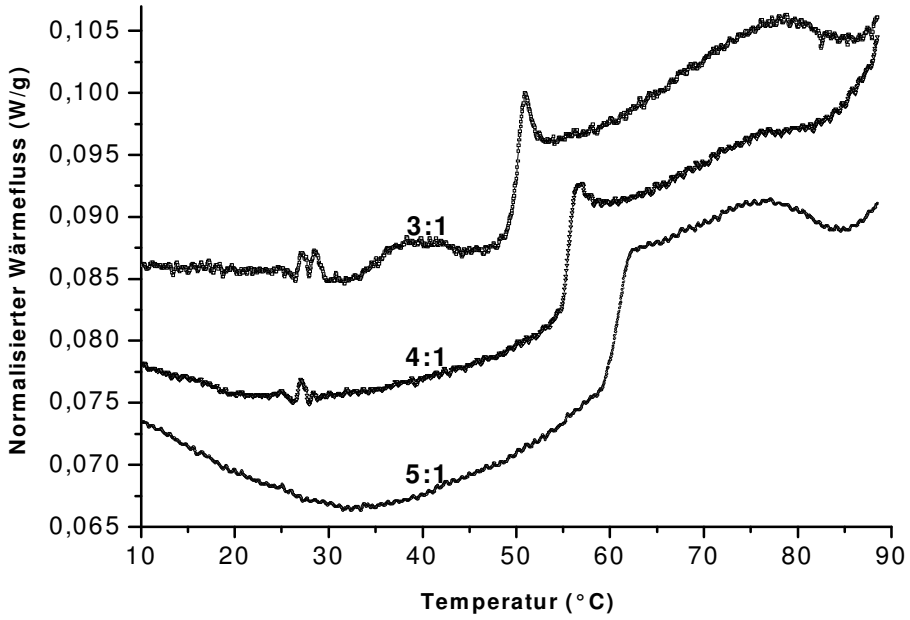



Abb. 3: DSC-Kurven von Polyether / Wasser-Mischungen im Verhältnis 5:1, 4:1 und 3:1

Wie ein Vergleich der Wasserbindungseigenschaften des Polyethers D mit dem im Polyether D / Wasser auftretenden Phasen zeigt, ändert sich die Polymorphie des Systems bei der selben Konzentration, bei der Polyether D mit nicht gefrierendem gebundenem Wasser gesättigt ist und erstmals gefrierendes gebundenes Wasser im System vorhanden ist.

#### 4.1.3.3 Optische Eigenschaften des Systems Polyether D / Wasser

Die optischen Eigenschaften von wässrigen Polymersystemen werden hauptsächlich durch die Homogenität der Mischungen bestimmt. Während homogene Mischungen in der Regel eine hohe Transparenz zeigen, führen Phasenseparationsprozesse und Zweiphasen-regionen an Phasenumwandlungen zu einer feinen Verteilung einer flüssigen Phase in einer anderen und somit zum Auftreten eines lichtstreuenden Zustands. Auch die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phasen zeigt sich makroskopisch in der Regel durch den Übergang in einen lichtstreuenden Zustand. Wie im Kapitel 3.1.2.2 beschrieben, treten im Polyether D / Wasser-System in Abhängigkeit vom Wassergehalt eine Reihe verschiedener Polymorphien auf. Diese sollten sich in den optischen Eigenschaften der Mischungen widerspiegeln. Zur Bestimmung des Einflusses der verschiedenen Polymorphien auf die optischen Eigen-schaften wurden detaillierte Untersuchungen der optischen Eigenschaften des Systems Polyether D / Wasser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung durchgeführt.

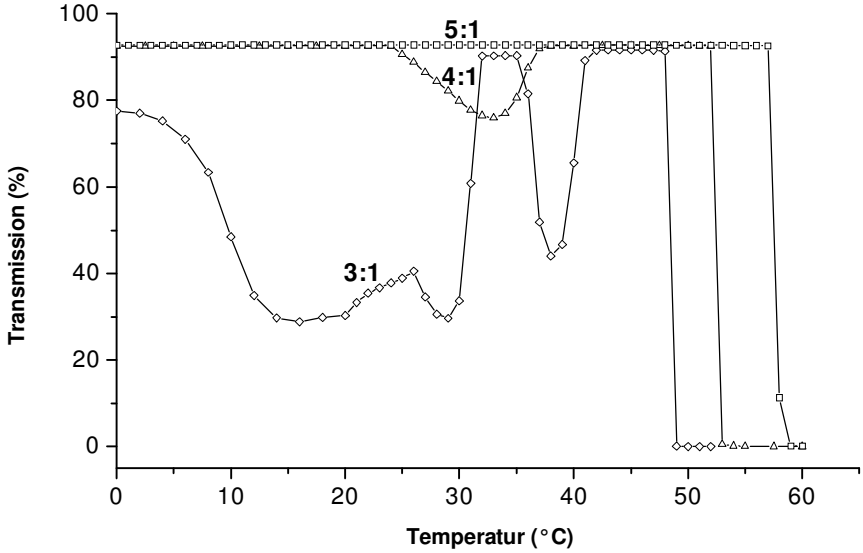



Abb. 4: Temperatur-Transmissions-Kurven von Polyether / Wasser-Mischungen im Verhältnis 5:1, 4:1 und 3:1 bei einer Schichtdicke von 1 cm

In Abb. 4 ist beispielhaft die Temperaturabhängigkeit der optischen Transmission bei 600 nm von 1 cm dicken Proben mit einem Polyether D / Wasser-Verhältnis von 5:1, 4:1 und 3:1 gezeigt. Bis zu einem Wassergehalt von 19 gew.% tritt, wie in Kapitel 3.1.2.2 beschrieben, nur eine Phasenumwandlung auf, nämlich ein Phasenseparationsprozess aus einer zuvor homogenen Mischung. Bei der Mischung mit einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 5:1 ist dieser Phasenseparationsprozess durch ein Absinken der Transmission bei 58°C von zuvor über 90% (was in etwa der Transmission einer mit Wasser gefüllten Küvette entspricht) auf unter 0,1% erkennbar. Mit zunehmendem Wassergehalt treten bereits der Phasenseparationstemperatur vorgelagerte Transmissionsminima auf, die auf das Vorhandensein weiterer Phasenumwandlungen zurückzuführen sind. Bei einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 3:1 wird zwischen 35 und 42°C im Zweiphasenbereich der Umwandlung von einer anisotropen in eine isotrope Phase ein Transmissionsminimum und unterhalb von ca. 32°C, wo die Mischung in zwei koexistierende Phasen separiert, eine deutlich verringerte Transmission beobachtet (zur Polymorphie vergleiche Kapitel 3.1.2.2).

Das hier beschriebene Auftreten von zusätzlichen Transmissionsminima in der untersuchten Mischung lässt die Entwicklung einer prinzipiell neuen Klasse von „Thermotropen Fenstern“, die mit steigender Temperatur von lichtstreuend nach transparent und erneut nach lichtstreuend schalten, als denkbar erscheinen. Solche „Thermotropen Fenster“ würden nicht nur bei zu starker Sonneneinstrahlung vor Überhitzung schützen, sondern könnten zusätzlich bei tiefen Temperaturen die Abstrahlung von Wärme aus dem Gebäude reduzieren.

#### 4.1.3.4 Rheologische Eigenschaften des Systems Polyether D / Wasser

Phasenumwandlungen, Phasenseparationsprozesse und die Ausbildung von Gelphasen sind in der Regel mit drastischen Änderungen der viskosen Eigenschaften von wässrigen Polymeren verbunden. Die Messung der rheologischen Eigenschaften liefert daher einen wichtigen Beitrag zur Materialcharakterisierung. Darüber hinaus sind die viskosen Eigenschaften der thermotropen Systeme von großer Bedeutung für die Konzeption einer geeigneten Fülltechnologie für die Produktion von „Thermotropen Fenstern“.

Zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften des Systems Polyether D / Wasser wurden mit einem Dynamic Stress Rheometer (SR-200 der Firma Rheometric Scientific GmbH), das mit einem Peltier-Heiztisch zur Probentemperierung ausgerüstet ist, Messungen der Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität an einer Reihe von Proben mit unterschiedlichem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnissen durchgeführt. In Abb. 5 ist beispielhaft die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität von Proben mit einem Polyether D / Wasser-Verhältnis von 5:1, 4:1 und 3:1 gezeigt.

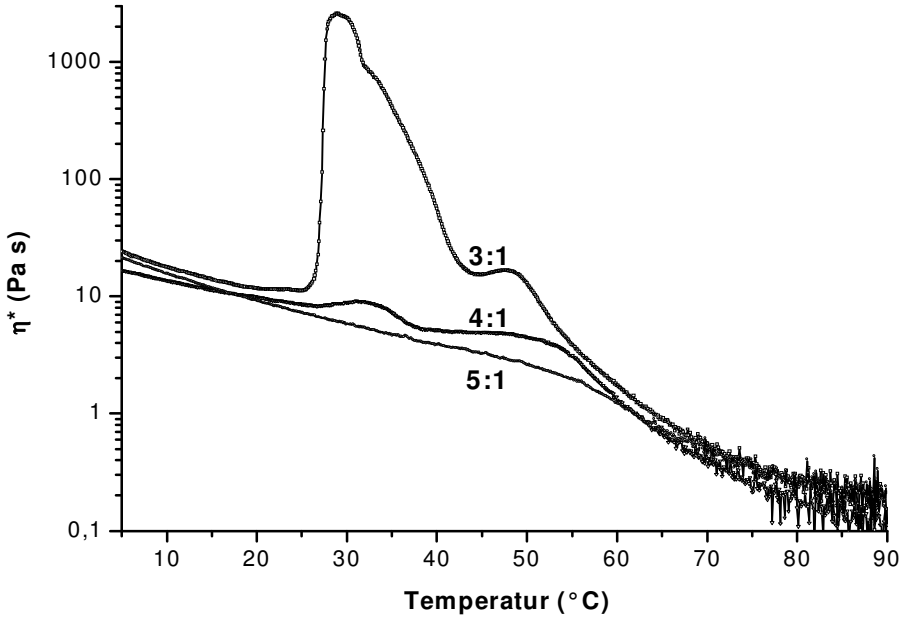



Abb. 5: Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität von Polyether / Wasser-Mischungen im Verhältnis 5:1, 4:1 und 3:1

Bei allen drei Proben führt der Beginn der Phasenseparation bei 48°C (3:1), 53°C (4:1) bzw. 58°C (5:1) zu einem Abknicken der Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität nach unten. Darüber hinaus ist bei einem Polyether / Wasser-Mischungsverhältnis von 3:1 ein Anstieg der dynamischen Viskosität um mehr als zwei Zehnerpotenzen im Bereich zwischen 27 und 42°C zu erkennen. Dieser Temperaturbereich stimmt mit dem Phasenbereich der anisotropen Phasen überein (siehe Kapitel 3.1.2.2). Wie eine (in Abb. 5 nicht dargestellte) Separation der dynamischen Viskosität in einen viskosen (Verlustmodul G“) und einen elastischen Anteil (Speichermodul G‘) zeigt, überwiegt in diesem Bereich der elastische Anteil, was die Ausbildung einer Gelstruktur anzeigt.

## 4.2 Zusätze zur Optimierung der mechanischen und optischen Eigenschaften auf Polyether / Wasser basierender thermotroper Hydrogele

Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten ist eine gezielte Veränderung der physikalischen Eigenschaften (Phasenseparationstemperatur, Homogenität des Schaltens, Viskosität) der auf Polyether / Wasser basierenden thermotropen Hydrogele durch Zugabe geringer Mengen von Zusätzen. Dies soll neben einer Verbesserung der Homogenität des Schaltens eine Möglichkeit eröffnen, die Phasenseparationstemperatur der thermotropen Hydrogele für den Einsatz unter verschiedenen klimatischen Bedingungen jeweils zu optimieren und die Viskosität den Erfordernissen der Fülltechnologie anzupassen.

### 4.2.1 Elektrolyte

Es ist vielfach in der Literatur beschrieben, dass die Zugabe von Elektrolyten einen starken Einfluss auf die Struktur und Eigenschaften von wässrigen polymeren Systemen haben kann [3]. Oftmals führt sie zu einer physikalischen Quervernetzung des Polymers, wobei durch die Ausbildung eines dreidimensionalen polymeren Netzwerks ein Hydrogel entsteht. Darüber hinaus führt die Zugabe von Elektrolyten zu thermotropen Hydrogelen zu einer Verschiebung der Phasenseparationstemperaturen. In der Regel wird eine lineare Änderung der Phasenseparationstemperatur mit der Salzkonzentration und für verschiedene Salze eine Reihung der Stärke des Effekts entsprechend der Hofmeister-Serie beobachtet. Zur Erklärung dieser Effekte wird sowohl die Ausbildung von Polymer-Ionen-Komplexen als auch eine Beeinflussung der Wasserstruktur durch die Elektrolyte diskutiert.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden annähernd 20 verschiedene Salze getestet. Neben den in der Literatur häufig beschriebenen Alkalihalogeniden (LiCl, LiBr, LiI, NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI) wurden die Salze $CaCl_2$, $MgCl_2$, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $KIO_3$, $K_2S_2O_7$, $KH_2PO_4$ und $K_3PO_4$ verwendet. Mit diesen Salzen wurden in der Regel zwei Serien von Mischungen mit einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1 bzw. 7:3 und einem in Schritten von 1 gew.% bis zum Erreichen der Löslichkeitsgrenze steigenden Salzgehalt hergestellt. Untersucht wurde der Einfluss der Salzzusätze auf die Phasenseparationstemperatur, die Homogenität des Schaltens, die Temperaturstabilität und die Viskosität der Mischungen. Als Beispiel sind in Tabelle 1 die Phasenseparationstemperaturen der Mischungen mit einem Salzgehalt von 1 gew.% und einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1 sowie von 7:3 aufgelistet.

