

„Synthese und Eigenschaften flexibler Resorcin- Formaldehyd- und Kohlenstoffaerogeale“

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Inzener (Ingenieur)**

Marina Schwan

aus Beresniki, Russland

Berichter: Prof. Dr. Dr. h.c. Lorenz Ratke

Prof. Dr.-Ing. Dierk Raabe

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Bührig-Polaczek

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Februar 2018

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online
verfügbar

„Synthese und Eigenschaften flexibler Resorcin- Formaldehyd- und Kohlenstoffaerogeale“

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Inzener (Ingenieur)**

Marina Schwan

aus Beresniki, Russland

Berichter: Prof. Dr. Dr. h.c. Lorenz Ratke

Prof. Dr.-Ing. Dierk Raabe

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Bührig-Polaczek

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Februar 2018

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online
verfügbar

*Two roads diverged in a wood, and I -
I took the one less traveled by,
And that has made all the difference.*

Robert Frost

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen und Institutionen bedanken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Dr. h.c. habil. Lorenz Ratke, der mir die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit gegeben hat. Ich danke ihm für das in mich gesetzte Vertrauen, seine zahlreichen Anregungen, Hinweise und die Gewährung ausreichend wissenschaftlichen Freiraumes.

Herrn Professor Dr.-Ing. habil. Dierk Raabe danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke Frau Dr. Barbara Milow, die durch ihre Mitarbeit und Diskussionsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Für die stetige Unterstützung und gute Zusammenarbeit bedanke ich mich bei der Abteilung Aerogele. Meinen Kollegen Adam Barowski und Benjamin Ignatzi danke ich für zahlreiche Karbonisierungen, die sie freundlicherweise durchgeführt haben. Die freundschaftliche Zusammenarbeit in der Abteilung war eine wesentliche Basis dieser Arbeit.

Ich danke Frau Dr. Jessica Laskowski, Frau Dr. Eva Meyer, Frau Dr. Barbara Milow und Herrn Dr. René Tannert für die Korrekturen, die diese Arbeit wesentlich verbessert haben.

Mein Dank gilt ebenso allen anderen Kollegen im Institut für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen, vor allem Herrn Dr. Matthias Kolbe vom Institut für Materialphysik im Weltraum und Frau Ludmila Chernova für ihre großzügige Unterstützung am REM.

Mein besonderer Dank gilt meinem Ehemann Sergej Schwan, der immer an mich geglaubt hat und nicht müde wurde, mich immer wieder zur Fertigstellung der Arbeit zu motivieren. Meinen Eltern, meinem Bruder mit seiner Familie und meinen Freunden danke ich sehr, ohne ihre Unterstützung und ihren Rückhalt wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Übersicht

Die vorliegende Arbeit beschreibt Synthesen zur Herstellung flexibler Resorcin-Formaldehyd-Aerogele und davon abgeleiteter Kohlenstoffaerogele. Deren Flexibilität – die Fähigkeit der Aerogele sich bis zu einem bestimmten Grad reversibel zu verformen – öffnet neue Anwendungsgebiete, die aufgrund der hohen Steifigkeit und Sprödigkeit der bisher bekannten Resorcin-Formaldehyd-Aerogele nicht zugänglich gewesen sind. Mit ihrer Anpassbarkeit an unterschiedliche Geometrien haben flexible Aerogele ein hohes Potenzial als Isolationsmaterial für komplex geformte Oberflächen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Einflüsse der Syntheseparameter auf die Flexibilität der Aerogele. Die Syntheseparameter wie pH-Wert, Katalysatorgehalt, Wasser- und Formaldehydkonzentrationen beeinflussen sehr stark die Mikrostruktur der Aerogele, die sich in der Flexibilität des Netzwerkes widerspiegelt. Entscheidend ist das Partikelgröße-zu-Porengröße-Verhältnis, das mit den untersuchten Syntheseparametern einstellbar ist. Die Ausbildung kleiner (2-3 μm) Partikel und relativ großer (5-20 μm) Poren erlaubt dem Netzwerk bei Krafteinwirkung eine reversible Verformung der schmalen Porenwände. Nimmt das Partikelgröße-zu-Porengröße-Verhältnis zu, wird der Porenraum reduziert – die Flexibilität sinkt.

Des Weiteren wird das Partikelgröße-zu-Porengröße-Verhältnis durch die Rührzeit der Lösung und die Schrumpfung beim Trocknen beeinflusst. Durch die Veränderung des pH-Wertes beim Rühren werden kleine Partikel (200-300 nm) und relativ große Poren (1-3 μm) gebildet, solche Strukturen weisen höchste Flexibilität auf. Die Schrumpfung der Aerogele beim Trocknen reduziert drastisch die Flexibilität und führt zu korkartigen, wenig flexiblen Resorcin-Formaldehyd-Aerogelen.

Flexible Resorcin-Formaldehyd-Aerogele zeichnen sich aus durch eine niedrige umhüllende Dichte von 0,07-0,20 g/cm^3 , eine niedrige Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 0,041-0,049 $\text{W/m}\cdot\text{K}$, eine Porosität von 88-96 % und einen niedrigen Kompressionsmodul von 14-82 kPa. Sie können bis zu 30 % reversibel verformt werden.

Die Karbonisierung der flexiblen Resorcin-Formaldehyd-Aerogele bei 1000 °C unter Argonatmosphäre resultiert in flexiblen Kohlenstoffaerogelen. Diese weisen eine hohe Porosität von 95-97 %, einen niedrigen Kompressionsmodul von 60-106 kPa, eine hohe spezifische Oberfläche von 604-659 m^2/g und Dichten im Bereich 0,06-0,09 g/cm^3 auf.

Abstract

The present work deals with the synthesis of flexible resorcinol-formaldehyde and flexible carbon aerogels. Their flexibility – the ability of aerogel to a reversible deformation – opens new fields of application which are not accessible with stiff and brittle resorcinol-formaldehyde-aerogels. Due to their adaptability to complex geometries flexible aerogels have a high potential to be used as an insulating material for complex shaped surfaces.

Investigating the effects of parameters of synthesis on the flexibility is the goal of this work. The parameters of synthesis including pH-value, the amount of catalyst, the concentration of water and formaldehyde influence the microstructure of aerogels significantly. The microstructure, in turn, is reflected in the flexibility of the network. Crucial for flexibility is a particle size-to-pore size ratio, which is adjustable with the above mentioned parameters during synthesis. The formation of small particles (2-3 μm) and relative big pores (5-20 μm) enables a reversible deformation of the network during compression. The increase of particle size-to-pore size ratio results in a reduced pore volume leading to a decline of flexibility.

Furthermore, the particle size to-pore size ratio is affected by the stirring time of solution and the shrinkage while drying. The increase of pH-value during stirring leads to formation of small particles about 200-300 nm and relative large pores about 1-3 μm . Aerogels with such kind of microstructure exhibit the highest degree of flexibility. Additionally, the shrinkage upon drying at ambient pressure reduces the flexibility and leads to corky-like materials.

Flexible resorcinol-formaldehyde aerogels exhibit a low envelope density of 0.07-0.20 g/cm^3 , low thermal conductivity 0.041-0.049 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$, high porosity of 88-96 %, and a low compressive modulus of 14-82 kPa. They can be reversibly deformed until about 30 %.

Die carbonization of flexible resorcinol-formaldehyde-aerogels at 1000 $^{\circ}\text{C}$ under argon atmosphere results in flexible carbon aerogels. They exhibit a high porosity of 95-97 %, a low compressive modulus of 60-106 kPa, a high specific surface area of 604-659 m^2/g , and envelope densities of 0.06-0.09 g/cm^3 .

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Synthese der Resorcin-Formaldehyd-Aerogele	5
2.1	Basische Katalyse.....	6
2.2	Saure Katalyse.....	8
2.3	Basisch-saure Katalyse.....	9
2.4	Sol-Gel-Prozess	10
2.5	Trocknungsmethoden.....	15
2.6	Beeinflussung der Endstruktur durch unterschiedliche Syntheseparameter	17
3	Kohlenstoffaerogele.....	21
4	Was ist Flexibilität? Definition, Ursachen und Messmethoden	23
5	Analytik und Charakterisierung	27
5.1	Dichte, Porosität und Schrumpfung	27
5.2	Morphologie	27
5.3	Mechanische Eigenschaften und Flexibilität	28
5.4	Wärmeleitfähigkeit.....	29
5.5	Thermogravimetrische Analyse	29
5.6	Spezifische Oberfläche	29
5.7	Rheologische Untersuchungen und Infrarotspektroskopie (IR).....	29
6	Flexible Resorcin-Formaldehyd-Aerogele	31
6.1	Synthese und Klassifizierung von flexiblen Resorcin-Formaldehyd-Aerogelen	31
6.2	Einflussfaktoren auf die Mikrostruktur und die Flexibilität.....	33
6.2.1	Katalysatorgehalt	33
6.2.1.1	Reaktionsgeschwindigkeit und rheologische Untersuchungen des Sol-Gel Prozesses mit unterschiedlichem Katalysatorgehalt.....	33
6.2.1.2	Diskussion.....	41
6.2.2	pH-Wert.....	43

6.2.2.1	Synthese und Eigenschaften der RF-Aerogele im pH-Bereich von 4,35 bis 7,50	43
6.2.2.2	Mechanische Eigenschaften flexibler RF-Aerogele im pH-Bereich von 5,00 bis 5,70	51
6.2.2.3	Diskussion.....	53
6.2.3	Wasser- und Formaldehydgehalt.....	55
6.2.3.1	Synthese und Eigenschaften der RF-Aerogele.....	56
6.2.3.2	Diskussion.....	64
6.2.4	Rührzeit und Trocknungsmethode.....	67
6.2.4.1	Einfluss der Rührzeit auf Flexibilität.....	67
6.2.4.2	Unterkritische und überkritische Trocknung der flexiblen Resorcin-Formaldehyd-Aerogele	71
6.2.4.3	Diskussion.....	74
7	Flexible Kohlenstoffaerogele.....	76
7.1	Struktur und Eigenschaften flexibler Kohlenstoffaerogele.....	76
7.2	<i>In-situ</i> Druckversuche im Rasterelektronenmikroskop	80
7.3	Diskussion.....	83
8	Zusammenfassung und Ausblick	85
9	Literaturverzeichnis.....	88
10	Anhang	93

1 Einleitung

In Deutschland sind Gebäude für rund 40 % des Energieverbrauchs verantwortlich. Dabei macht die Heizung etwa 80 % des gesamten Energieverbrauchs im Haushalt aus und bei einem freistehenden Haus geht im Durchschnitt etwa ein Viertel der gesamten Heizenergie (ca. 220 kWh/m²·a) über die Gebäudewände verloren. Neben den technischen Verbesserungen der Haushaltsgeräte soll auch durch eine bessere Wärmedämmung die Energieeffizienz gesteigert werden. Die aktuellen Anforderungen an Wärmedämmung sind von der Bundesregierung in der Energieeinsparverordnung (EnEV), basierend auf der EU-Richtlinie über die Gesamtenergieeffizienz von Gebäuden 2010 [1], zusammengefasst [2]. Die Europäische Union hat sich zum Ziel gesetzt das Fast-Null-Energiehaus ab 2020 als Standard zu setzen, allerdings gilt es vorerst nur für Neubauten. Laut EU-Richtlinie müssen „für die Bauteile der wärmeabgebenden Gebäude die Mindestanforderungen an ihre Gesamtenergieeffizienz“ festgelegt werden [3]. Energieeffiziente Gebäude erfordern neue Lösungen und eröffnen neue Chancen für Fachleute, Forschungseinrichtungen und Bauunternehmen.

Neben der Wolle, den Kunststoffschäumen und Vakuumisulationspaneelen stellen Aerogele eine „junge“ Klasse von Isolationsmaterialien dar (Abbildung 1-1).

Aerogele sind offenporige Feststoffe, in denen die Poren mit Luft gefüllt sind [13]. Die Herstellung erster Aerogele, ohne Zerstörung der filigranen Gelstruktur, gelang S. S. Kistler in den Dreißigerjahren des vorigen Jahrhunderts [14, 15]. Kistler ersetzte die Trocknung der Gele über Verdampfung durch eine Trocknung bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in einem Autoklaven. Dabei wurde das verwendete Lösemittel (Porenflüssigkeit) in den überkritischen Zustand überführt und anschließend entfernt. Diese Erfindung eröffnete neue Möglichkeiten zur Herstellung schrumpfungsfreier, außergewöhnlich leichter, offenporiger Materialien.

Der Aerogel-Herstellung liegt ein Sol-Gel-Prozess zugrunde: Das dreidimensionale Netzwerk entsteht durch Kondensation kolloidaler Partikel (Sol-Teilchen) zu einer ungeordneten, verzweigten Struktur – dem Gel. In seiner Arbeit beschreibt Kistler neben der Herstellung siliziumbasierter Aerogele Synthesen zur Herstellung einer Vielzahl von Aerogelen, beispielsweise von Aluminiumoxid-, Wolframoxid-, Eisenoxid-, Zinnoxid-, Cellulose-, Gelatine- und Agar-Aerogelen. Später optimierte er den Trocknungsprozess, indem das Wasser als Lösungsmittel durch Alkohole, Ethylether oder Propan ersetzt wurde [16].

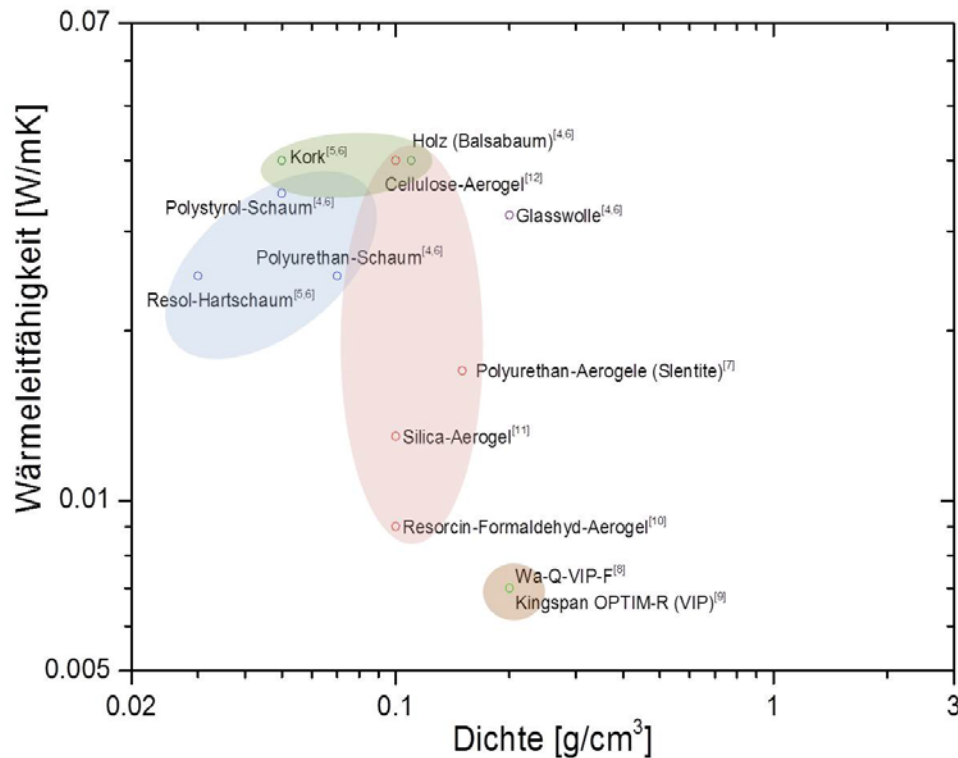


Abbildung 1-1: Die Wärmeleitfähigkeit (bei 20 °C und Normaldruck) der marktüblichen Dämmmaterialien wie die Kunststoff-Schäume (blauer Bereich), Naturmaterialien (grüner Bereich), Vakuumisulationspaneele (brauner Bereich) und die Klasse der nanostrukturierten Aerogele (hellroter Bereich) in Abhängigkeit von der Dichte. Die Aerogele stellen eine Klasse leichter Materialien mit niedriger Wärmeleitfähigkeit dar [4-12].

Das erste Verfahren zur Herstellung organischer Aerogele wurde von R. W. Pekala 1989 mit der Synthese von hochporösen Resorcin-Formaldehyd-Aerogelen (RF) entwickelt [17]. Der Polymerisationsmechanismus und der Einfluss der Eduktkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie auf die Eigenschaften der Aerogele wurden von ihm untersucht. Die transparenten RF-Aerogele wiesen Dichten unterhalb von $0,1 \text{ g/cm}^3$ und eine dunkelrote Farbe auf. Neben RF-Aerogelen wurden in den letzten Jahrzehnten das Spektrum organischer Aerogele mit Phenol-Formaldehyd- [18], Melamin-Formaldehyd- [19], Cresol-Formaldehyd- [20], Phenol-Furfural- [21], Polyimid- [22] und Polyurethan-Aerogele [23] kontinuierlich erweitert.

Aufgrund herausragender Eigenschaften der Aerogele (eine hohe Porosität bis zu 98 %, eine hohe spezifische Oberfläche bis $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, eine niedrige Wärmeleitfähigkeit von $0,012 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [24-26] und eine geringe Dichte im Bereich $0,05\text{-}0,30 \text{ g/cm}^3$ [17, 25, 26]) hat sich die Aerogel-Forschung seit den 1990er Jahren rasch entwickelt. Neue Aerogelarten, Synthesewege, Aerogel-Komposite sowie neue Charakterisierungsmethoden und

Anwendungsgebiete werden laut *ScienceDirect* in etwa 13000 Publikationen (Stand: August 2017) beschrieben.

Die Eigenschaften der Resorcin-Formaldehyd-Aerogele bestimmen ihre Anwendungsgebiete. RF-Aerogele sind hervorragende Dämmmaterialien, die nicht brennbar und nicht toxisch sind. Die thermische Zersetzung der RF-Aerogele erfolgt ohne Rauchbildung, diese Materialien erfüllen somit eine der Voraussetzungen für Dämmstoffe der europäischen Zulassungsvorschriften für Großflugzeuge [27]. Vorteilhaft für diese Anwendung sind ihre hohe Steifigkeit und Festigkeit. Der Einsatz der Aerogele als Wärmedämmung für Gebäudewände würde die Energieeffizienz der Haushalte enorm steigern und zur Reduzierung des Energieverbrauchs beitragen. Außerdem weisen Aerogele ein hohes Potential als Isolationsmaterial für sowohl den bodengebundenen Verkehr als auch für den Luftverkehr auf.

Resorcin-Formaldehyd-Aerogele dienen als Vorstufe für Kohlenstoffaerogele. Durch Karbonisierung von RF-Aerogelen unter Inertgas werden elektrisch leitfähige Kohlenstoffaerogele hergestellt [28]. Ihre Mikrostruktur (Porengrößenverteilung, spezifische Oberfläche, Partikelgröße) diktiert die Eigenschaften der durch die Karbonisierung entstehenden Kohlenstoffaerogele.

Für den technischen Einsatz der Aerogele benötigen diese zurzeit eine Weiterentwicklung der Eigenschaften. Insbesondere bedarf es einer Optimierung der mechanischen Eigenschaften, der Synthesekosten und –dauer. Zudem sollte eine Reduzierung der Staubentwicklung bei der Handhabung der Aerogele angestrebt werden. Die hohe Sprödigkeit der meisten Aerogele limitiert deren Anwendung im Baubereich. Dieses Problem kann durch die Flexibilisierung der Aerogele gelöst werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Syntheseroute zur Flexibilisierung der Resorcin-Formaldehyd-Aerogele. Es sollen Prozessparameter wie der pH-Wert, die Konzentration der Ausgangsmaterialien, die Trocknungsmethode und deren Einfluss auf die Flexibilität untersucht werden.

2 Synthese der Resorcin-Formaldehyd-Aerogele

Die Grundlagen der RF-Aerogel-Herstellung wurden von R. W. Pekala am Lawrence Livermore National Laboratory in Livermore, USA, erforscht.

Das Resorcin-Formaldehyd-Polymer ist ein Duroplast und gehört zur Klasse der Phenolharze. Der Reaktionsmechanismus der RF-Synthese wurde von R. W. Pekala, basierend auf der Phenolharzchemie, erklärt [29, 30].

Der Benzolring des Resorcinmoleküls (Abbildung 2-1) hat zwei Hydroxygruppen, die in *meta*-Stellung zueinanderstehen. Der Sauerstoff stellt freie Elektronenpaare für die Mesomerie zur Verfügung und fügt somit dem aromatischen Ring aufgrund des +M-Effektes erhöhte Elektronendichte zu. Die erhöhte Elektronendichte an *ortho*- und *para*-Stellungen erhöht im Vergleich zu Benzol (und Phenol) die Reaktivität des Moleküls bezüglich einer elektrophilen aromatischen Substitution.

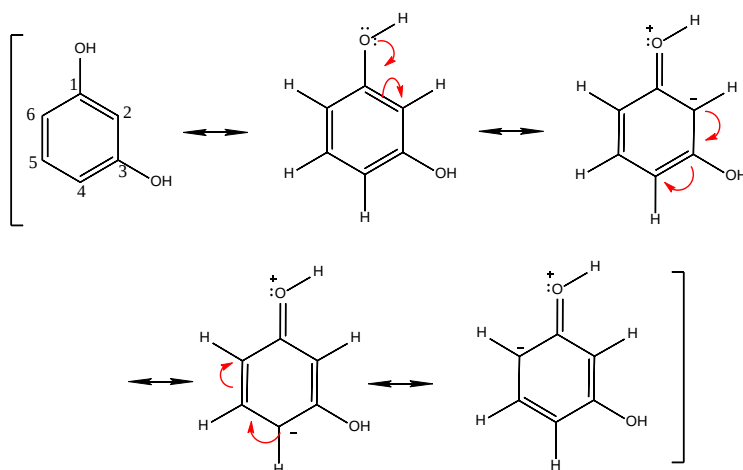


Abbildung 2-1: Mesomere Grenzstrukturen des Resorcinmoleküls. Aufgrund der erhöhten Elektronendichte an den Positionen 2, 4 und 6 nimmt die Reaktivität des Moleküls gegenüber elektrophilen Reaktionspartner zu.

Aufgrund der sterischen Hinderung an der 2-Position durch die jeweils benachbarten OH-Gruppen ist die Reaktivität an dieser Stelle verringert. Die *meta*-Stellung (5-Position) ist unter normalen Reaktionsbedingungen nicht reaktiv und nimmt deswegen an Reaktionen nicht teil [31].

Formaldehyd kann mit seiner polarisierten Carbonylgruppe eine elektrophile aromatische Substitution mit Resorcin (an dessen Positionen 4 und 6) eingehen. Diese Reaktion kann bei Raumtemperatur ohne jegliche Katalysatoren stattfinden. Untersuchungen zur

Reaktionskinetik zeigen jedoch, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei $\text{pH} = 3-4$ ein Minimum aufweist. Im pH -Bereich < 3 und > 5 steigt die Geschwindigkeit und erreicht Maxima bei $\text{pH} = 1$ sowie bei pH -Werten zwischen 6 und 7, sodass die Reaktionszeit entweder mit Oxonium-Ion, durch die Erhöhung der Elektrophilie des Formaldehyds, oder mit Hydroxid-Ionen eingestellt werden kann [32].

2.1 Basische Katalyse

Im basischen Milieu bildet sich im ersten Schritt durch Deprotonierung das Resorcinat-Ion, welches aufgrund eines stärkeren +M-Substituenten reaktiver als Resorcin ist (Abbildung 2-2).

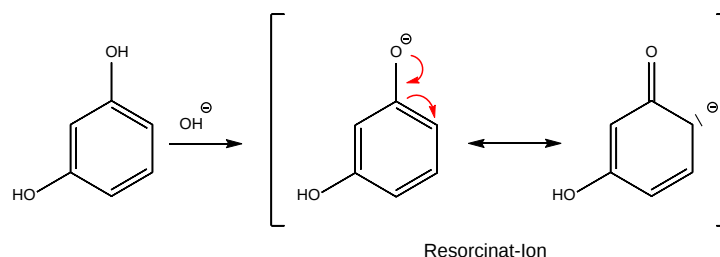


Abbildung 2-2: Die Bildung des Resorcinat-Ions durch die Deprotonierung ist im basischen Milieu beschleunigt.

Im nächsten Schritt kann der aktivierte Benzolring mit einem Elektrophil, wie Formaldehyd, unter Bildung von Hydroxymethylresorcin reagieren (Abbildung 2-3). Die Reaktionskinetik der Hydroxymethylierung kann durch einen Katalysator beschleunigt werden. Üblicherweise werden Carbonate (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , BaCO_3 oder Li_2CO_3) als basische Katalysatoren eingesetzt [33]. Die Bezeichnung Katalysator hat sich historisch entwickelt und wird hier übernommen, obwohl sie nicht ganz korrekt ist, da die verwendeten Salze im Laufe der Reaktion verbraucht werden. Die temperaturabhängige Reaktionskonstante k nimmt mit steigender Valenz des Carbonat-Kations und seinem Durchmesser zu [33], wie z. B.

$$k_{\text{Li}^+} < k_{\text{Na}^+} < k_{\text{Ba}^{2+}} \quad (2-1)$$

Das Hydroxymethylresorcin reagiert mit Überschuss an Formaldehyd zu Dihydroxymethylresorcin.

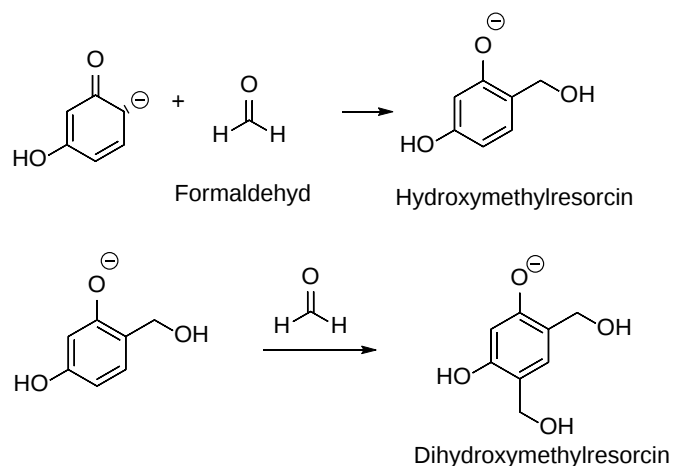


Abbildung 2-3: Hydroxymethylierung von Resorcin: Reaktion von Resorcinat-Ion unter einer elektrophilen aromatischen Substitution an Formaldehyd zu einem Hydroxy- und Dihydroxymethylresorcin.

Im weiteren Schritt werden die Hydroxymethylresorcin-Moleküle und deren Derivate über Methylen- oder Dimethylenetherbrücken miteinander verknüpft. In basisch katalysierten Reaktionen bilden sich sowohl Methylen- als auch Dimethylenetherbrücken. Solche Strukturen werden Resole genannt (Abbildung 2-4). Der Begriff Resol kommt ursprünglich aus der Phenolharzchemie und wurde für die Bezeichnung der Aerogel-Strukturen übernommen. Es können sich *ortho-ortho* (*o-o*), *ortho-para* (*o-p*) oder *para-para* (*p-p*) Brücken zwischen Resorcinmolekülen (Monomeren) bilden, obwohl Untersuchungen an Phenolharzen zeigen, dass *para*-Positionen reaktionsfreudiger als *ortho*-Positionen sind, d. h. die Bildung von *para-para* Methylenbrücken bevorzugt wird [34]. Im weiteren Verlauf der Reaktion bilden sich aus Dimeren, Trimeren und Oligomeren nanometergroße Cluster – die sogenannten Sol-Teilchen, welche dann zu einem Netzwerk kondensieren.

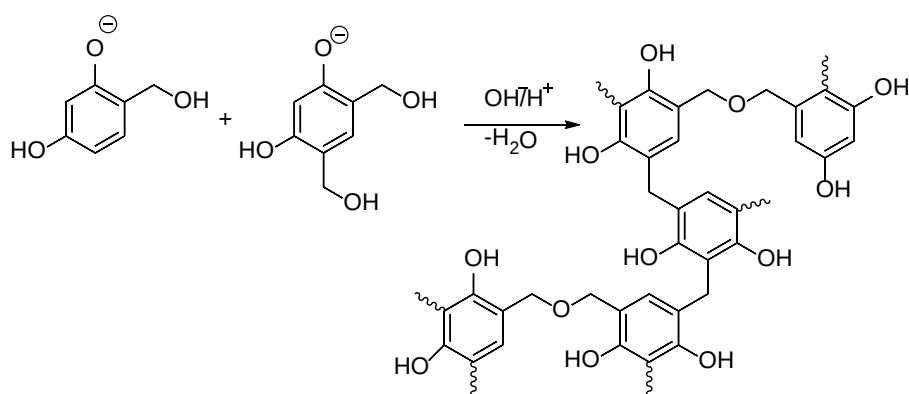


Abbildung 2-4: Bildung einer Resol-Struktur mit Methylen- und Dimethylenetherbrücken im basischen Milieu.

2.2 Saure Katalyse

Die sauer katalysierte Synthese von RF-Aerogelen wurde erst 2001 von Venkateswara Rao A. *et al.* an der Shivaji University in Indien entwickelt [35]. Der Vorteil der sauren Katalyse liegt in der Reaktionsgeschwindigkeit - Protonen begünstigen die Kondensation, sodass Monomere schnell unter Abspaltung von Wasser zu einem Netzwerk verknüpft werden. Im Gegensatz dazu, ist im basischen Milieu die Addition von Formaldehyd begünstigt.

Das Formaldehyd-Molekül liegt in Wasser vorwiegend in hydratisierter Form als Methylenenglycol vor. Im sauren Medium wird Formaldehyd protoniert, was zur Erhöhung seiner Elektrophilie führt (Abbildung 2-5).

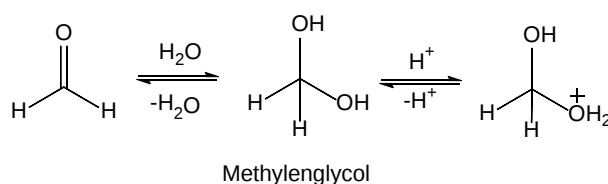


Abbildung 2-5: Formaldehyd, welches im sauren Milieu protoniert wird, bildet in Wasser Methylenenglycol.

Die Abbildung 2-6 zeigt die Kondensationsreaktion von Resorcin und dem protonierten Methylenenglycol zu Hydroxymethylresorcin.

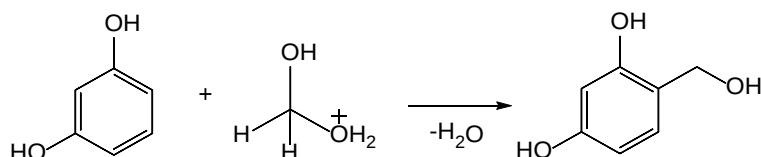


Abbildung 2-6: Kondensationsreaktion von Resorcin und Methylenenglycol zu Hydroxymethylresorcin unter Abspaltung von Wasser.

