

1. Einleitung

Das Einsparen von Energie und damit die Schonung von Ressourcen ist in zunehmendem Maße ein zentrales Thema in Wissenschaft, Wirtschaft und Politik. Weltweit alarmierende Ereignisse haben in den vergangenen Jahrzehnten dafür gesorgt, dass in der Gesellschaft ein Bewusstsein für den nachhaltigen Umgang mit Energieträgern und das Vermeiden von Schadstoff- und Treibhausgasemissionen geschaffen wurde. Als wohl bekannteste politische Maßnahme wurde im Jahre 1997 das sogenannte „Kyoto-Protokoll“ verabschiedet, in dem sich verschiedene Industrienationen dazu verpflichten, durch die Senkung des Ausstoßes von Fluorchlorkohlenwasserstoffen, Methan und anderen strahlungsbeeinflussenden Gasen den anthropogenen Treibhauseffekt zu minimieren [1, 2]. Auch in der Bundesrepublik Deutschland kam es in den letzten Jahren zu großflächigen Überschwemmungen, die Folgen des Klimawandels sein könnten [3]. So beziffern Bund und Länder die Schäden der im Jahre 2013 in weiten Teilen Ost- und Süddeutschlands aufgetretenen Flut auf eine Summe von ungefähr 6.7 Mrd. Euro [4]. Die von der Bundesregierung angestrebte Energiewende soll daher nicht nur die Menge an radioaktivem Abfall aus Kernkraftwerken deutlich verringern, sondern auch zum Klimaschutz beitragen und auf diese Weise das Ausmaß solcher bedrohlichen Naturkatastrophen verringern. Zu diesem Zweck hat das Bundeskabinett im Januar 2014 die vom Bundesminister für Wirtschaft und Energie vorgelegten „Eckpunkte einer grundlegenden Reform des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG)“ beschlossen. Diese sehen eine Anhebung des Anteils an regenerativen Energien an der Stromversorgung von 25 % (heutiger Stand) auf einen Wert von 55 % - 60 % im Jahre 2035 vor und sollen somit den kontinuierlichen Ausbau der Nutzung erneuerbarer Energieträger sichern [5, 6].

Um die Energiewende für den Endverbraucher so kostengünstig wie möglich zu gestalten, ist es gleichzeitig notwendig, den Gesamtenergieverbrauch so gering wie möglich zu halten bzw. kontinuierlich abzusenken. Auf dem Weg hin zu einer umweltfreundlicheren Gesellschaft ist es von großer Bedeutung, dass Hochschulen und Unternehmen, auch durch verschiedenste Fördermaßnahmen der Politik unterstützt, die Entwicklung neuartiger, energiesparender Materialien vorantreiben.

Der zentrale Aspekt hierbei ist die Einsparung der in Form von Wärme bereitgestellten Energie, um Kosten und CO₂-Ausstoß zu senken [7]. Rund die Hälfte der Endenergie in der Bundesrepublik wird in Form von Prozess- und Raumwärme

verbraucht, wovon immer noch ein Großteil aufgrund von gänzlich fehlender Isolation oder unzureichender Wärmedämmstoffe ohne Nutzen an die Umgebung abgegeben wird [8]. Die Optimierung der Dämmung würde die Energieeffizienz von Gebäuden deutlich steigern und dazu beitragen, die ständig steigenden Richtlinien der Europäischen Union bezüglich der Einsparung von Energie umzusetzen [9-13]. Hinzu kommt, dass die im Jahre 2010 verabschiedete Europäische Gebäuderichtlinie 2010-EPBD vorsieht, dass bis Ende des Jahres 2020 jegliche Neubauten als Niedrigstenergiegebäude konstruiert werden sollen [14]. Um dieses Ziel zu erreichen, ist der Einsatz neuartiger, hocheffizienter Dämmmaterialien unumgänglich. Handelsübliche Dämmstoffe werden entweder unter Verwendung verschiedenster chemischer Verfahren hergestellt oder aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen. Das wichtigste Charakterisierungsmerkmal für Materialien zur Wärmeisolation ist die Wärmeleitfähigkeit λ , auch bezeichnet als Lambda-Wert (gemessen in $\text{W/m}\cdot\text{K}$). Dieser Wert ist entscheidend für die Effizienz der Dämmung und unterscheidet sich von Material zu Material [7]. Eine Übersicht über die Wärmeleitfähigkeit λ verschiedener Dämmstoffe ist in Abb. 1.1 dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeit variiert dabei in Abhängigkeit von der Herstellung und der Zusammensetzung eines bestimmten Dämmstoffes über einen gewissen Bereich (graue Balken).