Tabelle 1: Phasenseparationstemperaturen in Abhängigkeit vom verwendeten Salz von Polyether D / Wasser-Mischungen im Verhältnis 4:1 und 7:3 mit einem Salzzusatz von jeweils 1 gew.%

| 1 gew.% Salzzusatz | | Phasenseparationstemperatur [°C] Polyether / Wasser = 8 : 2 | Polyether / Wasser = 7 : 3 |
|---|---|---|---|
| Lithium-Salze | LiCl | 41 | 36 |
| | LiBr | 55 | 44 |
| | LiI | 60 | |
| Natrium-Salze | NaCl | 35 | 34 |
| | NaBr | 52 | |
| | NaI | 60 | |
| | $NaNO_3$ | 50 | 42 |
| Kalium-Salze | KCl | 40 | 36 |
| | KBr | 49 | 40 |
| | KI | 54 | 47 |
| | $KIO_3$ | 40 | 40 |
| | $KH_2PO_4$ | 35 | 34 |
| | $K_3PO_4 \bullet 3H_2O$ | - | 34 |
| | $K_2S_2O_7$ | 40 | 36 |
| Calcium-Salze | $CaCl_2$ | 45 | 42 |
| | $Ca(NO_3)_2 \bullet 4H_2O$ | 55 | 44 |
| Magnesium-Salze | $MgCl_2 \bullet 6H_2O$ | 42 | |

Wie deutlich zu erkennen ist, lassen sich mit einer Reihe von Salzen bereits mit kleinen Zusätzen deutliche Verschiebungen der Phasenseparationstemperaturen erzielen. Auch die Homogenität des Schaltens ließ sich mit verschiedenen Salzen deutlich verbessern. Die insgesamt besten Ergebnisse wurden mit den Salzen LiCl und $MgCl_2$ erzielt, die in den beiden folgenden Kapiteln detailliert beschrieben werden.

#### 4.2.1.1 LiCl

Insgesamt wurden im System Polyether / Wasser / LiCl größenordnungsmäßig 100 verschiedene Mischungen mit sowohl unterschiedlichen Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnissen als auch unterschiedlichen LiCl-Konzentrationen untersucht. Wie bereits die Voruntersuchungen gezeigt haben, wird das beste Schaltverhalten bei einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1 beobachtet. Im folgenden werden daher schwerpunktmäßig die Ergebnisse beschrieben, die bei diesem Mischungsverhältnis erhalten wurden.

Wasserbindungseigenschaften

Zur Untersuchung des Einflusses des LiCl-Gehalts auf die Wasserbindungseigenschaften von Polyether D wurden 4 Serien von Mischungen hergestellt, bei denen eine LiCl-Menge von 0%, 1%, 2,5% bzw. 5% der Polyether D-Masse jeweils zu den Polyether D / Wasser-Mischungen zugegeben wurde. Wie die Auftragung der Schmelzenthalpie gegen den Wassergehalt dieser 4 Serien zeigt (Abb. 6), erhöht sich mit zunehmendem LiCl-Gehalt die Wassermenge, die als nicht gefrierendes gebundenes Wasser aufgenommen werden kann.

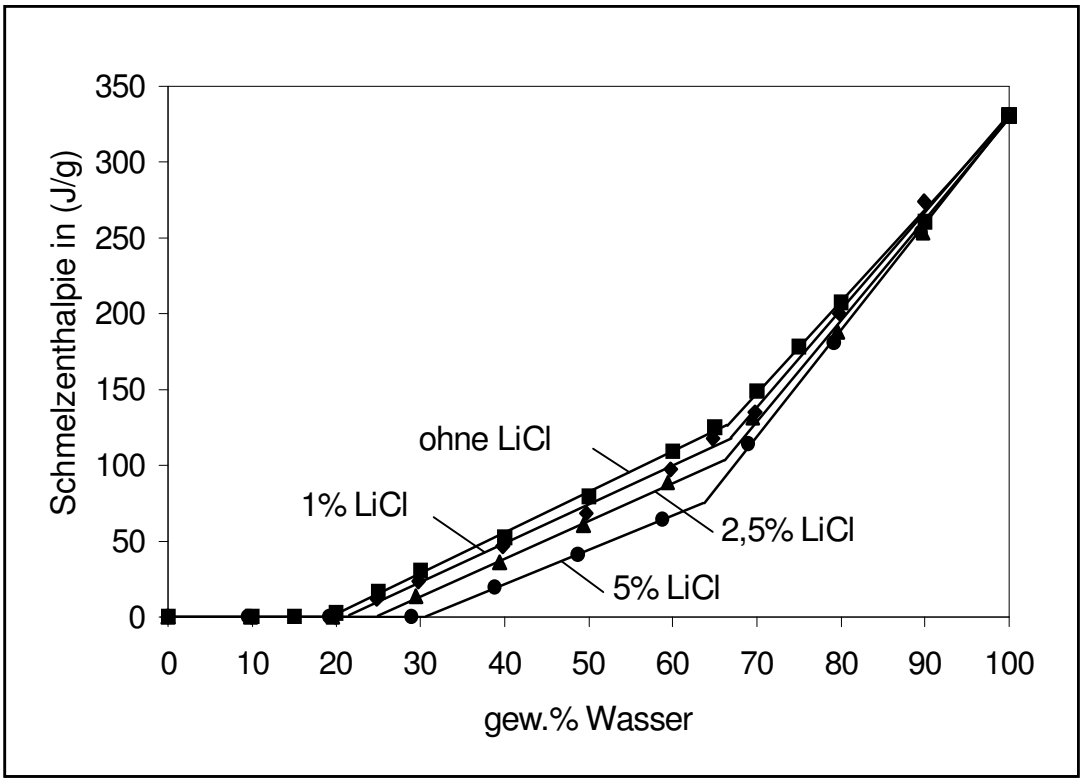



Abb. 6: Schmelzenthalpie von Polyether D / Wasser-Mischungen mit unterschiedlichem LiCl-Salzzusatz jeweils in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Während die Sättigungsgrenze für nicht gefrierendes gebundenes Wasser ohne LiCl-Zusatz bereits bei ca. 19 gew.% $H_2O$ erreicht wird, erhöht sie sich bei einem LiCl-Zusatz von 5% auf ca. 30 gew.% $H_2O$. Dabei nimmt die maximale Menge nicht gefrierendes gebundenes Wasser mit der Salzkonzentration linear zu. Pro mmol LiCl-Zusatz können 8,0 mmol Wasser zusätzlich als nicht gefrierendes gebundenes Wasser vom Polyether D aufgenommen werden. Dieses Ergebnis ist insofern von Bedeutung, als für eine Anwendung in „Thermotropen Fenstern“ nur Hydrogele in Frage kommen, in denen alles Wasser als nicht gefrierendes gebundenes Wasser vorliegt.

Phasenverhalten

Der Einfluss der LiCl-Konzentration auf das Phasenverhalten wurde an Mischungen mit einem Polyether / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1 und LiCl-Konzentrationen von 0-6 gew.% untersucht. Dazu wurden mikroskopische Beobachtungen und DSC-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Polymorphie in Abhängigkeit vom LiCl-Gehalt bei einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1

| LiCl-Gehalt | Polymorphie und Umwandlungstemperaturen der Phasenübergänge | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 koexistierende Phasen | $T_{PU}$ [°C] | anisotrope homogene Phase | $T_{PU}$ [°C] | isotrope homogene Phase | $T_{PU}$ [°C] | Phasen-separation |
| 0,0 % | — | | — | | ● | 53 | ● |
| 0,5 % | ● | 4 | ● | 22-31 | ● | 44 | ● |
| 1,0 % | ● | 10 | ● | 18-27 | ● | 40 | ● |
| 2,0 % | ● | 14 | ● | 16-25 | ● | 36 | ● |
| 3,0 % | ● | 13 | ● | 13-21 | ● | 34 | ● |
| 4,0 % | ● | 18 | — | | ● | 31 | ● |
| 5,0 % | ● | 21 | — | | ● | 31 | ● |
| 6,0 % | ● | 22 | — | | ● | 31,5 | ● |

$T_{PU}$ = Phasenumwandlungstemperatur bzw. –temperaturspanne

Mit zunehmendem LiCl-Gehalt sinkt zunächst die Phasenseparationstemperatur, erreicht bei einem LiCl-Gehalt von ca. 4 gew.% ein Minimum und steigt anschließend wieder leicht an. Durch den Zusatz von LiCl ändert sich die Polymorphie der Mischungen in nahezu gleicher Weise wie bei Erhöhung des Wassergehalts. Bereits bei einem LiCl-Gehalt von 0,5 gew.% werden zwei zusätzliche Phasenbereiche (eine homogene anisotrope Phase und zwei koexistierende Phasen) beobachtet. Mit zunehmendem LiCl-Gehalt sinkt die Phasenumwandlungstemperatur von der homogenen anisotropen in die homogene isotrope Phase im gleichen Maße wie die Phasenseparationstemperatur, wohingegen die Phasenumwandlungstemperatur von zwei koexistierenden Phasen in die homogene anisotrope Phase (bzw. ab 5 gew.% LiCl-Gehalt direkt in die homogene isotrope Phase) ansteigt.

Optische Eigenschaften

Zur Beurteilung der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom LiCl-Gehalt wurden temperatur- und zeitabhängige Transmissionsmessungen durchgeführt sowie das Schaltverhalten von Musterscheiben begutachtet. Die Temperaturabhängigkeit der optischen Transmission bei 600 nm von 1 cm dicken Proben mit einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1 und variierenden LiCl-Gehalten von 0-6 gew.% ist in Abb. 7 gezeigt. Wie bereits in Kapitel 3.1.3 besprochen, spiegeln sich in den Transmissions-Temperatur-Kurven die sich ändernden Polymorphien und Phasenumwandlungstemperaturen in Abhängigkeit vom LiCl-Gehalt wider. Im Temperaturbereich der zwei koexistierenden Phasen und oberhalb der Phasenseparationstemperatur werden deutlich verringerte Transmissionswerte gemessen.

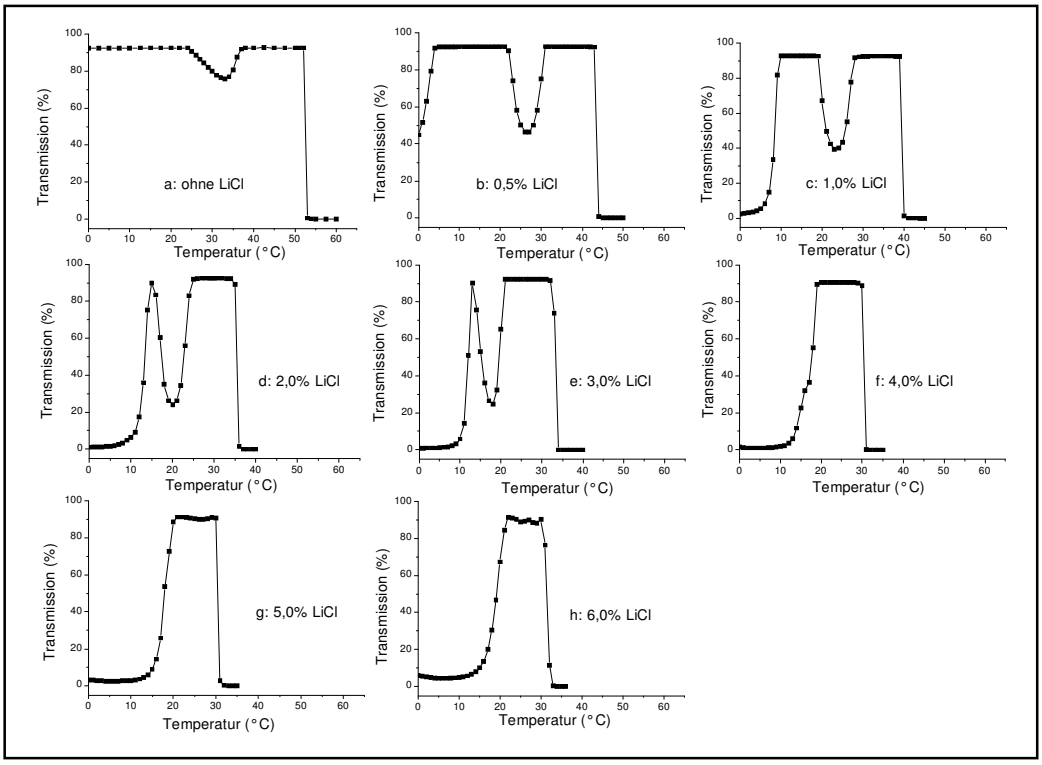



Abb. 7: Temperatur-Transmissions-Kurven von Polyether D / Wasser / LiCl-Mischungen mit einem Polyether / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1 und 0 bis 6 gew.% LiCl-Gehalt bei einer Schichtdicke von 1 cm

Das bis zu einem LiCl-Gehalt von 3-4 gew.% LiCl dazwischen auftretende Transmissionsminimum gibt den Zweiphasenbereich der Umwandlung von der homogenen anisotropen in die homogene isotrope Phase wieder.