Im weiteren Schritt bildet sich unter Protonierung der Hydroxygruppe als Zwischenprodukt ein *ortho*-Chinonmethid (Abbildung 2-7), das aufgrund geringer Stabilität weiter mit Resorcin reagiert. Dabei verknüpfen sich die Moleküle unter Bildung von Methylenbrücken (Abbildung 2-8).

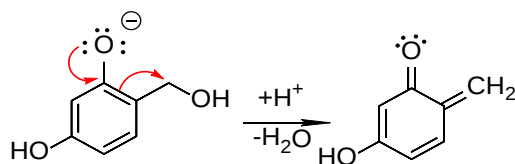


Abbildung 2-7: Bildung von *o*-Chinonmethid durch die Protonierung der Hydroxygruppe des Hydroxymethylresorcins.

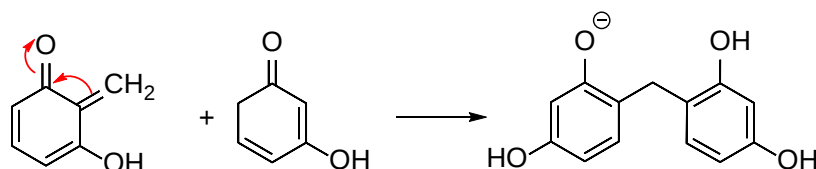


Abbildung 2-8: Reaktion von *o*-Chinonmethid und Resorcin unter Bildung von Methylenbrücke.

Im sauren Milieu ist die Bildung von Methylenbrücken zwischen Monomeren bevorzugt. Strukturen mit ausschließlich Methylen-Verknüpfungen werden Novolake genannt. Der Begriff Novolake kommt wie Resol aus der Phenolharzchemie.

Die saure Katalyse kann sowohl in wässrigen als auch in nichtwässrigen Medien (z.B. Acetonitril) verlaufen. Als Katalysator werden unter anderem Salzsäure, Essigsäure oder Perchlorsäure eingesetzt [35-38]. Da die Gelation im sauren Milieu schneller verläuft, kann der Sol-Gel-Prozess auch bei Raumtemperatur stattfinden.

2.3 Basisch-saure Katalyse

In der basisch-sauren Katalyse werden beide Hauptreaktionen, d.h. die Additions- und die Kondensationsreaktion, gezielt beschleunigt. Dieses Verfahren wurde von C. Lin und J. A. Ritter entwickelt [39]. Nach der basisch beschleunigten Hydroxymethylierung werden im sauren Milieu Hydroxygruppen unter Wirkung von H^+ als Wasser abgespalten, das entstandene Chinonmethid reagiert schließlich mit (Di-) Hydroxymethylresorcin und gebildete Oligomere verknüpfen sich zu einem Netzwerk. Die basisch-saure Katalyse führt aufgrund der im sauren Schritt bevorzugten Kondensation zur Bildung großer Teilchen und Makroporen. Eine trocknungsbedingte Schrumpfung ist in solchen Gelen minimal, so dass die einhüllende Dichte, im Vergleich zu identisch zusammengesetzten basisch katalysierten Aerogelen, um 50 % geringer ist [25]. Darüber hinaus beeinflussen der Zeitpunkt der Säurezugabe und die Säurekonzentration die Endstruktur sowie die Eigenschaften der RF-Aerogele [40]. Erfolgt die Säurezugabe frühzeitig, bilden sich aufgrund der hohen Monomierzahl 2-5 μm große Teilchen, die für eine hohe Festigkeit sorgen. Umgekehrt führt

eine spätere Säurezugabe (ca. nach 3 h) zur Bildung nanometerkleiner Teilchen. Außerdem sinkt der Elastizitätsmodul mit steigender Säuremenge, da damit auch eine Verdünnung der Lösung einhergeht. Somit werden die Bindungen zwischen den Teilchen abgeschwächt, die Steifigkeit sinkt.

2.4 Sol-Gel-Prozess

Nachdem Formaldehyd, Resorcin und der Katalysator in Wasser gelöst werden, liegt zuerst eine stabile, homogene Mischung bestehend aus den Additionsprodukten und dem Lösungsmittel (Wasser) vor. Die Abbildung 2-9 (links) stellt ein Gittermodell für eine stabile, binäre Lösung dar, wobei schwarze Punkte Wasser als Lösungsmittel (LM) mit Molenbruch x_{LM} und rote Punkte niedermolekulare Polymere (P) mit Molenbruch x_P abbilden [41]. Die intrakomponenten Wechselwirkungen bzw. Bindungsenergien zwischen den Lösungsmittelmolekülen ϵ_{LM-LM} und Polymermolekülen ϵ_{P-P} sind in stabilen Mischungen identisch den interkomponenten Wechselwirkungen ϵ_{LM-P} , es gilt [42, 43]:

$$\epsilon_{LM-LM} = \epsilon_{P-P} = \epsilon_{LM-P} \quad (2-2)$$



Abbildung 2-9: Links: Ein Gittermodell für eine stabile, binäre Mischung bestehend aus einem Lösungsmittel (schwarze Punkte) und niedermolekularen Polymeren (rote Punkte). Die Mischungsentropie der Lösung ist maximal. Rechts: Verknüpfung der Monomere zu Polymerketten hat eine Reduktion der Entropie zur Folge, da die Anzahl der möglichen Konfigurationen mit steigendem Polymerisationsgrad absinkt.

Im Gittermodell wird angenommen, dass alle Gitterplätze n mit Teilchen besetzt sind, d. h. die Gesamtzahl der Gitterplätze ist die Summe der Polymerteilchen n_P und der Lösungsmittelmolekülen n_{LM} , die sich in der Lösung befinden. Die Zahl der möglichen Teilchenanordnungen im Gitter beschreibt die Mischungsentropie S der Lösung:

$$S = -N_A k_B (\phi_P \ln \phi_P + \phi_{LM} \ln \phi_{LM}), \quad (2-3)$$

Wobei ϕ_P und ϕ_{LM} die Volumenbrüche des Polymers und des Lösungsmittels, N_A die Avogadro-Konstante ($N_A = 6,022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$) und k_B die Boltzmann-Konstante ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$) sind. Die Gleichung (2-3) zeigt den Zusammenhang der Mischungsentropie von Volumenbruch der Komponenten in einer binären, stabilen Lösung. Mit fortschreitender Polymerisation verknüpfen sich einzelne Monomere zu langen Ketten, der Polymerisationsgrad nimmt zu. In Abbildung 2-9 (rechts) ist dieser Vorgang schematisch dargestellt: Niedermolekulare Polymere bilden lange Polymerketten in der Lösung. Durch die Verknüpfung steigt der Polymerisationsgrad N_p und die Konfigurationsvielfalt der Ketten sinkt drastisch. Die Entropie der polymerisierenden Mischung S_m nimmt ab:

$$S_m = -N_A k_B \left(\frac{\phi_P}{N_p} \ln \phi_P + \phi_{LM} \ln \phi_{LM} \right) \quad (2-4)$$

Die freie Gibbs'sche Mischungsenthalpie ΔG_m kann unter Berücksichtigung von Wechselwirkungen in der Lösung $\Delta\epsilon_{P-P}$, $\Delta\epsilon_{LM-LM}$ und $\Delta\epsilon_{LM-P}$ bestimmt werden. Dafür wird der von Flory eingeführte Wechselwirkungsparameter χ eingesetzt (Gleichung (2-5)). Der temperaturabhängige Flory-Parameter berücksichtigt unter anderem die Koordinationszahl Z - die Anzahl der benachbarten Teilchen im Gittermodell. Im zweidimensionalen Raum entspricht die Koordinationszahl $Z = 4$ und im dreidimensionalen ist $Z = 6$.

$$\chi = \frac{Z \cdot \Delta\epsilon}{k_B T} \quad (2-5)$$

Der Parameter $\Delta\epsilon$ beschreibt die Differenz zwischen den intra- und intermolekularen Wechselwirkungen und kann wie folgt bestimmt werden:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{LM-P} - \frac{(\epsilon_{P-P} - \epsilon_{LM-LM})}{2} \quad (2-6)$$

Eine binäre Mischung ist stabil wenn $\Delta\epsilon$ negativ ist, das bedeutet, dass die intermolekularen Bindungen energetisch günstiger für eine Mischung sind. Werden die Bindungsenergien zwischen den einzelnen Komponenten bevorzugt, so wird $\Delta\epsilon$ und auch der Flory-Parameter positiv, eine Entmischung findet statt.

Die freie Gibbs'sche Mischungsenthalpie ΔG_m , die sich aus dem entropischen Anteil (der erste Term) und dem enthalpischen Anteil (der zweite Term mit Flory-Parameter) zusammensetzt, kann wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta G_m = k_B T \left[\frac{\phi_P}{N_p} \ln \phi_P + \phi_{LM} \ln \phi_{LM} + \chi \phi_P \phi_{LM} \right] \quad (2-7)$$

Im Gleichgewichtszustand nimmt die Entropie einer stabilen, binären Mischung den maximalen Wert und die freie Enthalpie den minimalen Wert an. Die chemischen Potenziale

μ der einzelnen Komponente sind gleich groß, d. h. $\mu_P = \mu_{LM}$. Da das chemische Potential definitionsgemäß die Ableitung der freien Gibbs'schen Enthalpie ist, gilt

$$\Delta\mu = \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial \phi} \right) \quad (2-8)$$

Aus der Gleichung (2-8) geht hervor, dass die chemischen Potentiale aus dem Achsenabschnitt der Tangente an die Kurve der freien Enthalpie abgelesen werden können. Die freie Gibbs'sche Mischungsenthalpie ΔG_m ist als Funktion des Volumenbruchs in Abbildung 2-10 (links) dargestellt. Die gemeinsame Tangente der freien Enthalpiekurve definiert das Gleichgewicht der beiden Phasen ϕ_P und ϕ_{LM} . Für den Polymerisationsgrad $N = 1$ gilt, dass die Tangente die zwei lokalen Minima der Kurve verbindet. Die Berührungspunkte der gemeinsamen Tangente mit der freien Enthalpiekurve geben die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen an. Bei Konzentrationen zwischen den beiden Werten ist das System instabil, es existiert eine Mischungslücke. Werden die Kurven der freien Enthalpie bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen, so können die Binodale und die Spinodale konstruiert werden. Dabei ist die Spinodale die zweite Ableitung der freien Enthalpie.

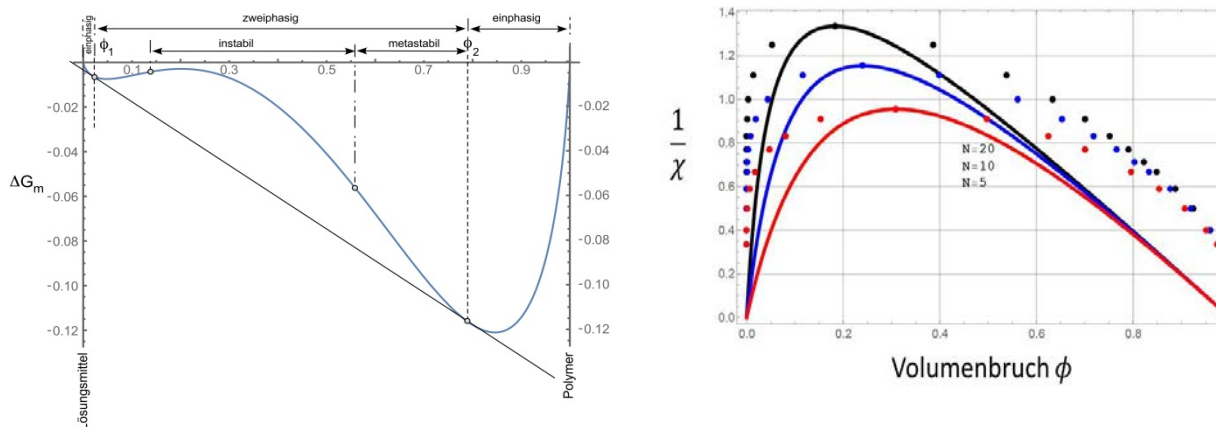


Abbildung 2-10: Links: Freie Gibbs'sche Enthalpie als Funktion des Volumenbruchs. Eine Doppeltangente wird zwischen zwei koexistierenden metastabilen Phasen der Enthalpiekurve angelegt. Beide Berührungspunkte zeigen die Zusammensetzung der Phasen. Rechts: Phasendiagramme drei Mischungen mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden ($N = 5$ - rot, 10 - blau und 20 - schwarz). Die gepunkteten Linien stellen die Binodalen und die durchgezogenen Linien die Spinodalen dar. Mit steigendem Polymerisationsgrad verschieben sich die kritischen Punkte in Richtung höhere Temperaturen [44].

Die Binodale trennt Einphasengebiete von Zwei-Phasen-Gebieten. Die Binodalen sind mithilfe der gepunkteten Linien in Abbildung 2-10 (rechts) gekennzeichnet. Sind Lösungen bei gegebener Temperatur und Konzentration in einem Gebiet unterhalb der Binodalen, aber oberhalb der Spinodalen, erfordert die Bildung der zweiten Phase eine Keimbildung mit anschließendem Wachstum, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Das System ist im Bereich

unterhalb der Binodalen und oberhalb der Spinodalen metastabil. Ist die Lösung bei gegebener Temperatur und Konzentration unterhalb der Spinodalen, erfolgt die Entmischung in zwei Phasen ohne Keimbildung, das System ist instabil. Die Spinodalen sind mit durchgezogenen Linien dargestellt. Im kritischen Punkt der Mischungslücke treffen sich Binodale und Spinodale. Der kritische Punkt hängt nur vom Polymerisationsgrad ab [44] und verschiebt sich mit zunehmenden N_p in Richtung höhere Temperaturen und niedrige Volumenbrüche des Lösungsmittels (Abbildung 2-10 (rechts)). Die kritische Temperatur T_c kann mit Hilfe des Flory-Parameters als Funktion des kritischen Volumenbruchs ϕ_c bestimmt werden [44]:

$$T_c = \frac{2 \cdot Z \cdot \Delta\epsilon}{k_B} \cdot (1 - \phi_c)^2 \quad (2-9)$$

Aus der Gleichung (2-9) geht der Zusammenhang zwischen der kritischen Temperatur und der kritischen Zusammensetzung hervor: Je niedriger der kritische Volumenbruch ist, desto höher die kritische Temperatur.

Befindet sich ein System im metastabilen Bereich unterhalb der Binodalen, so findet ein Übergang von der molekularen Lösung in den kolloidalen Zustand (Größenbereich von 1 bis 10 nm) über Keimbildung und Wachstum statt [45]. Für die Bildung eines Keimes mit der kritischen Größe muss Keimbildungsarbeit aufgewendet werden. Bilden sich Keime, welche kleiner als der kritische Keim sind, so lösen sie sich wieder auf, da es mit Gewinn der freien Energie verbunden ist. Die Keime, deren Größe mindestens so groß wie der kritische Keim ist, bleiben in der Lösung und können wachsen, da die freie Enthalpie des Gesamtsystems reduziert wird.

Im Gegensatz dazu, wird bei spinodaler Phasentrennung kein kritischer Keim gebildet [46]. Hier kommt es zur spontanen Entmischung der Phasen. Das Cahn-Hilliard-Modell geht von Konzentrationsfluktuationen aus, die als Wellen angesehen werden. Im instabilen Bereich kann dann eine Wellenlänge dominieren, deren Amplitude schnell wächst und auf diese Weise zur Phasentrennung führt [47]. Damit die Phasentrennung via spinodaler Entmischung erfolgt, muss bei fester Konzentration der Lösung die Temperatur von einem Wert oberhalb der Koexistenzlinie auf einen Wert unterhalb der Spinodalen schlagartig verändert werden, um die Entmischung via Keimbildung und Wachstum zu umgehen. Der Mechanismus dieser Art der Phasentrennung wird *temperaturinduziert* genannt, da es durch eine rasche Temperaturänderung ausgelöst werden kann (Abbildung 2-11). Wird jedoch die Temperatur der polymerisierenden Lösung konstant gehalten, kann die Phasentrennung durch den fortschreitenden Polymerisationsgrad eingeleitet werden, d. h. *polymerisationsinduziert*. Bei hohen Temperaturen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit höher als die Reaktionsgeschwindigkeit wird. Trifft es zu, passiert die Reaktionstemperatur

die Binodale, die Keimbildung tritt im metastabilen Bereich ein. Aufgrund der schnellen Polymerisation, wird sogleich auch die Spinodale überquert. Die Lösung geht vom anfangs metastabilen Bereich in den instabilen über. Allgemein gilt: Je höher die Polymerisationstemperatur, desto schneller kommt eine polymerisierende Lösung in die Mischungslücke. Ein zeitverzögerter Übergang von Binodale zur Spinodale führt dazu, dass Keime, die sich im metastabilen Bereich bereits gebildet haben, mit den Phasen der spinodalen Entmischung überzogen werden. Dieser Fall der polymerisationsinduzierten Trennung wird *nukleationsinduzierte spinodale Entmischung* (NIST von engl. *nucleation initiated spinodal decomposition*) genannt [48, 49].

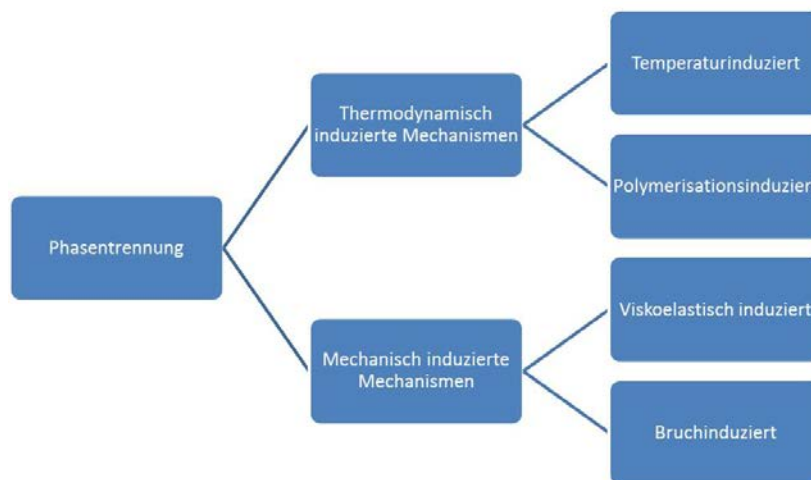


Abbildung 2-11: Mechanismen der Phasentrennung werden in thermodynamisch und mechanisch induzierte unterteilt. Eine rasche Änderung der Temperatur oder des Polymerisationsgrades kann eine thermodynamische Phasentrennung initiieren. Ein erheblicher Größenunterschied zwischen Polymer- und Lösungsmittelmolekülen kann zu Inhomogenitäten in einer Lösung führen und eine viskoelastisch induzierte Phasentrennung hervorrufen.

Neben thermodynamisch induzierten Mechanismen der Phasentrennung existieren mechanisch induzierte Mechanismen (Abbildung 2-11). Dabei wird zwischen viskoelastisch- und bruchinduziert unterschieden. Tanaka *et al.* beschreiben die „dynamische Asymmetrie“ zwischen zwei Komponenten in einer Lösung als treibende Kraft für viskoelastisch induzierte Mechanismen [50]. Unter dynamischer Asymmetrie wird dabei der Unterschied in der Relaxationszeit verstanden: Kleine Lösungsmittelmolekül kehren um einige Zehnerpotenzen schneller in den Grundzustand zurück als große Polymerketten, sie können sich auch schneller in einer Lösung bewegen. Solche Inhomogenitäten führen zu Konzentrations-, Geschwindigkeits- oder Spannungsfeldern, die eine spontane Phasentrennung auslösen können.

Ein anderer Mechanismus der Entmischung, der beim Abkühlen einer Polymerlösung beobachtet wird, basiert auf Änderungen im dabei entstehenden Übergangsgel. Koyama *et al.* stellen fest, dass bei bestimmten Temperaturen Brüche im Übergangsgel entstehen [51]. Durch die Umstrukturierungen im sich bildenden Gel entstehen Spannungen, die zu Rissen und anschließend zu Brüchen führen. Die Bruchfragmente wachsen und werden mit der Zeit zur dominierenden Phase in der Lösung. Sie lösen Phasentrennung aus, der Mechanismus wird bruchinduziert (FPS von engl. *fracture phase separation*) genannt.

Schaefer *et al.* untersuchten mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) frisch angesetzte Resorcin-Formaldehyd-Lösungen und fanden heraus, dass – abhängig von der Synthese – beide Mechanismen möglich sind, die sich in der Mikrostruktur der Aerogele widerspiegeln [52]. Gommès und Roberts wandten ein morphologisches Modell basierend auf mehrdimensionaler Normalverteilung an, um *in-situ* SAXS-Messungen an RF-Lösungen auszuwerten. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass beide Mechanismen mit den gemessenen Daten kompatibel sind. Sowohl die spinodale Phasentrennung als auch die Keimbildung können sich nicht gegenseitig ausschließen, sondern sollten als zwei Idealisierungen der komplexen physikalischen Prozesse angesehen werden [53].

Befindet sich das Resorcin-Formaldehyd-Wasser-System in der Mischungslücke, setzt die Phasentrennung ein, es bilden sich Sole oder Kolloidteilchen, die durch Koagulation zu einem Netzwerk verbunden werden. Dieser Prozess wird Gelation genannt. Es liegt dann ein formbeständiger Mischkörper mit kompakter Materie und einem Kapillarraum vor – das Gel [54]. Direkt nach der Gelation ist der Sol-Gel-Prozess noch nicht beendet. Zu diesem Zeitpunkt befinden sich in der Porenflüssigkeit noch viele Monomere, Dimere, Oligomere, aber auch nicht reagierte Edukte, die miteinander reagieren. Es finden auch Reaktionen mit den Teilchen statt, die schon zum Netzwerk verbunden sind. Durch diese Reaktionen wird das Netzwerk verstärkt. Dieser letzte Schritt im Sol-Gel-Prozess wird Alterung genannt. Die Alterung der RF-Aerogele findet meistens bei höheren Temperaturen (z. B. 60-80 °C) statt, um die Reaktionskinetik zu beschleunigen. Nach mehrtägiger Alterung des Gelkörpers, wird die Porenflüssigkeit gegen ein unpolares Lösemittel, wie Aceton, ausgetauscht. Dieser Prozess dient zur Entfernung von Wasser und von nichtreagierten Edukten aus den Poren des Gels sowie zur Vorbereitung der Trocknung.

2.5 Trocknungsmethoden

Das Entfernen des Lösungsmittels aus einem nassen Gel ist ein wichtiger und komplexer Vorgang. Wird die Flüssigkeit aus einem Gel durch Verdampfen entfernt, so strömt sie zunächst aus dem Innern an die Oberfläche und der Körper schrumpft um das gleiche Volumen. Aufgrund der Grenzflächenspannungen σ zwischen Flüssig- und Gasphase, bilden

sich Menisken in den Poren. Die Kapillarkräfte F in den Poren sind umgekehrt proportional zum Porenradius r und steigen somit mit abnehmendem Porendurchmesser. Da ein Gelnetzwerk aus Poren unterschiedlicher Größe besteht, bilden sich Spannungsgradienten, die auf die Porenwände wirken und zur Rissbildung führen können. Vorteilhaft sind aus diesem Grund große Poren, Netzwerke mit erhöhter Festigkeit sowie Strukturen mit möglichst enger Porengrößenverteilung. Es gilt

$$F = \frac{2\sigma \cdot A}{r} \quad (2-10)$$

wobei A die Querschnittsfläche ist. Aus der Gleichung (2-10) folgt, dass eine weitere Möglichkeit, die Kapillarkräfte zu reduzieren, das Absenken der Oberflächenspannung der Porenflüssigkeit ist. Dafür wird üblicherweise Wasser ($\sigma = 71,99 \text{ mN/m}$) in den Poren gegen Aceton ($\sigma = 23,46 \text{ mN/m}$), Methanol ($\sigma = 22,07 \text{ mN/m}$) oder Ethanol ($\sigma = 21,97 \text{ mN/m}$) ausgetauscht [6]. Eine andere Möglichkeit, die Kapillarkräfte zu vermeiden, ist die von Kistler vorgeschlagene „überkritische“ Trocknung [14, 15]. In einem Hochdruckbehälter - Autoklaven wird in den Gelen die Porenflüssigkeit (meistens Aceton, Ethanol, Methanol oder Isopropanol) in Kohlenstoffdioxid, welches sich im überkritischen Zustand befindet, gelöst. Die Porenflüssigkeit wird dann mit überkritischem CO_2 ausgetragen. In einem Niederdruckbehälter werden dann das CO_2 und das Lösemittel getrennt. Der Prozess der Extraktion ist beendet, sobald das Lösemittel vollständig aus dem Fluid entfernt ist. Anschließend wird der Druck im Autoklaven langsam reduziert, wobei das überkritische Kohlenstoffdioxid in die Gasphase übergeht. Im Prozess der überkritischen Trocknung wird das Auftreten von Phasengrenzflächen ausgeschlossen. Infolgedessen schrumpft das Gel minimal oder es schrumpft nicht.

Häufig wird nur ein überkritisch getrocknetes Gel als Aerogel bezeichnet, streng genommen kann aber auch ein beim Umgebungsdruck getrocknetes Gel, wenn es keine Schrumpfung aufweist, als Aerogel bezeichnet werden [13]. Diese gängige Praxis zur Benennung von Aerogelen beruht teilweise auf der IUPAC-Definition (International Union of Pure and Applied Chemistry) der Xerogele, die laut Definition während der Trocknung verformt werden [13]. In der Tat ist die Verformung bzw. Schrumpfung nach der überkritischen Trocknung minimiert oder wird sogar ganz vermieden. Nichtsdestotrotz gibt es Verfahren bei denen RF-Aerogele ohne Schrumpfung durch eine Umgebungsdruck-Trocknung hergestellt werden können. Fricke *et al.* beschreiben eine Herstellungsmethode, bei der die Kapillarkräfte durch große Poren im Mikrometerbereich und durch die Erhöhung der Dichte (bis $0,3 \text{ g/cm}^3$) reduziert wurden [55]. Ein hoher Resorcingehalt und eine reduzierte Katalysatormenge führen zur Bildung von mikrometergroßen Partikeln und Poren. Solche Strukturen sind ausreichend stabil, um den wirkenden Kapillarkräften standzuhalten. Die Trocknung bei Umgebungsdruck

im Trockenschrank bei 25-90 °C wird unterkritische Trocknung genannt. Aus der Sicht der IUPAC-Definition können solche Materialien als Aerogele bezeichnet werden, solange sie während der Trocknung nicht geschrumpft sind.

Eine andere Trocknungsmethode ist die Gefriertrocknung. Dabei wird die flüssig-gasförmige Phasengrenze vermieden, indem das Lösemittel (bei RF-Aerogelen meistens Wasser) in erstarrter Form unter Druckreduzierung sublimiert wird. Gele, die gefriergetrocknet werden, heißen Kryogele.

Ein Vergleich der drei Trocknungsmethoden zeigt, dass RF-Kryogele am wenigsten schrumpfen und eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen. Aufgrund der Expansion des Wassers beim Gefrieren, wird die Struktur des Aerogels beim Gefriertrocknen stark verändert. Außerdem entstehen beim Gefrieren des Wassers Dendrite – polymerarme Erstarungsstrukturen, die eine bevorzugte Wachstumsrichtung haben. Die Größe der Strukturen hängt von der Abkühlrate ab, je langsamer desto größer. Im Allgemeinen sind Dendrite grob, so dass oft überwiegend makroporöse Strukturen entstehen und Meso- und Mikrostrukturen zerstört werden. Trotz der niedrigen Schrumpfung, wird Gefriertrocknen für RF-Aerogele selten verwendet, da es eine destruktive Trocknungsmethode ist. Unterkritisch getrocknete Aerogele schrumpften dagegen sehr stark, so dass ihre Oberfläche fast um 90 % reduziert wird. Aerogele, die im Autoklaven getrocknet werden, zeigen eine leichte Schrumpfung [56].

Entscheidend bei der Auswahl der Trocknungsmethode ist die Kenntnis über die Netzwerkstruktur, die bereits in der Synthese festgelegt wird. Filigrane Strukturen, die mit einem hohen Katalysatorgehalt und einem niedrigen Feststoffgehalt synthetisiert werden, benötigen eine schonende Trocknung (überkritische). Die unterkritische Trocknung ist für stabile Strukturen (niedriger Katalysator- und Wassergehalt) geeignet.

2.6 Beeinflussung der Endstruktur durch unterschiedliche Syntheseparameter

Eine Vielzahl von Untersuchungen zeigen den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der RF-Aerogele und den Syntheseparametern. Wie in Abbildung 2-12 dargestellt, hängen die finalen physikalischen Eigenschaften der Materialien stark von der gebildeten Mikrostruktur ab, die wiederum in Relation zum Herstellungsprozess steht.

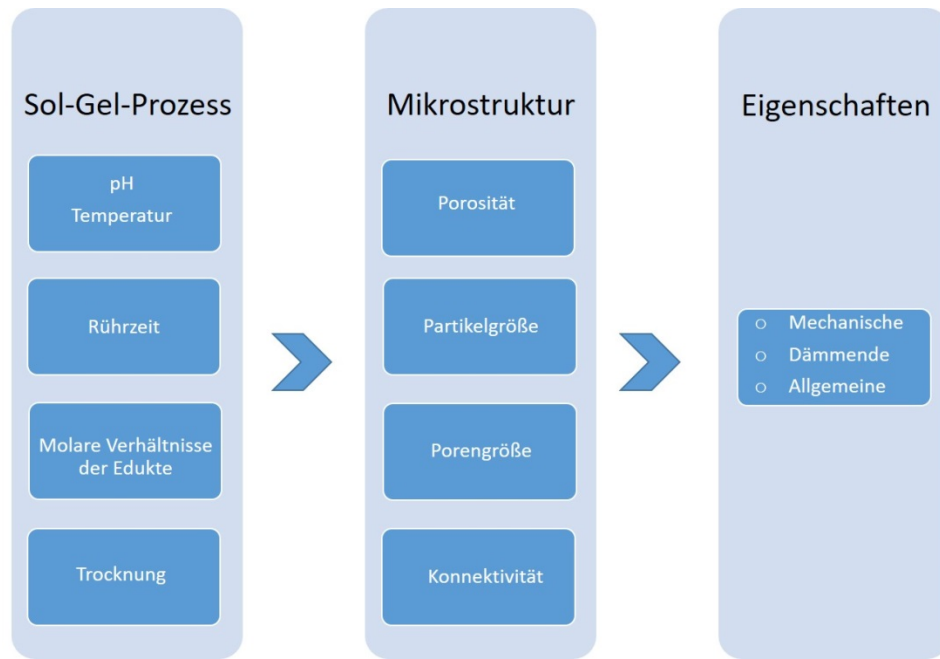


Abbildung 2-12: Zusammenhang zwischen der Synthese und den Eigenschaften der Aerogele. Die durch mehrere Synthese-Parameter beeinflussbare Mikrostruktur spiegelt sich in den Eigenschaften der Aerogele wider.

pH-Wert

Die Untersuchungen an RF-Aerogelen im Hinblick auf pH-Wert-Änderungen sind Gegenstand zahlreicher Publikationen. Der pH-Wert beeinflusst stark die Endmorphologie des Aerogels: Generell verursacht eine Erhöhung des pH-Wertes eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche [57, 58]. Außerdem hat der pH-Wert einen Einfluss auf die Gelationszeit. Die maximale Geschwindigkeit liegt laut Literatur bei $\text{pH} < 4$ [59]. Des Weiteren kann eine Farbveränderung der Aerogele beobachtet werden: Bei $\text{pH} < 6$ sind RF-Aerogele gelbbraun und bei höheren pH-Werten dunkelrot, was auf die Menge des nicht abreagierten *o*-Chinonmethid zurückzuführen ist, welches eine rote Farbe hat [10]. Es gilt: Je tiefer die rote Farbe ist, desto höher ist der *o*-Chinonmethid-Anteil.