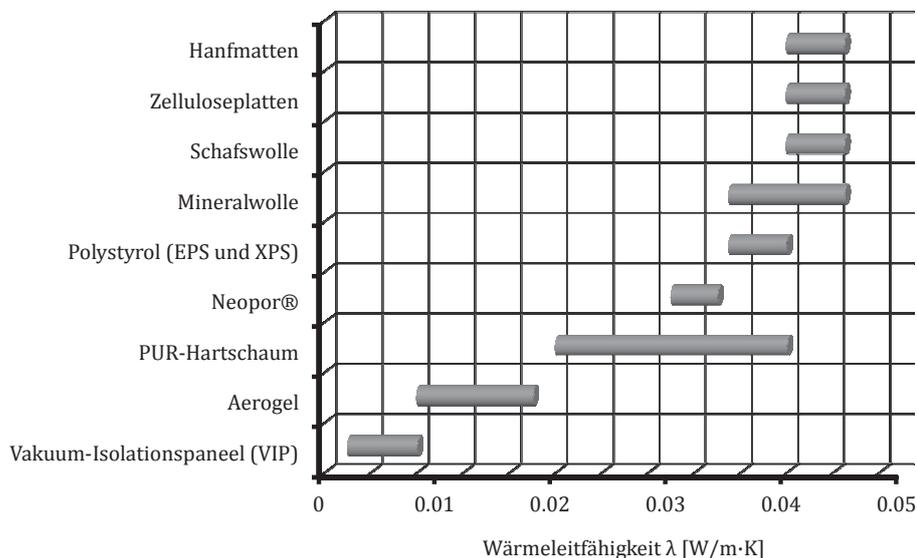


Abb. 1.1: Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten λ verschiedener Dämmstoffe. Der Wert kann dabei je nach Art der Herstellung und Zusammensetzung des Materials variieren (graue Balken). Vakuum-Isolationspaneele und Aerogele zeigen die geringsten Wärmeleitwerte. Werte entnommen aus [15-17].

Der Wärmeleitfähigkeitswert von herkömmlichen Polyurethan-Hartschäumen mit einer Dichte von $\rho = 0.030\text{-}0.040 \text{ g/cm}^3$ und einer Porengröße von durchschnittlich rund $150 \mu\text{m}$ liegt in einem Bereich von $\lambda = 0.021\text{-}0.040 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [15, 18, 19]. Das Material

eignet sich daher gut zur Wärmeisolation, wird jedoch von nanozellularen Aerogelen ($\lambda = 0.008-0.018 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) und Vakuum-Isolationspaneelen ($\lambda < 0.010 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) noch deutlich unterboten [15, 17]. Letztere sind allerdings äußerst problematisch in der Handhabung, da sie bei Beschädigung des Vakuums ihre Effizienz verlieren [20]. Dämmstoffe wie Polystyrol- oder Polyurethan-Schäume zeigen diese Schwäche nicht.