Für die beiden Proben mit 5 bzw. 6 gew.% LiCl-Gehalt wurden zusätzlich zeitabhängige Messungen der Transmissionsänderung bei einer möglichst sprunghaften Temperaturänderung über die Phasenseparationstemperatur durchgeführt. Zielsetzung dabei ist, den zeitlichen Verlauf der Transmissionsänderung beim Schaltvorgang zu charakterisieren. Da für die praktische Anwendung im „Thermotropen Fenster“ eine Schichtdicke von 2 mm vorgesehen ist, wurden diese Messungen an 2 mm dicken Proben durchgeführt. Dabei wurde die Temperatur beim Aufheizen von einigen Grad unterhalb der Phasenseparationstemperatur auf 5°C oberhalb der Phasenseparationstemperatur und beim Abkühlen von einigen Grad oberhalb der Phasenseparationstemperatur auf 10°C unterhalb der Phasenseparationstemperatur geändert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 8 gezeigt. Bei der Diskussion der Ergebnisse ist zu beachten, dass sich auf Grund der Trägheit der Temperaturregelung bei diesen Messungen eine Totzeit von etwa 2-3 min für die Temperierung der Probe ergibt. Für das Schalten vom transparenten in den lichtstreuenden Zustand beträgt die Schaltzeit bis zu einem Absinken der Transmission auf 1% ca. 44 min bei der Probe mit 5 gew.% LiCl-Gehalt und ca. 95 min bei der Probe mit 6 gew.% LiCl-Gehalt. Mit steigendem LiCl-Gehalt ist hier ein Anstieg der Schaltzeit zu erkennen. Das Zurückschalten vom lichtstreuenden in den transparenten Zustand verläuft dagegen sehr viel schneller. Die hier gemessenen Schaltzeitkurven spiegeln im wesentlichen die Temperierzeit der Probe (Totzeit) und den Temperaturgradienten innerhalb der Probe (Flanke der Transmissions-Zeit-Kurve) wider.

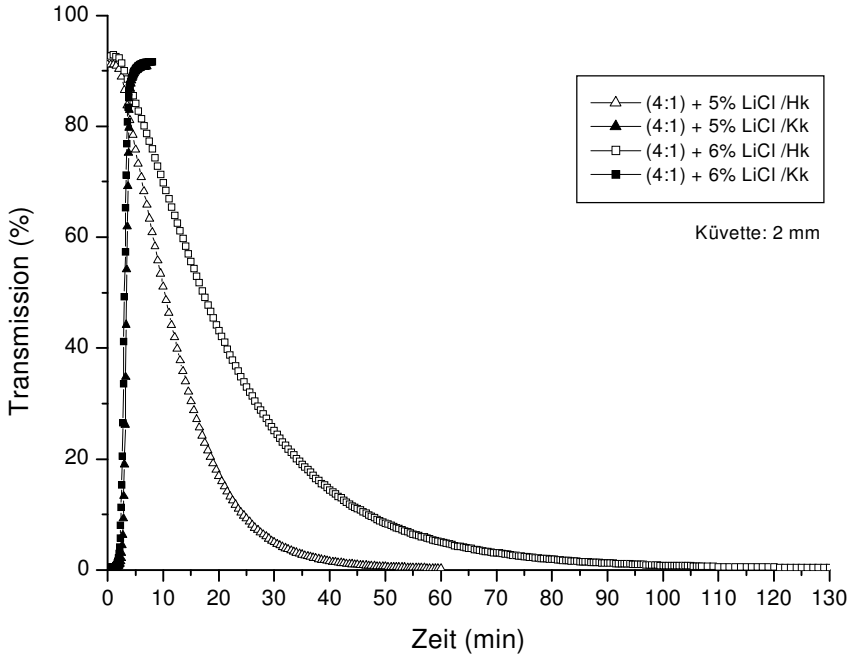



Abb. 8: Zeitabhängigkeit der Transmission der Proben mit 5 und 6 gew.% LiCl-Gehalt und einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1 bei einer sprunghaften Temperaturänderung von einigen Grad unterhalb auf 5°C oberhalb der Phasenseparationstemperatur (Heizkurve / HK) bzw. von einigen Grad oberhalb auf 10°C unterhalb der Phasenseparationstemperatur (Kühlkurve / KK)

Wie die Begutachtung von Testfenstern zeigt, die mit 2 mm dicken Schichten der Proben mit einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1 und variierenden LiCl-Gehalten von 0-6 gew.% gefüllt wurden, verbessert sich die Homogenität des Schaltens mit zunehmendem LiCl-Gehalt. Insbesondere die Proben mit einem LiCl-Gehalt von 5-6 gew.% zeigen ein sehr gleichmäßiges schlierenfreies Schalten und übertreffen damit alle bisher in der Literatur beschriebenen thermotropen Hydrogele bei weitem. Die Versuche, bei konstantem LiCl-Gehalt von 5 bzw. 6 gew.% LiCl das Polyether D / Wasser-Verhältnis zu variieren, führten zu keiner weiteren Verbesserung des Systems. Bei einer Verringerung des Wassergehalts ist eine höhere LiCl-Konzentration für die Gelbildung erforderlich. Zusätzlich verringert sich die Löslichkeit vom LiCl, sodass schnell die Sättigungsgrenze erreicht wird. Eine Erhöhung des Wassergehalts führt zu einem Anstieg der Umwandlungstemperatur vom unteren lichtstreuenden in den transparenten Zustand und gleichzeitig zu einer Verringerung der Phasenseparationstemperatur, wodurch der transparente Bereich immer kleiner wird.

Rheologische Eigenschaften

In Abb. 9 ist die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität von Proben mit einem Polyether D / Wasser-Verhältnis von 4:1 und variierenden LiCl-Gehalten von 0-6 gew.% gezeigt. Dabei ist eine auf den ersten Blick komplexe Abhängigkeit der dynamischen Viskosität sowohl von der Temperatur als auch vom LiCl-Gehalt zu sehen. Wie ein Vergleich mit den Phasenumwandlungstemperaturen dieser Mischungen zeigt, finden in den verschiedenen Phasen in unterschiedlichen LiCl-Konzentrationsbereichen Strukturaufbau- und Abbauprozesse statt. Bereits bei 0,5 gew.% LiCl-Gehalt wird ein starker Anstieg der dynamischen Viskosität im Bereich der homogenen anisotropen Phase beobachtet. Eine Separation der Daten in einen viskosen und einen elastischen Anteil der dynamischen Viskosität zeigt, dass der Anstieg der dynamischen Viskosität mit dem Aufbau einer elastischen Struktur (Gelbildung) verbunden ist. Ab ca. 1 gew.% LiCl-Gehalt steigt die dynamische Viskosität auch im

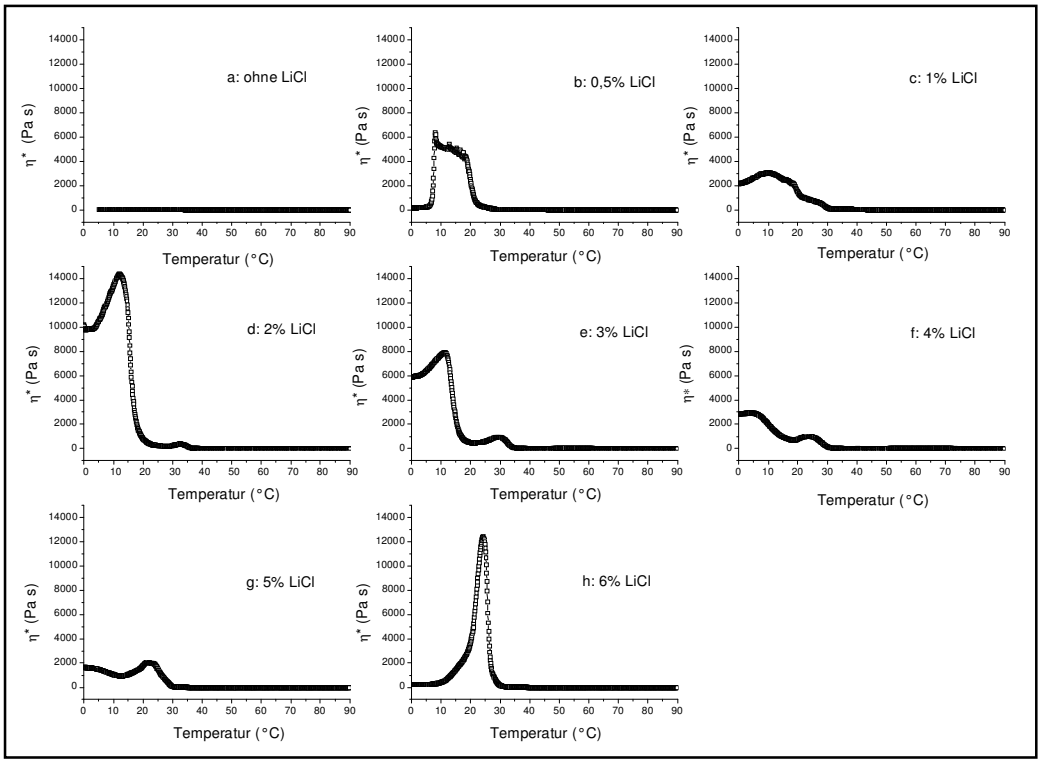



Abb. 9: Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität von Proben mit einem Polyether D / Wasser-Verhältnis von 4:1 und variierenden LiCl-Gehalten von 0-6 gew.%

unterhalb der homogenen anisotropen Phase liegenden Phasenbereich von zwei koexistierenden Phasen an. Zwischen 3 und 4 gew.% LiCl verschwindet die homogene anisotrope Phase und entsprechend der dazugehörige Peak in der Viskositäts-Temperatur-Kurve. Ab ca. 5 gew.% LiCl-Gehalt tritt dann in der homogenen isotropen Phase eine Gelbildung auf. Bei diesen Proben findet die Phasenseparation direkt aus einer Gelphase statt, was möglicherweise die Ursache für das deutlich verbesserte Schaltverhalten dieser Mischungen ist.

Die starke Abhängigkeit der dynamischen Viskosität von der Temperatur ist auch für die Fülltechnologie von Bedeutung, da bereits eine geringe Änderung der Temperatur zu einer Veränderung der Viskosität und damit verbunden der Fließgeschwindigkeit um mehrere Größenordnungen führen kann.

<u>Anwendbarkeit der auf Polyether D / Wasser / LiCl basierenden thermotropen Hydrogele im Fensterbereich</u>

Für die Anwendbarkeit eines thermotropen Hydrogels im Fensterbereich sind neben guten optischen Eigenschaften die Langzeitstabilität des Schaltverhaltens, die Stabilität gegenüber Sonnenlicht und die Temperaturstabilität innerhalb des Arbeitsbereiches von –30 bis 70°C weitere notwendige Materialanforderungen.

Aufgrund ihrer exzellenten optischen Eigenschaften wurden zwei Testmischungen mit einem Polyether / Wasser-Mischungsverhältnis von jeweils 4:1 und 5 (AM7) bzw. 6 gew.% LiCl-Gehalt (AM4) auf ihre Langzeit-, Licht- und Temperaturstabilität hin untersucht.

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität der Mischungen AM4 und AM7 wurden über einen längeren Zeitraum hinweg einerseits einige Gramm der Mischungen in versiegelten Probegläschen gelagert und optisch beurteilt sowie andererseits Testfenster in regelmäßigen Abständen auf ihr Schaltverhalten hin untersucht. In den Probegläschen (Schichtdicke 4 cm) war bei beiden Mischungen nach einigen Monaten eine schwache Gelbfärbung zu erkennen, die sich mit der Zeit langsam verstärkte. In den Testfenstern, die nur eine Schichtdicke von 2 mm aufweisen, war erst nach ca. 1 Jahr eine schwache Gelbfärbung erkennbar. Die exzellente Homogenität des Schaltens beider Mischungen war auch nach 1 Jahr noch vorhanden, allerdings wurde eine leichte Abnahme der Phasenseparationstemperatur um 1 – 2°C beobachtet.

Zur Untersuchung der Lichtstabilität wurden Testfenster der Mischungen AM4 und AM7 30 Stunden lang mit einer 75-W-Xenonlampe auf einer kleinen Fläche von ca. 3 $cm^2$ bestrahlt und anschließend das Schaltverhalten beurteilt. Bei beiden Testfenstern trat weder eine Gelbfärbung des Hydrogels noch eine Inhomogenität beim Schalten nach der Bestrahlung auf.