Die strukturellen Änderungen in Abhängigkeit vom pH-Wert wurden intensiv von Job *et al.* untersucht [60]. Die im basischen Milieu unterstützte Additionsreaktion führt zur Bildung vieler Monomere, somit bilden sich viele kleine Cluster, die später zu einem Netzwerk koagulieren. Aufgrund dessen besteht dieses Netzwerk aus kleinen Teilchen und kleinen Poren. Im sauren Milieu dagegen ist die Polykondensation begünstigt, was zum schnellen Wachstum der gebildeten Primärteilchen und zu größeren Clustern führt. Die Besonderheit eines solchen Netzwerks besteht darin, dass es große Partikeln und große Poren aufweist.

Darüber hinaus verursacht die im basischen Milieu verhinderte Kondensation, die Ausbildung eines schwach vernetzten Netzwerks. Die Trocknung solcher Gele bei Umgebungsdruck führt zum Kollabieren und Schrumpfen der Gelstruktur und resultiert in dichten Aerogelen [39].

Reaktantenkonzentration

Pekala *et al.* haben bei der basischen Katalyse den Effekt der Katalysatormenge auf die Mikrostruktur der Aerogele untersucht [17, 28, 52]. Der Katalysatorgehalt wird üblicherweise durch das molare Verhältnis von Resorcin (R) zum Katalysator (C) bzw. R/C ausgedrückt. Mit zunehmendem Katalysatorgehalt (z.B. Natriumcarbonat), d.h. kleinem R/C, wurde die spezifische Oberfläche erhöht. Der Grund dafür ist die Veränderung des pH-Wertes mit steigendem Katalysatorgehalt. Wie bereits beschrieben, verursachen hohe pH-Werte die Ausbildung einer feinen Struktur mit Mikro- (< 2 nm) und Mesoporen (2-50 nm) [13], was wiederum die spezifische Oberfläche erhöht.

Die Konnektivität der Teilchen wird ebenfalls vom Katalysatorgehalt beeinflusst [28, 61]. Ein niedriges R/C-Verhältnis führt zur Bildung nanometerkleiner Teilchen, die über breite Hälse miteinander verbunden sind. Im Gegensatz dazu werden bis zu 200 nm große Teilchen bei einem höheren R/C-Verhältnis wie Perlen auf einer Kette über schmale Hälse verbunden. Solche Strukturen werden dementsprechend „polymere“ und „kolloidale“ genannt. Breite Hälse zwischen den Partikeln sorgen einerseits für eine Erhöhung der Aerogel-Dichte, andererseits für verbesserte mechanische Eigenschaften. Kolloidale RF-Aerogele weisen einen 3-mal niedrigeren Kompressionsmodul auf, was den Einfluss der kleineren Kontaktfläche zwischen Teilchen auf die mechanischen Eigenschaften widerspiegelt. Zudem wurde die Gelationszeit als Funktion des R/C-Verhältnisses untersucht. Eine schnelle Bildung einer großen Anzahl Polymere, die bei einem hohen Katalysatorgehalt vorliegt, sorgt für eine Viskositätserhöhung und als Folge verkürzt sich die Gelbildungszeit [62].

Das Resorcin-zu-Wasser-Verhältnis (R/W) beeinflusst ebenfalls die Eigenschaften der RF-Aerogele. Ein hoher Resorcingehalt führt zu einer höheren Wärmeleitfähigkeit über die Feststoffphase [24], einer höheren Dichte und einem höheren Elastizitätsmodul. Gleichzeitig kommt es zur Reduktion der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens [57, 63, 64]. Darüber hinaus hat das R/W-Verhältnis bei hohen Katalysatorkonzentrationen einen Einfluss auf die Partikelgröße: In verdünnten Lösungen existieren wenige Moleküle, die Keime für das Partikelwachstum bilden können. Das führt zu kleinen Teilchen. Je höher die Monomerkonzentration ist, desto größere Teilchen können gebildet werden [65].

Der Einfluss der Formaldehydkonzentration kann wie folgt verstanden werden: Da am Resorcinmolekül die 4- und 6-Position zum Anknüpfen von Formaldehyd (F) gegenüber der sterisch gehinderten 2- und der unreaktiven 5-Position bevorzugt sind, sollte ein R/F-Verhältnis von 1:2 hinreichend für die zweifache Funktionalisierung von Resorcin sein. Mit Hilfe von ^{13}C -Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) Untersuchungen wurde jedoch nachgewiesen, dass bei einem Überschuss an Formaldehyd auch 2, 4, 6-trifunktionalisiertes Resorcin vorhanden ist [66]. Die sterisch gehinderte 2-Position zeigt unter diesen Bedingungen signifikante Reaktivität. So ist das Verhältnis der Methylenbrücken an 4- und 6-Position zu der an 2-Position 10,5:1 [67]. Der Überschuss an Formaldehyd beschleunigt die Gelation drastisch: Wenn bei R/F = 1:1 nach 30 Min die Konzentration von Resorcin bei 31,4 mol/L liegt, beträgt sie bei R/F = 1:3 nach 30 Min nur noch 9,1 mol/L [29]. Resolartige Strukturen (Verknüpfung über Methylen- und Dimethylenetherbrücken) werden bei einem Überschuss an Formaldehyd gebildet. Außerdem steigt die spezifische Oberfläche im sauren Milieu [63] aufgrund des höheren Vernetzungsgrades beim Formaldehydüberschuss. Ist das R/F-Verhältnis 1:1 und kleiner, werden ausschließlich Methylenbrücken gebildet und es entstehen Novolak-artige Strukturen.

Abgesehen vom pH-Wert und der Reaktantenkonzentration kann auch die Temperatur während der Gelation die Mikrostruktur beeinflussen. Geringe Temperaturen führen zu langen Gelationszeiten und sorgen für zusätzliches Wachstum der Teilchen, die dann eine grobkörnige Struktur bilden. Das hat eine Reduzierung der Oberfläche und ein makroporöses, schrumpfungsfreies Netzwerk zur Folge [68].

Außerdem hat die Alterungsdauer einen Einfluss auf die Aerogeleigenschaften. Wird die Alterungszeit erhöht, d. h. es werden sich neue Verknüpfungen und neue Cluster im Gelkörper bilden können, so führen diese Prozesse zur Verdickung der zwischenpartikulären Flächen und verursachen eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit über die feste Phase [68]. Ein Säurebad (0,125 % Trifluoressigsäure oder 5-15 % Essigsäure) oder eine Temperaturerhöhung während der Alterung können zusätzlich die Kondensation restlicher Monomere begünstigen und durch weitere, neugebildete Verbindungen zur Netzwerkverstärkung führen [17, 69].

3 Kohlenstoffaerogele

Resorcin-Formaldehyd-Aerogele lassen sich durch Karbonisierung unter Sauerstoffausschuss in sogenannte Kohlenstoffaerogele umwandeln. Die Karbonisierung ist die erste Stufe der Pyrolyse und endet bei etwa 1200 °C, die zweite, als Grafitisierung bezeichnete Stufe, findet zwischen 1200 °C und 3000 °C statt. Die Karbonisierung wird oft in drei Stadien unterteilt. Während des ersten Karbonisierungs-Stadiums (zwischen 50-100 °C) findet die Desorption von adsorbiertem Wasser statt, was häufig etwa 5-8 % Massenverlust entspricht (Abbildung 3-1). Im zweiten Stadium (im Bereich von 100 bis 600 °C) werden organische Reste wie Hydroxylgruppen, Methylen- und Dimethylenetherbrücken entfernt. Das dabei entstehende Wasser reagiert mit Methylengruppen zu CO und H₂. Gleichzeitig bildet der freiwerdende Wasserstoff mit Methylengruppen Methan. Zusätzliches Kohlenstoffmonoxid bildet sich beim Zersetzen der Dimethylenetherbrücken. Der Vernetzungsgrad zwischen den Benzolringen reduziert sich durch die Zersetzung, was drastisch die Mobilität der Aromaten erhöht. Die dadurch ermöglichte Umorientierung der aromatischen Ringe führt zur Entstehung neuer, engverknüpfter Mikrostrukturen, zu polyaromatischen planaren Ringstrukturen. Im dritten und letzten Stadium der Karbonisierung (bei 500-900 °C) werden C-H-Bindungen im aromatischen Ring gebrochen. Die entstehenden Gase entweichen aus dem Material. Dieser Gasfluss ruft die Entstehung ungleichförmiger Poren und Areale mit parallel orientierten Molekülen hervor. Die Mikrostrukturen sehen wie ein gefaltetes Papierblatt aus. In wasserstoffreichen Strukturen, wie Aromaten, finden solche Umstrukturierungen bereits bei 450-500 °C statt. Im weiteren Verlauf bleibt die Porengröße konstant; sie hängt hauptsächlich ab von der elementaren Zusammensetzung des Materials zum Zeitpunkt der Umorientierung. Ein hoher Anteil Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atome in den Brücken verursacht die Entstehung kleiner Poren. So können in sauerstoffreichen Materialien (z. B. Cellulose) sehr kleine ($\leq 100 \text{ \AA}$) bzw. in wasserstoffreichen sehr große ($\geq 100 \text{ \mu m}$) Poren entstehen [70-72].

In der Regel sind Kohlenstoffaerogele steif und spröde, ihre Elastizitätsmodule sind etwa 50-mal höher als die der RF-Aerogele [73]. Sie besitzen eine große Oberfläche bis zu 3500 m²/g, wobei diese von der Karbonisierungstemperatur, vom Inertgas und von der Karbonisierungsdauer beeinflusst wird. Die spezifische Oberfläche steigt mit zunehmender Temperatur und erreicht ihr Maximum bei 600 °C bis 950 °C. Danach sinkt sie wieder aufgrund der Verdichtung des Netzwerks [74, 75]. Die thermogravimetrischen Untersuchungen der RF-Aerogele zeigen einen Massenverlust von ca. 40 % im Bereich von 100 ° bis 600 °C. Im Bereich 600-1050 °C sind es nur noch 4 % [71].

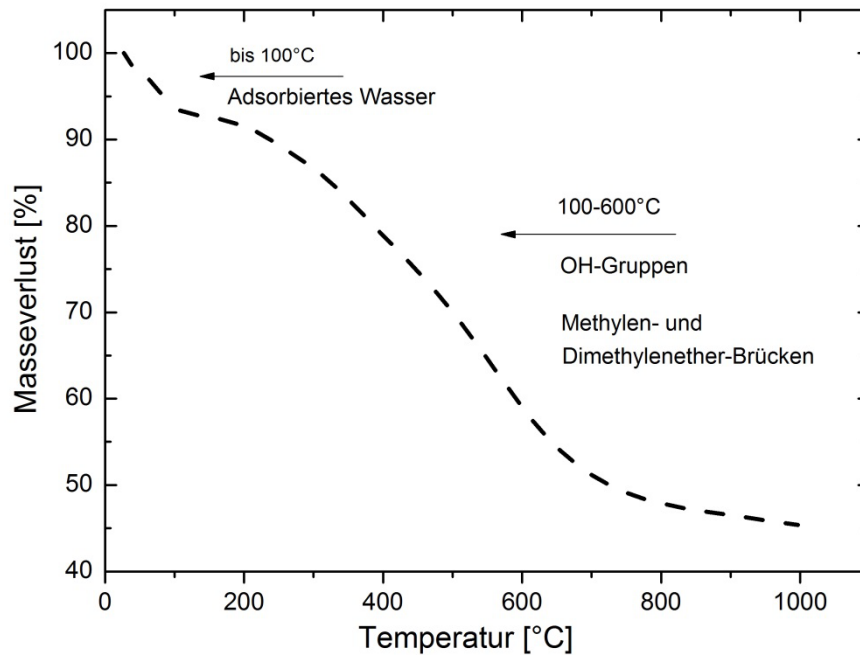


Abbildung 3-1: Thermische Zersetzung eines Resorcin-Formaldehyd-Aerogels in Argonatmosphäre. Das adsorbierte Wasser wird bei 100 °C frei. Im Bereich zwischen 100 und 600 °C werden neben Hydroxylgruppen Methylen- und Dimethylenetherbrücken abgespalten. Der Massenverlust beträgt etwa 40-50 %.

Kohlenstoffaerogele sind elektrisch leitfähig und haben ihre Anwendung im Bereich der Energiespeicherung als Elektrodenmaterial für Doppelschichtkondensatoren [76], als Anodenmaterial für Lithium-Schwefel-Batterien [77] oder in der Gießerei-Branche als Adsorptionsmaterial im Formsand [78].

4 Was ist Flexibilität? Definition, Ursachen und Messmethoden

Flexibilität oder Elastizität ist die Eigenschaft eines Körpers, nach einer Verformung wieder in den ursprünglicher Zustand zurückzukehren, sobald die verformende Kraft nicht mehr wirkt [79]. Dieser Begriff ist in der Polymerchemie sehr verbreitet und wird im Zusammenhang mit der Beschreibung der reversiblen Verformung verwendet. Die Elastizität der Elastomere, auch Gummielastizität genannt, beruht, thermodynamisch betrachtet, auf der Abnahme der Entropie im gedehnten Zustand bei konstanter innerer Energie (Enthalpie). Wird ein Elastomer gedehnt, richten sich die Polymerketten in Richtung der Belastung aus und die Entropie sinkt. Die innere Energie, die im Wesentlichen durch die Bindungsenergie, also die Bindungsabstände und Bindungswinkel, gegeben ist, ist in beiden Zuständen identisch [80].

Bei amorphen, vernetzten Polymeren wirkt sich die chemische Vernetzung – die Verknüpfung von Polymerketten über chemische Kräfte – besonders deutlich auf die Gummielastizität aus. Die verschiedenen Variationen im Netzwerkbau, wie der mittlere Abstand zwischen den Vernetzungsstellen, die Anzahl reaktiver Gruppen pro Molekül, die Regelmäßigkeiten im Strukturaufbau und die Vernetzungsdichte beeinflussen das mechanische Verhalten der Polymere. Eine hohe Vernetzungsdichte verursacht eine höhere Sprödigkeit, zusätzliche Vernetzungsstellen sowie Verlängerung des Ausgangsmoleküls haben eine Behinderung der molekularen Beweglichkeit zur Folge, was wiederum zu einer höheren Steifigkeit des Polymers führt. Einen Einfluss, sowohl auf mechanische als auch auf physikalische Eigenschaften, hat die Kettenbeweglichkeit: Doppelbindungen, Ringe oder große Atome vergrößern die einzelnen, beweglichen Strukturelemente und erhöhen somit die Steifigkeit der Ketten. Mit steigender Kettensteifigkeit nimmt die Flexibilität ab. Außerdem steht die Kettenbeweglichkeit im Zusammenhang mit dem freien Volumen des Polymers, das sich aus dem Platzbedarf der Moleküle für ihre thermische Schwingung und den Leerstellen bzw. den Löchern zusammensetzt. Der Anteil des eingefrorenen freien Volumens beim Glasübergang ist umso größer, je steifer eine Molekülkette ist [79].

Die Rückprallelastizität, bestimmt nach DIN 53512, dient als Maß für die Gummielastizität. Außerdem wird für Charakterisierung der weich-elastischen polymeren Schaumstoffe der Druckverformungsrest bestimmt [81].

Der Begriff Flexibilität in Bezug auf Aerogele wurde 2006 von Venkateswara Rao und Mitarbeitern eingeführt [82]. Sie ersetzen tetrafunktionelle Silikate, wie Tetraethylorthosilikat (TEOS) oder Tetramethylorthosilikat (TMOS), durch das trifunktionelle Methyltrimethoxysilan (MTMS). Jedes MTMS-Monomer enthält eine nicht hydrolysierbare Methylgruppe und drei hydrolysierbare Methoxygruppen, die nach Zugabe einer Säure eine Hydrolyse-Reaktion

eingehen. Durch Kondensation entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, in dem die Anzahl der Si-O-Bindungen im Vergleich zu einem Aerogel aus tetrafunktionellem Silikat reduziert, die Kettenbeweglichkeit jedoch erhöht ist. Die MTMS-basierten Aerogele von Rao *et al.* zeigen eine vollständige Erholung nach einer Kompression um 60 % und wurden als flexibel bezeichnet. Später wurde Methyltriethoxysilan (MTES) als Vorläufer für flexible Aerogele verwendet [83, 84]. Kanamori *et al.* modifizierten die Synthese von flexiblen MTMS-basierten Aerogelen, indem die Homogenität des Sols durch die Zugabe von Tensiden erhöht wurde. Diese Aerogele zeigten bei 80 % Kompression eine Erholung um 95 % [85]. Loy und Shea entwickelten alkylverknüpfte Polysilsesquioxan-Aerogele und stellten den Einfluss der Länge der Alkylgruppe auf mechanische Eigenschaften der Aerogele fest: Je länger die Alkylkette war, desto weicher wurden die Aerogele. Außerdem ist die Schrumpfung der Aerogele mit längeren Ketten angestiegen. Aerogele, die mit sehr langen Alkylgruppen (z. B. Tetradecan) synthetisiert wurden, kollabierten komplett [86, 87]. Die hohe Schrumpfung lag laut der Autoren an der hohen Hydrophobizität der langen Kohlenstoffketten, die während der Trocknung mit überkritischem Kohlenstoffdioxid wechselwirken können. Das dadurch geschwächte Netzwerk kann während der Trocknung kollabieren, was zu einer starken Schrumpfung der Gele führen kann.

Guo *et al.* bezeichnen im Gegensatz zu anderen Autoren ihre verformbaren Aerogele als elastisch anstelle von flexibel [88]. Elastizität wurde durch den Anbau flexibler, langer bis[3-(triethoxysilyl)propyl]disulfid- (BTSPD-) Brücken zwischen Siliziumatomen erreicht. Die elastische Rückdehnung wurde mit Hilfe eines Druckversuchs ermittelt, indem Aerogele um 25 % oder 75 % zweimal komprimiert wurden und die Probenhöhe 30 Minuten nach dem zweiten Entlasten bestimmt wurde. Das Verhältnis der ursprünglichen Probenhöhe und der Endprobenhöhe in Prozent ausgedrückt, wurde als Maß für die Elastizität angenommen.

Die ersten flexiblen, unterkritisch getrockneten Silica-Aerogele wurden von Kanamori *et al.* entwickelt. Als Präkursor für schrumpfungsfreie Aerogele wurde Methylsilsesquioxan (MSQ) eingesetzt. Aufgrund der abstoßenden Wirkung der Methylgruppen können MSQ-basierte Aerogele hohen Kapillarkräften standhalten. Außerdem verhindern die Silanolgruppen im Gerüst das nicht-reversible Schrumpfen. Zusätzlich ist die Flexibilität des Netzwerkes durch das Vorliegen von nur drei Si-O-Bindungscentren (anstatt vier wie z. B. bei TEOS) deutlich erhöht. Diese Aerogele wurden uniaxial um 80 % komprimiert und federten nach dem Entlasten auf die Originalhöhe zurück [89]. Später wurden Methyltrimethoxysilan/Dimethyldimethoxysilan (MTMS/DMDMS) -Aerogele von Hayase *et al.* entwickelt, die ebenso bei Umgebungsdruck getrocknet werden können. Sie wiesen eine mit MSQ-basierten Aerogelen vergleichbare Flexibilität auf [90].

Leventis *et al.* lösten das Problem der Fragilität der Aerogele, indem das Netzwerk der Gele mit Polymeren (Isocyanat-, Epoxid- oder Styrol- Derivate) ummantelt wurde [91]. Die Polymerbeschichtung verursacht eine Verdickung des Halsdurchmessers (Abbildung 4-1) und erhöht den Biege widerstand des Skeletts.

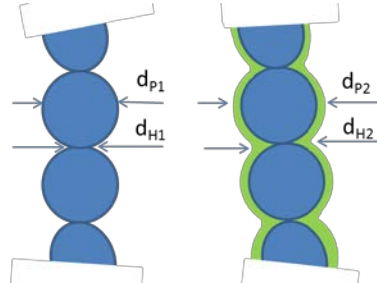


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung von Aerogelpartikeln ohne (links) bzw. mit Polymerbeschichtung (rechts). Die Polymerbeschichtung stabilisiert das Netzwerk und erhöht die Elastizität durch Vergrößern des Partikeldurchmessers (d_p) und des Halsdurchmessers (d_H).

Polyurethan-Aerogele, entwickelt von Bang *et al.* und Chidambareswarapattar *et al.*, weisen eine sehr hohe Flexibilität und Faltbarkeit auf. Unterschiedliche Polyurethane mit starren (Desmodur® N3300A) und flexiblen (Triphenylmethane-4,4',4''-triisocyanate (TIPM)) Triisocyanat-Gruppen (Abbildung 4-2) wurden mit 2-Hydroxyethylacrylat (HEA) oder 2-Hydroxyethyl-5-norbornen-carboxylat (HENC) verknüpft [92, 93].

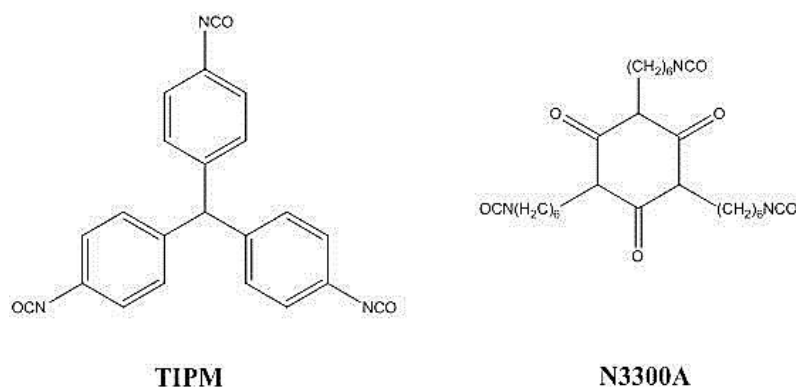


Abbildung 4-2: Monomere für Polyurethan-Aerogele mit flexiblen (TIPM) und starren (N3300A) Triisocyanat-Gruppen.

Die höchste Flexibilität wurde bei Aerogelen mit einer sehr geringen umhüllenden Dichte erreicht. Die Autoren bestätigten das Skalengesetz von Ashby

$$E = c \cdot \rho^n \quad (4-1)$$

wobei E - Elastizitätsmodul, ρ - umhüllende Dichte, c und n - strukturabhängige Konstanten sind. Die Gleichung beschreibt die Abhängigkeit des Elastizitätsmodul von der Dichte [94].

Der Exponent $n > 5$ wurde für flexible Polyurethan-Aerogele bestimmt. Aerogele mit niedrigerem n sind steifer und härter, wie z. B. Silica-Aerogele mit $n \sim 3-3,7$, RF-Aerogele und Kohlenstoffaerogele mit $n \sim 2,7$ [73], Vanadiumoxid-Aerogele $n \sim 1,8$ [95].

Bang *et al.* beschrieben außerdem die Abhängigkeit der Flexibilität von der Partikel-Konnektivität. Die interpartikuläre Kontaktfläche spielt ihrer Meinung nach eine große Rolle. Die Kontaktflächen, die durch Polymeranreicherung am Netzwerkskelett deutlich vergrößert werden können, wurden indirekt über die Partikelgröße (via Stickstoffadsorption und SAXS) bestimmt. Polyurethan-Aerogele mit kleinen Kontaktflächen weisen eine hohe Flexibilität auf. Eine entscheidende Rolle spielen dabei die richtige Auswahl der Monomere und das Verhältnis der funktionellen Gruppen im Vernetzungsmittel. Wenige funktionelle Gruppen bilden nur wenige interpartikuläre Bindungen und setzen somit die Kontaktfläche herunter [93].

Das Skalengesetz (Gleichung (4-1)) wurde intensiv von Wang *et al.* an Polyethoxydisiloxan-Aerogelen untersucht [96]. Der Exponent n lag hier bei $3,6 \pm 0,05$. Außerdem wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass in einem breiten Dichtenspektrum von $0,050$ bis $0,32 \text{ g/cm}^3$ die Steifigkeit direkt proportional zur Dichte sinkt. Aerogele mit einer umhüllenden Dichte im Bereich von $0,05$ bis $0,1 \text{ g/cm}^3$ wurden elastisch und komprimierbar benannt.

Derzeit werden flexible, siliziumbasierte aerogelhaltige Materialien kommerziell von den Firmen Aspen (Pyrogel® XT-E, Pyrogel® XTF, Cryogel® Z, Spaceloft® Subsea, Cryogel® x201) und Cabot (Thermal Wrap™ 350, Thermal Wrap™ 600, Thermal Wrap™ 800) in Form von Dämmplatten hergestellt [97, 98].

Obwohl flexible Aerogele schon seit mindestens zehn Jahren intensiv erforscht werden, gibt es keine in diesem Zusammenhang allgemein akzeptierte Definition der Flexibilität. Überdies wurden kein Maß und keine Messmethode zur Charakterisierung dieser Eigenschaft festgelegt. Überwiegend ist es ein Lichtbild in Ergänzung zum Druckversuch. Das Fehlen eines Messstandards erschwert einen Vergleich der flexiblen Eigenschaften. In dieser Arbeit wird unter Flexibilität eine reversible Verformung eines Aerogels unter uniaxialer Belastung verstanden. Als Maß für die Flexibilität wird, in Anlehnung an ISO/TC 45, der Druckverformungsrest in Prozent angegeben. Je niedriger dieser Wert ist, desto flexibler ist das Aerogel.

5 Analytik und Charakterisierung

In diesem Abschnitt werden die Messmethoden beschrieben, die der Charakterisierung der hergestellten Aerogele dienen.

5.1 Dichte, Porosität und Schrumpfung

Die umhüllende Dichte der Aerogele ρ_e wurde mit Hilfe von zwei Methoden bestimmt. Mittels der Pyknometrie (GeoPyc 1360, Micromeritics, USA) wurde die Dichte der steifen Aerogele bestimmt. Dabei wird eine abgewogene Probe in einem Zylinder, umhüllt vom DryFlo®-Medium, sukzessive komprimiert. Aus der Kraft-Weg-Kennung werden erst das Volumen und danach die Dichte bestimmt. Da bei diesem Verfahren Aerogele leicht komprimiert werden, ist es für verformbare Stoffe nicht geeignet. Die Dichte der flexiblen Aerogele wurde gravimetrisch bestimmt. Die Abmessungen jeder Probe wurden dreifach bestimmt, daraus wurden das Volumen und die radiale Schrumpfung errechnet. Nach der Bestimmung der Probenmasse konnte die Dichte berechnet werden.

Die skelettale Dichte ρ_s – die Dichte des festen Netzwerks – wurde mit Hilfe der Heliumpyknometrie bestimmt (AccuPyc II 1340, Micromeritics, USA). Das Messsystem besteht aus zwei miteinander über ein automatisches Ventil verbundenen Kammern mit bekannten Volumina V_1 und V_2 . Die erste Kammer wird zuerst evakuiert, dann wird Helium eingeleitet bis ein bestimmter Druck p_1 erreicht ist. Nun wird das Ventil geöffnet und Helium strömt in die zweite Kammer, die die Probe enthält. Der Druck p_2 wird gemessen. Aus den gemessenen Drücken und Volumina werden mittels des idealen Gasgesetzes das Volumen des Skeletts V_s und daraus die skelettale Dichte ermittelt [99].

$$\rho_s = \frac{m}{V_s} = \rho_e \frac{V_e}{V_0} \frac{1}{2 - \frac{p_1}{p_2}} \quad (5-1)$$

wobei m - Probenmasse, V_e - Probenvolumen und $V_1 = V_2 = V_0$ sind.

5.2 Morphologie

Die Morphologie der Proben wurde mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Zur Untersuchung am Mikroskop (Merlin, Zeiss, Deutschland) wurden Proben mittels eines leitfähigen Kohlenstoff-Klebe pads auf einen Standard-Aluminiumprobenträger aufgeklebt und mit Gold bzw. Platin 60 s mit 16 mA bedampft (SCD 500 Sputter Coater, BalTec Maschinenbau AG, Schweiz). Die Geräteeinstellungen (Beschleunigungsspannung,

Arbeitsabstand etc.) wurden für jede Probe individuell so gewählt, dass die bestmögliche Bildqualität erreicht wurde.

5.3 Mechanische Eigenschaften und Flexibilität

Da in dieser Arbeit Aerogele mit unterschiedlichem Flexibilitätsgrad hergestellt wurden, entstand die Notwendigkeit, eine Methode zu finden, die die Verformbarkeit unter Belastung am nächsten beschreiben kann. Dazu wurde die DIN EN ISO 1856:2008-01 „Weich-elastische polymere Schaumstoffe – Bestimmung des Druckverformungsrestes“ als Basis genommen. Der Druckverformungsrest (*DVR*) beschreibt den Unterschied zwischen der Anfangshöhe d_0 und Endhöhe d_r eines Probenkörpers nach einer Druckverformung über 24 h bei 22 °C und einer Erholungszeit von 30 Minuten, wobei der Probenkörper um 10 % komprimiert wird. Der Wert für den Druckverformungsrest ist so zu notieren, dass in Klammern die Prüfbedingungen in der Reihenfolge Druckverformung, Zeit und Temperatur anzugeben sind – z. B. *DVR* (10 %, 24 h, 22 °C). Dazu wurde die Probe einer bestimmten Höhe zwischen zwei parallelen Stempeln einer Universalprüfmaschine (Latzke, Deutschland) mit konstanter Geschwindigkeit von 1 mm/min komprimiert und unter konstanter Verformung 24 h gehalten. Danach wurde die Probe entlastet und nach 30 Minuten ihre Höhe erneut bestimmt. Der *DVR*, ausgedrückt in Prozent, wurde nach der Gleichung (5-2) berechnet

$$DVR = \frac{d_0 - d_r}{d_0} \cdot 100 \quad (5-2)$$

Beim Komprimieren der Probe wurden die wirkende Kraft und der zurückgelegte Weg aufgezeichnet, daraus wurden Spannungs-Kompressions-Kurven zur Ermittlung des Kompressionsmoduls erstellt. Dafür wurde die Steigung der Kurve im Hookschen Bereich errechnet, sie dient als Maß für die Steifigkeit der Probe.

