

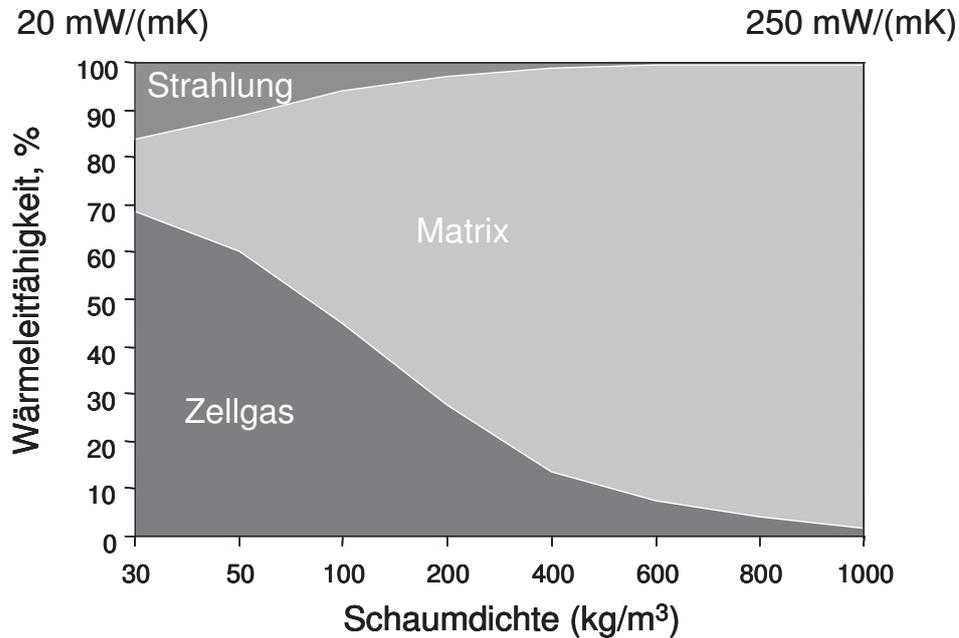
# 1 Einleitung

Schäume spielen in vielen Bereichen des täglichen Lebens eine wichtige Rolle, wie z. B. in Schlaf- und Polstermöbeln, im Badezimmer, als Verpackungs- und als Dämmmaterial. Schäume sind allgegenwärtig. Gleichzeitig sind diese „luftigen“ Materialien ein faszinierendes Forschungsobjekt, das sich über Physik, Chemie und die Materialwissenschaften erstreckt [1]. Schäume in fester Form sind das Ergebnis des „Einfrierens“ einer flüssigen Matrix. Die ursprüngliche „Weiche Materie“ ist besonders komplex aufgrund von verschiedenen Wechselwirkungen auf unterschiedlichen Längenskalen: die amphiphilen Eigenschaften der Moleküle, die Fluidynamik der Schaummatrix und Koaleszenz bzw. Ostwald-Reifung der Schaumblasen. Besonders im Bereich der nanoskaligen Porengröße gibt es noch viele ungeklärte Fragen, da bei kleiner werdender Porengröße die Eigenschaften zunehmend von Grenzflächeneffekten statt von den Bulkmaterialien bestimmt werden.

## 1.1 Nanoschäume

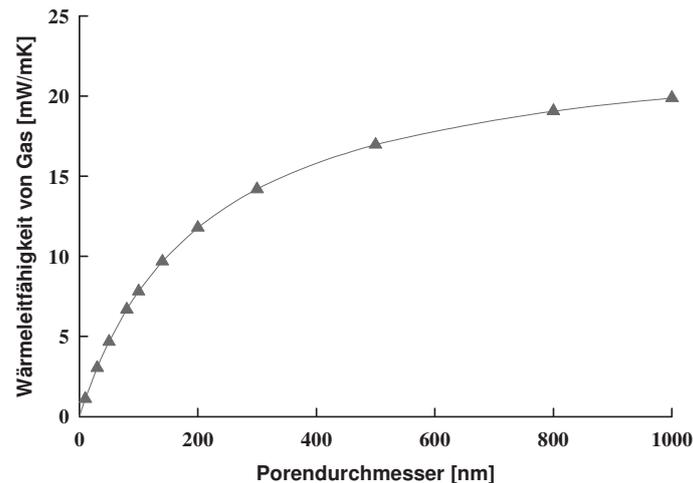
Es kommt sicher die Zeit, in der Nanoschäume aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken sein werden. Derartige Materialien können aufgrund ihrer deutlich geringeren Wärmeleitfähigkeit klassische Dämmstoffe ersetzen. Der Grund, weshalb die heute gängigen Schaumstoffe hinsichtlich der Wärmeisolation deutlich unter dem theoretisch erreichbaren Wert liegen, ist vor allem auf den erheblichen Beitrag der Gasleitung zurückzuführen (siehe Abb. 1-1). In einem Schaum mit kleiner werdendem Porendurchmesser bis hinunter in den Nanometerbereich, z. B. 10 nm, kann das eingeschlossene Gas wegen des Knudsen-Effektes (siehe Abb. 1-2) Wärme zunehmend schlechter übertragen, weil die Weglänge der Gasmoleküle größer ist als der Porendurchmesser [2,3]. Dadurch stößt ein Gasmolekül viel öfter an die Wand als mit anderen Gasmoleküle. Bei einer Temperatur von 25°C und Atmosphärendruck findet man beispielsweise für Luft eine mittlere freie Weglänge von 69 nm und für CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>O Werte um 45 nm [4]. Durch die sich daraus ergebende sehr effektive Thermoisolation