Zur Untersuchung der Temperaturstabilität wurden Testfenster der Mischungen AM4 und AM7 bis zu 60 Stunden bei –20°C und bis zu 8 Stunden bei 70°C gelagert sowie über mehrere Schaltzyklen hinweg schnell zwischen –20 und 70°C hin und her geschaltet. Bei beiden Mischungen AM4 und AM7 wurde dabei keine Veränderung des Schaltverhaltens beobachtet.

Als Fazit kann festgestellt werden, dass die beiden Testmischungen AM4 und AM7 die für eine Anwendung im Fensterbereich notwendige Temperatur- und Lichtstabilität aufweisen. Dagegen ist die Langzeitstabilität verbesserungswürdig. Neben einer Gelbfärbung tritt bereits nach 1 Jahr eine geringfügige Verschiebung der Phasenseparationstemperatur auf. Beide Effekte verstärken sich mit der Zeit und können bei einer angestrebten Lebensdauer von 30 Jahren zu einer Beeinträchtigung der Funktion des „Thermotropen Fensters“ führen. Darüber hinaus weisen beide Mischungen neben dem gewünschten Übergang bei ca. 31°C von transparent nach lichtstreuend noch zusätzlich unterhalb der Raumtemperatur einen weiteren Übergang in eine lichtstreuende Phase auf. Diese zusätzliche Trübung der Scheiben ist für die meisten Anwendungen störend. Sie könnte zwar dazu genutzt werden, dass bei tiefen Temperaturen ein Teil der Wärmestrahlung aus dem Gebäudeinneren reflektiert und somit die Auskühlung des Gebäudes vermindert wird. Jedoch würde für diese Funktion ein deutlich tiefer liegender Übergang (im Bereich von 0 bis 10°C) ausreichen. Der Preis der Testmischung AM7 liegt unterhalb von 15 DM / kg.

#### 4.2.1.2 $MgCl_2$

<u>Wasserbindungseigenschaften</u>

Zur Untersuchung des Einflusses von $MgCl_2$-Zusätzen auf die Wasserbindungseigenschaften von Polyether D wurden Mischungen hergestellt, bei denen jeweils eine $MgCl_2$-Menge von 1% der Polyether D-Masse zu den Polyether D / Wasser-Mischungen zugegeben wurde. Wie beim LiCl (siehe Kapitel 4.2.1.1) erhöht sich durch Zusatz von $MgCl_2$ die Wassermenge, die als nicht gefrierendes gebundenes Wasser aufgenommen werden kann. Allerdings ist der Effekt, verglichen mit dem vom LiCl, kleiner. Pro mmol $MgCl_2$-Zusatz können 5,3 mmol Wasser mehr als nicht gefrierendes gebundenes Wasser vom Polyether D aufgenommen werden.

Phasenverhalten

Der Einfluss der $MgCl_2$-Konzentration auf das Phasenverhalten wurde primär an Mischungen mit einem Polyether / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1 und $MgCl_2$-Konzentrationen von 0-5 gew.% untersucht. Dazu wurden mikroskopische Beobachtungen und DSC-Messungen durchgeführt. Qualitativ ergaben sich dabei die selben Ergebnisse wie beim LiCl. Mit zunehmendem $MgCl_2$-Gehalt sinkt zunächst die Phasenseparationstemperatur, erreicht bei einem $MgCl_2$-Gehalt von ca. 3 gew.% ein Minimum und steigt anschließend wieder leicht an. Bereits bei einem $MgCl_2$-Gehalt von 1 gew.% werden zwei zusätzliche Phasenbereiche (eine homogene anisotrope Phase und zwei koexistierende Phasen) beobachtet. Mit zunehmendem $MgCl_2$-Gehalt sinkt die Phasenumwandlungstemperatur von der homogenen anisotropen in die homogene isotrope Phase im gleichen Maße wie die Phasenseparationstemperatur, wohingegen die Phasenumwandlungstemperatur von zwei koexistierenden Phasen in die homogene anisotrope Phase (bzw. ab 3 gew.% LiCl-Gehalt direkt in die homogene isotrope Phase) ansteigt.

Optische Eigenschaften

Zur Beurteilung der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom $MgCl_2$- und vom Wassergehalt wurden temperatur- und zeitabhängige Transmissionsmessungen durchgeführt sowie das Schaltverhalten von Musterscheiben begutachtet. Die Temperaturabhängigkeit der optischen Transmission wurde dazu bei 600 nm an 1 cm dicken Proben gemessen. Das Ergebnis der Variation des $MgCl_2$-Gehalts im Bereich von 0-5 gew.% bei einem konstanten Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1 ist in Abb. 10 gezeigt.

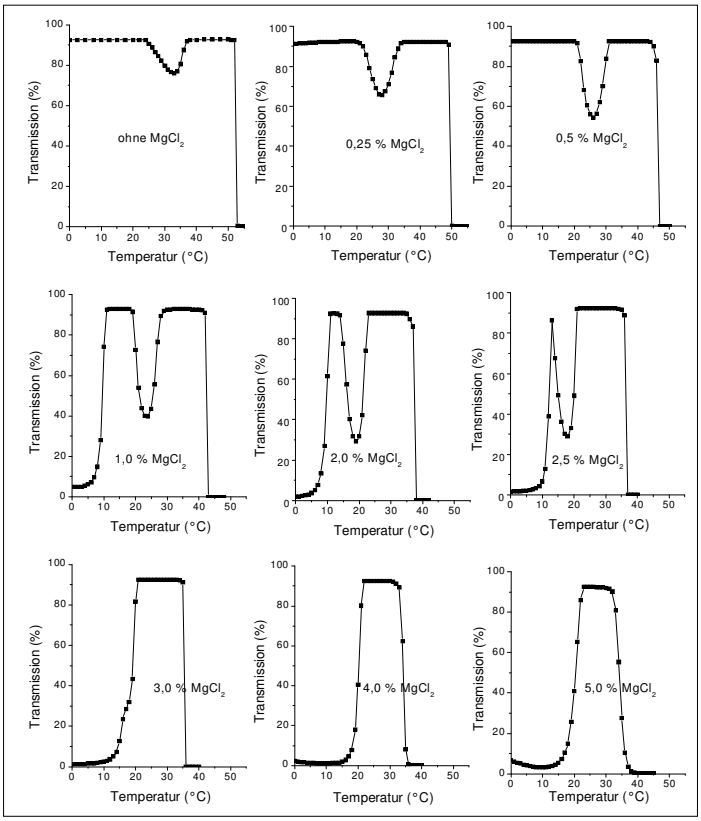



Abb. 10: Temperatur-Transmissions-Kurven von Polyether / Wasser / $MgCl_2$-Mischungen mit einem Polyether / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1 und 0-5 gew.% $MgCl_2$-Gehalt bei einer Schichtdicke von 1 cm

Wie bereits in Kapitel 3.1.3 besprochen, spiegeln sich in den Transmissions-Temperatur-Kurven die sich ändernden Polymorphien und Phasenumwandlungstemperaturen in Abhängigkeit vom $MgCl_2$-Gehalt wider. Im Temperaturbereich der zwei koexistierenden Phasen und oberhalb der Phasenseparationstemperatur werden deutlich verringerte Transmissionswerte gemessen. Das bis zu einem $MgCl_2$-Gehalt von ca. 3 gew.% $MgCl_2$ dazwischen auftretende Transmissionsminimum gibt den Zweiphasenbereich der Umwandlung von der homogenen anisotropen in die homogene isotrope Phase wieder. In Abb. 11 sind die Transmissions-Temperatur-Kurven von drei Mischungen mit einem konstanten $MgCl_2$-Gehalt von 2,5 gew.% und variierenden Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1, 5:1 und 6:1 gezeigt. Mit sinkendem Wassergehalt werden die unterhalb der Phasenseparationstemperatur zusätzlich auftretenden Transmissionsminima zu tieferen Temperaturen hin verschoben.

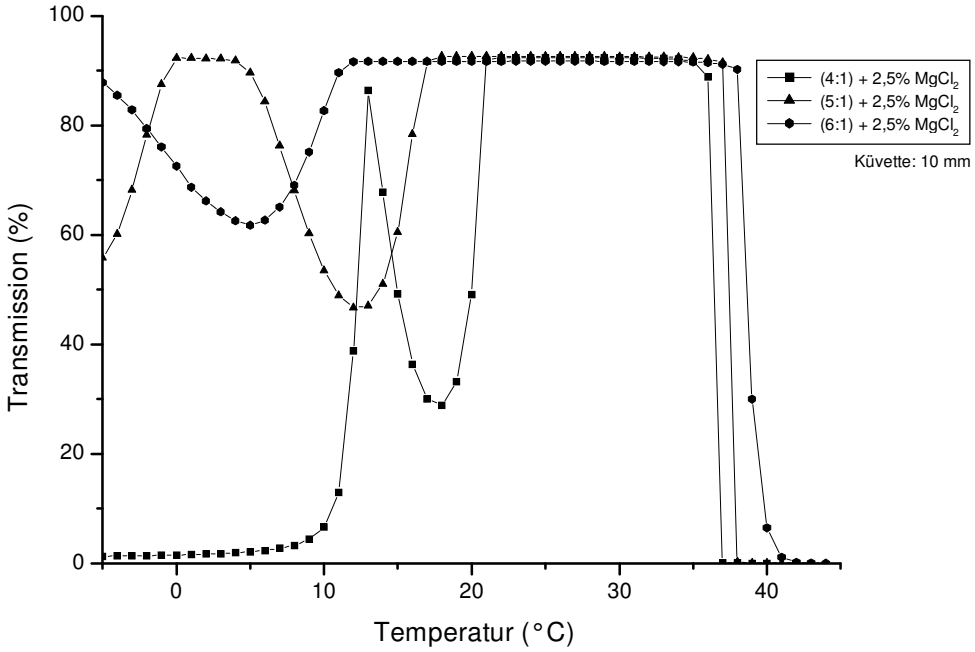



Abb.11: Transmissions-Temperatur-Kurven von drei Mischungen mit einem konstanten $MgCl_2$-Gehalt von 2,5 gew.% und variierendem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1, 5:1 und 6:1

Zur Charakterisierung des Schaltverhaltens wurden zusätzlich Messungen der zeitlichen Änderung der Transmission bei einer möglichst sprunghaften Temperaturänderung über die Phasenseparationstemperatur hinweg durchgeführt. Dabei wurde die Temperatur beim Aufheizen von einigen Grad unterhalb der Phasenseparationstemperatur auf 5°C oberhalb der Phasenseparationstemperatur und beim Abkühlen von einigen Grad oberhalb der Phasenseparationstemperatur auf 10°C unterhalb der Phasenseparationstemperatur geändert Abb. 12 zeigt die an 10 mm dicken Proben gemessenen Transmissions-Zeit-Kurven bei einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 6:1 und variierenden $MgCl_2$ Gehalt im Bereich von 2-3,5 gew.%. Mit zunehmendem $MgCl_2$ Gehalt ist eine deutliche Zunahme der Schaltzeit vom transparenten in den lichtstreuenden Zustand erkennbar. Während die Mischung mit einem $MgCl_2$ Gehalt von 2 gew.% nach ca. 40 min eine Transmission von 1% erreicht, benötigt die Mischung mit 2,5 gew.% $MgCl_2$-Gehalt dafür bereits ca. 85 min und die Mischung mit 3,5 gew.% $MgCl_2$ Gehalt ca. 350 min. Das Zurückschalten in den transparenten Zustand erfolgt dagegen unabhängig vom $MgCl_2$-Gehalt sehr schnell. Die hier gemessenen Schaltzeitkurven spiegeln im wesentlichen die Temperierzeit der Probe (Totzeit) und den Temperaturgradienten innerhalb der Probe (Flanke der Transmissions-Zeit-Kurve) wider. Abb. 13 zeigt die an 2 mm dicken Proben gemessenen Transmissions-Zeit-Kurven bei einem

$MgCl_2$-Gehalt von 2,5 gew.% und variierendem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1, 5:1 und 6:1. Mit abnehmendem Wassergehalt ist bei diesen drei Mischungen jeweils annähernd eine Verdoppelung der Schaltzeit vom transparenten in den lichtstreuenden Zustand zu erkennen.