Grundsätzlich setzt sich die Gesamtwärmeleitfähigkeit poröser Materialien aus Wärmestrahlung, Wärmeleitung über das Stegmaterial und Wärmeübertragung über das Zellgas zusammen [21-24]. In einem für Dämmschäume üblichen Dichte-Bereich von $\rho \approx 0.02-0.1 \text{ g/cm}^3$ ergeben Wärmestrahlung und Stegwärmeleitung jedoch zusammengenommen einen Wert von etwas weniger als $\lambda = 0.01 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [25-27]. Der Anteil der Wärmeübertragung über das Zellgas an der Gesamtwärmeleitung macht im Falle herkömmlicher Dämmschäume mit Porengrößen von rund $150 \mu\text{m}$ ungefähr zwei Drittel der Gesamtwärmeleitfähigkeit aus. Durch die Minimierung der Porengröße auf einen Wert im Bereich der mittleren freien Weglänge des Zellgases (für Luft etwa 70 nm) setzt der sogenannte KNUDSEN-Effekt ein [28-30]. Da die Gasmoleküle bei diesen Bedingungen öfter mit den Porenwänden kollidieren als untereinander, kommt es zu einem Zusammenbruch der Gaswärmeleitung. Dies ist der Grund für die niedrige Wärmeleitfähigkeit der Aerogele. Durch die Verringerung der Porengröße könnte dieses Prinzip auf PUR-Schäume übertragen und so eine drastische Steigerung der Isolationswirkung erreicht werden. Nanozelluläre Dämmstoffe (NIMs) werden aufgrund ihrer hohen Effizienz und Stabilität als die Dämmmaterialien der Zukunft angesehen und könnten einen Großteil der bis dato eingesetzten Dämmstoffe ersetzen [20].

In den letzten Jahrzehnten wurden einige Synthesestrategien zur Erzeugung solcher nanoporöser Materialien entwickelt. Die erfolgreichsten Methoden basieren hierbei generell auf der Verwendung von Templaten. Hierbei ist das Templat ein heterogenes Material, in welchem eine austauschbare Komponente in Form nanoskaliger Domänen vorliegt. Im Laufe des Herstellungsprozesses wird diese entfernt, sodass auf diese Weise Nanoporen innerhalb der Matrix zurückbleiben [31-34]. Die bereits 1931 von KISTLER et al. synthetisierten Aerogele sind wohl die bekanntesten Vertreter der auf diese Weise hergestellten nanoporösen Werkstoffe [35, 36]. Mit einer Porengröße von $20 - 150 \text{ nm}$ bei gleichzeitig sehr geringer Dichte (minimale Dichte $\rho \approx 0.003 \text{ g/cm}^3$) und einer Porosität von bis zu 99.8% zeigen diese z.B. auf der Basis von Silizium- oder Metalloxiden hergestellten Materialien eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit [37-40]. Ihre Herstellung erfolgt im Allgemeinen über einen Sol-Gel-Prozess, im Laufe dessen

Lösemittelrückstände durch überkritische Trocknung aus einem kondensierten SiO₂-Netzwerk entfernt werden. Um einen Kollaps der filigranen Gelstruktur zu vermeiden, muss dieser aufwendige Trocknungsschritt äußerst vorsichtig vorgenommen werden. Diese Syntheseroute ist daher sehr zeit- und kostenintensiv. Neuere Herstellungstechniken für Aerogele wurden beispielsweise von DAI et al. oder WEI und CHANG ausgearbeitet [41, 42]. Aber auch diese mehrstufigen und zeitaufwendigen Synthesevorschläge, z.B. ausgehend von ionischen Flüssigkeiten (DAI et al.), sind, wenn überhaupt, nur schwer auf einen großtechnischen Prozess übertragbar.

Im Gegensatz zur Verwendung von Templaten, lassen sich nano- und mikroporöse Materialien auch mithilfe eines Treibmittels erzeugen. Die meisten Verfahren dieser Art gehen dabei von thermoplastischen Materialien aus. COLTON und SUH verfolgten Ende der 1980er Jahre einen derartigen Ansatz, um zu hochporösen Kunststoffen zu gelangen [43-45]. Durch die Sättigung von Polymer-Scheiben mit einem Gas und anschließender Expansion des Treibmittels konnten mikrozelluläre Kunststoffe mit einem Porendurchmesser unterhalb von 10 µm erzeugt werden. Als Ausgangsmaterial diente hierzu Polystyrol, welches in einem Autoklaven bei unterschiedlichen Drücken mit Stickstoff kontaktiert wurde. Ähnlich gingen KRAUSE et al. bzw. KRAUSE und WESSLING vor, die aus Polyetherimid- und Polyethersulfon-Ausgangsstoffen Mikro- und Nanoschäume generieren konnten [46-50]. Zu diesem Zweck wurden dünne Schichten ($d_s \approx 100 \mu\text{m}$) des Polymers bei einem Druck von $p = 50 \text{ bar}$ über mehrere Stunden mit CO₂ gesättigt. Durch anschließende Temperaturerhöhung wurde der Schäumprozess initiiert und in Abhängigkeit der CO₂-Sättigungskonzentration entweder geschlossenzellige, mikrozelluläre Schäume oder ein offenzelliges, bikontinuierliches Material mit Porengrößen unterhalb von 100 nm erhalten.