bieten Nanoschäume als Dämmmaterialien der Zukunft die Möglichkeit mit geringeren Schichtdicken und daher mit weniger Material auszukommen.



**Abb. 1-1:** Die Wärmeleitfähigkeit von konventionellen Dämmmaterialien mit Zelldurchmessern von 1 mm bis 1  $\mu\text{m}$  wird von der Gasleitfähigkeit dominiert. Die effektive Gasleitfähigkeit  $\lambda_G$  hängt hauptsächlich von der Wärmeleitfähigkeit des Zellgases ab und ist bei Drücken um 1 bar unabhängig vom Gasdruck. Der Strahlungsterm ist umgekehrt proportional zum Zelldurchmesser. Konvektion findet im betrachteten Zellgrößenbereich nicht statt [5]. Abbildung wurde von Fa. Bayer MaterialScience zur Verfügung gestellt.

Vor dem Hintergrund der steigenden Energiekosten sind derartige Schaumstoffe für die Wärmedämmung von Kühlaggregaten und Gebäuden von großem Interesse [6,7]. Aufgrund ihrer Dimensionen, die im Bereich deutlich unterhalb der Wellenlänge sichtbaren Lichtes liegen, können Nanoschäume außerdem transparent sein [8]. Dadurch könnten sie sogar Fensterglas ersetzen. Der Energieeinsparung durch bessere Wärmeisolation kommt mindestens die gleiche Bedeutung zu wie z. B. der Energiegewinnung mit Solarzellen.



**Abb. 1-2:** Wärmeleitfähigkeit des eingeschlossenen Gases in Abhängigkeit von der Porengröße mit einem Durchmesser von 1 nm bis 1  $\mu\text{m}$ . Berechnet für Luft nach der Knudsen-Gleichung [9].

Der hohe Gasanteil von geschäumten Materialien bewirkt außerdem einen niedrigen Brechungsindex. Daher könnten Nanoschäume für die Erhöhung der Lichtauskopplung aus organischen Leuchtdioden (OLED) und Laserdioden verwendet werden. Daher ist man hier und auch bei optischen Verstärker und Solarzellen an der Entwicklung von leitenden oder halbleitenden Schichten mit niedrigem Brechungsindex interessiert [10]. Nanoskalige Strukturen sind darüber hinaus nicht nur für sehr gut wärmeisolierende und attraktive optische Eigenschaften verantwortlich, sondern können auch besondere akustische und – trotz ihrer geringen Dichte – herausragende mechanische Eigenschaften bewirken [11,12].

Weltweit suchen Forschungsgruppen in Akademia und Industrie schon seit vielen Jahren nach einer großtechnisch anwendbaren Methode, um einen Nanoschaum herzustellen. Die heute gängigen polymeren Schäume, deren Porengröße 100  $\mu\text{m}$  bis 1 mm bei einer Anzahldichte von  $10^3$  bis  $10^6$  Poren pro  $\text{cm}^3$  beträgt, werden über einen Polymerisationsprozess hergestellt, der mit der Expansion eines Treibmittels gekoppelt ist. Dabei wird das System übersättigt bzw. unterkühlt und durch die Überwindung einer Energieschwelle bilden sich hinreichend große Gas-Keime. Kontrolle der Schaum-Morphologie im Submikron-Bereich für polymere Schäume, die nach konventionellen Schäumverfahren hergestellt werden, ist schwierig oder gar nicht möglich. Unabhängig davon, wie die Materialien aufgeschäumt wurden, sind die Poren wegen der Keimbildung und den Alterungsprozessen in der Regel nicht kleiner als ein Mikrometer.

Bei speziellen Verfahren wird z. B. eine  $\text{CO}_2$  in Wasser-Emulsion mit hohem  $\text{CO}_2$ -Anteil (“*high internal phase  $\text{CO}_2$ -in-water emulsions*”, kurz C/W HIPes) formuliert und

die Struktur der kontinuierlichen Phase fixiert. Auf diese Weise wurden ein hochporöses Polyacrylamid und ein Polysaccharid Dextran niedriger Dichte mit einem mittleren Porendurchmesser von 5-10  $\mu\text{m}$  erhalten [13,14].