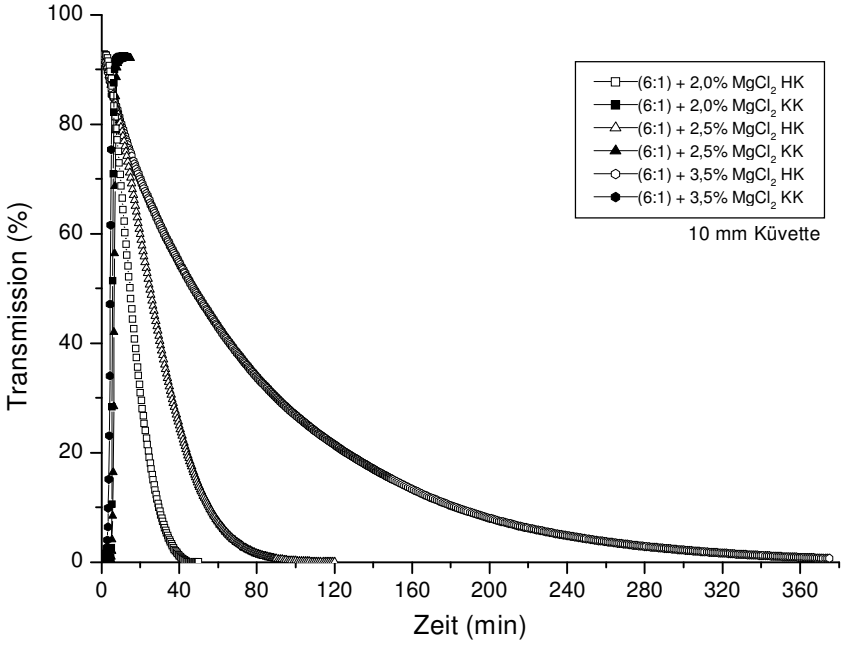



Abb. 12: Transmissions-Zeit-Kurven bei einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 6:1 und variierendem $MgCl_2$-Gehalt im Bereich von 2-3,5 gew.% (HK = Heizkurve, KK = Kühlkurve)

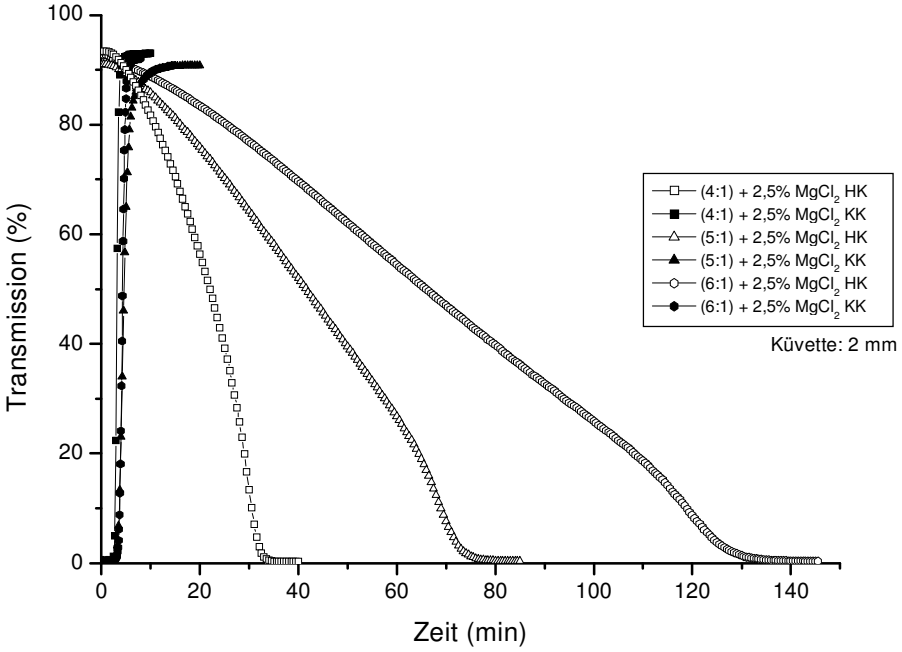



Abb. 13: Transmissions-Zeit-Kurven bei einem $MgCl_2$-Gehalt von 2,5 gew.% und variierendem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1, 5:1 und 6:1 (HK = Heizkurve, KK = Kühlkurve)

Zur Begutachtung der Homogenität des Schaltens wurden von ausgewählten Mischungen mit einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis zwischen 4:1 und 6:1 sowie einem $MgCl_2$-Gehalt zwischen 1,75 und 3,5 gew.% Testfenster mit einer Schichtdicke von 2 mm hergestellt. Unabhängig von der Zusammensetzung weisen alle untersuchten Mischungen ein sehr gleichmäßiges schlierenfreies Schalten auf.

Anwendbarkeit der auf Polyether D / Wasser / $MgCl_2$ basierenden thermotropen Hydrogele im Fensterbereich

Die Untersuchungen am System Polyether D / Wasser / $MgCl_2$ haben gezeigt, dass die Mischungen über einen weiten Wasser- und $MgCl_2$-Konzentrationsbereich ein sehr gleichmäßiges schlierenfreies Schalten aufweisen. Für eine Anwendung im Fensterbereich ist jedoch die Schaltzeit der Mischungen mit einem Salzgehalt von mehr als 2 gew.% zu hoch. Bei sehr kleinem $MgCl_2$-Gehalt erhöht sich andererseits die Phasenseparationstemperatur und die Homogenität des Schaltens verschlechtert sich. Eine Verringerung des Wassergehalts führt zu einer Verschiebung der zusätzlichen Transmissionsminima zu tieferen Temperaturen, jedoch auch zu einer Erhöhung der Phasenseparationstemperatur und zu einem Anstieg der Schaltzeit vom transparenten in den lichtstreuenden Zustand. Unter Berücksichtigung dieser Einflussfaktoren favorisieren wir für den Einsatz als thermotropes Hydrogel im Fensterbereich eine Mischung mit einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 11:2 und einem $MgCl_2$-Gehalt von 1,75 gew.%. Diese Mischung weist eine Phasenseparationstemperatur von 40°C auf, zeigt eine exzellente Homogenität beim Schalten, hat bei einer sprunghaften Temperaturerhöhung auf 5°C oberhalb der Phasenseparationstemperatur eine Schaltzeit vom transparenten in den lichtstreuenden Zustand von ca. 25 min und ist bis zu tiefen Temperaturen (-20°C) hin hoch transparent.

Für die Anwendbarkeit eines thermotropes Hydrogels im Fensterbereich sind neben guten optischen Eigenschaften die Langzeitstabilität des Schaltverhaltens, die Stabilität gegenüber Sonnenlicht und die Temperaturstabilität innerhalb des Arbeitsbereiches von –30 bis 70°C weitere notwendige Materialanforderungen. An der Testmischung mit einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 11:2 und einem $MgCl_2$-Gehalt von 1,75 gew.% wurden daher detaillierte Untersuchungen zur Langzeit-, Licht- und Temperaturstabilität durchgeführt.

Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Testmischung liegen bislang nur über einen Zeitraum von 18 Monaten vor. Über diesen Zeitraum ist bisher weder eine Gelbfärbung noch eine Veränderung der Schalteigenschaften zu beobachten. Allerdings zeigen einige der früher hergestellten Mischungen mit einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1 und variierendem $MgCl_2$-Gehalt zwischen 0,5 und 5 gew.% nach 24 Monaten eine schwache Gelbfärbung, wobei die Intensität der Gelbfärbung mit steigendem $MgCl_2$-Gehalt zunimmt.

Zur Untersuchung der Lichtstabilität wurden einige Gramm der Mischungen in einer 1 cm dicken Quarzküvette 50 Stunden lang mit einer 75-W-Xenonlampe bestrahlt und anschließend die Phasenseparationstemperatur und die Schalthomogenität beurteilt. Direkt nach der Bestrahlung waren leichte transparente Schlieren in der Probe zu erkennen; nach einmaligem Schalten war die Mischung jedoch wieder schlierenfrei. Die Schalttemperatur war nach der Bestrahlung ca. 1°C zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Die Homogenität des Schaltens war nach wie vor exzellent.

Zur Untersuchung der Temperaturstabilität wurden einige Gramm der Mischungen in versiegelten Probegläschen bis zu 60 Stunden bei –20°C und bis zu 6 Stunden bei 90°C gelagert sowie über mehrere Schaltzyklen hinweg schnell zwischen –20 und 90°C hin und her geschaltet. Dabei wurde keine Veränderung der Mischungen beobachtet.

Als Fazit kann festgestellt werden, dass die Testmischung mit einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 11:2 und einem $MgCl_2$-Gehalt von 1,75 gew.% die für eine Anwendung im Fensterbereich notwendige Temperatur- und Lichtstabilität aufweist. Dagegen scheint die Langzeitstabilität nach den ersten vorliegenden Ergebnissen zwar etwas besser als bei den LiCl-haltigen Testmischungen AM4 und AM7 zu sein, jedoch ist sie nach wie vor verbesserungswürdig. Auch bei der untersuchten $MgCl_2$-haltigen Testmischung könnte die sich mit der Zeit verstärkende Gelbfärbung bei einer angestrebten Lebensdauer von 30 Jahren zu einer Beeinträchtigung der Funktion des „Thermotropen Fensters" führen. Der Preis der Testmischung mit einem Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis von 11:2 und einem $MgCl_2$-Gehalt von 1,75 gew.% liegt ebenfalls unterhalb von 15 DM / kg.

### 4.2.2 Mehrwertige Alkohole

Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, führt die Verwendung von Elektrolyten im untersuchten System Polyether D / Wasser zu einer Gelbfärbung der Mischungen nach einigen Monaten. Als Alternative zur Verwendung von Elektrolyten bieten sich organische Quervernetzer an. So können eine Reihe von organischen Komplexbildnern als Quervernetzer in wässrigen Polymersystemen wirken und somit zu einer Hydrogelbildung führen. Als Komplexbildner für Polyether bieten sich unter anderem mehrwertige Alkohole an. Diese Verbindungen können sich bekanntermaßen zum einen über Wasserstoffbrückenbindungen an die Ethergruppen binden und zum anderen mit Wasser größere strukturierte Einheiten bilden.

Für die durchgeführten Untersuchungen wurden die folgenden mehrwertigen Alkohole ausgewählt: Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Polypropylenglykol (M = 1200) und Polyvinylalkohol (M = 6000). Mit diesen Alkoholen wurden jeweils zwei Versuchsreihen angesetzt, bei denen der Polyether D-Gehalt auf a) 80 gew.% und b) 76 gew.% konstant gehalten wurde und der Wasseranteil sukzessive durch die mehrwertigen Alkohole ersetzt wurde. Bei keiner der untersuchten Proben wurde eine deutliche Erhöhung der Viskosität durch den Zusatz der mehrwertigen Alkohole beobachtet. Zur Beurteilung des optischen Schaltverhaltens wurden die Phasenseparationstemperaturen bestimmt und die Homogenität des Schaltens beurteilt. In Tabelle 3 sind beispielhaft die Ergebnisse der optischen Untersuchungen an Mischungen mit einem Polyether D-Gehalt von 76 gew.% und einem Gehalt an mehrwertigen Alkoholen von 2,5 gew.% aufgeführt.

Tabelle 3: Eigenschaften der Hydrogele auf Polyether-Wasser-Basis mit 76 gew.% Polyether D und 2,5 gew.% Komplexbildner-Zusatz sowie zum Vergleich von vernetzerfreiem Gel

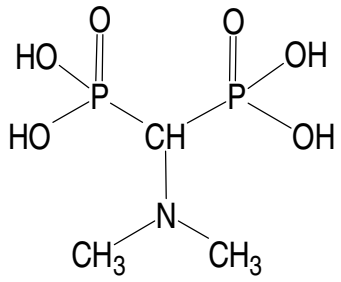
| Zusammensetzung | | | | Eigenschaften | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Polyether Gehalt | Komplexbildner Gehalt | Komplexbildner Art | Wasser Gehalt | Transparenz bei 20 °C und Farbe | $T_S$ (Spanne) | Schaltverhalten |
| 76,00 % | 2,50 % | Ethylenglykol | 21,50 % | klar, farblos | 46 – 48 °C | stark schlierig |
| 76,00 % | 2,50 % | Propylenglykol | 21,50 % | klar, farblos | 50 – 52 °C | stark schlierig |
| 76,00 % | 2,50 % | Glycerin | 21,50 % | schlierig klar, farblos | 43 – 44 °C | stark schlierig |
| 76,00 % | 2,50 % | Polypropylenglykol | 21,50 % | klar, farblos | 49 – 51 °C | stark schlierig |
| 76,00 % | 2,50 % | Polyvinylalkohol | 21,50 % | undurchsichtig, milchig weiß | ??? | ??? |
| 76,00 % | - | - | 24,00 % | schlierig klar, farblos | 49 – 50 °C | leicht schlierig |

Mit Ausnahme des Polyvinylalkohols, das bereits bei kleinen Konzentrationen (1 gew.%) zu Entmischungen im System führt, weshalb dieses nicht näher untersucht wurde, mischen sich alle verwendeten mehrwertigen Alkohole mit dem Polyether D / Wasser-System und ergeben klare farblose Mischungen. Auch nach einigen Monaten trat keine Gelbfärbung der Mischungen auf. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, wird die Phasenseparationstemperatur durch den Zusatz der mehrwertigen Alkohole in der Regel kaum beeinflusst. Lediglich beim Glycerin wird eine deutliche Absenkung der Phasenseparationstemperatur beobachtet. Die Homogenität des Schaltens ist bei allen untersuchten Mischungen schlechter als beim entsprechenden Polyether D / Wasser-Referenzsystem ohne irgendeinen Zusatz. Darüber hinaus

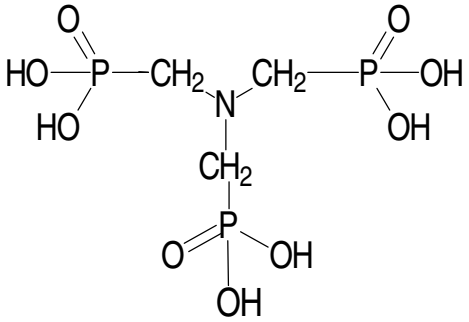
traten bei allen Mischungen nach vierstündigem Erwärmen auf 75°C irreversible Ausflockungen und damit einhergehende Phasentrennungen auf. Daher wurden die Versuche mit mehrwertigen Alkoholen als Vernetzersubstanz abgebrochen.