Die *in-situ* Druckversuche im Rasterelektronenmikroskop wurden mit ca. $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ großen Proben durchgeführt. Alle Flächen der Proben wurden zuerst mit Platin bedampft (SCD 500 Sputter Coater, BalTec Maschinenbau AG, Schweiz). Danach in der Deformation Devices System (DDS) Maschine (Kamrath&Weiss, Deutschland) eingespannt und im REM (s. oben) eingebaut. Zu Beginn der Messung wurde eine repräsentative Stelle im Aerogel für die Untersuchung festgelegt. Diese Stelle wurde stets während des ganzen Versuchs beobachtet. Es wurde eine Pore auf der festgelegten Stelle ausgewählt, ihre Größe vermessen und ein Bild aufgenommen. Danach wurde die Probe in der DDS Maschine mit $5 \text{ }\mu\text{m/s}$ und einer 500 N Kraftdose komprimiert. In Schritten von 5 % Kompression wurde die Maschine gestoppt, die Pore erneut vermessen und aufgenommen. Nach dem Erreichen der maximalen Kompression wurden die Proben in 5 %-Schritten sofort entlastet. Sowohl eine höhere als auch eine niedrigere Kompressionsgeschwindigkeit als $5 \text{ }\mu\text{m/s}$ empfiehlt sich

nicht. Ist die Kompression zu schnell, kann die ausgewählte Stelle aus dem Betrachtungsbereich verloren werden, aufgrund der schnellen Bewegung der Probe. Die Messung muss in diesem Fall neu gestartet werden. Dagegen führt eine langsame Kompression zur Aufladung der Probe, was zu einer schlechten Qualität der Aufnahmen führt oder eine Aufnahme unmöglich macht.

5.4 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit der Aerogele wurde mittels eines instationären Verfahrens (transientes Flächenquellenverfahren, HotDisk TPS 2500 S, Hot Disk, Schweden) bestimmt. Bei diesem Verfahren wurde der Sensor 5501 mit dem Sensorradius 6,4 mm zwischen zwei identischen Proben mit einem Probendurchmesser von ca. 50 mm und einer Höhe von 7-20 mm platziert und ein konstanter Strom mit einer Stromleistung von 5-8 mW für 40-80 s am Sensor angelegt. Der Sensor wird dabei sowohl zum Aufheizen der Probe als auch zur Messung des Temperaturanstiegs eingesetzt; die Widerstandsänderung wird als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Alle Messungen wurden bei 25 ± 3 °C, einer Luftfeuchtigkeit unter 40 % und bei Umgebungsdruck durchgeführt.

5.5 Thermogravimetrische Analyse

Die thermische Zersetzung der Proben wurde mithilfe der thermogravimetrischen Analyse (TG 209 F1 Iris, Netzsch Gerätebau GmbH, Deutschland) untersucht. Die Aufheizung erfolgte von 25 °C bis 1000 °C unter einem Argonfluss von 20 mL/min und mit einer Aufheizrate von 10 K/min.

5.6 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der Proben wurde mittels der Stickstoffadsorption bestimmt (TriStar II, Micromeritics, USA). Die spezifische Oberfläche wurde dabei nach der BET-Methode errechnet. Vor der Messung wurden alle Proben für 4 Stunden bei 110 °C und 0,2-0,3 mbar ausgeheizt (VacPrep 061, Micromeritics, USA) zur Entfernung der Wasser- oder Lösemittelreste aus den Poren.

5.7 Rheologische Untersuchungen und Infrarotspektroskopie (IR)

Mit Hilfe von rheologischen Methoden wurden der Gel-Punkt und die dynamische Viskosität der Lösungen untersucht (Haake MARS, ThermoFischer Scientific, Deutschland). Die

Viskosität wurde mit einer Platte-Platte Geometrie (P35/Ti) gemessen. Dabei wurde mit einer Frequenz von 6,28 rad/s gemessen. Der Plattenabstand betrug 1,0 mm. Die Temperatur wurde mit einem Thermostaten kontrolliert (Rheonaut, ThermoFischer Scientific, Deutschland). Sowohl die Gel-Punkt-Bestimmung als auch die Viskositätsmessungen wurden bei 60 °C durchgeführt. Alle untersuchten Lösungen wurden gleichzeitig mittels Infrarotspektroskopie analysiert (ATR-FTIR, Thermo Scientific™ Nicolet™ iS10, ThermoFischer Scientific, Deutschland). Die Spektren wurden alle 30 sec aufgenommen mit der Auflösung von 4 cm⁻¹ im Bereich 500-4000 cm⁻¹. Die Spektren wurden zum Monitoring der sinkenden Formaldehydkonzentration verwendet und mithilfe der Opus-Software (Bruker, Deutschland) ausgewertet.

Für die Viskositätsbestimmung gekoppelt mit ATR-FTIR wurde eine frische Lösung hergestellt. Es wurden 2-3 mL Lösung mit einer Einwegpipette entnommen und zwischen die temperierte Platten des Rheometers eingebracht und analysiert. Die frische Lösung wurde dann dicht in einem Kunststoffbecher verschlossen und in den Ofen bei 80 °C gestellt. In zeitlichen Abständen von 20 Minuten wurden die Aliquoten auf gleiche Weise entnommen und gemessen. Nach 180 Minuten wurde die Analyse beendet.

Für die Gel-Punkt-Bestimmung wurde ebenso parallel die ATR-FTIR Einheit verwendet. Hierzu wurden 2-3 mL einer frischen Lösung zwischen den Platten eingebracht, mit der Kunststoffkappe abgedeckt und 3 Stunden bei 60 °C gemessen.

6 Flexible Resorcin-Formaldehyd-Aerogele

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Synthesen entwickelt, die zu drei neuartigen Aerogeltypen mit unterschiedlichen Verformungsgraden führen.

6.1 Synthese und Klassifizierung von flexiblen Resorcin-Formaldehyd-Aerogelen

Zur Herstellung von flexiblen Resorcin-Formaldehyd-Aerogelen wurde das Sol-Gel-Verfahren eingesetzt. Wie in den folgenden Kapiteln dargestellt wird, ist dieser Prozess äußerst empfindlich auf geringfügige Veränderungen, wie des pH-Werts, der Rührzeiten sowie des Volumens der Lösung. Aus diesem Grund wird hier die Synthese von RF-Aerogelen für zylindrischer Proben mit einem Volumen von 100 mL (Durchmesser 51 mm) detailliert beschrieben und in der Tabelle 6-1 zusammengefasst.

Tabelle 6-1: Synthese und Klassifizierung von flexiblen RF-Aerogelen.

Aerogel	Abkürzung	Rührzeit, [Min]	Waschen	Trocknung
Low-flexible RF	lf-RF	30	-	Unterkritisch bei 80 °C 24 h
Kork RF	c-RF	60	-	Unterkritisch bei 80 °C 24 h
Super-flexible RF	sf-RF	60	6 mal mit Aceton	Überkritisch bei 50 °C, 83 bar

Alle Chemikalien, bei denen keine weiteren Angaben gemacht werden, wurden im Reinheitsgrad „zur Analyse“ bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde stets entionisiertes Wasser mit einem pH-Wert von 6,00-6,50 und elektrischer Leitfähigkeit $< 8 \mu\text{S}/\text{cm}$ verwendet. Im Wasser wurde Resorcin (98 %, Aldrich, Deutschland) innerhalb von 5 Minuten aufgelöst, dabei wurde mit einem Kreuzrührstab (Länge 38,51 mm; Höhe 11 mm; Durchmesser 8,93 mm) und einer Geschwindigkeit von 150 rpm gerührt. Nach der Zugabe von Formaldehyd (37 Gew.-% mit 10 % Methanol stabilisiert, Merck, Deutschland) wurde weitere 5 Minuten gerührt. Anschließend wurde festes, wasserfreies Natriumkarbonat (Aldrich, Deutschland) zugegeben. Die molaren Verhältnisse der Edukte betrugen: Resorcin/Wasser (R/W) = 0,008; Resorcin/Katalysator (R/C) = 50 und Resorcin/Formaldehyd (R/F) = 0,500. Nach weiteren 5 Minuten Rühren wurde der pH-Wert im Bereich 5,30-5,60 mit 2 N HNO_3 (Alfa Aesar, Deutschland) innerhalb von 2 Minuten eingestellt. Dabei wurde die Säure tropfenweise zugegeben und der pH-Wert kontinuierlich mit einem pH-Meter (SevenEasy, Mettler Toledo, Deutschland) und einer Elektrode auf Polymerbasis InLabExpert Pro (Messgenauigkeit $\pm 0,01$, Mettler Toledo, Deutschland) kontrolliert. Danach wurde die Lösung bei Raumtemperatur (RT) weitere

30 Minuten gerührt. Mit einem Messzylinder wurden 100 mL (Messgenauigkeit $\pm 0,01$ mL) Lösung V_L abgemessen und anschließend in einem Polypropylen-Becher (Durchmesser 51 mm, VWR, Deutschland) dicht verschlossen in einen Ofen (Mettler, Deutschland) bei 80 °C gestellt. Die Gelation und die Alterung der Gele fanden im Ofen statt. Nach sieben Tagen bei 80 °C wurden die Gele auf Raumtemperatur abgekühlt. Häufig wurde auf den Gelen eine klare Lösung beobachtet, das Volumen dieser Flüssigkeit V_F wurde mit einem Messzylinder bestimmt, anschließend wurde diese Lösung entsorgt. Aus den gemessenen Volumina wurde das Gelationsverhältnis G bestimmt (Gleichung (6-1)).

$$G = \frac{V_L - V_F}{V_L} \cdot 100\% \quad (6-1)$$

Nasse Gele, die mit überkritischem Kohlenstoffdioxid (CO₂ von Praxair mit der Reinheit 4.5, Deutschland) getrocknet werden sollen, wurden in ein Acetonbad für 3 Tage bei RT (21 °C) gelegt. Das Aceton (technisch, Th. Geyer, Deutschland) wurde zweimal am Tag gewechselt. Dabei wurden nicht reagierte Chemikalienreste herausgewaschen und Wasser in den Poren gegen Aceton ausgetauscht. Die überkritische Trocknung wurde in einem Autoklaven (Volumen 12 L, Eurotechnika, Deutschland) bei 83 bar und 50 °C kontinuierlich innerhalb von 5 Tagen (Laufzeit 32 h, Massenfluss 12-15 kg/h) durchgeführt, danach wurde der Druck mit 0,1 bar pro Minute abgelassen.

Die unterkritisch getrockneten Aerogele benötigen keine Vorbereitung für die Trocknung. Die unterkritische Trocknung fand in einem offenen Polypropylen-Gefäß im Ofen 24 h bei 80 °C statt. Dieses Aerogel wird im Folgenden mit dem Kürzel c-RF (von engl. *corky*) bezeichnet.

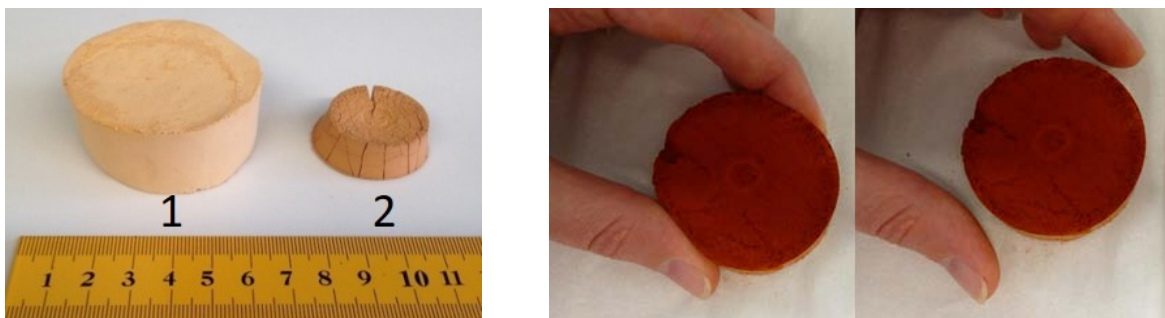


Abbildung 6-1: Links: Überkritisch getrocknetes super-flexibles RF-Aerogel (1) und unterkritisch getrocknetes c-RF-Aerogel (2). Die massive Schrumpfung des korkartigen c-RF-Aerogels wurde durch hohe Spannungsdifferenzen während der Trocknung verursacht. Rechts: Unterkritisch getrocknetes low-flexible RF-Aerogel. Das lf-RF lässt sich leicht reversibel verformen.

Eine höhere Flexibilität weist der zweite Aerogeltyp auf. Dieser hat eine dunkelbraune Farbe (Abbildung 6-1 rechts [100]), seine Poren sind teilweise mit bloßem Auge sichtbar. Dieser Aerogeltyp wird lf-RF (von engl. *low-flexibel*) genannt. Die höchste Flexibilität besitzt das

super-flexible RF-Aerogel (Abbildung 6-1, links, 1) welches im Rahmen dieser Arbeit mit der Abkürzung sf-RF (super-flexibel) bezeichnet wird. Das sf-RF hat eine vergleichbare Farbe wie c-RF und ist sehr weich und elastisch.

6.2 Einflussfaktoren auf die Mikrostruktur und die Flexibilität

Bei der Herstellung von RF-Aerogelen ist eine Vielzahl von Parametern variabel. Um den Einfluss einzelner Parameter auf die Mikrostruktur und die Flexibilität zu untersuchen, wurden der pH-Wert, der Katalysator-, Wasser- und Formaldehydgehalt sowie die Rührzeit und die Trocknungsart variiert.

6.2.1 Katalysatorgehalt

Um den Einfluss des Katalysatorgehaltes auf die Mikrostruktur und die Flexibilität zu untersuchen, wurde das Verhältnis R/C zwischen 50 und 500 variiert. Das R/F- und R/W-Verhältnis, sowie der pH-Wert wurden dabei konstant gehalten ($R/W = 0,008$; $R/F = 0,5$; $pH = 5,30-5,60$).

6.2.1.1 Reaktionsgeschwindigkeit und rheologische Untersuchungen des Sol-Gel Prozesses mit unterschiedlichem Katalysatorgehalt

Die Proben mit Resorcin/Katalysatorverhältnis 50 bis 500 (Abbildung 6-2, Schritte 1 und 2) wurden nach der Gelation und siebentägiger Alterung bei Umgebungsdruck und 80 °C getrocknet. Die Gelation fand nur mit $R/C = 50$ statt (Abbildung 6-2, 3a), während andere Lösungen mit $R/C = 100, 200, 300, 400$ und 500 leicht trüb wurden und eine wasserähnliche Viskosität aufwiesen. An den Gefäßwänden und auf dem Boden der Probengefäße bildeten sich große, dunkelbraune Teilchen, die zu einer Schicht von etwa 2-3 mm aggregierten (Abbildung 6-2, 3b). Vermutlich hat im Fall $R/C > 50$ eine heterogene Keimbildung stattgefunden. Das bedeutet, dass die Teilchen sich an einer Grenzfläche (Oberfläche von Gefäßboden und Gefäßwänden) bilden konnten, jedoch nicht im freien Volumen. Im Fall $R/C = 50$ bildeten sich Teilchen an den Gefäßwänden und im freien Lösungsmittel. Sie verknüpften sich anschließend zu einem Netzwerk.

Der Katalysatorgehalt spielt eine wichtige Rolle in der Synthese von RF-Aerogelen. Ist die Katalysator-Konzentration niedrig, sinkt auch die Konzentration des Resorcinat-Ions, was die Reaktion mit Formaldehyd verlangsamt. Indirekt ist die Reaktionsgeschwindigkeit über die sinkende Formaldehydkonzentration bestimmbar (siehe Gleichung (6-2)):

$$v_R = -\frac{d[F]}{dt} = -\frac{d[R^-]}{dt} = k \cdot [F] \cdot [R^-] \quad (6-2)$$

wobei k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist.

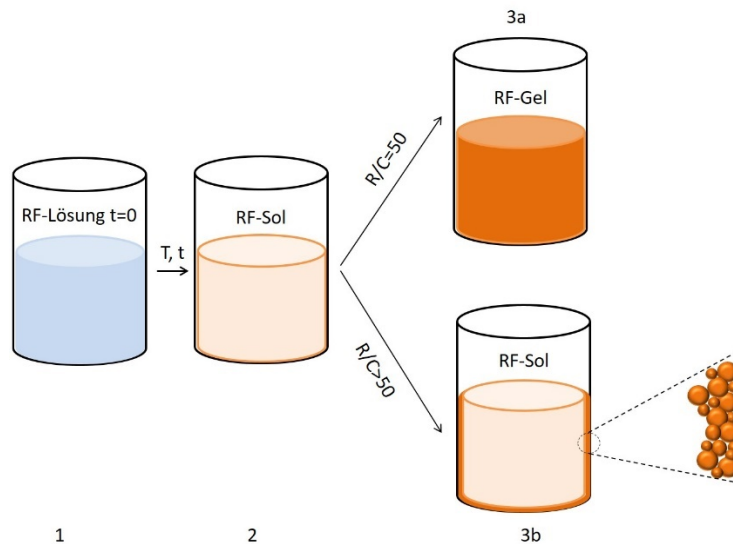


Abbildung 6-2: Einfluss des Katalysatorgehaltes auf die Gelation: Nachdem eine frische RF-Lösung (1) erwärmt wird, bildet sich nach einer gewissen Zeit das RF-Sol (2). Sind ausreichend viele kolloidale Teilchen im Sol vorhanden, wie im Falle $R/C = 50$, kommt es zur Netzbildung zwischen den Wänden des Behälters, ein Gel-Körper wird gebildet (3a). Liegen nicht ausreichend viele Teilchen im Sol vor, wie mit $R/C > 50$, kommt es lediglich zur Ausbildung einer dünnen Gelschicht von 2-3 mm an den Gefäßwänden und auf dem Gefäßboden (3b).

Die Formaldehydkonzentration wurde mittels IR-Spektroskopie bestimmt. Die für Formaldehyd charakteristischen Absorptionsbanden sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst.

Tabelle 6-2: Charakteristische Absorptionsbanden für Formaldehyd und Methylenglycol [101].

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Funktionelle Gruppe
3350-3400	-OH Deformationsschwingung
2822-2980	-CH Deformationsschwingung
2724-2914	-CH Streckschwingung Obertöne
1390-1447	-C-H Streckschwingung
1158	-C-O Deformationsschwingung
1108, 1023	-C-OH Deformationsschwingungen

Die Infrarotspektren der RF-Lösung während des Sol-Gel-Prozesses ($t = 0-140$ Min) sind in Abbildung 6-3 abgebildet. Der breite Absorptionspeak bei 3400 cm^{-1} ist der OH Streckschwingungen des Wassers und die Banden bei 1594 , 1498 und 1475 cm^{-1} sind der Doppelbindung am aromatischen Ring des Resorcins zuzuordnen.

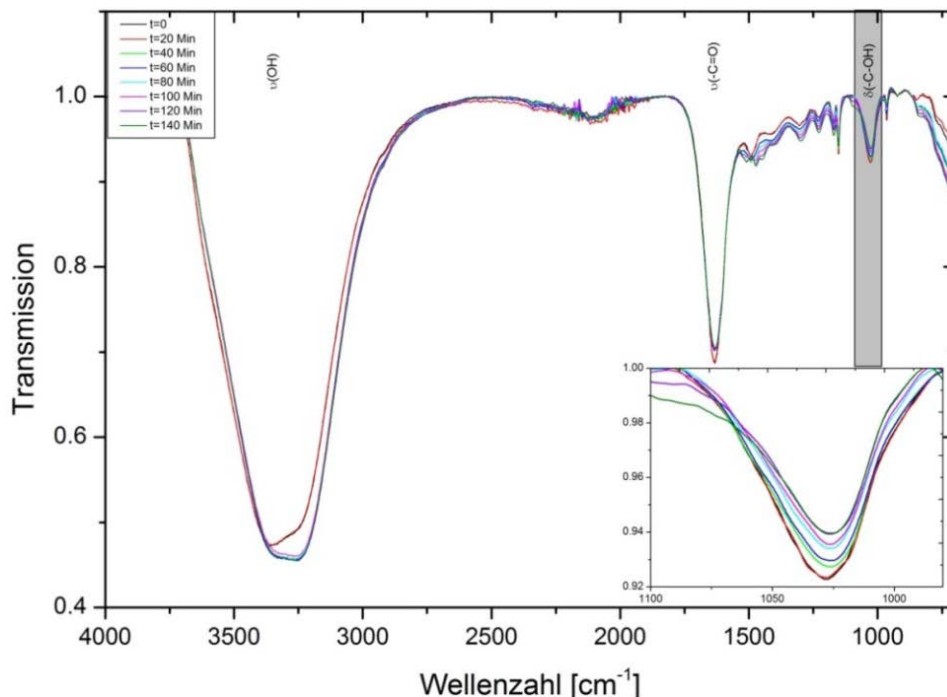


Abbildung 6-3: Infrarotspektren einer RF-Lösung ($R/C = 50$; $R/F = 0,5$; $R/W = 0,008$) zeigen den Reaktionsverlauf bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Bandenfläche bei 1028 cm^{-1} ist charakteristisch für Methylenglycol und nimmt mit fortschreitender Reaktion ab.

Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes kann die Formaldehydkonzentration mittels IR-Spektroskopie bestimmt werden. Die Absorptionsintensität der stoffspezifischen Banden ist direkt proportional zur Konzentration des absorbierenden Stoffes. Für Formaldehyd, das in wässriger Lösung in Form von Methylenglycol vorliegt, können die Flächen der Banden von -C-O (1108 cm^{-1}), -C-OH (1023 cm^{-1} ; in dieser Arbeit bei 1028 cm^{-1} beobachtet) und -C-H (992 cm^{-1}) Deformationsschwingungen zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration verwendet werden. Aufgrund der schwachen Intensität des Absorptionspeaks bei 992 cm^{-1} und der Überlappung des Absorptionspeaks bei 1108 cm^{-1} mit einem anderen Peak der C-O-C Deformationsschwingungen (1116 cm^{-1}), wurde zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration der Absorptionspeak bei 1028 cm^{-1} verwendet.

Die Peakfläche A_F bei 1028 cm^{-1} wurde mit Hilfe der Opus-Software bestimmt und entspricht zu Beginn der Messung der Anfangs- Formaldehydkonzentration $C_{F(t=0)} = 0,82\text{ mol/L}$

(R/C = 50; R/F = 0,5; R/W = 0,008). Die Formaldehydkonzentration zum Zeitpunkt $t = x$ wurde mithilfe der Gleichung (6-3) berechnet.

$$C_{F(t=x), \text{mol/L}} = \frac{C_{F(t=0)} \cdot A_{F(t=x)}}{A_{F(t=0)}} \quad (6-3)$$

Wie in der Abbildung 6-3 (unten rechts) dargestellt ist, wird die Peakfläche mit fortlaufender Reaktion kleiner, die Konzentration des reinen Formaldehyds sinkt und beträgt nach 140 Minuten 0,36 mol/L, während die Banden bei 1450 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ Methylenbrücken) 1100 cm^{-1} (C-O-C Dimethylenetherbrücken) und 1045 cm^{-1} (C-O Streckschwingungen der $-\text{CH}_2\text{OH}$ Gruppe) größer werden.

Die Konzentrationsprofile des Formaldehyds in der Synthese von RF-Aerogelen mit unterschiedlichen Katalysatorgehalten R/C = 50-500 sind in der Abbildung 6-4 dargestellt. Die Formaldehydkonzentration mit dem höchsten Katalysatorgehalt (R/C = 50) sinkt am schnellsten. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde aus der Steigung der Kurven berechnet. Für Reaktionen R/C = 100-200 wurden zwei Steigungen kalkuliert, da die Änderung der Formaldehydkonzentration in den ersten 40 bis 60 Minuten deutlich langsamer ist, als im weiteren Verlauf der Reaktion.

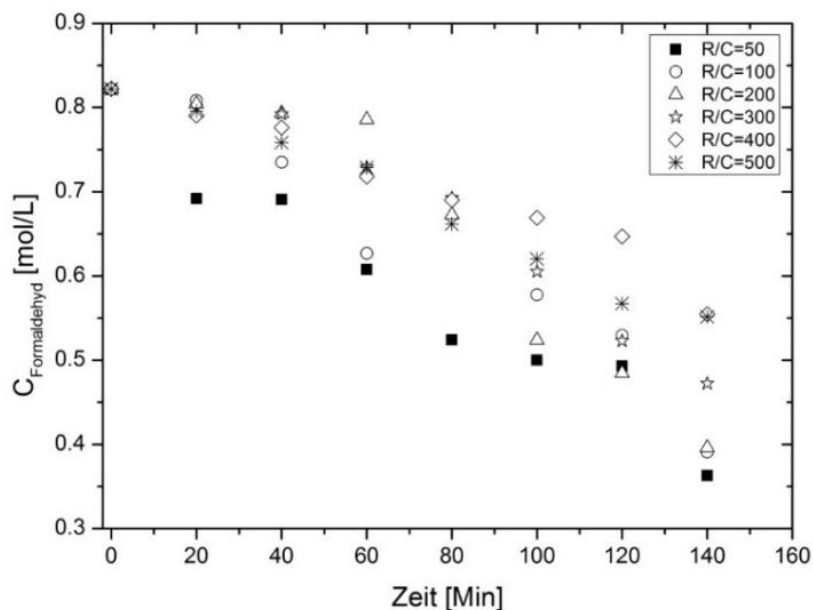


Abbildung 6-4: Änderung der Formaldehydkonzentration während der Synthese von RF-Aerogelen mit unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen R/C = 50-500. Die Formaldehydkonzentration beginnt schon am Anfang des Experiments zu sinken bei R/C = 50, während sie bei R/C > 50 erst nach 40-60 Minuten zu sinken beginnt.

Die ermittelten Werte sind in der Tabelle 6-3 zusammengefasst. Wie erwartet ist die Reaktionsgeschwindigkeit mit $R/C = 50$ am höchsten und sinkt mit abnehmender Katalysatorkonzentration.

Tabelle 6-3: Reaktionsgeschwindigkeiten des Sol-Gel-Prozesses, ermittelt aus der sinkenden Formaldehydkonzentration. Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit ist mit $R/C = 50$, mit abnehmender Katalysatormenge sinkt sie.

R/C	Reaktionsgeschwindigkeit [mol/L·min]
50	$2,9 \cdot 10^{-3}$
100	$6,7 \cdot 10^{-4}$ (t = 0-60 Min) $3,1 \cdot 10^{-3}$ (t = 60-140 Min)
200	$6,01 \cdot 10^{-4}$ (t = 0-40 Min) $4,8 \cdot 10^{-3}$ (t = 40-140 Min)
300	$2,6 \cdot 10^{-3}$
400	$1,7 \cdot 10^{-3}$
500	$2,1 \cdot 10^{-3}$

Zusätzlich zur IR-Spektroskopie wurde die dynamische Viskosität η der RF-Lösungen ermittelt. Hierfür wurden alle 20 Minuten Aliquote (1,6 mL) der Proben, die sich im Ofen bei 80 °C befanden, mit einer Pipette entnommen und im Rheometer untersucht. Die Viskosität der Lösung ist in Abhängigkeit von der Zeit und mit unterschiedlichen R/C-Verhältnissen im Anhang 1 dargestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind schwierig interpretierbar: Die Viskosität der Proben mit $R/C = 50, 100$ und 500 bleibt in den ersten 100 bis 120 Minuten nahezu konstant, danach steigt sie schlagartig an. Bei den Proben mit $R/C = 200-400$ steigt die Viskosität bereits nach 60 bis 80 Minuten an, sinkt aber nach weiteren 40-60 Minuten wieder ab. Der schlagartige Anstieg der Viskosität deutet auf den Sol-Gel-Übergang hin. Die Abnahme der Viskosität nach dem Anstieg würde bedeuten, dass der Gelpunkt im viskosen Sol noch nicht erreicht wurde. Möglicherweise befinden sich die Sole in der Nähe des Gelpunkts, d. h. es liegen ausreichend viele Cluster vor, um ein kontinuierliches Netzwerk zu bilden, aber zu einer Gelbildung kommt es nicht. Womöglich werden Teile des Netzwerkes oder große Cluster aufgrund der Probenentnahme mit der Pipette lokal zerstört, sodass die Viskosität des Sols wieder sinkt. Das heißt, dass die Probenentnahme den gesamten Gelationsprozess beeinflusst bzw. verlangsamt und, dass das Messergebnis nicht den realen Sol-Gel-Prozess widerspiegelt. Es kommt zur Verlängerung der Gelationszeit, da die zerstörten Teile des Netzwerkes sich wieder verbinden müssen.

Aufgrund der eingeschränkten Übertragbarkeit dieses Sol-Gel-Prozesses (inklusive der Probenentnahme) auf den realen Gelationsprozess wurden Viskositätsmessungen auf eine andere Weise durchgeführt. Nachdem eine frische RF-Lösung angesetzt wurde, wurden

1,6 mL der Lösung zwischen zwei Platten des Rheometers platziert, wobei der Spalt zwischen den Platten 1 mm beträgt. Im Oszillationsversuch wurde bei 60 °C die Gelation der Lösungen beobachtet. Erstaunlicherweise sind in diesem Versuch alle Lösungen ($R/C = 50-500$) geliert, obwohl in den Reaktionsgefäßen mit einem Reaktionsvolumen von 100 mL im Ofen bei 80 °C lediglich die Lösung mit $R/C = 50$ gelierte. Vermutlich spielen die Unterschiede im Volumen (100 mL und 1,6 mL) der Lösungen und dem Abstand zwischen den Wänden im Reaktionsgefäß (51 mm) bzw. dem Abstand zwischen den Platten des Rheometers (1 mm) eine entscheidende Rolle. Ein Gelkörper kann sich nur dann bilden, wenn sich eine Netzwerkkette zwischen den Wänden des Behälters aus vorhandenen Solteilchen bildet. Demnach beginnt dieser Prozess an den Wänden und je kleiner der Abstand zwischen den Flächen ist, desto schneller kommt es zur vollständigen Gelation. Es wurde bereits erwähnt, dass sich bei den Proben mit $R/C = 100-500$ kein Gelkörper im Ofen gebildet hat, wohl aber eine Partikelschicht von 2-3 mm auf den Wänden (Abbildung 6-2, 3b). Im Reaktionsgefäß ist diese Schichtdicke nicht ausreichend groß, um ein Gelkörper zu bilden. Dagegen reicht diese Schichtdicke im schmalen Spalt zwischen den Platten des Rheometers aus, um ein kontinuierliches Netzwerk auszubilden. Es kommt zur Gelation der Lösung. Die Beobachtungen aus zwei unterschiedlichen Viskositätsmessungen (mit Probenentnahme und ohne) zeigen, dass eine Übertragung der Messergebnisse auf den realen Sol-Gel-Prozess (hier: auf den in einer Probe von 100 mL) nicht möglich ist. Trotzdem erlauben die Ergebnisse einen relativen Vergleich der ermittelten Gelpunkte untereinander.