CO₂ als Treibmittel verwendeten auch COSTEUX und BUNKER [51]. Ihnen gelang es, verschiedene Polyacryl- und Polystyrol-Schäume mit Porengrößen von durchschnittlich 345 nm herzustellen. Auch hier wurde das Ausgangsmaterial bei einem, im Vergleich zu KRAUSE et al., höheren Druck von $p \approx 330 \text{ bar}$ mit CO₂ (Sättigungszeit $t = 10 \text{ h}$) gesättigt und anschließend durch Temperaturerhöhung und Druckentlastung aufgeschäumt. OTSUKA et al. machten sich ebenfalls die thermoplastischen Eigenschaften von Polystyrol (PS)-Polymethylmethacrylat (PMMA)-Blends zu Nutze um CO₂-getriebene Nanoschäume herzustellen [52]. Durch Polymerisation von MMA-Monomeren in Polystyrol wurden hier zunächst PMMA-Domänen innerhalb der PS-Matrix erzeugt. Dieses Ausgangsmaterial wurde bei Raumtemperatur und bei einem Druck von

$p \approx 86$ bar mit CO_2 kontaktiert und anschließend langsam entspannt. Auf diese Weise konnten Poren innerhalb des Polystyrols erzeugt werden, die teilweise in einem Größenbereich unter 100 nm lagen. Aufgrund der Herstellungsmethode weisen diese Schäume jedoch allesamt eine verhältnismäßig hohe Dichte auf. Die Erzeugung duroplastischer Nanoschäume gestaltet sich aufgrund des hohen Vernetzungsgrades des Polymers wesentlich schwieriger. Ein interessanter Ansatz hierzu wurde in den letzten Jahren von LODGE und JONES entwickelt [53, 54]. Sie setzten bikontinuierlich strukturierte, polyethylen-haltige Mikroemulsionen ein, welche zunächst zu einem PE-Templat umgesetzt wurden. Dieses wurde anschließend unter anderem zur Erzeugung von offenzelligen Polyepoxid- und Polyurethan-Netzwerken mit Porengrößen in einem Bereich von 100 nm genutzt.

Die Herstellung nanoporöser Werkstoffe in einem größeren Maßstab gestaltet sich aus ökonomischer und häufig auch aus ökologischer Sicht heutzutage immer noch schwierig. Sowohl Templat-Strategien als auch treibmittel-basierte Verfahren haben häufig den Nachteil, dass die Syntheserouten sich nicht oder nur unter hohem Aufwand kontinuierlich durchführen lassen. Die Herstellung dieser Schaumstoffe in einem industriellen Maßstab wird jedoch nur realistisch, wenn die Produktion kostengünstig ist. Dem gegenüber stehen herkömmliche Dämmstoffe mit Porendurchmessern von rund 150 μm , die in großtechnischen Verfahren durch kontinuierliche Förderung und Mischung von polymerbildenden Komponenten in Anwesenheit eines chemischen oder physikalischen Treibmittels in großer Menge kosteneffizient produziert werden können. Das aus Isocyanat und Polyol aufgebaute Polyurethan lässt sich optimal durch ein solches Verfahren herstellen und zu Dämmplatten verarbeiten [22]. Es liegt daher auf der Hand, gängige, heutzutage industriell genutzte Verfahren zur PUR-Herstellung (z.B. One-shot-Verfahren) derart zu verändern, dass ein effizienter Dämmstoff mit Porengrößen im Nanometerbereich entsteht [19, 55]. Gleichzeitig sollte die Produktion ökologisch vertretbar sein, z.B. durch Verwendung eines ungiftigen und nicht-brennbaren Treibmittels, wie z.B. Kohlenstoffdioxid [56]. Um anhand eines solchen treibmittel-basierten Verfahrens zu nanozellularen Materialien zu gelangen, ist es grundsätzlich notwendig, vor der Expansion eine hohe Anzahldichte an Treibmittelpools innerhalb eines Polymers zu erzeugen. Ein vielversprechender Ansatz zur industriellen Herstellung von Polyurethan-Nanoschäumen könnte das 2002 von SCHWAN, SOTTMANN und STREY entwickelte, von Mikroemulsionen ausgehende *Principle of Supercritical Microemulsion Expansion* (POSME-Verfahren) sein [57, 58]. Mikroemulsionen sind