### 4.2.3 Phosphonsäuren

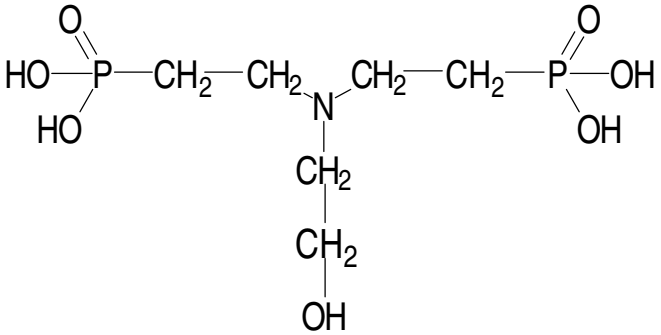
Eine weitere Gruppe organischer Quervernetzer für Polyether bilden Phosphonsäurederivate. Für die durchgeführten Untersuchungen wurden drei handelsübliche Phosphonsäurederivate ausgewählt: DDP (Dimethylamino-methan-diphosphonsäure), das als reiner kristalliner Feststoff erhältlich ist, sowie Cublen AP5 (Nitrilo-tri-methanphosphonsäure) und Cublen R60 (N,N-Diethylphosphonsäure-ethanolamin), die als 50- bzw. 60 %ige wässrige Lösungen vertrieben werden. Die Strukturformeln dieser Verbindungen sind in Abb. 14 gezeigt.



Dimethylamino-methan-diphosphonsäure (DDP)



Cublen AP 5 Nitrilo-tri-(methanphosphonsäure) 50% in Wasser



Cublen R 60 N,N-Diethylphosphonsäure-ethanolamin 60% in Wasser

Abb. 14: Strukturformeln der verwendeten drei Phosphonsäurederivate

Untersucht wurden zunächst Mischungen mit einem konstanten Polyether / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1 und variierendem Vernetzeranteil von 1, 2, 3, 5, 7 und 10 gew. %. Mit DDP wurden dabei keine bei Raumtemperatur klaren Gele erhalten. Auch eine Variation des Wassergehalts führte nicht zum Erfolg. Mit wasserfreiem Polyether D ist DDP nicht mischbar. Durch Zumischen von Wasser bilden sich zwar in bestimmten Konzentrationsbereichen Gele, die aber von vornherein trübe sind. Dagegen werden mit den Cublenen AP5 und R60 bei Raumtemperatur farblose klare Mischungen gebildet, deren Viskosität mit zunehmender Vernetzerkonzentration steigt. Beim Erwärmen weisen alle diese Mischungen eine Phasenseparation auf. Mit zunehmender Cublenkonzentration sinkt die Phasenseparationstemperatur, wobei Cublen R60 bei gleicher Konzentration den größeren Effekt zeigt. Mit ausgewählten Mischungen aus beiden Serien wurden Testfenster mit einer Schichtdicke von 2 mm hergestellt. Sowohl bei den Mischungen mit Cublen AP5 als auch bei denen mit Cublen R60 wurde die beste Homogenität des Schaltens beim Phasenseparationsprozess bei mittleren Cublenkonzentrationen um 3 gew.% herum beobachtet. Miteinander verglichen wiesen stets die Cublen AP5-haltigen Mischungen ein gleichmäßigeres Schaltverhalten auf.

Durch Absenken des Wassergehalts sollte versucht werden, die bei einem Polyether / Wasser-Mischungsverhältnis von 4:1 stets beobachteten zusätzlichen Transmissionsminima zu tieferen Temperaturen hin zu verschieben. Dazu wurden Mischungen mit Polyether / Wasser-Mischungsverhältnissen von 5:1 und 7:1 sowie Cublen AP5-Zusätzen von 3, 5, 7 und 10 gew.% hergestellt. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit der Mischung mit einem Polyether / Wasser-Mischungsverhältnis von 7:1 und 3 gew.% Cublen AP5-Zusatz erzielt. Diese Mischung zeigt eine recht gute Homogenität beim Schalten und bleibt bis –10 °C transparent.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Materialien als thermotrope Hydrogele im Fensterbereich ist eine ausreichende Langzeit-, Licht- und Temperaturstabilität. Untersuchungen zur Langzeitstabilität zeigen nur eine äußerst schwache Gelbfärbung und keine Veränderung des Schaltverhaltens nach 6 Monaten. Zur Untersuchung der Lichtstabilität wurden Testfenster 30 Stunden lang mit einer 75-W-Xenonlampe auf einer kleinen Fläche von ca. 3 $cm^2$ bestrahlt und anschließend das Schaltverhalten beurteilt. Dabei trat weder eine Gelbfärbung des Hydrogels noch eine Inhomogenität beim Schalten nach der Bestrahlung auf. Zur Untersuchung der Temperaturstabilität wurden Testfenster bis zu 60 Stunden bei –20 °C und bis zu 4 Stunden bei 70 °C gelagert. Bereits nach einer Lagerzeit von 1 Stunde bei 70 °C traten in den ersten Mischungen irreversible Ausflockungen auf und nach 4 Stunden war dies in allen Mischungen zu beobachten.

Als Fazit kann festgestellt werden, dass keine der untersuchten cublenhaltigen Mischungen die notwendige Temperaturstabilität für eine Anwendung im Fensterbereich aufweist.

### 4.2.4 Acrylverbindungen

Acrylverbindungen bilden eine weitere Gruppe organischer Quervernetzer für Polyether. Dabei können sowohl Monomere als auch Polymere verwendet werden. Von beiden Gruppen sind eine Vielzahl von Verbindungen handelsübliche industrielle Massenprodukte, wodurch sich eine große Auswahl an potentiell geeigneten organischen Quervernetzern ergibt.

#### 4.2.4.1 Acrylmonomere mit und ohne Elektrolyte

Bekanntermaßen lassen sich Acrylmonomere durch Einstrahlung von UV-Licht photopolymerisieren. Durch Verwendung von Acrylmonomeren als Quervernetzer sollte versucht werden, thermotrope Hydrogele zu erhalten, die sich nach dem Füllen des Fensters durch Photopolymerisation verfestigen lassen.

Für die durchgeführten Untersuchungen wurden folgende Acrylmonomere ausgewählt:

- Acrylsäure AS $H_2C == CH -- COOH$
- Methacrylsäure MAS $H_2C == C(CH_3) -- COOH$
- 2-Hydroxyethylmethacrylat HEMA $H_2C == C(CH_3) -- COO -- CH_2 — CH_2OH$

Um den pH-Wert der Hydrogele im Neutralen zu halten, wurden die beiden Säuren (AS und MAS) in der Regel mit einer stöchiometrischen Menge an NaOH neutralisiert. Mit diesen Acrylmonomeren wurden mehr als 50 Polyether D / Wasser / Acrylmonomer-Mischungen mit und ohne Elektrolytzusatz angesetzt, bei denen der Polyether D-Anteil stets 80 gew.% betrug. Variiert wurden der Elektrolytgehalt im Bereich zwischen 0-2,5 gew.%, der Acrylmonomeranteil zwischen 4-15 gew.% und der Wassergehalt entsprechend zwischen 4-15 gew.%. Grundsätzlich wurden dabei transparente farblose Hydrogele erhalten, die anfangs ein schlierenfreies homogenes Schaltverhalten zeigten, das sich jedoch mit der Zeit zusehends verschlechterte. Speziell die nicht neutralisierten Hydrogele erwiesen sich als besonders instabil. Innerhalb der ersten 2 Wochen war bei allen Mischungen eine Zunahme der Viskosität zu erkennen und bei einem Teil der Mischungen trat bereits nach diesem Zeitraum eine Auftrennung in mehrere Phasen auf. 6 Monate nach der Herstellung hatten sich schließlich nahezu alle Mischungen in mehrere Phasen aufgetrennt. Außerdem war bei allen salzhaltigen Mischungen eine Verfärbung (meist gelblich, teilweise mit grünlicher oder bräunlicher Tönung) zu erkennen. Im Vergleich zu entsprechenden acrylmonomerfreien Mischungen traten die Verfärbungen schneller und intensiver auf. Während die Verfärbung offensichtlich primär durch zugesetzte Salze verursacht wird, deutet der Anstieg der Viskosität und die Entmischung der Systeme in mehrere Phasen auf eine durch die Verwendung von Acrylmonomeren bedingte zeitliche chemische Veränderung des Systems hin. Vermutlich photopolymerisieren die Acrylmonomere bereits langsam durch Einwirkung von Sonnenlicht. Aufgrund der schlechten Stabilität der Mischungen wurden die Versuche an dieser Stelle abgebrochen und keine Bestrahlungsversuche mit UV-Licht durchgeführt.

#### 4.2.4.2 Polyacrylsäuren

Um den störenden Effekt der unkontrollierten Photopolymerisation auszuschalten, bieten sich als Alternative für die Acrylmonomere bereits polymerisierte Acrylverbindungen als Quervernetzer an.

Für die durchgeführten Untersuchungen wurde Polyacrylsäure mit drei verschiedenen mittleren Molmassen ausgewählt:

- Polyacrylsäure N (PAs N) : niedriger Molmassenbereich
- Polyacrylsäure M (PAs M) : mittlerer Molmassenbereich
- Polyacrylsäure H (PAs H) : hoher Molmassenbereich

Untersucht wurden drei Versuchsreihen, bei denen sowohl das Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnis, die Molmasse der verwendeten Polyacrylsäure als auch die Konzentration der Polyacrylsäure variiert wurden (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Übersicht über Parameter der Versuchsreihen mit Hydrogelen auf Basis von Polyether D / Wasser und Polyacrylsäure

| Versuchsreihe | Polyether D | : Wasser | | Polyacrylsäure (PAs) Gehalt | Molmasse |
|---|---|---|---|---|---|
| **1**<br>6 Ansätze | Variation | 80 %<br>78 %<br>70 % | 15 %<br>17 % usw. bis<br>25 % | Konstanz<br>*5 %* | *M* |
| **2**<br>8 Ansätze | Konstanz | *76 %* | *19 %* | Konstanz<br>*5 %* | Variation (Abmischungen*)<br>N ➔ H |
| **3**<br>9 Ansätze | Konstanz | *76 %* | Variation<br>23 %<br>22 % usw. bis<br>15 % | Variation<br>1 %<br>2 % usw. bis<br>9 % | Konstanz<br>*M:N = 9:1* |

*) Verwendung von PAs N, M oder H einzeln oder in Abmischungen zwecks Änderung der mittleren Molmasse der PAs

Bei der Variation des Polyether D / Wasser-Mischungsverhältnisses (1. Versuchsreihe) wurden bis zu einem Wassergehalt von 23 gew.% farblose, klare Gele erhalten. Eine weitere Erhöhung des Wassergehalts führte zur Ausbildung einer separaten Wasserphase. Mit zunehmender Molmasse der Polyacrylsäure (2. Versuchsreihe) wird eine Zunahme der Viskosität der Mischungen und eine Abnahme der Phasenseparationstemperatur von 54°C bei PAs N auf 42°C bei PAs H beobachtet.

Mit ausgewählten Mischungen der drei Versuchsreihen wurden Testfenster mit einer Schichtdicke von 2 mm hergestellt. In allen Fällen schalteten die Gele schlierig und nach anschließendem Abkühlen waren auch im transparenten Zustand noch bis zu 2 Tage lang (transparente) Schlieren zu erkennen, was auf Konzentrationsgradienten in der Mischung hindeutet.

Alle untersuchten 23 Mischungen waren 9 Monate nach der Herstellung weiterhin farblos und vom Schaltverhalten her unverändert.

#### 4.2.4.3 Polyacrylsäuren und Elektrolyte

Durch Kombination von Polyacrylsäuren und Elektrolyten als Quervernetzer sollte versucht werden, das exzellente Schaltverhalten und die hohe Temperaturstabilität der elektrolythaltigen Systeme mit der hohen Langzeitstabilität der polyacrylsäurehaltigen Systeme zu kombinieren. Um dies zu erreichen, sollte der Salzgehalt so niedrig wie möglich gehalten werden. Für die Untersuchungen wurden die bereits in Kapitel 4.2.4.2 verwendeten Polyacrylsäuren sowie die Salze $CaCl_2$ und $K_3PO_4$ ausgewählt.