In der Abbildung 6-5 ist die dynamische Viskosität als Funktion der Zeit und mit unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen aufgetragen. Wie erwartet steigt die Viskosität der Probe mit dem höchsten Katalysatorgehalt ($R/C = 50$) am schnellsten.

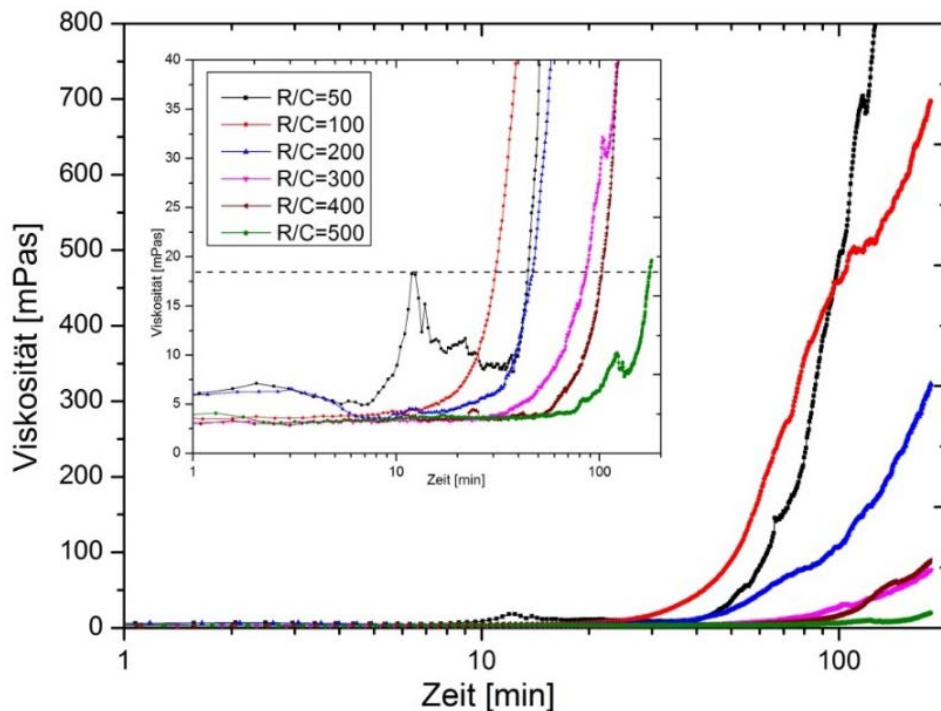


Abbildung 6-5: Zeitliche Änderung der Viskosität in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration. Mit steigendem Katalysatorgehalt nimmt die Zeit bis zum Gelpunkt ab. Die Probe mit $R/C = 50$ zeigt zwei Anstiege der Viskosität bei 11 Min und 47 Min. An diesen Punkten werden die Gelpunkte der Lösung ermittelt. Im oberen, linken Teil der Abbildung ist eine Hilfslinie bei $\eta = 18,5$ mPas gezeichnet, an den Schnittpunkten dieser Linie mit den Messkurven wurden die Gelpunkte der anderen Lösungen bestimmt.

Die Viskosität der RF-Lösung mit $R/C = 50$ steigt nach 11 Minuten von 5-6 mPas auf 18,5 mPas, an diesem Punkt kreuzen sich zum ersten Mal Verlustmodul G'' und Speichermodul G' (Abbildung 6-6). Der Punkt, an dem der Verlustmodul dem Speichermodul entspricht, ist der Gelpunkt. Die Viskosität sinkt anschließend leicht (9-11 mPas), steigt wieder nach weiteren 36 Minuten und bleibt > 800 mPas. Nach insgesamt 47 Minuten kreuzen sich G' und G'' erneut. Theoretisch können beide Punkte bei 11 Minuten und bei 47 Minuten als Gelpunkte interpretiert werden. Vermutlich ist das Netzwerk des Gels, dass sich nach 11 Minuten ($\eta = 18,5$ mPas) gebildet hat, schwach vernetzt, sodass es durch die Oszillationsbewegung der Platte beschädigt wurde – die Viskosität ist daher wieder gesunken. Anschließend bildet sich im Laufe des Sol-Gel-Prozesses erneut ein Netzwerk, welches zu diesem Zeitpunkt (47 Minuten) stärker vernetzt ist. Es kommt zur Bildung eines stabilen Gelkörpers.

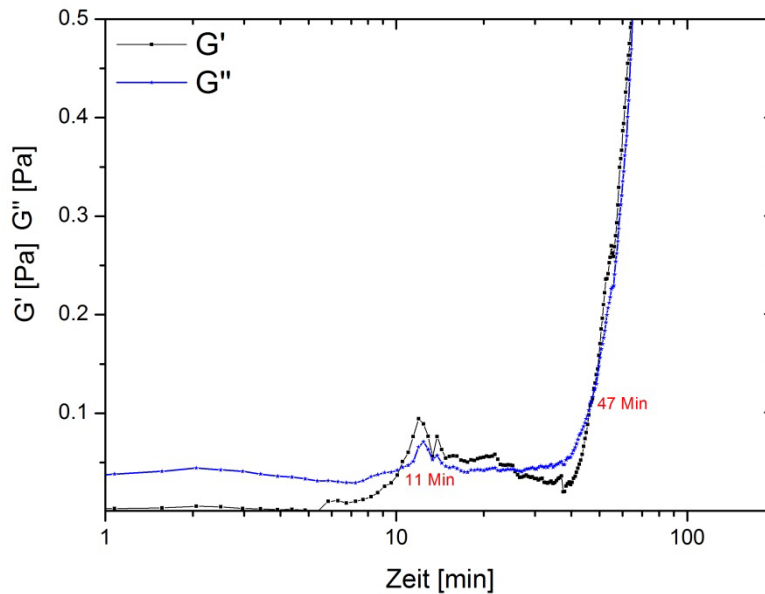


Abbildung 6-6: Bestimmung der Gelpunkte am Schnittpunkt des Verlust- G'' und des Speichermoduls G' von der Probe mit $R/C = 50$. Zwei Schnittpunkte nach 11 und 47 Minuten wurden ermittelt.

So wird in Rahmen dieser Untersuchung der Gelpunkt nach 2 unterschiedlichen Methoden bestimmt:

- Die Methode 1 basiert auf der Definition des Gelpunktes und wird am Schnittpunkt $G' = G''$ angewendet. Im Falle $R/C = 50$ ist dieser Punkt bei 47 Minuten erkennbar.
- Die Methode 2 basiert auf der Annahme, dass sich ein Gelkörper bereits beim Erreichen von $\eta = 18,5$ mPas ausgebildet hat. So wird der Gelpunkt an diesem Punkt bestimmt und ist bei $R/C = 50$ nach 11 Minuten erreicht. Zur Veranschaulichung ist bei $\eta = 18,5$ mPas in der Abbildung 6-5 eine Hilfslinie durchgezogen, am Schnittpunkt dieser Linie mit den Messkurven wurden die Gelpunkte nach Methode 2 ermittelt.

Die Ergebnisse der beiden Methoden sind in der Tabelle 6-4 zusammengefasst.

Tabelle 6-4: Ermittelte Gelpunkte der RF-Lösungen mit unterschiedlichem Katalysatorgehalt bestimmt nach der Methode 1* und der Methode 2.**

R/C	Gelpunkt nach Methode 1* [Min]	Gelpunkt nach Methode 2** [Min]
50	47	11
100	30	31
200	44	47
300	64	86
400	75	102
500	118	176

*Gelpunkt bestimmt am Schnittpunkt des Verlust- und Speichermoduls

**Gelpunkt bestimmt nach Erreichen der Viskosität $\eta = 18,5$ mPas

6.2.1.2 Diskussion

Die Ergebnisse beider Methoden zur Gelpunktbestimmung zeigen den gleichen Trend: Die Lösungen gelieren umso schneller, je höher der Katalysatorgehalt ist (Abbildung 6-7). Es ist aber ein Ausreißer vorhanden. Der Gelpunkt der Probe mit R/C = 50, bestimmt am Schnittpunkt $G' = G''$, liegt bei 47 Minuten, während er bei den Proben mit R/C = 100 bzw. mit R/C = 200 bei 30 Minuten bzw. bei 44 Minuten liegt. Das würde bedeuten, dass die Reaktionen in der Probe mit R/C = 50 langsamer als in den beiden anderen Proben ablaufen.

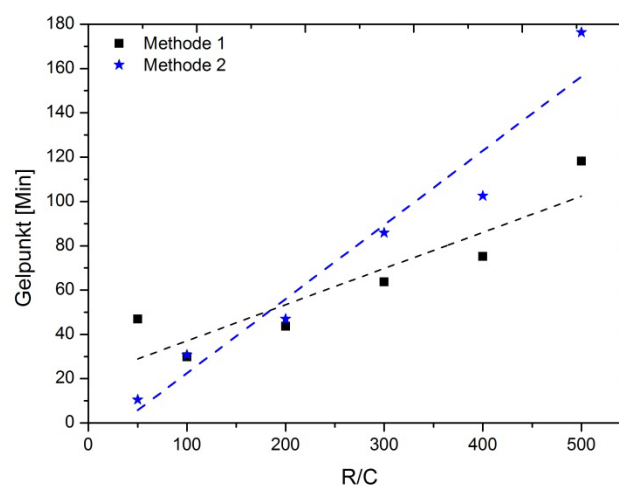


Abbildung 6-7: Nach zwei verschiedenen Methoden ermittelte Gelpunkte einer RF-Lösung in Abhängigkeit des Katalysatorgehalts. Beide Methoden deuten auf einen linearen Zusammenhang zwischen Katalysatorgehalt und Gelationsdauer.

Anhand der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten konnte aber festgestellt werden, dass dies nicht zutrifft. Besonders in den ersten 40-60 Minuten unterscheiden sich die

Reaktionsgeschwindigkeiten sehr stark. Die Probe mit $R/C = 50$ wies die höchste Reaktionsgeschwindigkeit auf und sollte am frühesten gelieren. Aufgrund dessen ist die Annahme plausibel, dass die Lösung bereits bei 11 Minuten (Methode 2) geliert und nicht erst nach 47 Minuten (Methode 1).

Die Untersuchungen des Einflusses der Katalysatorkonzentration auf die Flexibilität zeigten, dass flexible RF-Aerogele nur mit $R/C = 50$ hergestellt werden konnten. Eine hohe Katalysatorkonzentration beschleunigt die Additionsreaktion, was die Bildung vieler Di-, Tri- und höherer Oligomere zur Folge hat. Ein Netzwerk bildet sich, beispielsweise mit $R/C = 50$, schon nach 14 Minuten. Im Vergleich dazu liegen die Gelpunkte der RF-Lösungen mit $R/C = 100-500$ zwischen 30 und 176 Minuten (Die Messkurven der Proben mit $R/C = 100-500$ befinden sich im Anhang 2 bis 6). Die ermittelten Gelpunkte gelten für Volumina von 1 mL.

Mit einem R/C -Verhältnis von 50 konnten flexible Aerogele hergestellt werden. Weitere Versuche wurden stets mit $R/C = 50$ durchgeführt.

6.2.2 pH-Wert

6.2.2.1 Synthese und Eigenschaften der RF-Aerogele im pH-Bereich von 4,35 bis 7,50

Der pH-Wert der Lösung spielt eine entscheidende Rolle in der Synthese von flexiblen RF-Aerogelen. In dieser Arbeit wurde der pH-Wert im letzten Syntheseschritt mit 2 N Salpetersäure eingestellt. Das Ansäuern während der Synthese wurde zunächst von Lin und Ritter beschrieben [39]. Dadurch wird das 3-tägige Säurebad der nassen Gele überflüssig, das R.W. Pekala zur Beschleunigung der Polykondensation eingeführt hat.

In Abbildung 6-8 ist die Änderung des pH-Wertes während der Synthese dargestellt. Im ersten Schritt liegt entionisiertes Wasser mit neutralem pH-Wert vor. Nach der Zugabe (2. Schritt in Abbildung 6-8) von Resorcin sinkt der pH-Wert auf 4,6-4,8. Aufgrund der phenolischen Hydroxygruppen reagiert Resorcin im Wasser schwach sauer ($pK_s = 9,48$ [6]). Die Zugabe von Formaldehyd im dritten Schritt setzt den pH-Wert der Lösung leicht ab. Formaldehyd reagiert im Wasser ebenfalls schwach sauer ($pK_s = 13,3$ [6]). Nach der Zugabe des Katalysators (Schritt 4) steigt der pH-Wert auf 7,5-7,7 und wird im letzten (fünften) Syntheseschritt durch das Ansäuern mit Salpetersäure herabgesetzt. Mit fortschreitender Reaktion bei 80 °C sinkt der pH-Wert kontinuierlich in den ersten 30 Minuten und bleibt nahezu konstant bis zur vollständigen Gelation der Lösung.

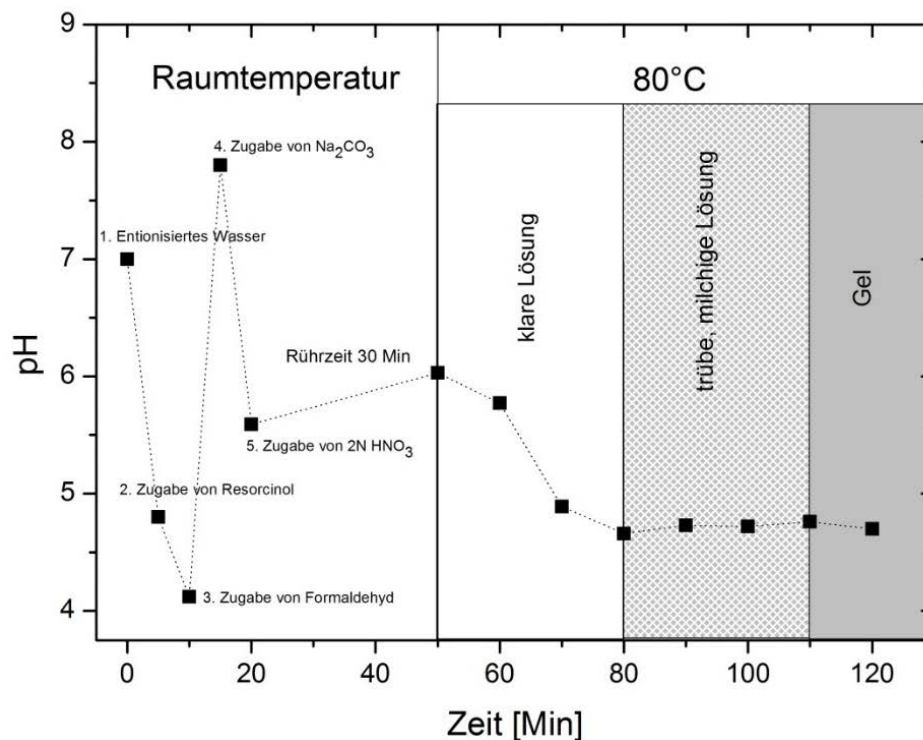


Abbildung 6-8: Die Veränderung des pH-Wertes während der Synthese ($R/C = 50$; $R/W = 0,008$; $R/F = 0,5$). Der pH-Wert steigt während des Rührens bei Raumtemperatur und sinkt bei 80 °C bis $pH = 4,6$. Nach insgesamt 110 Minuten ist die Lösung geliert.

Der Einfluss des pH-Wertes wurde im Bereich von 4,35-7,50 untersucht. Fünf Minuten nach der Zugabe von Natriumcarbonat wurde der pH-Wert in diesem Bereich eingestellt. Dann 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und schließlich im Ofen bei 80 °C sieben Tage geliert und gealtert. Die RF-Gele wurden unterkritisch (beim Umgebungsdruck) bei 80 ° getrocknet. Die Variation des pH-Wertes hat einen großen Einfluss auf die Haptik der Aerogele und kann in entsprechend des im fünften Syntheseschritt eingestellten pH-Wertes in Bereiche eingeteilt werden.

Im ersten Bereich, bei dem die Lösung auf einen pH-Wert unterhalb von 5,00 eingestellt wurde, konnte auch nach 14 Tagen keine Gelation festgestellt werden. Lediglich eine dünne Schicht großer, mit bloßem Auge erkennbarer Partikel wurde an den Behälterwänden beobachtet. Die Proben im pH-Wert Bereich zwischen 4,35 und 4,80 konnten entsprechend nicht analysiert werden und wurden verworfen.

Im Bereich mit pH-Werten von 5,00 bis 5,70 konnten flexible Aerogele hergestellt werden. Jedoch gibt es hier Übergangsbereiche $5,00 < \text{pH} < 5,30$ und $5,60 < \text{pH} < 5,70$ in denen trotz Einhaltung identischer Synthesebedingungen sowohl flexible als auch nicht-flexible, steife oder auch korkartige RF-Aerogele entstehen und eine Reproduzierbarkeit nicht möglich war. Einige Proben des pH-Wert Bereichs von 5,00 bis 5,30 sind sehr instabil und konnten nicht immer als Monolithe aus dem Synthesebecher herausgeholt werden. Infolge dessen konnte die Schrumpfung dieser Aerogele nicht an allen Proben bestimmt werden.

Bei Synthesen mit pH-Werten im Bereich von 5,30 bis 5,55 konnten stets flexible RF-Aerogele hergestellt werden. Oberhalb eines pH-Wertes von 5,70 (im Bereich zwischen $5,80 < \text{pH} < 7,50$) wurden harte, Bakelit ähnliche Materialien hergestellt.

Auch farblich unterscheiden sich die hergestellten Proben. Abbildung 6-9 zeigt Aufnahmen der synthetisierten RF-basierten Materialien. RF-Aerogele, die bei einem pH-Wert von 5,00 synthetisiert wurden, sind dunkelrot. Die flexiblen Aerogel-Proben synthetisiert mit einem pH-Wert 5,30-5,40 sind orange, wobei Aerogele mit einem pH-Wert von 5,30 eine dunkelorange und mit $\text{pH} = 5,40$ eine hellorange Farbe aufweisen. Die in der oberen Reihe abgebildeten flexiblen Aerogele sind nur leicht geschrumpft (4,6-8,1 %) und ihre grobporöse Struktur ist mit bloßem Auge erkennbar, während die nicht-flexiblen Aerogele eine weit höhere radiale Schrumpfung aufweisen. Aufgrund der hohen Schrumpfung sollten diese Materialien statt Aerogele Xerogele genannt werden.

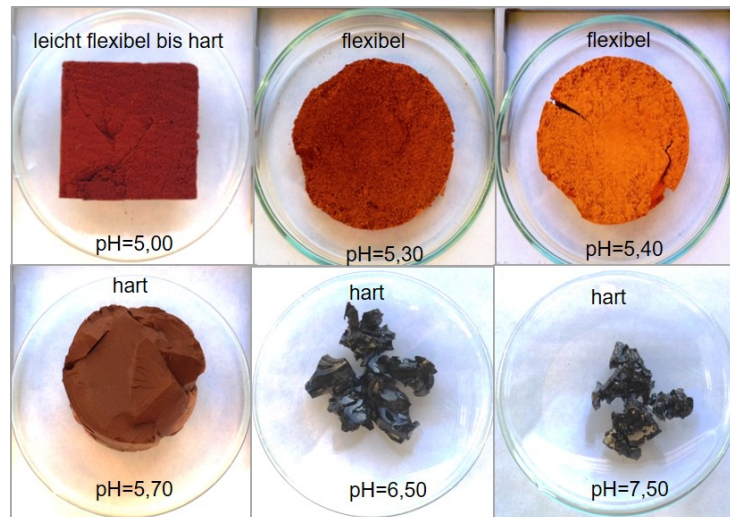


Abbildung 6-9: RF-Aerogele und RF-Xerogele synthetisiert mit unterschiedlichen pH-Werten. Hell- bis dunkelorange farbige flexible Aerogele wurden hergestellt im pH-Bereich 5,00-5,40. Liegt der eingestellte pH-Wert oberhalb von 5,70, sind die Materialien sehr hart, glasartig und stark geschrumpft. Sie werden RF-Xerogele genannt.

Proben, des Übergangsbereichs (nicht reproduzierbar), die beispielsweise bei einem pH-Wert von 5,60 synthetisiert wurden, schrumpfen während der Trocknung um 5,5 % im Fall eines flexiblen Probekörpers, hingegen bei einem nicht-flexiblen kann die Schrumpfung bis zu 16,6 % betragen (Tabelle 6-5). Ähnliche Beobachtungen konnten bei Proben des pH-Wertes von 5,70 festgestellt werden, sie liegen bei etwa 37,8 % für nicht-flexible, harte Materialien und bei nur 8,1 % für flexible Aerogele. Proben mit pH-Werten von 5,80 bis 7,50 sind alle signifikant geschrumpft (bis zu 63 %). Sie sind kunststoffartig, nicht flexibel, sondern sehr hart und spröde mit Dichten im Bereich von $0,31\text{--}1,16\text{ g/cm}^3$. Aufgrund der drastischen Schrumpfung konnten in diesem pH-Wert Bereich nur wenige Monolithe zur Charakterisierung hergestellt werden. Eine große Anzahl dieser Proben ist während der Trocknung in viele kleine Stücke zerfallen. Lediglich einige Proben sind zumindest teilweise an einem Stück geblieben.

Die umhüllende Dichte der flexiblen Aerogele ist erstaunlich niedrig für unterkritisch getrocknete Gele, die typischerweise etwa $0,3\text{ g/cm}^3$ beträgt [26]. Sie liegt im Bereich $0,07\text{--}0,21\text{ g/cm}^3$ bei $\text{pH} = 5,00\text{--}5,70$.

All diese Erkenntnisse sind in Tabelle 6-5 und Abbildung 6-10 zusammengefasst.

Tabelle 6-5: Schrumpfung und umhüllende Dichte der RF-Aerogele und RF-Xerogele synthetisiert bei unterschiedlichen pH-Werten im Bereich 4,35 bis 7,50. Grün ist der pH-Bereich markiert, in dem flexible RF-Aerogele hergestellt wurden. Blau sind die Übergangsbereiche markiert, mit sowohl flexiblen als auch nicht-flexiblen RF-Aerogelen.

pH	Radiale Schrumpfung [%]	Umhüllende Dichte [g/cm ³]
4,35	n.b.*	n.b.
4,80	n.b.	n.b.
5,00	6,6 (f) 5,8** (n.f)	0,21±0,04 (f) 0,28** (n.f)
5,30	5,7±3,5	0,19±0,15
5,40	6,2±0,8	0,08±0,01
5,45	4,6±3,5	0,08±0,01
5,55	8,0±7,3	0,09±0,01
5,60	5,46** (f) 16,6±14,1 (n.f)	0,07** (f) 0,13±0,03 (n.f)
5,70	8,1** (f) 37,8±11,8 (n.f)	0,09** (f) 0,30±0,08 (n.f)
5,80	35±14	0,31±0,12
6,50	56**	0,87±0,20
7,00	n.b.	0,90±0,23
7,50	63**	1,16±0,09

*nicht bestimmbar; **Wert nur an einer Probe bestimmt

f - flexible RF-Aerogele; n.f – nicht-flexible RF-Aerogele

In der Abbildung 6-10 wird der Einfluss des pH-Wertes als einzustellender Syntheseparameter auf die Dichte des Probekörpers dargestellt. Erkennbar ist, dass nur ein kleines pH-Wert Fenster von 5,30 bis 5,55 existiert, in welchem stets flexible Aerogele mit niedrigen Dichten hergestellt werden können. RF-Aerogele im angrenzenden Rand Übergangsbereich (pH = 5,00-5,30 und 5,60-5,70) weisen aufgrund sehr unterschiedlicher Eigenschaften eine deutlich höhere Streuung der Werte auf. Außerhalb dieses Bereiches hat entweder keine Gelation stattgefunden oder es wurden steife, nicht flexible Materialien synthetisiert.

Es lässt sich feststellen, dass bereits eine geringfügige Veränderung des pH-Wertes ($\pm 0,1$) die Aerogeleigenschaften drastisch verändert.

Dieser Effekt wurde detailliert von Lin und Ritter untersucht [39]. In ihrer Studie wurde der Einfluss des pH-Wertes im Bereich von 5,40 bis 7,50 auf die Aerogelstruktur erforscht. In der basisch-sauren Katalyse wird mit Zugabe von Base die Deprotonierung begünstigt und somit die Reaktivität des Resorcinat-Ions erhöht. Dies führt zur beschleunigten Additionsreaktion

mit Formaldehyd zu Hydroxymethylresorcin und zur Bildung von vielen, kleinen Teilchen in der Lösung.

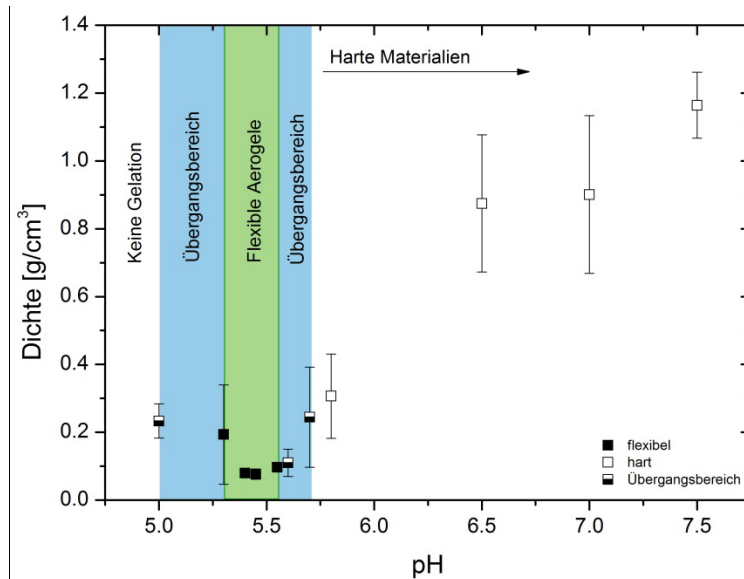


Abbildung 6-10: Einfluss des pH-Wertes auf die umhüllende Dichte und Flexibilität. Flexible Aerogele (grüner Bereich) weisen eine sehr geringe Dichte im Bereich zwischen 0,08 und 0,19 g/cm³ auf. Der Übergangsbereich (blaue Bereiche) von flexibel zu hart zeigt ein pH-Bereich, in welchem sowohl flexible als auch harte Aerogele hergestellt wurden. Eine besonders hohe Streuung der Werte zeichnet diesen Bereich aus. Aufgrund der hohen Schrumpfung steigt bei pH>5,70 die Dichte drastisch.

Ohne ein Ansäuern führt dieser Prozess zur Ausbildung einer feinen Struktur mit nanometerkleinen Teilchen und Poren. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 6-11 veranschaulichen diesen Effekt sehr deutlich. Die Aerogelprobe mit einem pH-Wert von 7,50 weist eine sehr feine Struktur mit nanometerkleinen Teilchen auf. Im Vergleich zu den Proben mit pH = 5,00-5,60, besteht das Netzwerk dieses Materials aus den kleinsten Partikeln (< 100 nm).

Wird die Lösung angesäuert, wirkt das Proton als Katalysator. Die Hydroxygruppe des Hydroxymethylresorcins wird protoniert, es entsteht *o*-Chinonmethid, das aufgrund niedriger Stabilität zeitnah mit einem weiteren Hydroxymethylresorcin reagiert, somit werden zwei Moleküle unter Bildung von Methylen- oder Dimethylenetherbrücken verknüpft [102]. Die Kondensationsreaktion führt zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes. Somit beschleunigt das Ansäuern die Kondensation vorhandener Monomere und führt zur Bildung von größeren Teilchen und größeren Poren. Die REM Bilder veranschaulichen die Abhängigkeit der Teilchengröße von der Konzentration der Protonen, bei besonders hoher Konzentration der Protonen (pH = 5,00) sind besonders große Teilchen im Bereich von 3 bis 5 µm entstanden. Sie sind auch nahezu ideal sphärisch, was häufig bei sauer katalysierten Aerogelen beobachtet wird [38]. Mit sinkender Protonenkonzentration reduziert sich der

Teilchendurchmesser und auch die Teilchenform ändert sich leicht: Die Partikel werden oval förmig. Die Mikrostruktur des flexiblen Aerogels bei $\text{pH} = 5,30$ besteht aus Teilchen unterschiedlicher Größe von 0,5 bis 2,5 μm , die anderen untersuchten Aerogele weisen eine homogene Struktur auf. Bei $\text{pH} = 5,40$ sind die Teilchen etwa 1 μm groß und bei $\text{pH} = 5,70$ sowie bei 6,50 sind sie etwa 100-300 nm groß.

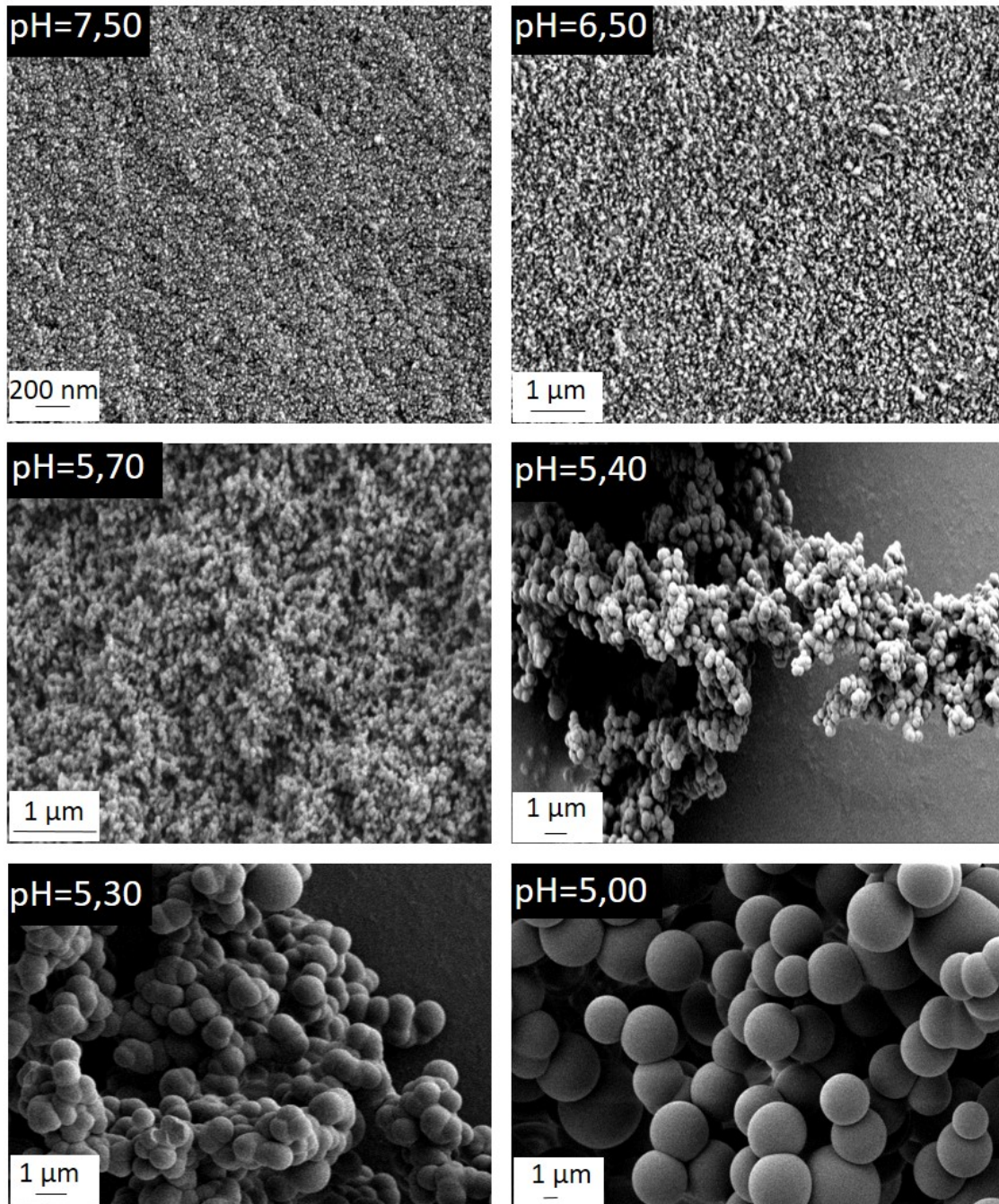


Abbildung 6-11: REM Aufnahmen von RF-Aerogelen mit unterschiedlichen pH-Werten der RF-Lösung. Eine feine, sehr kompakte Mikrostruktur weisen Aerogele auf mit $\text{pH} = 6,50$ und 7,50. Mit steigender Protonenkonzentration bilden sich größere Partikel und weite Poren.