In Form dünner Filme sind nanozelluläre Polymere schon bei verschiedenen Thermoplasten bekannt [15-18]. Sie werden durch die Sättigung von Polymerschmelzen mit einem überkritischen Gas bei Temperaturen in der Nähe der Glasübergangstemperatur  $T_g$  hergestellt. Das polymere Material kann mit duroplastischen Polymeren modifiziert werden, z. B. silikon-basierte Tetraethoxysilan-Polymere, die als Granulat dem Thermoplast zugegeben werden. Auch die Zugabe von Tensiden mit  $\text{CO}_2$ -philen fluorierten und/oder Siloxangruppen enthaltenden Segmenten begünstigt die Löslichkeit des Gases im Polymer [16].

Besonders kleine nanozelluläre Strukturen mit Porendurchmesser von 15 bis 30 nm konnten mittels Bildung eines Templats aus  $\text{CO}_2$ -philen fluorierten Copolymeren erzeugt werden, wenn beim Aufschäumen mit überkritischem  $\text{CO}_2$  die Temperatur des Druckablassens  $T_d$  kleiner als  $T_g$  der Matrix gewählt wurde [18]. Im Jahr 2008 wurde auch über einen nichtkonventionellen Schäumprozess berichtet, bei dem das Treibmittel ( $\text{CO}_2$  und Isobuten) durch thermische Behandlung der thermolabilen Boc(*tert*-Butyloxycarbonyl)-Gruppen in dem Thermoplasten *in situ* erzeugt wurde [19]. Allerdings waren mit Rücksicht auf Wärmeübertragung und Gasdiffusion auch mit diesem Verfahren nur Filme mit einer Schichtdicke von höchstens einem Millimeter zugänglich.

Einige Verfahren zur Herstellung von Thermoplasten mit nanozellulärer Morphologie als Bulkmaterial wurden vor kurzem zum Patent angemeldet [20,21]. Es geht um die Sättigung von Polymerschmelzen mit einem festen, flüssigen oder überkritischen Treibmittel im Verlaufe von mehreren Stunden unter hohem Druck während des Extrusionsprozesses. Damit die Sättigungskonzentration des Treibmittels, z.B. mehr als 10 Gew.%  $\text{CO}_2$  erreicht wird, soll das Polymer  $\text{CO}_2$ -phile Einheiten enthalten. In einem Beispiel [21] wurde Polycarbonat, das zu 40 Gew.% aus 2-hydroxyethyl-3,3-bis(hydroxyphenyl)phthalimidin besteht, bei 58 bar und  $150^\circ\text{C}$  über 168 Stunden mit  $\text{CO}_2$  gesättigt, um eine Sättigungskonzentration von 18 Gew.%  $\text{CO}_2$  zu erreichen. Solche Bedingungen sind unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht akzeptabel.

Eine andere Methode zur Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit besteht in der Zugabe eines unterkühlten Gases z. B. bei  $T = -100^\circ\text{C}$  zur Polymerschmelze [22]. Die durch die höhere Dichte von Flüssigkeit gegenüber Gas erhöhte Gas-Menge kann mechanisch unter einem

Druck von 1500 bar mit dem Polymer homogenisiert werden. In der Patentanmeldung wurden jedoch keine realisierten Beispiele beschrieben.

### **Aerogele**

Ein wichtiger Ansatz, die Porosität der vernetzten Polymere im Nanometerbereich zu kontrollieren, ist die Verwendung von Kondensationsreaktionen mit Hilfe des sogenannten Sol-Gel-Prozesses [23,24]. Auf diesem Weg gelingt die Herstellung von nanoporösen Aerogelen. Die Darstellung von Nanoschäumen aus duroplastischen (unschmelzbaren) Polymeren wie Polyurethanen- oder Melamin-Formaldehyd(MF)-Harzen wäre von besonderer Bedeutung, da diese Duroplaste schon heutzutage als Dämmmaterialien der ersten Wahl gelten. Aerogele aus MF-Harz [25,26], Polyisocyanurate [27] und Polyurethane [28] oder ihre Umsetzung zu Kohlenstoff-Aerogelen [29] konnten mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses hergestellt werden, wobei anschließend das Lösungsmittel durch überkritische Trocknung ganz vorsichtig entfernt werden muss, damit das Netzwerk nicht durch Kapillarkräfte zerstört wird. Der prinzipielle Ablauf des Prozesses ist in den oberen drei Bildern von Abb. 1-3 dargestellt. Auf diese Weise können nur offenzellige Schäume hergestellt werden. Aerogele besitzen nur begrenzte mechanische Stabilität. Außerdem ist das Verfahren, insbesondere der Trocknungsprozess sehr aufwändig, energieintensiv und teuer und damit für eine großtechnische Herstellung nicht geeignet. Daher werden Verfahren gesucht, die frei von diesen Nachteilen sind.