<u>Polyacrylsäuren und $CaCl_2$</u>

Die durchgeführten Variationen im System Polyether D / Wasser / Polyacrylsäure / $CaCl_2$ umfassen sowohl die Konzentrationen der einzelnen Komponenten als auch die Molmasse der eingesetzten Polyacrylsäure. Von der Vielzahl der untersuchten Mischungen ist eine Auswahl in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Zusammensetzung ausgewählter Hydrogele auf Polyether-Wasser-Basis mit Zusatz von Polyacrylsäure und $CaCl_2$ und Abhängigkeit der Geleigenschaften von Variationen der Gelzusammensetzung

| Zusammensetzung | | | | | | Eigenschaften | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polyether D | Polyacrylsäure | | $CaCl_2$ | Wasser | Mischungs-verhältnis | $T_S$ (Spanne) | Viskosität bei Raumtemperatur | Verfärbung |
| [%] | [%] | Molmasse | [%] | [%] | PE : Wasser | [°C] | | (Schichtdicke 30 mm) |
| 80,00 | 5,00 | M | 1,00 | 14,00 | 5,71 : 1 | 34 – 36 | sehr hochviskos | blassgelb* |
| 80,00 | 6,00 | M | 1,00 | 13,00 | 6,15 : 1 | 33 – 35 | sehr hochviskos | blassgelb* |
| 80,00 | 7,50 | M | 1,00 | 11,50 | 6,96 : 1 | 30 – 33 | sehr hochviskos | gelb – farblos* |
| 82,50 | 5,00 | M | 0,50 | 12,00 | 6,88 : 1 | 40 – 41 | zähflüssig | blassgelb – farblos* |
| 82,50 | 5,00 | M | 1,00 | 11,50 | 7,17 : 1 | 35 – 36 | sehr zähflüssig | blassgelb – farblos* |
| 82,50 | 5,00 | M | 2,00 | 10,50 | 7,86 : 1 | 31 – 32 | hochviskos | hellgelb – farblos* |
| 80,00 | 5,00 | N | 1,00 | 14,00 | 5,71 : 1 | 37 – 38 | dickflüssig | blassgelb* |
| 80,00 | 5,00 | M | 1,00 | 14,00 | 5,71 : 1 | 34 – 36 | sehr hochviskos | blassgelb* |
| 80,00 | 5,00 | M:H=7:3 | 1,00 | 14,00 | 5,71 : 1 | 34 – 35 | sehr hochviskos | blassgelber Stich* |
| 80,00 | 5,00 | M:H=2:3 | 1,00 | 14,00 | 5,71 : 1 | 33 – 34 | sehr hochviskos | blassgelber Stich* |
| 80,00 | 5,00 | M | 1,00 | 14,00 | 5,71 : 1 | 34 – 36 | sehr hochviskos | blassgelb* |
| 82,50 | 5,00 | M | 1,00 | 11,50 | 7,17 : 1 | 35 – 37 | zähflüssig | blassgelb – farblos* |
| 85,00 | 5,00 | M | 1,00 | 9,00 | 9,44 : 1 | 40 – 42 | sehr dickflüssig | hellgelb* |
| 79,90 | 5,00 | M | 1,00 | 14,10 | 5,67 : 1 | 34 – 36 | hochviskos | keine Verfärbung** |
| 80,06 | 5,01 | M | 0,80 | 14,13 | 5,67 : 1 | 36 – 38 | sehr zähflüssig | keine Verfärbung** |
| 80,22 | 5,02 | M | 0,60 | 14,16 | 5,67 : 1 | 38 – 40 | zähflüssig | keine Verfärbung** |
| 80,38 | 5,03 | M | 0,40 | 14,19 | 5,67 : 1 | 41 – 43 | sehr dickflüssig | keine Verfärbung** |
| 79,05 | 6,00 | M | 0,99 | 13,96 | 5,67 : 1 | 32 – 34 | hochviskos | blassgelber Stich** |
| 79,90 | 5,00 | M | 1,00 | 14,10 | 5,67 : 1 | 34 – 36 | hochviskos | keine Verfärbung** |
| 81,58 | 3,00 | M | 1,02 | 14,40 | 5,67 : 1 | 37 – 39 | zähflüssig | keine Verfärbung** |
| 83,26 | 1,00 | M | 1,04 | 14,70 | 5,67 : 1 | 40 – 42 | sehr dickflüssig | keine Verfärbung** |

Verfärbung: *) 21 Monate nach Herstellung **) 9 Monate nach Herstellung

Sowohl mit steigendem $CaCl_2$- als auch mit steigendem Polyacrylsäuregehalt wird eine Verbesserung der Homogenität beim Schalten beobachtet. Gleichzeitig nimmt die Viskosität der Mischungen zu und die Phasenseparationstemperatur sinkt. Im Vergleich zum Polyether D / Wasser / Polyacrylsäure-System wird durch den Zusatz von $CaCl_2$ eine deutliche Verbesserung der Schalthomogenität erzielt und im Vergleich zum Polyether D / Wasser / LiCl-System werden durch den Zusatz von Polyacrylsäure gleich gute optische Eigenschaften bereits bei deutlich niedrigeren Salzkonzentrationen erreicht.

Untersuchungen zur Temperaturstabilität der Mischungen bei 70°C zeigen, dass die Stabilität bei einem $CaCl_2$-Gehalt von ca. 1 gew.% und einem Polyacrylsäuregehalt von ca. 5 gew.% am größten ist. Nach 21 Monaten weisen alle untersuchten Mischungen selbst in Schichtdicken von einigen cm keine oder nur eine sehr schwache Gelbfärbung auf, wobei sowohl mit steigendem $CaCl_2$- als auch mit steigendem Polyacrylsäuregehalt eine Verstärkung der Gelbtönung erkennbar ist.

Polyacrylsäuren und $K_3PO_4$

Im Rahmen der Untersuchungen am System Polyether D / Wasser / Polyacrylsäure / $K_3PO_4$ wurden die in Tabelle 6 aufgelisteten 6 Mischungen mit variierendem $K_3PO_4$- und Polyacrylsäuregehalt hergestellt.

Tabelle 6: Zusammensetzung und Eigenschaften von Hydrogelen auf Polyether-Wasser-Basis mit Polyacrylsäure (PAs) M und $K_3PO_4$

| Zusammensetzung | | | | | Eigenschaften | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polyether [gew.%] | PAs [gew.%] | $K_3PO_4$ [gew.%] | Wasser [gew.%] | Stöchiometrie PE : Wasser | $T_S$ (Spanne) [°C] | Viskosität bei Raumtemperatur | Verfärbung nach 9 Monaten (Schichtdicke 30 mm) |
| 78,20 | 5,00 | 1,40 | 15,40 | 5,08 : 1 | 31 – 33 | sehr hochviskos | blassgelb |
| 79,05 | 5,00 | 0,94 | 15,01 | 5,27 : 1 | 35 – 37 | hochviskos | blassgelber Stich |
| 79,90 | 5,00 | 0,47 | 14,63 | 5,46 : 1 | 38 – 40 | sehr zähflüssig | keine Verfärbung |
| 80,32 | 5,00 | 0,23 | 14,45 | 5,56 : 1 | 45 – 47 | sehr dickflüssig | keine Verfärbung |
| 79,88 | 4,00 | 0,95 | 15,17 | 5,27 : 1 | 37 – 39 | sehr zähflüssig | keine Verfärbung |
| 81,54 | 2,00 | 0,96 | 15,50 | 5,26 : 1 | 39 – 41 | zähflüssig | keine Verfärbung |

Auch in diesem System wird mit steigendem Elektrolytgehalt eine Verbesserung der optischen Eigenschaften beobachtet. Darüber hinaus zeigen die untersuchten Mischungen eine recht gute Langzeitstabilität. Nach einem Zeitraum von 14 Monaten weisen lediglich die Mischungen mit 5 gew.% Polyacrylsäuregehalt und den beiden höchsten Salzgehalten (1,4 bzw. 0,94 gew.%) eine beginnende schwache Gelbfärbung auf. Zur Untersuchung der Temperaturstabilität wurden Testfenster der 6 Mischungen bis zu vier Stunden lang bei 70°C gelagert. Keine der Mischungen erwies sich dabei als stabil. Nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur waren in allen 6 Fenstern Entmischungen zu erkennen und erst nach 1-2 Tagen hatte sich jeweils wieder eine einphasige transparente Mischung zurückgebildet.

Aufgrund der schlechten Temperaturstabilität der untersuchten Mischungen wurden die Arbeiten am System Polyether D / Wasser / Polyacrylsäure / $K_3PO_4$ eingestellt.

Anwendbarkeit der auf Polyether D / Wasser / Polyacrylsäure / Elektrolyt basierenden thermotropen Hydrogele im Fensterbereich

Die Untersuchungen an den beiden Polyether D / Wasser / Polyacrylsäure / Elektrolyt-Systemen haben gezeigt, dass Konzentrationsänderungen, die zu einer Verbesserung der optischen Eigenschaften führen, in der Regel mit einer Verschlechterung der Langzeitstabilität verbunden sind und umgekehrt Verbesserungen der Langzeitstabilität zu Verschlechterungen der optischen Eigenschaften führen. Den aus unserer Sicht besten Kompromiss aus den sich für eine Anwendung im Fensterbereich ergebenden Zielsetzungen – möglichst guter optischer Eigenschaften bei möglichst hoher Langzeit- und Temperaturstabilität im Bereich von –30 bis 70°C – zeigt die Mischung mit einem Polyether / Wasser-Mischungsverhältnis von 85:15 und 5 gew.% Polyacrylsäure M-Zusatz sowie 1 gew.% $K_3PO_4$-Zusatz. Sie weist eine Phasenseparationstemperatur von 35°C auf, zeigt eine sehr gute Homogenität beim Schalten und ist bis zu tiefen Temperaturen (-20°C) hin hoch transparent. 24 Monate nach der Herstellung ist in Fensterprototypen mit Schichtdicken von bis zu 5 mm keine Verfärbung der Testmischung erkennbar. Temperaturbelastungen bis –20°C über mehrere Tage hinweg und bis 70°C über einen Zeitraum von bis zu 8 Stunden täglich und insgesamt mehr als 300 Stunden sowie Temperaturwechsel zwischen –20 und 70°C innerhalb von 90 Minuten über mehrere Schaltzyklen hinweg führen zu keiner Veränderung der Mischung. Allerdings verbleiben nach längerer Lagerung bei 70°C und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur transparente zweiphasige Bereiche, die sich erst nach 2-4 Tagen zu einer homogenen transparenten Mischung zurückbilden. Zur Untersuchung der Lichtstabilität wurden Testfenster der Mischung auf einer kleinen Fläche von ca. 3 $cm^2$ 100 Stunden lang mit einer 75-W-Xenonlampe bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurde keine Veränderung der Schalteigenschaften beobachtet.
Als Fazit kann festgestellt werden, dass die Testmischung mit einem Polyether / Wasser-Mischungsverhältnis von 85:15 und 5 gew.% Polyacrylsäure M-Zusatz sowie 1 gew.% $CaCl_2$-

Zusatz die für eine Anwendung im Fensterbereich notwendige Langzeit- und Lichtstabilität aufweist. Auch die optischen Eigenschaften und die Temperaturstabilität sind sehr gut und sollten für eine Anwendung im Fensterbereich ausreichen. Der Preis der Testmischung liegt etwa um das fünffache über dem der anderen drei Testmischungen.

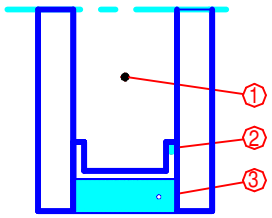
## 4.3 Gelverarbeitung in der BGT

In verschiedenen Versuchsreihen konnte ermittelt werden, dass zum Verarbeiten des thermotropen Mediums ein Temperaturbereich von 68-75°C optimal ist. Das bei 20°C fast feste, gelartige Medium verflüssigt sich bei Erwärmung. Dieser Prozess ist bei 70°C weitgehend abgeschlossen.

## 4.4 Entwicklung der Fülltechniken in der BGT

### 4.4.1 Stahlzwischenrahmen 8mm

Anfangs wurde ein Stahlzwischenrahmen mit einer Stärke von 8mm verwendet. Ziel war es, für das thermotrope Gel eine Viskosität zu erreichen, die das Einfüllen in den Scheibenzwischenraum ermöglicht. Die Folge des verwendeten großen Stahlzwischenrahmens war ein relativ großer Gelverbrauch pro Flächeneinheit und somit auch eine erhebliche Volumenvergrößerung des Gels bei Erwärmung. Es musste deshalb eine Lösung gefunden werden, die einen zu füllenden Scheibenzwischenraum mit einer möglichst geringen Dicke erlaubt.




1. Thermotropes Gel
2. Stahlabstandshalter 8mm
3. Versiegelung

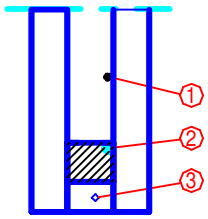
Abb.15: Schematische Darstellung des Fensters bei Verwendung eines Stahlabstandshalters

### 4.4.2 Kanülentechnik

Die verwendete Kanülentechnik begünstigt geringere Schichtdicken (Gelverarbeitung flüssig), hat jedoch den Nachteil, dass im Gel Memorieeffekte begünstigt werden. So können in der Übergangsphase partielle Bereiche auftreten, die sich früher eintrüben. Ein gleichmäßiges Schaltverhalten kann nur durch eine anschließende, aufwendige Wärmebehandlung erreicht werden. Diese Memorieeffekte kann man nur vermeiden, indem man das Gel bei Raumtemperatur in den Scheibenzwischenraum einfüllt. Um Luftblasen schon beim Einfüllen des Gels zu minimieren wird Luft an allen vier Eckbereichen der Scheibe abgesaugt. Das Entlüften wird durch spezielle Kanülen sichergestellt, die durch ihren geringen Durchmesser ein späteres, dichtes Verschließen der entstandenen Öffnungen sicherstellen. Das Versiegeln des Randverbundes im unverspannten Zustand, führt zur vollständigen Gelausfüllung des gesamten Scheibenzwischenraumes.