Auffallend ist, dass nicht alle synthetisierten Lösungen komplett geliert sind. Die Lösungen mit $\text{pH} = 5,00$ und $\text{pH} = 5,30-5,60$ sind jeweils zu ca. 30 % und 70 % geliert. Eine vollständige Gelation hat lediglich bei $\text{pH} > 5,70$ stattgefunden. Somit erhöht sich das Gelationsverhältnis mit steigendem pH -Wert. Vermutlich hängt das Gelationsverhältnis mit dem Partikeldurchmesser und der Anzahl der Teilchen zusammen. Die Wahrscheinlichkeit, dass viele, kleine Teilchen im basischen Milieu sich durch die Brownsche Bewegung annähern und durch das Zusammenstoßen koagulieren, ist sehr hoch. Im sauren Milieu dagegen ist die Bewegung der mikrometergroßen Teilchen langsamer und sie tendieren zur Sedimentation. So wurden große Teilchen auf dem Boden und an den Wänden des Behälters bei $\text{pH} < 5,00$ beobachtet. Außerdem bildeten sich auf den Aerogelen bei $\text{pH} = 5,00-5,60$ dünne, kompakte, harte Schichten. Wie in der Abbildung 6-12 dargestellt, bestehen die oberen Schichten aus großen, aufeinanderliegenden Teilchen. Diese Struktur unterscheidet sich sehr stark von der inneren Aerogelstruktur: Die Teilchen scheinen nicht miteinander verbunden zu sein, sondern sie erscheinen wie eine lockere Zusammenlagerung der Partikel. Vermutlich wurden die dreidimensionalen Netzwerke der Aerogele durch Koagulation und die oberen Schichten durch Sedimentation restlicher, großer Teilchen gebildet. Fallen diese Teilchen aus, ohne ein Netzwerk gebildet zu haben, bleibt die Restflüssigkeit auf dem Gel und das Gelationsverhältnis sinkt. Die Schicht wurde stets vor den Messungen (Dichte, spezifische Oberfläche, mechanische Eigenschaften) von der Probe entfernt. Die Aerogele mit pH -Werten über 5,70 sind augenscheinlich homogen.

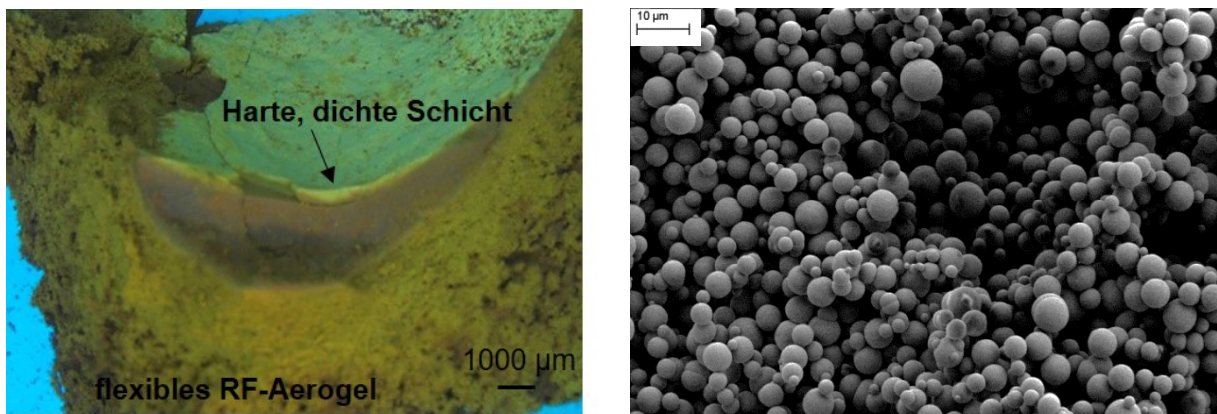


Abbildung 6-12: Links: Eine kompakte, harte Schicht bildet sich auf dem f-RF Aerogel ($\text{pH} = 5,30$), unter der Schicht ist die poröse, lockere Struktur des Aerogels zu erkennen. Rechts: Die REM Aufnahme zeigt eine Zusammenballung der Teilchen ohne erkennbare Verknüpfungen zwischen den einzelnen runden Partikeln.

Die vom pH -Wert abhängige Mikrostruktur beeinflusst wiederum die Eigenschaften der Aerogele. Die Porosität und die spezifische Oberfläche der Aerogele, welche bei verschiedenen pH -Werten hergestellt wurden, unterscheiden sich stark. Verursacht durch die

hohe Schrumpfung, sinkt die Porosität mit steigendem pH-Wert. Ab $\text{pH} = 5,60$ steigt die Schrumpfung der feinen Mikrostruktur mit kleinen Poren, hervorgerufen durch hohe Kapillarkräfte beim Verdampfen der Porenflüssigkeit. In solchen Strukturen bauen sich während der Trocknung Oberflächenspannungsgradienten auf, was zur hohen Schrumpfung der Aerogele führt, so dass diese Materialien sehr niedrige Porosität nach der unterkritischen Trocknung aufweisen. Auf den REM Bildern sind die Poren dieser Proben trotz hoher Vergrößerung kaum erkennbar (Abbildung 6-11). Proben mit dem pH-Wert oberhalb von 7,00 weisen die niedrigste Porosität mit 25-31 % auf. Im Gegensatz zu nicht flexiblen Proben, besteht das Netzwerk der flexiblen Aerogele aus mikrometergroßen Poren, sodass die Kapillarkräfte beim Trocknen niedriger sind (Gleichung (2-10)) und die Strukturen des Gels nach dem Trocknen erhalten bleiben. Leicht geschrumpfte flexible Aerogele weisen eine hohe Porosität im Bereich von 93 bis 95 % auf (Tabelle 6-6). Bei $\text{pH} = 5,00$ ist die Porosität mit 82-86 % leicht niedriger. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Aerogele in diesem pH-Bereich sehr große Poren aufweisen, was die Porosität herabsetzt.

Die spezifische Oberfläche der flexiblen Aerogele ist sehr niedrig. Sie liegt zwischen 2-39 m^2/g . Die Oberfläche der Aerogele mit $\text{pH} < 5,30$ liegt unterhalb von 1 m^2/g und ist somit mit Stickstoff als Adsorbat nicht bestimmbar [103]. Im Gegensatz zu flexiblen Aerogelen, besitzen stark geschrumpfte, nicht flexible Proben mit nanometerkleinen Poren Oberflächen von 80-356 m^2/g .

Die skelettale Dichte der Proben, außer der Proben, deren Synthese bei $\text{pH} = 7,00$ -7,50 stattfand, liegt im Bereich von 1,4 bis 1,5 g/cm^3 . Die Proben, welche bei einem höheren pH-Wert als 7,00 hergestellt wurden, besitzen eine leicht niedrigere skelettale Dichte von 1,3 g/cm^3 . Möglicherweise besteht das Netzwerk dieser Proben aus geschlossenen Poren, die bei Heliumpyknometrie und Stickstoffadsorption nicht zugänglich sind, was sich in niedrigeren Werten widerspiegelt.

Die Untersuchung des pH-Einflusses auf die Flexibilität zeigt eine Abhängigkeit der Mikrostruktur (pH-Abhängigkeit) auf den Verformungsgrad der Aerogele. Leider war die Möglichkeit der Elastizitätsbestimmung nicht bei allen Proben gegeben. Aus stark geschrumpften, harten Proben konnten keine Proben definierter Geometrie hergestellt werden.

Tabelle 6-6: Eigenschaften der RF-Aerogele synthetisiert bei unterschiedlichen pH-Werten im Bereich 4,35 bis 7,50. Grün ist der pH-Bereich markiert, in dem flexible RF-Aerogele hergestellt wurden. Blau sind die Übergangsbereiche markiert, mit sowohl flexiblen als auch nicht-flexiblen RF-Xerogelen.

pH	Porosität [%]	Spezifische Oberfläche [m ² /g]	Kompressions- modul [kPa]	DVR (10%, 4h, 22°C) [%]
4,35	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4,80	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
5,00	86±2 (f) 82** (n.f)	<1 (f) <1 (n.f)	82±110 (f) 150 (n.f)	4,6±5,1 (f) n.b. (n.f)
5,30	88±9	<1	29±15	2,1±2,3
5,40	95±1	2±1	14±5	2,4±1,2
5,45	95±1	5±1	81±10	3,6±2,1
5,55	94±1	3±1	43±9	3,4±0,4
5,60	96** (f) 92±1 (n.f)	39** (f) 19±5 (n.f)	80** (f) 184±165 (n.f)	3,2** (f) n.b. (n.f)
5,70	95** (f) 78±7 (n.f)	<1** (f) 124±62 (n.f)	29** (f) n.b. (n.f)	3,2** (f) n.b. (n.f)
5,80	81±10	80±8	n.b.	n.b.
6,50	46±17	332±80	15900**	n.b.
7,00	31±1	356±54	n.b.	n.b.
7,50	25±4	326±4	140000**	n.b.

*nicht bestimmbar; **Wert nur an einer Probe bestimmt

f - flexible RF-Aerogele; n.f – nicht-flexible RF-Aerogele

6.2.2.2 Mechanische Eigenschaften flexibler RF-Aerogele im pH-Bereich von 5,00 bis 5,70

Die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von dem pH-Wert ist auf der Abbildung 6-13 abgebildet. Die Steifigkeit der Aerogele, die durch den Kompressionsmodul beschrieben wird, ist im Bereich pH = 5,30-5,55 am niedrigsten und steigt im Bereich 5,30 < pH < 5,70. Generell weisen flexible Aerogele sehr niedrige Kompressionsmodule auf, sie liegen mit pH = 5,00-5,70 unter 100 kPa. Es ist deutlich erkennbar, dass die Steifigkeit sowie die Streuung der Werte in den Übergangsbereichen zunehmen. Harte RF-Aerogele weisen, in Gegensatz zu flexiblen, einen höheren Kompressionsmodul auf. Eine hohe Streuung im Übergangsbereich ist durch stark unterschiedliche Steifigkeiten flexibler und nichtflexibler Aerogele hervorgerufen. Zum Beispiel beträgt der Kompressionsmodul eines flexiblen RF-Aerogels mit pH = 5,60 nur 80 kPa und eines harten mit dem gleichen pH-Wert 184 kPa.

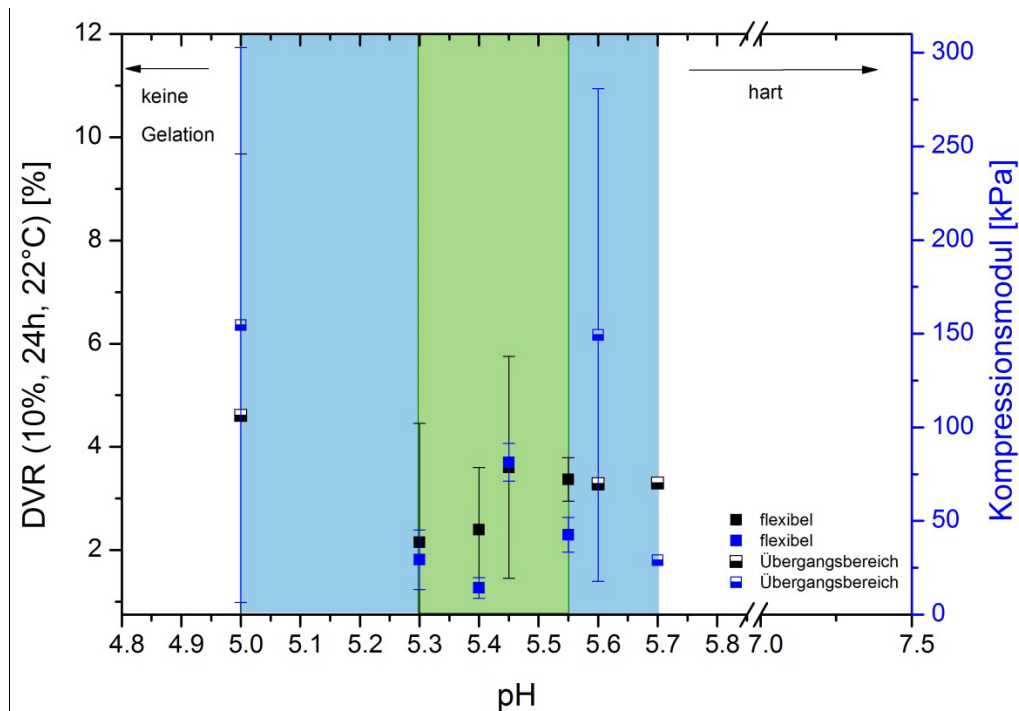


Abbildung 6-13: Druckverformungsrest (DVR) und Kompressionsmodul in Abhängigkeit vom pH-Wert. Der pH-Bereich zwischen 5,30 und 5,70 zeichnet sich durch niedrige DVR-Werte aus, was auf hohe Flexibilität hindeutet. Flexible Aerogele (grüner Bereich) weisen niedrige Kompressionsmodule auf, welche in Korrelation zu DVR stehen. Die Übergangsbereiche (blau markiert) sind durch hohe Streuung gekennzeichnet.

Der Druckverformungsrest drückt die Fähigkeit des Aerogels aus, nach der Belastung die Ursprungsgröße und -form einzunehmen. Bei rein elastischen Materialien ist dieser Wert gleich Null, d. h. die elastische Verformung besteht über die Zeit, in der eine entsprechende Belastung einwirkt. Sind die Belastungen und die dadurch ausgelösten Spannungen im Material zu groß, kommt es zur irreversiblen oder plastischen Verformung des Stoffes. Bei der plastischen Verformung kehrt die Probe nicht wieder zu 100 % in die ursprüngliche Form zurück. Ein Teil der Verformung ist nach wie vor elastisch und somit reversibel, nur ein bestimmter Teil ist plastisch und bleibt dauerhaft bestehen. Im DVR-Test wurde der plastische Anteil der Verformung bei konstanter Krafteinwirkung bestimmt. Aus der Abbildung 6-13 geht hervor, dass eine gewisse Korrelation zwischen dem Kompressionsmodul und dem DVR besteht. Es ist zu erkennen, dass je steifer eine Probe ist, desto höher ist die irreversible Verformung. Lediglich die Probe, die mit pH = 5,60 hergestellt wurde, stellt einen Ausreißer dar. Die Untersuchungen an dieser Probe wurden durch mühsame Probenpräparation erschwert, sodass die Probengeometrie nicht perfekt planparallel gewesen ist. Dadurch entstandene Messfehler haben die Ergebnisse negativ beeinflusst. Allgemein weisen flexible Aerogele, die mit pH-Werten von 5,30 bis 5,70 hergestellt wurden, niedrige DVR-Werte auf, bei einer Kompression um 10 % ist der

plastische Anteil, wie erwartet, klein. Die höchsten Werte von 4,6-7,8 % weisen RF-Aerogele mit pH = 5,00 auf.

6.2.2.3 Diskussion

Es stellt sich die Frage: Warum sind diese Aerogele flexibel? Flexible Aerogele zeichnet eine bestimmte Aerogelstruktur aus. Sie alle besitzen große Poren, die einen Freiraum für eine reversible Verformung des Netzes zur Verfügung stellen. In der Abbildung 6-14 sind mehrere Stellen rot markiert, wo die Porenwände bei Krafteinwirkung sich verformen können ohne sich in der Bewegung gegenseitig zu behindern. Dabei soll aber auch die Partikelgröße beachtet werden. Sind die Teilchen größer oder genau so groß wie die Poren, ist die Verformung erschwert. Werden die Porenwände wie Stäbe betrachtet, bestehend aus runden Teilchen, mit der Höhe L und Breite b , wobei b äquivalent dem Teilchendurchmesser ist (Abbildung 6-15 [104]), so kann die kritische Durchbiegung f wie folgt berechnen [105]:

$$f = \frac{F \cdot L^3}{4 \cdot E \cdot I} \quad (6-4)$$

Wobei I das Flächenträgheitsmoment und E der Kompressionsmodul sind.

$$I = \frac{b \cdot h^3}{12} \quad (6-5)$$

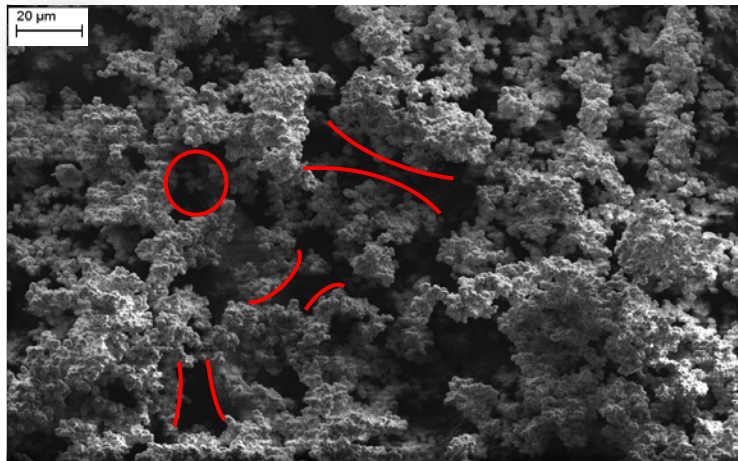


Abbildung 6-14: Große Poren von 10-20 μm stellen einen umfangreichen Raum für reversible Verformung zur Verfügung. Das lockere Netzwerk ist entscheidend für die Flexibilität der Aerogele (pH=5,45).

Wie aus der klassischen Biegetheorie hervorgeht, hängt die maximale Belastung von der Porendicke oder dem Partikeldurchmesser ab: Je schmaler die Stege, desto höher die Durchbiegung. Solange die Porenwände sich verformen können, ohne sich gegenseitig zu berühren, befindet sich das Material im elastischen Bereich und erscheint weich und flexibel. Ausschlaggebend ist das Verhältnis Porengröße-zu-Partikelgröße: Die Durchbiegung der Porenwände ist bei möglichst kleinen Teilchen und gleichzeitig großen Poren am höchsten.

Hier ist die reversible Verformung des Netzwerks durch die Struktur gegeben. Wird die Durchbiegung der Porenwände größer als die Porengröße, brechen die Partikelstege und das Netzwerk bleibt deformiert.

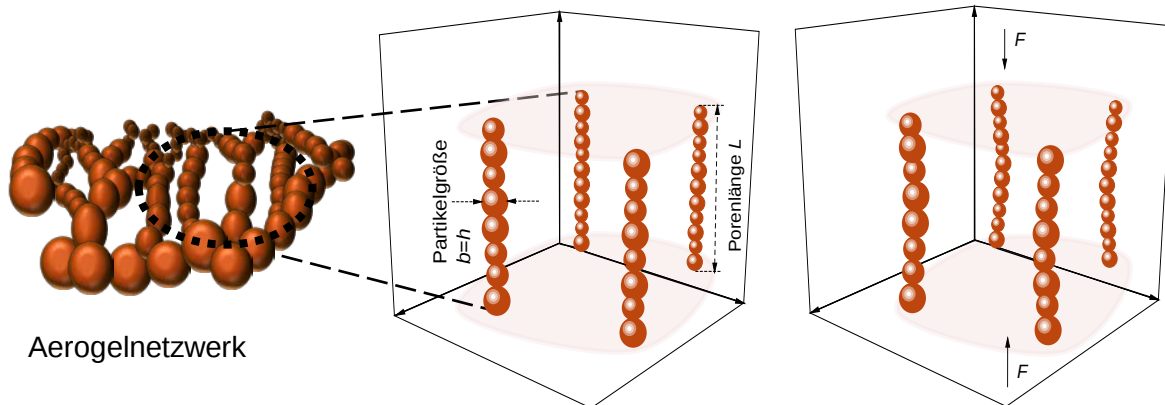


Abbildung 6-15: Schematische Darstellung eines Netzwerks und dessen Verformung bei Belastung F auf die Porenwände. Die reversible Durchbiegung der Porenwände ist dank relativ großen Freiräumen ermöglicht.

Die Flexibilität eines Aerogels $\mathcal{F}_a$ kann mithilfe folgender Gleichung bestimmt werden [104]:

$$\mathcal{F}_a \propto \frac{1}{\rho_e^2 \cdot t_w^4} \quad (6-6)$$

wobei ρ_e die skelettale Dichte und t_w die Porenwanddicke (äquivalent dem Teilchendurchmesser b in Abbildung 6-15) sind. Das bedeutet: Je niedriger die Aerogeldichte und je schmalere die Porenwände im Aerogelnetzwerk sind, desto höher ist die Flexibilität.

Außerdem spielt die Konnektivität der Partikel eine wichtige Rolle. Die Partikel können über breite Hälse miteinander verbunden sein (Abbildung 6-11 pH = 5,30). Dabei sind Grenzen zwischen Teilchen und Hälsen leicht verschwommen. Es ist deutlich eine äußere Schicht zu erkennen. Diese Beschichtung ähnelt der Polymerbeschichtung in Abbildung 4-1. Durch eine Verdickung des Halses wird der Biege widerstand des Netzwerks erhöht. Höchstwahrscheinlich hat sich die äußere Schicht zuletzt gebildet, nachdem sich das Netzwerk aufgebaut hat. Denkbar wäre, dass sich nach der Gelation eine hohe Anzahl feiner Teilchen in der Lösung befunden hat, welche nach und nach während der Alterung auf das Netzwerk sedimentierten. Die Bildung dieser Teilchen ist im basischen Milieu durch die hohe Additionsrate begünstigt. Im leicht sauren Bereich kondensieren solche Teilchen direkt zu größeren Partikeln und es kommt nicht zur Sedimentation kleiner Teilchen. Aus diesem Grund sind die Hälse bei Aerogelen, die mit pH-Wert 5,00 hergestellt wurden, schmalere und

die Teilchen nahezu perfekt sphärisch (Abbildung 6-11). Kleine Kontaktflächen zwischen den Teilchen dieser Proben reduzieren die Flexibilität, an diesen Stellen entstehen Brüche bei Krafteinwirkung, während an den Stellen mit breiten Übergängen eine reversible Verformung möglich ist. Das würde erklären, warum Proben mit $\text{pH} = 5,00$ einen höheren DVR-Wert oder plastischen Anteil aufweisen im Vergleich zu anderen untersuchten RF-Aerogelen. Werden die Partikel, die über kleine Kontaktflächen miteinander verknüpft sind, belastet, so kommt es überwiegend zu einer irreversiblen Verformung, der Druckverformungsrest steigt.

Die äußere Schicht (auf den Partikeln) verändert nicht nur die Halsbreite, sondern auch die Form der Teilchen. Aus den mikroskopischen Untersuchungen (Abbildung 6-11) lässt sich schließen, dass sich die für die Flexibilität erforderliche äußere Schicht ab dem pH-Wert 5,30 ausbildet. Womöglich ist im pH-Bereich 5,30-5,70 das Verhältnis der Addition und Kondensation so günstig, dass gleichzeitig zwei wichtige Strukturparameter erfüllt werden: die äußere Schicht bildet sich aus und das Porengröße-zu-Partikelgröße-Verhältnis liegt im optimalen Bereich. Somit wird die Flexibilität der untersuchten Aerogele einzig durch deren Struktur bestimmt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der pH-Wert sehr stark die Struktur der Aerogele beeinflusst. Bereits kleine Änderungen führen zu komplett anderen Eigenschaften. Schon kleine pH-Wert-Änderungen in der Synthese der flexiblen Aerogele, führen zu harten Aerogelen bzw. verhindern eine Gelation. Darüber hinaus sind die Aerogelstrukturen auch innerhalb des experimentell bestimmten pH-Fensters nicht identisch: Unterschiedliche Gelationsverhältnisse, Partikelgrößen und Konnektivitäten treten auf, was sich in den unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften widerspiegelt. Die Additions- und Kondensations-Reaktionen reagieren sehr empfindlich auf kleinste pH-Änderungen, die dominierende Reaktion bestimmt die Endstruktur der Aerogele.

Aufgrund des höheren Gelationsverhältnisses und einer hohen Reproduzierbarkeit der Eigenschaften der Aerogele, dessen Synthesebedingungen im Bereich der pH-Werte 5,30 bis 5,55 liegen, wurden RF-Aerogele für weitere Untersuchungen stets in diesem pH-Bereich hergestellt.

6.2.3 Wasser- und Formaldehydgehalt

Die Struktur der Aerogele wird neben dem pH-Wert auch durch die Wasser- und Formaldehydkonzentrationen beeinflusst. Die Struktur und die Eigenschaften der Aerogele wurden insgesamt an drei Reihen mit $R/F = 0,4$; $0,5$ und $0,6$ analysiert. Jede Reihe bestand aus 18 Proben mit $R/W = 0,005$ - $0,031$. Die Bezeichnung der hergestellten Aerogele ist wie

folgt: f-RF-R/F-RW (z.B. f-RF-0,6-0,012). Der pH-Wert wurde im Bereich 5,30-5,55 mit 2 N Salpetersäure eingestellt und der Katalysatorgehalt wurde konstant bei $R/C = 50$ gehalten.

6.2.3.1 Synthese und Eigenschaften der RF-Aerogele

Nach der Gelation und siebentägiger Alterung bei 80 °C wurde das Gelationsverhältnis G bestimmt. Abbildung 6-16 zeigt das Gelationsverhältnis gegen das R/W-Verhältnis. Die niedrigsten G -Werte liegen bei 17-49 % und wurden bei $R/F = 0,6$ und $R/W = 0,005-0,007$ beobachtet. Die Proben mit $R/F = 0,4-0,5$ zeigen in diesem Bereich höhere Werte von 29-88 %. Auffallend sind sehr hohe Streuungen um die Mittelwerte des Gelationsverhältnisses bei Proben im Bereich $R/W = 0,005-0,013$. Mit steigendem Resorcingehalt wird die Streuung kleiner, das Gelationsverhältnis steigt auf 90-100 %.

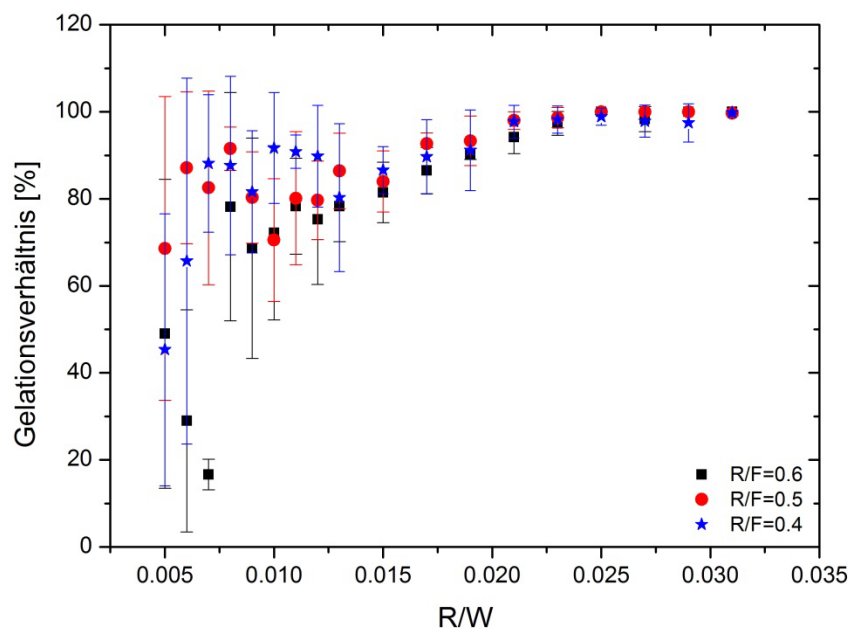


Abbildung 6-16: Gelationsverhältnis in Abhängigkeit vom R/W-Verhältnis: im Bereich $R/W = 0,005-0,013$ wurden hohe Schwankungen und niedriges Gelationsverhältnis beobachtet. Mit steigendem Feststoffgehalt nimmt das Gelationsverhältnis zu und die Streuung verringert sich.

Die Proben, die mit $R/F = 0,6$ hergestellt wurden, enthalten die niedrigste Formaldehydkonzentration. Im Bereich $R/W = 0,005-0,007$ sind die Lösungen so stark verdünnt, dass aufgrund der niedrigen Monomerkonzentration nur ein kleiner Teil des Ansatzes geliert. Steigt die Formaldehyd- oder die Resorcinkonzentration, bilden sich mehr Teilchen und das Gelationsverhältnis steigt. Die Abbildung 6-16 zeigt, dass die Reproduzierbarkeit des Gelationsverhältnisses im Bereich $R/W < 0,013$ sehr niedrig ist. Bei gleichen Syntheseparametern und -bedingungen sind die gelierten Ansätze unterschiedlich, was sich in verschiedenen Eigenschaften der Proben widerspiegelt.