thermodynamisch stabile, nanostrukturierte Systeme, zusammengesetzt aus einer hydrophilen, einer hydrophoben und einer amphiphilen Komponente [59]. In Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung kann die gewünschte Struktur je nach Anwendung eingestellt werden. Die Anzahldichten bewegen sich typischerweise in der Größenordnung von 10^{17} cm^{-3} , was Mikroemulsionen zu optimalen Ausgangsstoffen für die Generierung von nanozellularen Materialien macht [60-70]. Zur PUR-Synthese wird im Rahmen des POSME-Verfahrens zunächst eine mizellar strukturierte Mischung aus Polyol und einem geeigneten Tensid vorgelegt. Anschließend wird in einer druckfesten Zelle ein überkritisches Treibmittel (idealerweise überkritisches CO_2) eingeleitet, welches sich im Inneren der Mizellen anlagert. Die auf diese Weise entstandene scCO_2 -in-Polyol-Mikroemulsion wird im nächsten Schritt expandiert und gleichzeitig bzw. vorher mit Isocyanat fixiert. Aufgrund dieser Vorgehensweise wird ein Nukleationsschritt des Treibmittels beim Übergang vom überkritischen Zustand in den gasförmigen Zustand vermieden. Dies stellt den entscheidenden Vorteil gegenüber herkömmlichen Schäumverfahren dar. Da sich Mikroemulsionen aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität spontan bilden, birgt dieses Verfahren ein großes Potenzial im Hinblick auf eine kontinuierliche Umsetzung. Um dies zu realisieren, wurde im Jahre 2005 das „*nanoPUR*“-Projekt, eine Kooperation der Universität zu Köln und der *Bayer MaterialScience AG*, ins Leben gerufen. Im Laufe der Zusammenarbeit wurden bereits verschiedenste Aufschäumversuche an einer eigens für dieses Projekt konstruierten Testanlage durchgeführt. In Abb. 1.2 ist ein nach dem POSME-Verfahren an der Technikumsanlage hergestellter PUR-Schaum (links) im Vergleich zu einem pentan-getriebenen PUR-Standardschaum (rechts) dargestellt [71].