### 4.4.3 Butylschnur

Als optimaler Scheibenabstand hat sich eine Schichtdicke von 1-1,5mm erwiesen. Zur Einstellung dieses Abstandes hat sich eine Butylschnur mit integriertem Abstandshalter bewährt. Der Vorteil ist, dass man die im Querschnitt runde Schnur mit geringem Aufwand auflegen und weiterverarbeiten kann. Auf eine Scheibe wird im Randbereich das Butylband so aufgeklebt, dass es ungefähr einen Abstand von 10 mm zur Glaskante hat. Ein kleiner Entlüftungsbereich wird dabei ausgespart. Danach wiegt man entsprechend der Scheiben- und Spaltgröße das thermotrope Gel ab, und trägt es gleichmäßig auf der Scheibenoberfläche auf. Das Butylband darf dabei nicht benetzt werden, da ansonsten irreparable Undichtigkeiten entstehen. Nachfolgend wird die Gegenscheibe deckungsgleich auf die erste aufgelegt. Der Randbereich kann anschließend mit Silikon versiegelt werden. Erst jetzt sollte die Scheibe mit Schraubzwingen verspannt werden. Nach einer Aushärtungszeit von ca. 12 h wird die Verspannung des Randbereiches aufgehoben.




1. Thermotropes Gel
2. Butylband
3. Silikon

Abb.16: Schematische Darstellung des Fensters bei Verwendung eines Butylbands

Die Versuche haben gezeigt, dass bei Scheibenflächen größer einem Quadratmeter die Glasdicke größer 4mm sein muss. Die Gelfüllmenge ist umgekehrt abhängig von der Glasdicke und steigt mit der Fläche. Der Randverbund, der aus einem Butylband mit integriertem Abstandshalter besteht, sollte mehr als 10 Jahre dicht sein. Die Beanspruchung durch Klimalasten und Arbeiten des thermotropen Gels ist sehr hoch. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Abdichtung des Rahmenverbundes noch optimiert werden muss. Das Silikon kann bei schlechter Anbindung an das Glas unterwandert werden und zum Ausfall der Scheibe führen. Um dies zu verhindern, müssen in Zukunft weitere Testreihen durchgeführt werden, um andere Butylbänder und verschiedene Silikone als Randverbund zu testen. Die Sicherheit bei der Langzeitstabilität des Systems muss gewährleistet sein, damit das Produkt marktfähig werden kann.

## 4.5 Veröffentlichungen im Rahmen dieses Projektes

<u>Publikationen</u>

[I] A. Seeboth, H.-R. Holzbauer, R. Lange
**Polyether/Polyhydroxy Gel Networks - A New Thermotropic Material**
Mat.-wiss. und Werkstofftechnik 29 (1998) 336

[II] A. Seeboth, H.-R. Holzbauer
**Thermotrope Materialien für den Einsatz in ”intelligenten Fenstern”**
Int. Z. Bauinstandsetzung 4 (1998) 507

[III] A. Seeboth, H.-R. Holzbauer, J. Kriwanek
**Polymere thermotrope Schichtsysteme**
Polymerwerkstoffe ‘98, ISBN 3-86010-541-8 (1998) 48, 23. – 25. September 1998, Merseburg

[IV] A. Seeboth
**Lyotropic liquid crystalline polymer gels – a new thermotropic material**
Journal of Molecular Science 15 (1999) 287

[V] Th. Fischer, H.-R. Holzbauer und A. Seeboth
**Influence of inorganic salts on optical transmission behaviour of thermotropic hydrogels**
Mat.-wiss. und Werkstofftechnik 30 (1999) 473

[VI] A. Seeboth, J. Schneider und A. Patzak
**Materials for intelligent sun protecting glazing**
Solar Energy Materials and Solar Cells 60 (2000) 263

[VII] D. Lötzsch, A. Seeboth, J. Kriwanek und J. Schneider
**Materials for intelligent sun protecting glazing**
ISBN 0 9536913 0 8, Conference Paper 38, Organic-Inorganic Hybrids, 12. – 14. Juni 2000, Guildford, Großbritannien

[VIII] A. Seeboth
**Smart material offers reversible transparency**
Color Technical Insights, John Wiley & Sons, Inc.
High-Tech Materials Alerts, 10 (2000) 20

[IX] J. Schneider und A. Seeboth
**Natural thermotropic materials for solar switching glazing**
Mat.-wiss. und Werkstofftechnik, 32 (2001) 231

[X] A. Seeboth, D. Lötzsch und E. Potechius
**Phase transitions and phase separations in aqueous polyether systems**
Colloid & Polymer Science 279 (2001) 696

Tagungsbeiträge

[XI] A. Seeboth, H.-R. Holzbauer und J. Vogel
**Polyether/polyhydroxy gel network - A new thermotropic Material**
World Polymer Congress, 37th Int. Symposium on Macromolecules, Juli 1998 Brisbane

[XII] A. Seeboth, J. Kriwanek und H.-R. Holzbauer
**Polymere thermotrope Schichten**
Polymerwerkstoffwoche ’98, September 1998 Merseburg

[XIII] A. Seeboth und H.-R. Holzbauer
**Neuartige Gelnetzwerke - Thermotrope Strukturkomponenten in intelligenten Fenstern und energiesparenden Isolierbausätzen**
Werkstoffwoche EUROMAT ‘98, Oktober 1998 München

[XIV] J. Schneider und A. Seeboth
**Thermotrope Lichtfilter in der Außenverglasung von Gebäuden**
Workshop Tageslichtnutzung in Gebäuden, TU Berlin, Juli 1999 Berlin

[XV] H.-R. Holzbauer, Th. Fischer, J. Kriwanek, D. Lötzsch, A. Patzak, J. Schneider und A. Seeboth
**Lyotropic liquid crystalline polymer gels – a new thermotropic material**
Werkstoffwoche EUROMAT ‘99, September 1999 München

[XVI] A. Seeboth, Th. Fischer, J. Kriwanek, D. Lötzsch, A. Patzak und H.-R. Holzbauer
**Liquid Crystalline Hydrogels**
Werkstoffwoche EUROMAT ‘99, September 1999 München

[XVII] D. Lötzsch , A. Seeboth, J. Kriwanek und J. Schneider
**Materials for “Intelligent” Sun Protecting Glazing**
Organic-Inorganic Hybrids: Science, Technology & Applications, Juni 2000 Guildford (England)

[XVIII] A. Seeboth
**Phase Transition and Phase Separation in Thermotropic Materials**
MoDeSt, September 2000 Palermo, Italien

# 5 Literaturverzeichnis


[1] Firmenschrift „Cloud Gel“, Suntek Inc., Albuquerque, New Mexico, U.S.A.

[2] A. Seeboth und H.-R. Holzbauer
**The Optical Behavior of Lyotropic Liquid Crystalline Polymer Gel Networks: Dependence on Temperature**
Adv. Mater. 8 (1996) 408

[3] P. Alexandridis und J. F. Holzwarth
**Differential Scanning Calorimetry Investigation of the Effect of Salts on Aqueous Solution Properties of an Amphiphilic Block Copolymer (Poloxamer)**
Langmuir 13 (1997) 6074

[4] A. Wagner
**Energieeffiziente Fenster und Verglasungen**
Fachinformationszentrum Karlsruhe – TÜV-Verlag GmbH, Köln 2000

[5] E. Jahns, A. Raicu, H. R. Wilson, H. Wirth, M. Heck, K. Fuchs, P. Nitz, V. Wittwer
**Abschlussbericht zum Verbundforschungsvorhaben: „Schichtsysteme mit veränderlichem Transmissionsgrad“**

[6] K. G. Neoh
**Flexible Smart Window via Surface Graft Copolymerization of Viologen on Polyethylen**
Adv. Mater. 12 (2000) 1536

# 6 Verwertbarkeit der Ergebnisse

Das Projekt hatte die Entwicklung von neuen thermotropen Hydrogelen für den kommerziellen Einsatz in hybriden Licht- und Wärmefiltern zum Ziel. Entwickelt wurden vier thermotrope Hydrogele, die sowohl von der Schalttemperatur als auch von ihren optischen Eigenschaften her für den Einsatz in „Thermotropen Fenstern“ geeignet erscheinen. Alle vier Gele zeigen nicht nur sehr gute optische Eigenschaften in beiden Schaltzuständen, sondern auch einen sehr homogenen, reversiblen und schlierenfreien Übergang von einem Schaltzustand in den anderen. Darüber hinaus sind alle Proben im gesamten Temperaturbereich von –20°C bis 70°C stabil. Die Proben unterscheiden sich im wesentlichen in der i) Schalttemperatur, ii) Transparenz bei tiefen Temperaturen, iii) Langzeitstabilität und iv) ihren Preis.

1. Zwei Gele basieren auf einem Polyether D / Wasser / LiCl-Gemisch, wobei sich die Konzentrationsverhältnisse unterscheiden. Die Transparenz-Trübungsübergänge finden bei 31°C statt. Beide Systeme besitzen im Bereich von 10 bis 15°C einen weiteren geringfügig lichtstreuenden Zustand. Nach einer Lagerzeit von einem Jahr zeigen einige Proben eine leichte Gelbfärbung. Der Preis für ein kg thermotropes Gel liegt bei ca. 15 DM.
2. Ein Gel, bestehend aus Polyether D / Wasser / $MgCl_2$ (Schalttemperatur 40°C), ist im gesamtem Funktionsbereich bis zu den Phasenübergängen bzw. der Phasenseparation hoch transparent. Gelbfärbungen wurden nach einem Jahr nicht beobachtet, sind aber bislang letztendlich nicht auszuschließen. Der Preis ist vergleichbar mit den im Punkt 1. genannten Materialien.
3. Ein thermotropes Gel, basierend auf Polyether D / Wasser / Polyacrylsäure / $CaCl_2$ (Schalttemperatur ca. 35°C), zeigt sehr gute thermotrope Eigenschaften. Ein ausgezeichnetes Schaltverhalten und keine Gelbfärbung favorisieren diese Gele. Temperaturdifferenzen von 90°C (-20°C bis 70°C) innerhalb von 90 Minuten haben keine negativen Einflüsse. Der Preis für ein kg beträgt ca. das fünffache der o. g. Gele.

Im Ergebnis des Projektes konnten geeignete Materialien für die thermotrope Sonnenschutz-Verglasung entwickelt werden. Die Viskosität lässt sich stark variieren, wodurch Optionen für verschiedene Fülltechnologien bestehen. Für die Überführung in ein marktfähiges Produkt muss die Siegeltechnologie weiter optimiert werden.

# 7 Fortschritte an anderen Stellen während der Projektlaufzeit

In den letzten Jahren hat sich der Wandel der Fenster vom einfachen Sichtfenster zum High-Tech-Fenster für unterschiedliche Funktionen stetig verstärkt. Eine gute Übersicht der zur Zeit erhältlichen kommerziellen Produkte im Fensterbereich sowie der aktuellen Entwicklungen und Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet in Deutschland liefert das Buch „Energieeffiziente Fenster und Verglasungen“ [4].

Die Verwendbarkeit von thermotropen Polymermischungen zur Herstellung von „Thermotropen Fenstern“ wurde im Rahmen eines Verbundforschungsvorhaben von den Firmen BASF, Interpane, Sto AG, Okaluk sowie den Fraunhofer ISE untersucht [5]. Schalttemperatur und optische Eigenschaften der im Rahmen dieses Projektes entwickelten Polymermischungen werden als den Anforderungen an einen automatischen Sonnenschutz prinzipiell genügend bezeichnet. Der kommerziellen Nutzung in „Thermotropen Fenstern“ stehen bislang noch die Herstellbarkeit der Polymerblend-Folien in ausreichender Fläche, mit gleichmäßiger Dicke sowie der noch ausstehende Nachweis einer Lebensdauer von mehr als 10 Jahren im Wege.

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung wird eine neue Technologie zur Herstellung von flexiblen „Photochromen Fenstern“ beschrieben, die auf der Aufbringung einer photo-

chromen Polymerschicht auf einen Polyethylenfilm beruht [6]. Hierzu ist eine komplexe Technologie, bestehend aus: a) Polymerabscheidung, b) Argon-Plasma mit 35 W und 40 kHz sowie c) UV-Vernetzung mit einer Reaktionszeit zwischen 10 min und 2 h notwendig. In zwei Reaktionsstufen sind zudem Arbeiten in Gegenwart von DMF bei 70°C durchgeführt worden. Sowohl die verwendete Mehrstufen-Technologie als auch der Einsatz von DMF und halogenierten Seitenkettenaromaten charakterisieren diese Entwicklung als bislang sehr grundlagenorientierte Laboruntersuchungen.