Nach der Trocknung im Ofen haben sich viele Proben verformt und sind unterschiedlich stark geschrumpft. Die Schrumpfung der Aerogele konnte nicht für alle Proben bestimmt werden. Aufgrund des niedrigen Gelationsverhältnisses im Bereich $R/W < 0,007$ bei Proben mit $R/F = 0,6$ war das Volumen des getrockneten Aerogels sehr gering und sie konnten nicht als Monolithe aus den Bechern herausgenommen werden, so dass für diese Aerogele keine Werte ermittelt werden konnten. Proben mit $R/F = 0,4$ haben sich sehr stark verformt, sodass für sie die Schrumpfung ebenfalls nicht bestimmt werden konnte. In der Abbildung 6-17 (links) ist die Schrumpfung gegen das Resorcin-zu-Wasser-Verhältnis aufgetragen. Die höchste bestimmbare Schrumpfung liegt im Bereich $R/W < 0,007$ und beträgt 20-75 %, oberhalb dieses R/W -Verhältnisses sinkt sie und bleibt unter 10 %. Beim Vergleich der Mikrostrukturen der f-RF Aerogele mit $R/W = 0,005$ und $0,007$ (Abbildung 6-18), ist erkennbar, dass f-RF-0,5-0,005 ein sehr feines, dichtes Netzwerk mit Nanometer-kleinen Poren und Teilchen aufweist im Gegensatz zu f-RF-0,5-0,007, welches aus Partikeln mit einer Größe von 300-500 nm und Mikrometergroßen Poren besteht. Die Kapillarkräfte während der Trocknung verursachen eine starke Schrumpfung und Verdichtung des Netzwerks von f-RF-0,5-0,005. Im Gegensatz dazu schrumpft f-RF-0,5-0,007 aufgrund niedrigerer Kapillarkräfte weniger.

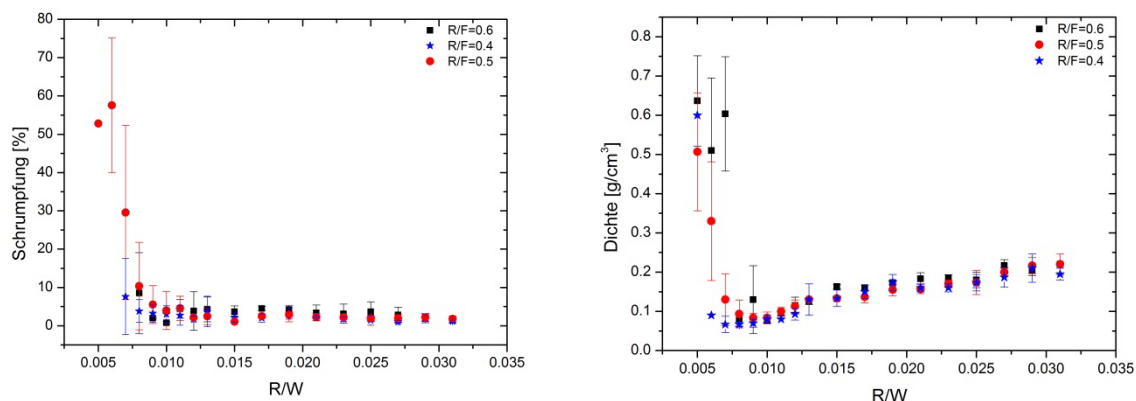
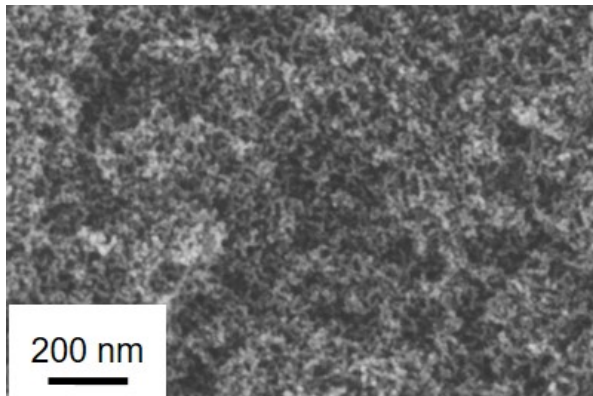


Abbildung 6-17: Links: Schrumpfung in Abhängigkeit vom R/W -Verhältnis. Eine hohe Schrumpfung im Bereich $R/W = 0,005-0,008$ und vergleichsweise niedrige Schrumpfung der Aerogele bei höheren R/W -Werten. Rechts: Dichte der RF-Aerogele in Abhängigkeit vom R/W -Verhältnis. Die umhüllende Dichte der f-RF Aerogele nimmt mit steigendem Resorcingehalt zu.

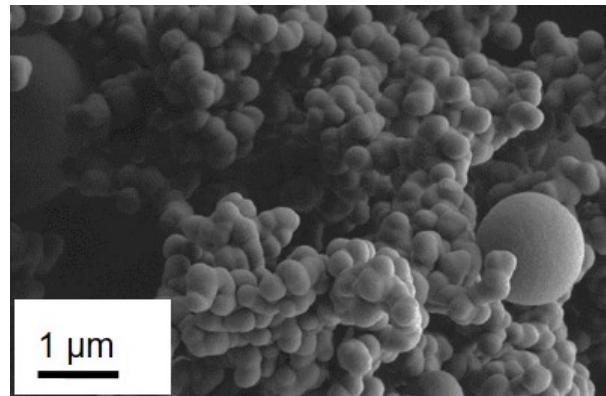
Die umhüllende Dichte der RF-Aerogele nimmt erwartungsgemäß mit steigendem Resorcingehalt kontinuierlich zu. Die höchste Dichte weisen stark geschrumpfte Aerogele mit $R/W = 0,005-0,007$ auf. Allgemein liegt die Dichte der Aerogele zwischen $0,08-0,20 \text{ g/cm}^3$.

Die Porosität und die spezifische Oberfläche der Aerogele stehen in Korrelation zur Schrumpfung. Eine niedrige Porosität von 57-78 % besitzen stark geschrumpfte Proben, wie in der Abbildung 6-19 (links) dargestellt. Im Bereich $R/W = 0,008-0,013$ liegt die Porosität

zwischen 89-95 % und sinkt anschließend kontinuierlich mit steigendem Feststoffgehalt bis auf 84-91 %.



f-RF-0,5-0,005



f-RF-0,5-0,007

Abbildung 6-18: Struktur der f-RF Aerogele hergestellt mit unterschiedlichen Resorcinkonzentrationen. Sehr kleine Teilchen unter 50 nm und ein dichtes Netzwerk zeigen Aerogele mit $R/W = 0,005$. Etwa 10-mal größere Partikel und Poren liegen in Proben mit $R/W = 0,007$ vor.

Die spezifische Oberfläche der f-RF Aerogele ist untypisch niedrig für ein Aerogel, denn sie liegt gewöhnlich im Bereich von $300-2000 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Aerogele mit $R/W = 0,005-0,007$ besitzen aufgrund der Schrumpfung die größte Oberfläche von $11-48 \text{ m}^2/\text{g}$. Die spezifische Oberfläche, die umgekehrt proportional zum Porendurchmesser ist, nimmt aufgrund der Schrumpfung beim Trocknen durch Verdampfen zu. Die meisten f-RF Aerogele weisen spezifische Oberflächen $\leq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ auf (Abbildung 6-19 rechts). Dermaßen niedrige Werte treten üblicherweise bei Proben mit Porengrößen im Mikrometerbereich auf.

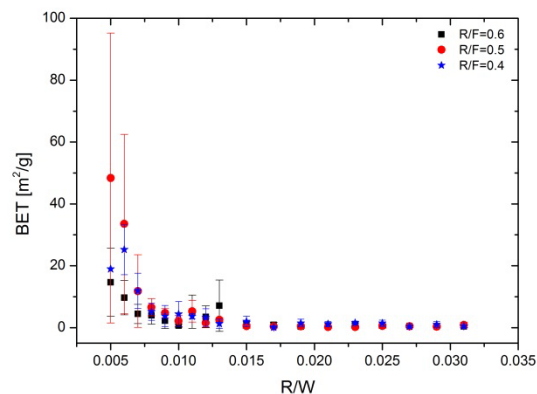
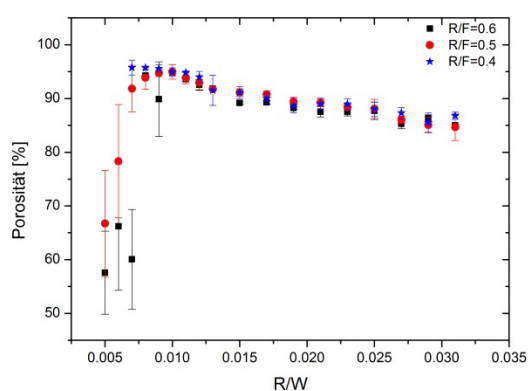


Abbildung 6-19: Links: Porosität der f-RF Aerogele in Abhängigkeit vom R/W -Verhältnis; sie sinkt mit steigendem Resorcingehalt. Rechts: Die spezifische Oberfläche der flexiblen Aerogele ist sehr niedrig und liegt bei Aerogelen mit einem $R/W > 0,013$ bei $\leq 1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die Wärmeleitfähigkeit λ ist eine der wichtigen Eigenschaften der Aerogele. Bei porösen Materialien setzt sie sich aus drei Wärmetransportarten zusammen [106]:

$$\lambda = \lambda_r + \lambda_g + \lambda_s \quad (6-7)$$

Die Wärmeübertragung über die Strahlung λ_r ist unabhängig von der umhüllenden Dichte. Die Wärmeleitung über die Gasphase λ_g ist umgekehrt proportional zur Dichte und hängt unter anderem von der Porengröße ab. Der Wärmetransport über die feste Phase λ_s ist direkt proportional zur Dichte.

Die Abbildung 6-20 (links) stellt die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der umhüllenden Dichte dar. Die Wärmeleitfähigkeit steigt mit zunehmender Dichte. Im Bereich $R/W = 0,005-0,031$ liegt die Wärmeleitfähigkeit zwischen 0,043 und 0,072 W/m·K. Die Standardabweichung ist niedrig und liegt bei 1,4-7,6 %. Eine Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Formaldehydgehalt ist nicht erkennbar.

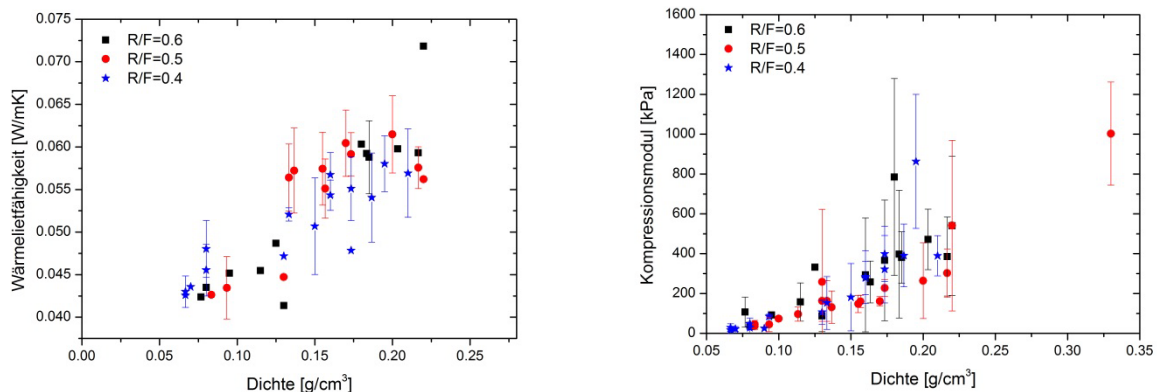
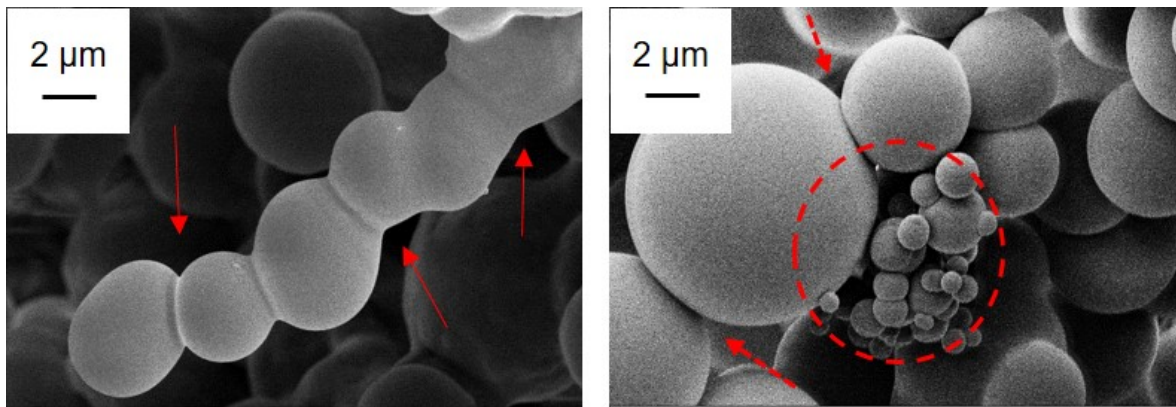


Abbildung 6-20: Wärmeleitfähigkeit (links) und Kompressionsmodul (rechts) in Abhängigkeit von der umhüllenden Dichte. Mit steigender Dichte nimmt sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch der Kompressionsmodul zu. Bei den Messpunkten ohne Streuungsbalken konnte nur eine Messung durchgeführt werden.

In der Abbildung 6-20 (rechts) sind die Kompressionsmodule der RF-Aerogele in Abhängigkeit von der Dichte aufgetragen. Die Kompressionsmodule sind sehr niedrig und liegen im Bereich 12-1013 kPa. Eine hohe Streuung der Werte basiert auf der starken Streuung der Mikrostruktur: Die Inhomogenität der Struktur (Abbildung 6-18 rechts) und der Partikelgröße beeinflussen direkt das Flächenträgheitsmoment. Die Konnektivität der Teilchen im Netzwerk hat auch einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Aerogele. Die Betrachtung der zwei f-RF Aerogele f-RF-0,6-0,009 und f-RF-0,6-0,012 mit den Dichten 0,23 und 0,13 g/cm³, lässt vermuten, dass der Kompressionsmodul mit $R/W = 0,09$ höher sein sollte als ermittelt aufgrund der recht hohen Dichte. Gemessen wurde jedoch 143 kPa für f-RF-0,6-0,009 und 225 kPa für f-RF-0,6-0,012. Wie kann diese Diskrepanz erklärt werden? Bei Betrachtung der Struktur dieser Aerogele fällt ein entscheidender Unterschied in der Konnektivität der Teilchen auf. In der Abbildung 6-21

(links) ist ein Partikelsteg von der Probe f-RF-0,6-0,012 abgebildet. Die Teilchen dieses Aerogels sind über breite Hälse miteinander verbunden, die für zusätzliche Stabilität sorgen und auf diese Weise den Kompressionsmodul erhöhen. Im Gegenteil dazu sind die Teilchen der Probe f-RF-0,6-0,009 (Abbildung 6-21 rechts) lediglich über kleine Kontaktflächen verbunden, die mit roten gestrichelten Pfeilen gekennzeichnet sind. Außerdem weist diese Probe eine inhomogene Struktur auf. Es sind sowohl sehr große Teilchen mit dem Durchmesser von etwa $5\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ als auch kleine Teilchen (eingekreiste Fläche) $<2\text{ }\mu\text{m}$ groß. Wird solch eine Probe beansprucht, werden Brüche möglicherweise an diesen Schwachstellen auftreten und die Stabilität des Netzwerks herabsetzen.



f-RF-0,6-0,012

f-RF-0,6-0,009

Abbildung 6-21: Links: REM-Aufnahmen von zwei f-RF Aerogelen. Abhängig vom R/W-Verhältnis sind die Partikel unterschiedlich verknüpft: Bei einem höheren R/W-Verhältnis ist ein Übergang von Teilchen zu Teilchen deutlich erkennbar; Rechts: Bei einem niedrigeren R/W-Verhältnis sind die Teilchen über kleine Kontaktflächen verknüpft.

Laut dem von Ashby eingeführten Skalengesetz [94], steigt der Kompressionsmodul als Funktion der Dichte, was die Kompressionstests an f-RF bestätigen. Der Exponent n wurde aus der Steigung der logarithmisch aufgetragenen Kompressionsmodule gegen die umhüllenden Dichten bestimmt (Abbildung 6-22). Sie liegen im Bereich von 2,1 bis 2,9 und korrelieren mit den Ergebnissen von Pekala *et al.* ($n = 2,7 \pm 0,2$) [73].

Es ist eine leichte Tendenz zu erkennen: Mit steigendem Formaldehydgehalt nimmt der Exponent zu. Das bedeutet, dass die Steifigkeit der RF-Aerogele mit vergleichbarer Dichte vom Formaldehydgehalt abhängt: die Steifigkeit nimmt zu mit steigender Formaldehydkonzentration. Dieser Fakt bestätigt erneut, dass die mechanischen Eigenschaften poröser Strukturen nicht nur vom Feststoffgehalt beeinflusst werden. Viel mehr spielen die Konnektivität, die Verdickung der Porenwände durch Ausbildung einer Polymerschicht sowie eine mögliche Inhomogenität im Netzwerk eine große Rolle. In einem inhomogenen Netzwerk (Abbildung 6-21 rechts) wird die Kraft unregelmäßig verteilt. Es

kommt zur Lokalisierung von Spannungen an Fehlstellen, was schließlich in einer Reduzierung der Steifigkeit resultiert, während die dicken Hälse zwischen den Teilchen zur Erhöhung des Trägheitsmoments der Porenwände beitragen.

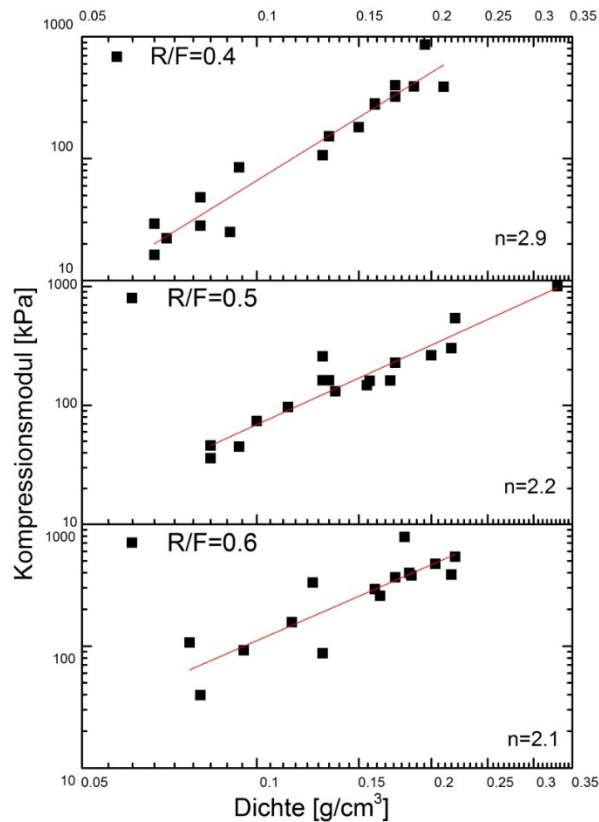


Abbildung 6-22: Bestimmung des exponentiellen Faktors n für unterschiedliche Resorcin-zu-Formaldehyd Verhältnisse. Der exponentielle Faktor n bestimmt für Aerogele mit unterschiedlichen Resorcin-zu-Formaldehyd Verhältnissen. Der Exponent steigt mit zunehmender Formaldehydkonzentration aufgrund der höheren Quervernetzung im Netzwerk.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass mit einem Resorcin-zu-Formaldehyd-Verhältnis von 0,4 bereits bei niedrigen Dichten ein steiferes Netzwerk gebildet wird als bei Proben mit $R/F = 0,5$ und $0,6$. Mit $R/F = 0,6$ steht jedem Resorcinmolekül 1,6 Formaldehydmoleküle (bzw. für 2 Resorcinmoleküle 3,2 Formaldehydmoleküle) zur Verfügung. Die Abbildung 6-23 (1) zeigt eine Polymerkette – die Resol-Struktur, die sich bei $R/F = 0,6$ bilden könnte. Die Methylenbrücken, die aus jeweils einem Formaldehydmolekül gebildet werden, und Dimethylenetherbrücken, für welche zwei Formaldehydmoleküle benötigt werden, sind zur Veranschaulichung mit roten Kreisen markiert. Werden die zwei Resorcinmoleküle in der Mitte der Kette betrachtet, so wird festgestellt, dass sie insgesamt mit 3 Formaldehydmolekülen reagiert haben.

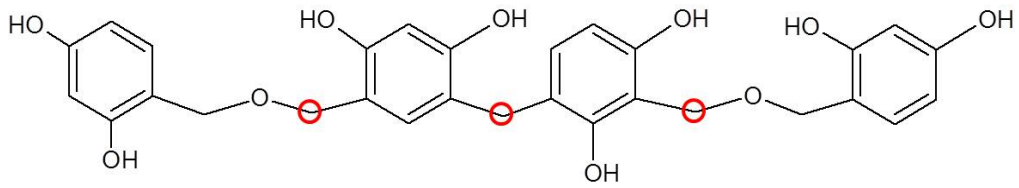
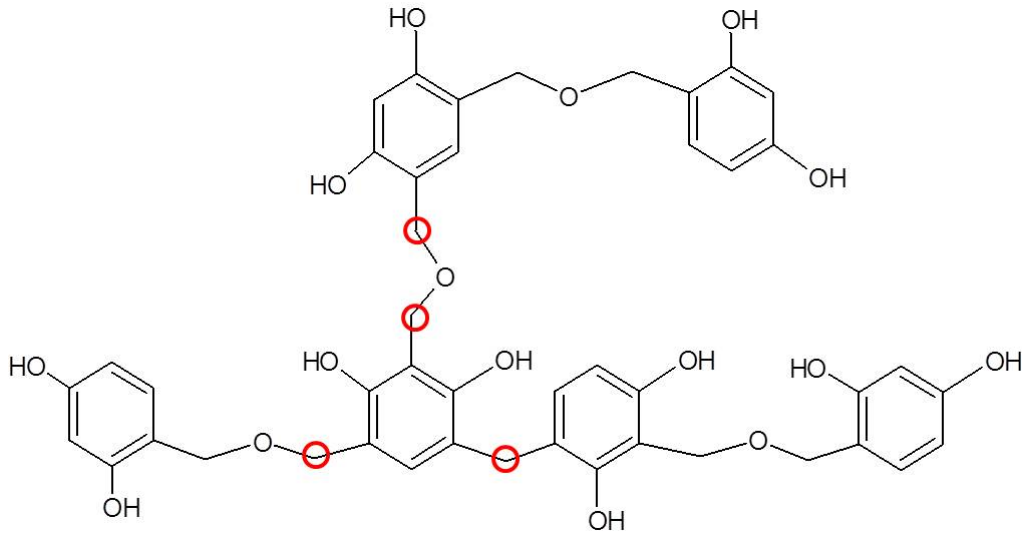
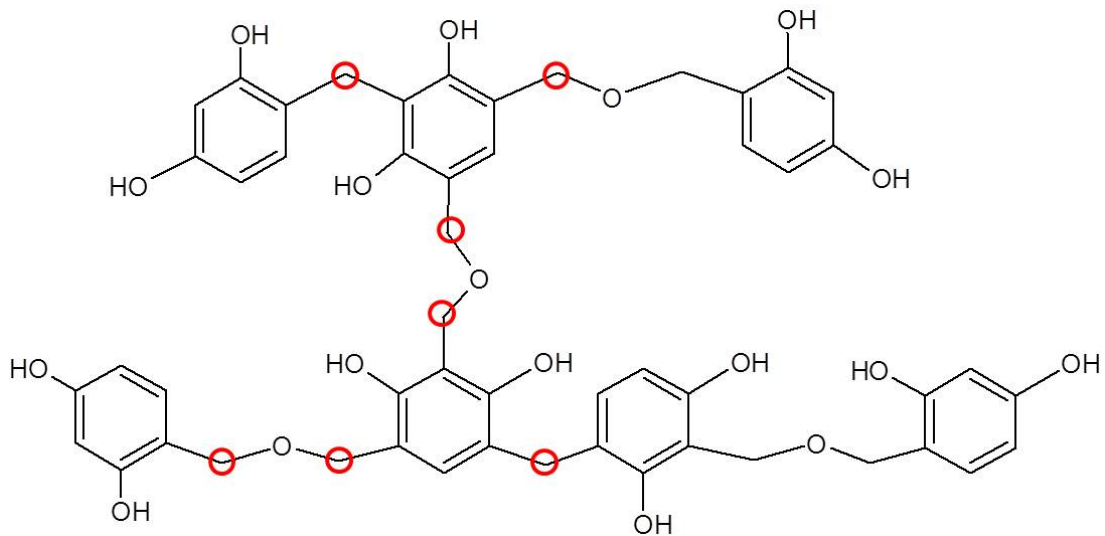
1) $R/F = 0,6$ 2) $R/F = 0,5$ 3) $R/F = 0,4$ 

Abbildung 6-23: Verknüpfung in der Struktur eines RF-Aerogels bei unterschiedlichen Resorcin-zu-Formaldehyd-Verhältnissen. (1) Bei $R/F = 0,6$ entstehen Resol-Strukturen, die schwach vernetzt sind. (2) Bei $R/F = 0,5$, d.h. einer höheren Formaldehydkonzentration, steigt der Quervernetzungsgrad und die Polymerketten werden steifer. (3) $R/F = 0,4$ führt zur Ausbildung von Resol-Strukturen mit reduziertem Freiheitsgrad der Kohlenstoffatome. Der hohe Formaldehydgehalt führt zur Versteifung der Polymerketten und des Netzwerkes. Die roten Kreise sind zur Veranschaulichung der Brücken gezeichnet.

Die Methylen- und Dimethylenetherbrücken, die beim Verhältnis $R/F = 1:1,6$ entstehen, sind statistisch verteilt im Netzwerk. Das Kohlenstoffatom der Methylengruppe hat drei Freiheitsgrade um das die planaren Resorcinmoleküle gedreht werden können. Das Netzwerk mit $R/F = 0,5$ zeigt, dass für 2 Resorcinmoleküle 5 Formaldehydmoleküle zur Verfügung gestellt werden (Abbildung 6-23 (2)). Folglich entstehen mehr Quervernetzungen, die die Beweglichkeit des Polymers absenken. Mit $R/F = 0,4$ stehen jedem Resorcinmolekül mit drei freien Stellen 2,5 Formaldehydmoleküle zur Verfügung (Abbildung 6-23 (3)), daher können stark verknüpfte Netzwerke mit Methylen- als auch mit Dimethylenetherbrücken (Resol-Struktur) gebildet werden, die eine höhere Steifigkeit aufweisen. Daraus kann geschlossen werden, dass aus weniger beweglichen Polymeren steifere Netzwerke gebildet werden. Deswegen wiesen RF-Aerogele mit $R/F = 0,4$ den höchsten Exponenten im Skalengesetz.

Diese Annahme wurde mit Hilfe von Infrarotspektroskopie überprüft. Die chemischen Strukturen der RF-Aerogele, insbesondere die Verknüpfungen zwischen Resorcinmolekülen, mit unterschiedlichen Formaldehydkonzentrationen wurden untersucht. Für diese Untersuchungen wurden drei RF-Lösungen ($R/C = 50$; $R/W = 0,008$; $R/F = 0,4$; $0,5$ und $0,6$) frisch angesetzt und mithilfe der IR-Spektrometrie (ATR-Einheit) innerhalb von 2 Stunden bei 60 °C analysiert. Die nach zwei Stunden aufgenommenen IR-Spektren der RF-Gele sind in Abbildung 6-24 dargestellt.

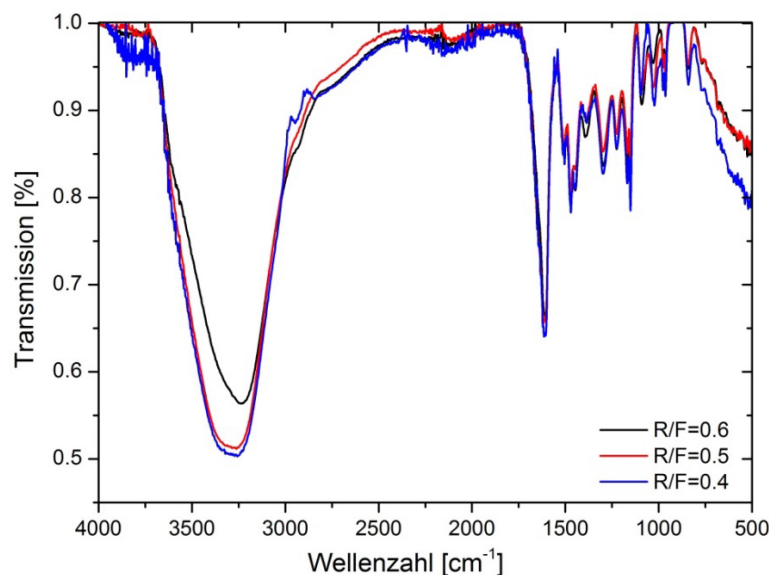


Abbildung 6-24: Infrarotspektren von drei RF-Gelen mit unterschiedlichen Formaldehydkonzentrationen aufgenommen nach 120 Minuten bei 60 °C . Die Spektren zeigen einen vergleichbaren Verlauf, es sind jedoch Unterschiede in der Intensität der Absorptionsbanden zu erkennen. Anhand der Peakflächen der einzelnen Banden wurde die relative Konzentration der Methylen- und Dimethylenetherbrücken berechnet.

Wie erwartet zeigen die IR-Spektren der RF-Gele mit den R/F-Verhältnissen 0,4; 0,5 und 0,6 einen vergleichbaren Verlauf (die einzelnen Banden wurden in Kapitel 6.2.1 beschrieben). Beim Vergleich der Banden bei 1151 cm^{-1} (ν_{asym} - asymmetrische Streckschwingungen der C-O-C-Verbindungen) und bei 1445 cm^{-1} (δ – Deformationsschwingungen der $-\text{CH}_2$ -Gruppe) ist ein Unterschied in der Peak-Intensität zu erkennen. Die integrierten Peakflächen, die einen relativen Vergleich der Konzentrationen der Methylen- und Dimethylenether-Verknüpfungen ermöglichen, sind in Abhängigkeit von R/F-Verhältnis in der Abbildung 6-25 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Dimethylenether-Verknüpfungen häufiger in der RF-Struktur auftreten als Methylen-Verknüpfungen. Das Verhältnis der Dimethylenether-Verknüpfungen-zu-Methylen-Verknüpfungen liegt bei etwa 9:1 (R/F = 0,4), 15:1 (R/F = 0,5) und 39:1 (R/F = 0,6). Basierend auf diese Werte lässt sich schließen, dass alle Aerogele hochverzweigte Resol-Strukturen aufweisen. Des Weiteren bestätigt die Beobachtung die Annahme, dass mit steigendem Formaldehydgehalt die Anzahl der Verknüpfungen zunimmt. Mit R/F = 0,4 ist die Anzahl der Methylenbrücken am höchsten und die Anzahl der Dimethylenetherbrücken ist etwa um 6 % niedriger als mit R/F = 0,5.