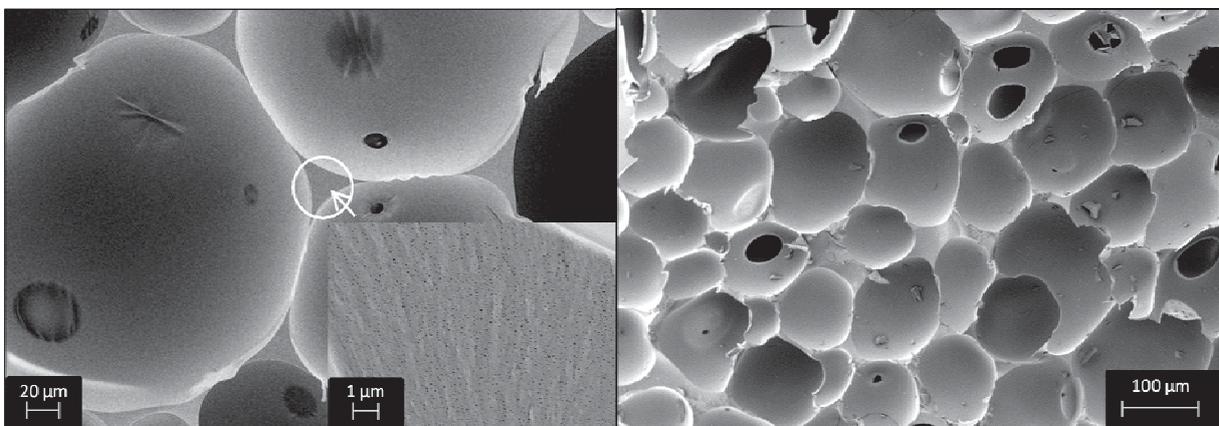


Abb. 1.2: Links: REM-Aufnahme eines an der POSME-Testanlage geschäumten bimodalen PUR-Schaumes. Die Überstruktur weist eine Porengröße von durchschnittlich ca. $100 \mu\text{m}$ auf. Deutlich ist die aus der Mikroemulsion hervorgehende nanoskalige Substruktur auf den Stegen zu erkennen. Entnommen aus [71]. Rechts: REM-Aufnahme eines pentan-getriebenen PUR-Standard-Schaumes. Die Porengröße bewegt sich zwischen $100 - 150 \mu\text{m}$. Eine Unterstruktur ist nicht vorhanden.

Bei dem nach dem POSME-Verfahren synthetisierten Schaum in Abb. 1.2 (links) sind deutlich nanometergroße Poren auf dem Stegmaterial zu erkennen. Diese Poren entstehen durch den Einsatz von Mikroemulsionen und sind bei PUR-Standardschäumen (rechts) nicht vorhanden. Aufgrund des in diesem Fall angewendeten, konventionellen Herstellungsprozesses in Kombination mit Schaumalterung werden hier noch bimodale Schäume erhalten, die neben Porengrößen im Nanometerbereich auch wesentlich größere Schaumblasen aufweisen [57]. Sowohl Anlagentechnik als auch Mikroemulsionsformulierungen werden jedoch ständig weiterentwickelt, mit dem Ziel in den nächsten Jahren zu einem industriell nutzbaren Herstellungsverfahren für PUR-Nanoschäume zu gelangen. Der Einsatz der technischen Komponenten (z.B. Polyol) erschwert hierbei allerdings die Einstellung der Mikroemulsionsstruktur. Insbesondere stellt die gute Löslichkeit des Treibmittels scCO_2 im Polyol ein Problem dar. Während das Phasenverhalten dieser CO_2 -haltigen Polyol-Mikroemulsionen mithilfe von inhouse entwickelter Hochdruckzellen bestimmt werden konnte, wurde die Strukturierung der verschäumten Mikroemulsionen bisher nicht untersucht.

Alternativ zum POSME-Verfahren wurde von STREY und MÜLLER 2010 das Konzept *Nanofoams by Continuity Inversion of Dispersions* (NF-CID-Verfahren) vorgeschlagen, bei dem eine hohe Anzahldichte von Pools eines überkritischen Treibmittels durch die Hohlräume eines kolloidalen Kristalles generiert wird [25, 72]. Im Gegensatz zum POSME-Verfahren wird hier von einer dichtesten Kugelpackung von thermoplastischen Polymerpartikeln ausgegangen. Diese werden in einem druckfesten Gefäß vorgelegt und mit einem überkritischen Treibmittel in Kontakt gebracht, welches aufgrund der nanoskaligen Struktur sofort in die Hohlräume des Kristalles und in die Polymerpartikel eindringt, wodurch die Glasstemperatur T_g der nun treibmittelgesättigten Partikel absinkt [73]. Im Anschluss wird das heterogene Gemisch bei einer Temperatur oberhalb des Glaspunktes T_g temperiert. Dadurch kommt es zu einer Kontinuitätsinversion, d.h. zur Bildung von Pools aus überkritischem Fluid in der polymeren Matrix. Die Triebkraft ist hierbei die Minimierung der Grenzfläche zwischen Polymer und überkritischem Fluid. Nach einem bestimmten Zeitraum wird durch Druckentlastung ein Auftreiben des Materials bei gleichzeitiger Fixierung initiiert, da die Glasstemperatur T_g der Polymermatrix durch die Expansion des Gases wieder ansteigt. In Abb. 1.3 ist als Beispiel ein von MÜLLER nach dem NF-CID-Verfahren hergestellter PMMA-Schaum dargestellt [25].

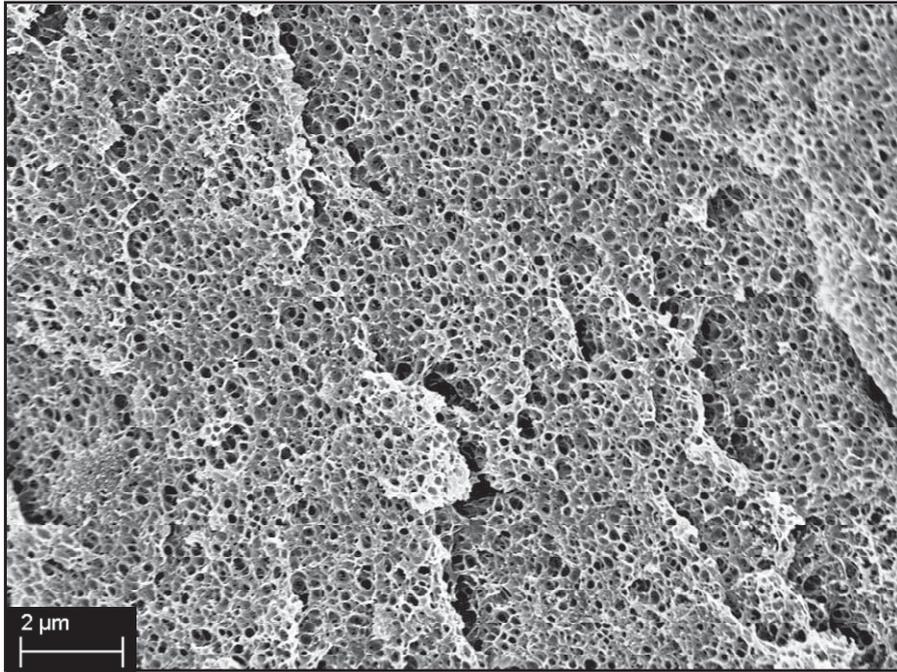


Abb. 1.3: REM-Aufnahme eines PMMA-Schaumes. Als Ausgangsmaterial wurden PMMA-Nanopartikel ($d_{\text{Partikel}} = 30 \text{ nm}$) eingesetzt und mithilfe des NF-CID-Verfahrens umgesetzt. Die Porengröße des erhaltenen Schaumes liegt durchschnittlich bei $d_{\text{Pore}} \approx 200 \text{ nm}$. Entnommen aus [25].

Der große Vorteil des NF-CID-Verfahrens ist die gute Umsetzbarkeit des Prozesses. Im Labormaßstab lassen sich bereits problemlos PS- und PMMA-Nanopartikel zu homogenen, nanozelligen Schäumen umsetzen, ohne dass Alterungsphänomene entscheidend zu einer Vergrößerung der Struktur führen [25]. Die Porengröße wird dabei maßgeblich durch den Durchmesser der eingesetzten Partikel bestimmt.

Die Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch bis dato auf die Herstellung thermoplastischer Polymerschäume limitiert, da die Kontinuitätsinversion eine reversible Verformbarkeit des Polymers durch die Temperaturerhöhung voraussetzt.

Zielstellung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von Verfahren zur Produktion von hocheffizienten Polyurethan-Nanoschaum Dämmstoffen. Zum einen sollten im Rahmen der Kooperation „*nanoPUR*“ der Universität zu Köln mit der *Bayer MaterialScience AG* Mikroemulsionen optimiert werden, die als Ausgangsmaterialien für das POSME-Verfahren dienen sollten. Hierzu sollten erste Kleinwinkelneutronen-streuexperimente (SANS) an Mikroemulsionen des Typs Polyol – scCO_2 /Anti-Aging-Agent – Kohlenwasserstoff-Tensid durchgeführt werden, um die Nanostruktur dieser thermodynamisch stabilen Mischungen nachzuweisen. Anhand der Ergebnisse sollte die Ausprägung der Strukturierung durch eine stärkere Wechselwirkung zwischen Treibmittel und Tensid bei gleichzeitiger Minimierung der Löslichkeit des scCO_2 in der kontinuierlichen Matrix optimiert werden. Auf diese Weise soll den während des Schäumprozesses auftretenden Alterungsphänomenen entgegengewirkt werden, sodass sich die Nanostruktur der Mikroemulsion besser auf den fixierten Schaum übertragen lässt. Um diesem Ziel näher zu kommen, sollte sowohl die Tensidkomponente als auch das Treibmittel variiert und die Strukturierung der optimierten expandierbaren Polyol-Mikroemulsionen durch Neutronenstreuexperimente verifiziert werden.

Zum anderen sollte in dieser Arbeit ein Weg gefunden werden, das von STREY und MÜLLER entwickelte NF-CID-Verfahren durch geeignete Modifikation auf duroplastische Polymere zu übertragen. Zu diesem Zweck sollten die an der Reaktion beteiligten polymerisierbaren, bei Raumtemperatur flüssigen Komponenten (insbesondere Polyol und Isocyanat) zu Beginn des Verfahrens als feste Partikel bereitgestellt werden. Der Aufschäumprozess sollte zeitlich so mit der chemischen Reaktion und der CO_2 /Polymer-Kontaktzeit abgestimmt werden, dass ein Schaum mit Porengrößen im Bereich von wenigen Mikrometern oder darunter entsteht. Weiterhin sollte bei der Entwicklung dieses Verfahrens darauf geachtet werden, dass das Potenzial zur Übertragung auf einen industriellen Prozess gegeben ist.

2. Polyol-Mikroemulsionen als Ausgangsmaterialien für Polyurethan-Schäume

Im folgenden Kapitel werden zunächst Grundlagen zu Mikroemulsionen und deren Charakterisierung bezüglich Phasenverhalten und Struktur mittels verschiedener analytischer Methoden beschrieben. Hierbei wird ein detaillierter Einblick in die Theorie von ternären Systemen und das Aufschäumen von treibmittelhaltigen Mikroemulsionen mit Hilfe des POSME-Verfahrens gegeben. Des Weiteren wird eine Einführung in die Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) vorgenommen. Zusätzlich wird die Verschäumungsapparatur erläutert, in der erstmalig Polyurethan-Schäume nach dem POSME-Verfahren im Technikumsmaßstab hergestellt werden konnten.

Basierend auf den theoretischen Grundlagen werden im Anschluss sowohl Phasendiagramme als auch Streukurven verschiedener Polyol-Mikroemulsionen aufgeführt, welche im Rahmen des „*nanoPUR*“-Projektes der Universität zu Köln in Kooperation mit der *Bayer MaterialScience AG* entstanden sind. Die Kleinwinkelneutronenstreuexperimente wurden allesamt am Institut LAUE-LANGEVIN in Grenoble, Frankreich, durchgeführt und dienten der Strukturaufklärung der formulierten Mikroemulsionen. Die Ergebnisse bilden einen Kernpunkt der vorliegenden Arbeit und sollen zur Entwicklung einer Herstellung von Polyurethan-Nanoschäumen ausgehend von Mikroemulsionen beitragen.

2.1 Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, nanostrukturierte Gemische mindestens dreier Komponenten [59, 74]. Hierbei werden eine polare Komponente A (hydrophil) und eine unpolare Komponente B (hydrophob) mithilfe einer amphiphilen Komponente C (Tensid) ineinander solubilisiert. Aus der molekularen Struktur des Amphiphils resultiert eine Löslichkeit in beiden Komponenten und somit eine Adsorption dieser Moleküle an der Grenzfläche, sodass der hydrophobe Molekülteil mit Öl und der hydrophile Teil mit Wasser in Wechselwirkung treten kann. Infolgedessen bildet sich hier ein Tensidfilm, welcher polare von unpolaren Domänen von einander abschirmt. Dies bewirkt die drastische Absenkung der Grenzflächenspannung und der damit verbundenen Grenzflächenenergie auf einen Wert, welcher unterhalb dem der mittleren thermischen Energie $k_B T$ liegt [75]. Auf diese Weise wird die