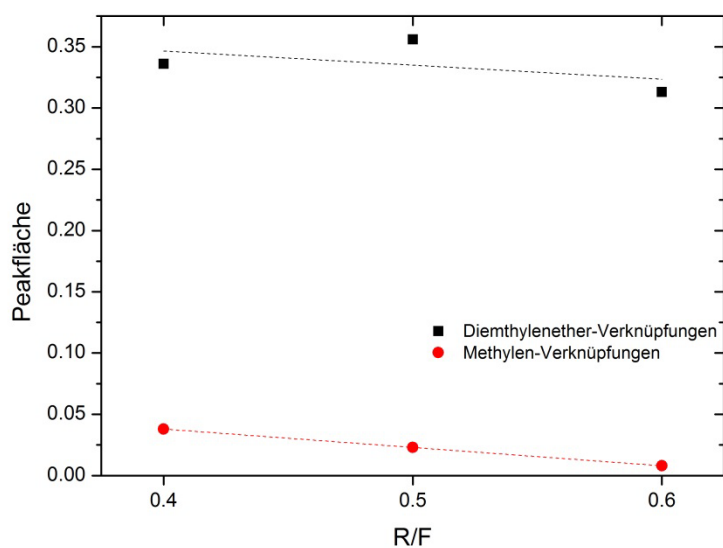


Abbildung 6-25: Aus Adsorptionsbanden bei 1151 cm^{-1} ν_{asym} (C-O-C-) und bei 1445 cm^{-1} δ ($-\text{CH}_2$ -) durch Integration ermittelte Peakflächen von RF-Aerogelen mit unterschiedlichen R/F-Verhältnissen. Die Peakflächen erlauben einen relativen Vergleich der Anzahl der Verknüpfungen im Netzwerk der Gele. Mit steigendem Formaldehydgehalt nimmt der Verknüpfungsgrad zu.

6.2.3.2 Diskussion

Beim Betrachten der Abbildung 6-17 bis Abbildung 6-19 wird eine sehr hohe Streuung der Werte im Bereich R/W = 0,005-0,013 bemerkbar. In diesem Bereich beträgt der Wasseranteil 95-98 Mol-% - die Lösungen sind demnach stark verdünnt. Damit zwei Teilchen im Sol koagulieren, muss der Abstand zwischen den Teilchen so klein sein, dass die zwischen

ihnen auftretenden Anziehungskräfte wirksam werden können. Die Zusammenstöße der Teilchen werden durch die Brownsche Bewegung verursacht. Zunächst lagern sich bei der Koagulation zwei Primärpartikel zusammen, zu denen dann weitere Teilchen dazukommen – es bildet sich ein sekundäres Teilchen. Die Koagulationskinetik hängt somit von der Zahl der vorhandenen Teilchen Z und der Anzahl der Zusammenstöße zweier Teilchen ab. Somit nimmt die Geschwindigkeit der Koagulation mit der Konzentration der Primärpartikel ab [54]:

$$-\frac{dZ}{dt} = -\frac{1}{2}k \cdot Z^2 \quad (6-8)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante ist, unter Annahme, dass alle Zusammenstöße zur Koagulation führen. Im einfachsten Fall Brownscher Bewegung der Teilchen, ist k im Wesentlichen gleich dem Brownschen Diffusionskoeffizienten und damit umgekehrt proportional zur Viskosität der Lösung und deshalb exponentiell temperaturabhängig. Vermutlich beeinflusst die Koagulationsgeschwindigkeit das Gelationsverhältnis, das sich wiederum auf die Struktur des Gels auswirkt. In einem instabilen dispersen System - dem Sol - besteht das Bestreben den Energiezustand zu minimieren, indem es sich entmischt. Die Phasentrennung kann durch Keimbildung oder spinodale Entmischung erfolgen. Vermutlich, unabhängig von der Art der Entmischung, bilden sich in sehr verdünnten Systemen ($R/W < 0,013$) aus Teilchen lokale Cluster unterschiedlicher Größe. Aufgrund der niedrigen Teilchenkonzentration wachsen diese Cluster erst getrennt voneinander, bis sie durch die Wärmebewegung so weit annähern, dass die Anziehungskräfte (van-der-Waals Kräfte) zwischen den Clustern wirksam werden. Vorstellbar ist, dass die geringsten Verunreinigungen (z. B. Staubpartikel) im Sol eine heterogene Keimbildung verursachen und somit die Clusterbildung beschleunigen und lokalisieren würden. Außerdem beeinflussen ein Temperaturgradient oder ein Konzentrationsgefälle in der Lösung die Koagulationsgeschwindigkeit. So ist die Koagulationsgeschwindigkeit bei gleicher Anzahl der Teilchen unterschiedlich hoch. Mit steigender Teilchenkonzentration verläuft die Gelation schneller, so dass kleine Abweichungen wie in der Temperatur oder Verschmutzung vernachlässigbar werden und das Gelationsverhältnis konstant wird. Die Ausbildung lokaler Cluster, die später zu einem Netzwerk koagulieren, führt offensichtlich zur Inhomogenität im Netzwerk. Die Inhomogenität beeinflusst das Gelationsverhältnis, so dass sich dieses sehr schlecht reproduzieren lässt.

Die Struktur solcher Aerogele besteht aus Teilchen und Poren verschiedener Größen. Dies bestätigen mikroskopische Aufnahmen der f-RF Aerogele. Die Abbildung 6-18 (rechts) und Abbildung 6-21 (rechts) zeigen unterschiedlich große Teilchen, die sich während des Sol-Gel-Prozesses gebildet haben. In der Abbildung 6-21 (rechts) ist ein Cluster (rot umkreist) bestehend aus kleinen Teilchen neben einem großen Partikel erkennbar. Der Cluster ist sehr kompakt und beinhaltet unterschiedlich kleine Teilchen. Solche Anhäufungen von

verschieden großen Teilchen verändern lokal die Eigenschaften der Aerogele: Sie besitzen eine abweichende Porosität, Oberfläche sowie umhüllende Dichte und tragen zu den mechanischen Eigenschaften bei. Die unregelmäßigen, örtlichen Veränderungen in der Struktur der Aerogele spiegeln sich in der hohen Streuung der Messwerte wieder. Die Abweichungen verringern sich erst ab $R/W \geq 0,015$, in diesem Bereich sinkt offensichtlich die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung der Inhomogenität im Netzwerk.

Die Einflüsse der Wasser- und Formaldehydkonzentration auf die Flexibilität sind in Abbildung 6-26 zusammengefasst. Die Abbildung zeigt das Dreikomponentensystem Wasser, Resorcin und Formaldehyd (in Mol-%) in Form eines ternären Diagrammes. Der Katalysatorgehalt ist hier vernachlässigt worden, da er im Verhältnis zum Resorcingehalt konstant gehalten wurde ($R/C = 50$). Das Diagramm ist in fünf Bereiche aufgeteilt: Zwei Bereiche geben die Zonen harter Aerogele wieder, ein Bereich die Zone flexibler Aerogele und zwei sind sogenannte Übergangsbereiche. Die Bereiche harter Aerogele befinden sich im oberen ($R/W = 0,005$) und im unteren, abschließenden Teil ($R/W = 0,019-0,031$). Die Bereiche harter Aerogele grenzen jeweils an zwei Übergangsbereichen an. In diesen Zonen ($R/W = 0,006-0,008$ und $R/W = 0,011-0,017$) konnte festgestellt werden, dass die Reproduzierbarkeit der Flexibilität erschwert ist. In drei identischen Ansätzen wurden RF-Aerogele mit unterschiedlichen Verformungsgraden hergestellt. Aufgrund der eingeschränkten Reproduzierbarkeit ist die Streuung der Werte im Übergangsbereichen am höchsten. Der Bereich $R/W = 0,006-0,008$ ist ein Übergangsbereich von hart zu flexibel und der Bereich $R/W = 0,013-0,017$ von flexibel zu hart. Die Mitte des Diagramms ($R/W = 0,009-0,012$) stellt den Bereich flexibler Aerogele dar. Die Grenzen sowie die Breite der Bereiche sind bei unterschiedlichen Resorcin-zu-Formaldehyd-Verhältnissen verschieden. Außerdem konnte kein Übergangsbereich von hart zu flexibel bei $R/F = 0,6$ beobachtet werden. Ebenso zeigt das ternäre Diagramm, dass sich die Bereiche der flexiblen und harten Aerogele bei unterschiedlichen R/F-Verhältnissen unterscheiden. Diese Unterschiede sind gering und es lassen sich keine Trends erkennen. Aufgrund der sehr geringen Reproduzierbarkeit ist die Interpretation erschwert. Durchaus vorstellbar ist, dass eine Wiederholung der Experimente die Übergangsbereiche verschieben, verlängern oder verkürzen würde. Die Grenzen zwischen hart und flexibel würden aber weiterhin verschwommen bleiben.

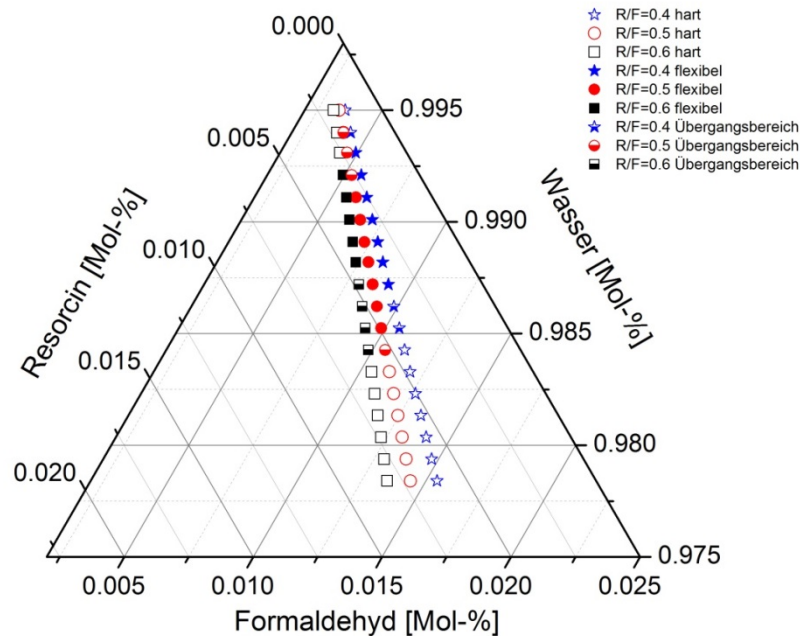


Abbildung 6-26: Das ternäre Diagramm zeigt die Flexibilität der RF-Aerogele in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Der obere und der untere Bereich stellen Zonen harter RF-Aerogele dar. In der Mitte des Diagramms befindet sich Bereich flexibler Aerogele. Zwischen den Bereichen flexibler und harter Aerogele befinden sich Übergangsbereiche, in denen sowohl flexible als auch harte RF-Aerogele hergestellt wurden.

6.2.4 Rührzeit und Trocknungsmethode

Der Einfluss der Rührzeit und der Trocknungsart auf die Flexibilität der RF-Aerogele wurde mit den Verhältnissen $R/C = 50$, $R/W = 0,008$ und $R/F = 0,5$ untersucht. Die Untersuchungen zur Rührzeit wurden mit dem Ziel der Optimierung der Gelationsrate und der Vermeidung der Inhomogenität in der Aerogelstruktur durchgeführt.

6.2.4.1 Einfluss der Rührzeit auf Flexibilität

Im Hinblick auf ein potenzielles Hochskalieren der Synthese der flexiblen RF-Aerogele ist eine möglichst hohe Ausbeute erstrebenswert. Unvollständige Reaktionsumsätze sind zu vermeiden. Die Umsetzung hängt neben den Reaktanden selbst auch von der Temperatur, dem Reaktionsmilieu, dem Katalysatorgehalt und den Konzentrationsverhältnissen ab. Damit die Reaktanden miteinander reagieren können, muss zunächst ein Stoß zwischen den beiden Reaktionspartnern stattfinden und dabei eine stoffspezifische Energiebarriere überwinden werden. Somit beeinflusst der Stofftransport die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich.

Um den Stofftransport zu beschleunigen und die Konzentrationsinhomogenität in der Lösung zu minimieren, wurde die Rührzeit der fertigen Lösung (nach dem Ansäuern) von 5 Min bis

60 Min variiert. Die Rührgeschwindigkeit von 150 rpm und die Umgebungstemperatur von 20 ± 2 °C wurden konstant gehalten. Außerdem blieb das Verhältnis von Rührstabgröße zur Bechergöße unverändert. Es wurden jeweils 100 mL Lösung pro Untersuchung eingesetzt. Nach der zu untersuchenden Rührzeit wurde die Lösung im Wasserbad auf 80 °C erwärmt und der pH-Wert alle 10 Min bis zur Gelation gemessen.

Festgestellt wurde, dass das Gelationsverhältnis stark von der Rührzeit t_R beeinflusst wird. In der Abbildung 6-27 (links) ist diese Abhängigkeit dargestellt. Die Umsetzung der Reaktanden steigt linear mit zunehmender Rührzeit. Nach 60 Min Rühren ist die Ausbeute nahezu vollständig. Bemerkenswert sind die unterschiedlichen Farben und Strukturen der resultierenden Aerogele. Das f-RF mit einer Rührzeit <45 Min ist dunkelbraun mit großen und mit bloßem Auge erkennbaren Poren. Nach 60 Min hingegen hat sich ein beiges RF-Aerogel ausgebildet. Die Poren dieses Aerogels sind sehr klein, so dass sie mit dem Auge nicht sichtbar sind. Zu erwähnen ist auch die unterschiedlich hohe Schrumpfung der Aerogele. Nach einer Rührzeit von nur 5 Min liegt sie unter 5 % und nach 60 Min beträgt die Schrumpfung 39-48 %.

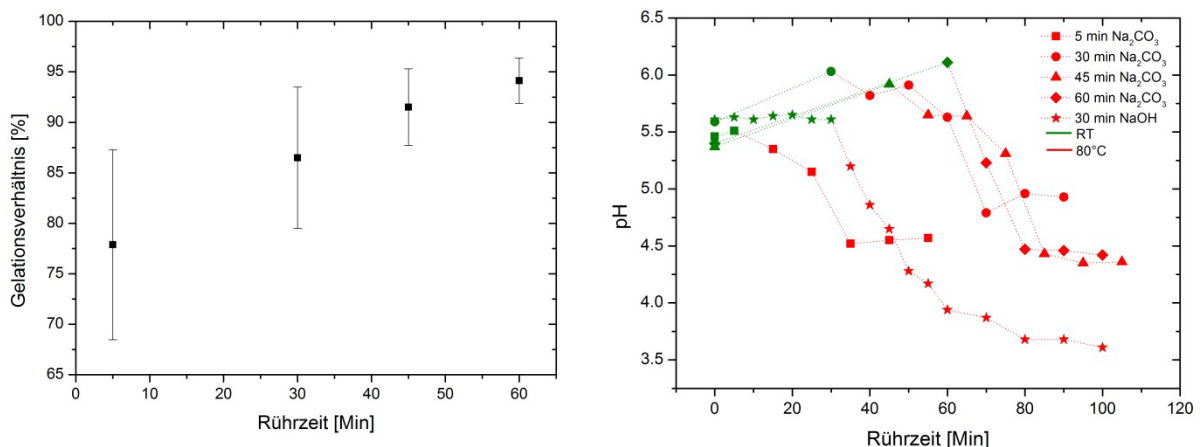


Abbildung 6-27: Links: Gelationsverhältnis als Funktion der Rührzeit. Mit einer längeren Rührzeit nimmt das Gelationsverhältnis zu und die Streuung wird kleiner. Rechts: Der Verlauf des pH-Wertes während des Rührens zeigt eine Abhängigkeit von der Rührzeit und auch von der Katalysatorart. In Lösungen, die mit Natriumcarbonat katalysiert wurden, steigt der pH-Wert während des Rührens bei Raumtemperatur (grüne Punkte), während er in Natriumhydroxid katalysierten Lösungen konstant bleibt. Nach dem Erwärmen auf 80 °C (rote Punkte) sinkt der pH-Wert der Lösungen.

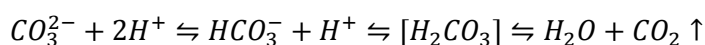
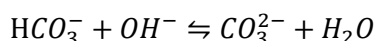
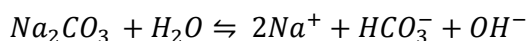
Die Untersuchungen an den pH-Werten während des Rührens, erklären den Einfluss der Rührzeit auf das Gelationsverhältnis. Beim Betrachten des Verlaufs des pH-Wertes (siehe Abbildung 6-27 rechts, grüne Punkte) fällt ein Anstieg des pH-Wertes von 5,50 bis zu 6,20 auf. Je länger das Rühren durchgeführt wurde, desto stärker ist der Anstieg des pH-Wertes.

Nach dem Erwärmen der Probe auf 80 °C sinkt der pH-Wert kontinuierlich und bleibt nach dem Erreichen des Gelpunktes nahezu konstant (Abbildung 6-27 rechts, rote Punkte).

Es gibt zwei wesentliche Punkte, die durch die Rührzeit beeinflusst werden. Zum einen bewirkt das lange Rühren der angesetzten RF-Lösung die vollständige Vermischung der Reaktanden, vermeidet Konzentrationsgefälle in der Lösung und beschleunigt den Stofftransport, was für eine hohe Ausbeute sorgt [107]. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktion an allen Stellen des Reaktionsvolumens gleich schnell abläuft. Es entsteht eine homogene Sol-Lösung. Dabei ist zu beachten, dass neben der Rührdauer auch andere Parameter, wie die Reaktionsgefäßgröße, die Rührer- oder die Propellergröße und die Rührgeschwindigkeit betrachtet werden müssen. Mit steigender Reaktorgröße nimmt die Inhomogenität im Reaktionsvolumen zu.

Zum anderen beeinflusst die Veränderung des pH-Wertes während des Rührens den Reaktionsmechanismus der RF-Synthese. Die Additionsreaktion von Formaldehyd mit dem Resorcinat-Ion ist im basischen Milieu begünstigt, die Kondensationsreaktion dagegen im sauren. Offensichtlich bewirkt bereits eine leichte pH-Wert-Änderung eine Verschiebung des Verhältnisses von Additions- zu Kondensationsreaktion. Im Falle der Erhöhung des pH-Wertes wird die Reaktion zwischen Formaldehydmolekülen und den Resorcinat-Ionen beschleunigt, die Kondensation wird gehemmt. Es kommt zur Bildung einer großen Anzahl kleiner Teilchen. Ist die Erhöhung des pH-Wertes nur von kurzer Dauer, z. B. $t_R = 5$ Min, und schließt sich eine längere Phase im sauren Milieu an, kondensieren nach und nach die im basischen Milieu gebildeten Teilchen miteinander zu großen Partikeln. Aufgrund dieser unterschiedlich begünstigten Reaktionen, bilden sich Netzwerke aus kleinen Teilchen im leicht basischen Milieu ($t_R = 60$ Min) und aus größeren Teilchen im sauren ($t_R \leq 45$ Min).

Doch was bewirkt die Steigung des pH-Wertes bei Raumtemperatur und das Sinken des pH-Wertes, wenn sich die Temperatur auf 80 °C erhöht? Die Verwendung von Natriumcarbonat als Katalysator für die Synthese könnte diesen Effekt verursachen. Die Bildung eines Carbonatpuffers in der Lösung würde das Absinken des pH-Wertes unterdrücken. Die Wirkung des Carbonatpuffers beruht auf den pH-abhängigen Gleichgewichtsreaktionen:



In einer wässrigen Lösung verlaufen zwischen Carbonat und Hydrogencarbonat sowie zwischen Hydrogencarbonat und Kohlensäure, die in Form von Wasser und Kohlendioxid vorliegt, Gleichgewichtsreaktionen. Wird eine wässrige Lösung, die das Carbonatpuffer

enthält, angesäuert, verschiebt sich das Gleichgewicht entsprechend auf die rechte Seite und Carbonat verlässt das System in Form von CO_2 [108]. Dies würde die Bildung von Luftblasen im Gel erklären, welche oft beobachtet werden.

Zwecks Bestätigung dieser Annahme, wurde eine Lösung mit einem alternativen Katalysator, Natriumhydroxid, der keinen Puffer in wässrigen Lösungen bildet, hergestellt und untersucht. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 6-27 dargestellt und zeigen einen anderen Verlauf des pH-Wertes bei Raumtemperatur als mit dem Katalysator Na_2CO_3 . Der pH-Wert bleibt konstant während des Rührens und erst mit steigender Temperatur beginnt er zu sinken. Da die Oxonium-Ionen nicht durch einen Puffer verbraucht werden, bleiben sie in der Lösung und halten den pH beim eingestellten Wert konstant. Dies bekräftigt die Hypothese der Wirkung des Puffers, der die Protonen der eingesetzten Salpetersäure verbraucht und sich somit der pH-Wert der Lösung leicht erhöht.

Die Pufferkapazität β des Carbonatpuffers wurde untersucht. Der pK_a -Wert der Reaktion von Hydrogencarbonat und Kohlensäure liegt bei 6,52 ($\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$). Die höchste Pufferkapazität liegt im Bereich des pK_a -Wertes also bei $\text{pH} = 6,52$. Die Pufferkapazität wurde mithilfe der Titration bestimmt. Dabei wurde die Änderung des pH-Wertes nach der Zugabe von Salpetersäure untersucht. Die HNO_3 wurde schrittweise mit 0,02 mL/Min zugefügt, die zu titrierende Lösung eine Minute lang gerührt und der pH-Wert notiert: Anschließend folgte die nächste Säurezugabe und der Vorgang wurde wiederholt bis $\text{pH} = 5,24$ erreicht wurde (s. Anhang 7). Die Pufferkapazität wurde mit der Gleichung berechnet:

$$\beta = \frac{\Delta \text{mol}}{l \cdot \Delta \text{pH}} \quad (6-9)$$

mit $\Delta \text{mol} = 0,00004$ - Säurezugabe pro Dosierschritt, l - Menge der titrierten Substanz und ΔpH - pH-Änderung pro Dosierschritt. Die Ergebnisse der Titration zeigen die höchste Pufferkapazität bei $\text{pH} = 6,68$ mit 0,04 mol/L. Der ermittelte pH-Wert liegt nahe am Literaturwert von 6,52. Die recht niedrige Pufferkapazität in einer RF-Lösung erweist sich als ausreichend, um den pH-Wert der Lösung zu verschieben und das Gelationsverhältnis zu erhöhen aufgrund der Begünstigung der Additionsreaktion. Ab 50 °C beginnt die Zersetzung des Carbonatpuffers, der pH-Wert sinkt und die Kondensation der Dihydroxymethylresorcinmolekülen wird beschleunigt.

Die f-RF Aerogele, hergestellt mit unterschiedlichen Rührzeiten, wurden hinsichtlich ihrer Struktur und Flexibilität untersucht. Die Aerogele mit $t_R = 5-45$ Min haben eine vergleichbare Struktur und vergleichbare Eigenschaften: Sie bestehen aus großen Partikeln im Bereich von 1-2 μm und enthalten Poren in der Größe von 2-10 μm . Außerdem besitzen sie Dichten im Bereich 0,08-0,10 g/cm^3 und eine Porosität von $94 \pm 3 \%$. Die Struktur des Aerogels mit

$t_R = 60$ Min unterscheidet sich erheblich. Dieses Aerogel ist stark geschrumpft – 39-48 %, weshalb seine Struktur sehr dicht ist, wie die Abbildung 6-28 (links) zeigt. Die Dichte beträgt $0,18 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$, die Porosität nur $84 \pm 2 \%$. Das Aerogel ist wenig flexibel, seine Haptik und Nachgiebigkeit ist dem Kork ähnlich. Aufgrund seiner Ähnlichkeit mit dem Kork wurde dieses Aerogel c-RF (von engl. *corky*) genannt.

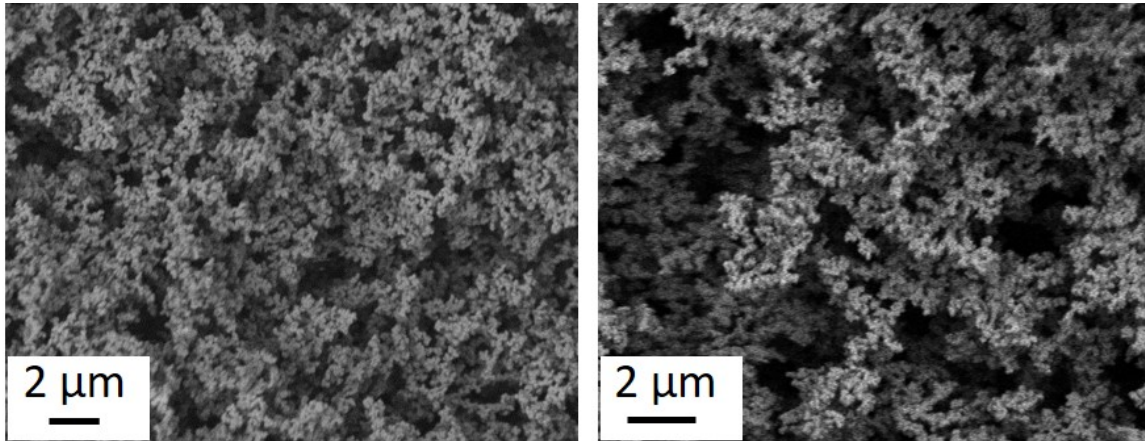


Abbildung 6-28: REM-Aufnahmen von RF-Aerogelen. Links: Kompakte Struktur des unterkritisch getrockneten c-RF Aerogels, synthetisiert mit einer Rührzeit von $t_R = 60$ Min, nach der unterkritischen Trocknung. Rechts: Poröse, lockere Struktur mit großen Poren des ebenso mit $t_R = 60$ Min hergestellten Aerogels nach der überkritischen Trocknung.

6.2.4.2 Unterkritische und überkritische Trocknung der flexiblen Resorcin-Formaldehyd-Aerogele

Die feine Struktur des c-RF besteht aus kleinen Teilchen von etwa 150-300 nm und kleinen Poren unterschiedlicher Größe (durchschnittlich ca. $0,32 \mu\text{m}$). Dieses feine Netzwerk kann den großen Kapillarkräften beim Trocknen nicht standhalten, so dass das Aerogel schrumpft. Wird dieses Aerogel mit überkritischem Kohlendioxid getrocknet, bleibt seine Struktur infolge reduzierter Kapillarkräfte unverändert. Die Struktur des überkritisch getrockneten Aerogels ist in der Abbildung 6-28 dargestellt. Das Netzwerk besteht aus Partikeln ähnlicher Größe, wie die des c-RF, aber seine Poren sind weitaus größer und erreichen etwa $2,2 \mu\text{m}$. Das Aerogel ist um 2 % geschrumpft, seine Dichte liegt bei $0,06 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$, die Porosität beträgt $95 \pm 2 \%$. Dieses Aerogel ist weich, sehr nachgiebig und seine Flexibilität unterscheidet sich erheblich von der Flexibilität anderer bis jetzt beschriebenen Aerogele. Das Aerogel lässt sich stark komprimieren und geht nach der Krafteinwirkung in seine ursprüngliche Größe und Form zurück. Aufgrund seiner hohen Flexibilität wurde dieses Aerogel super-flexibel oder sf-RF genannt.

Die strukturellen Unterschiede wurden mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie als auch mithilfe von Stickstoffadsorption festgestellt. Werden die Isothermen des c-RF und sf-RF

verglichen (Abbildung 6-29), sind die Unterschiede insbesondere bei niedrigen Relativdrücken zu beachten: Die Isotherme von c-RF beginnt erst ab einem Wert von etwa $8 \text{ cm}^3/\text{g}$ Adsorbat (Stickstoff) und zeigt dann einen kurzen steilen Anstieg, was typischerweise bei mikroporösen Materialien auftritt. Die Isotherme von sf-RF beginnt bereits ab $4\text{-}5 \text{ cm}^3/\text{g}$ Adsorbatvolumen und nähert sich direkt einem konstanten Wert an, was auf eine niedrigere Oberfläche und das Fehlen von Mikroporen hindeutet. Offensichtlich schrumpften die Poren des c-RF während der Trocknung bis auf $0,3\text{-}2 \text{ nm}$ (Mikroporenbereich). Wird die Schrumpfung durch das überkritische Trocknen vermieden, konnten keine Mikroporen mit Stickstoffadsorption registriert werden. Aufgrund der Schrumpfung steigt außerdem die spezifische Oberfläche, was sich in unterschiedlich steilen Isothermen widerspiegelt.

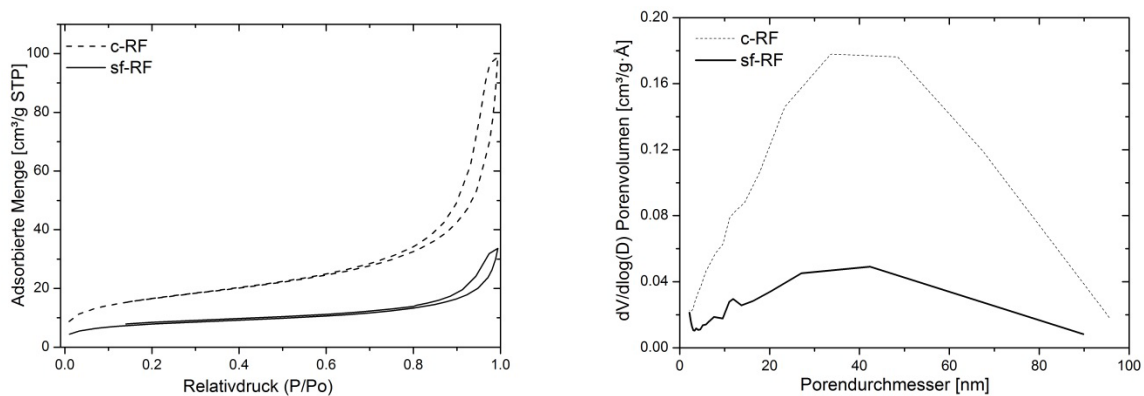


Abbildung 6-29: Links: Adsorptionisotherme von c-RF und sf-RF. Die Isothermen zeigen einen vergleichbaren Verlauf. Die Steigung der Kurven bei niedrigen Relativdrücken unterscheidet sich aber stark. Rechts: Porengrößenverteilung berechnet nach BJH-Methode. Die mittlere Porengröße liegt bei 50 nm.

Der Wert der Oberfläche des c-RF beträgt fast das doppelte ($60 \text{ m}^2/\text{g}$) der Oberfläche des sf-RF ($28 \text{ m}^2/\text{g}$). Der weitere Verlauf der Isotherme – das Plateau – zeigt das Vorhandensein von Meso- ($2\text{-}50 \text{ nm}$) und Makroporen ($> 50 \text{ nm}$). Das steht in Korrelation mit der Porengrößenverteilung (Abbildung 6-29 rechts). Hier ist zu beachten, dass die Mikroporosität aufgrund der Beschränkungen im Gerät (vorhandene Pumpenleistung: $\geq 10^{-2} \text{ mbar}$; notwendige Pumpenleistung: $10^{-5}\text{-}10^{-7} \text{ mbar}$) nur teilweise oder gar nicht bestimmbar ist. Aus diesem Grund beginnen die Kurven der Porengrößenverteilung erst im Mesoporenbereich. Beide Kurven zeigen Peaks bei $11\text{-}12 \text{ nm}$ und 50 nm . Die c-RF Probe, deren Peaks viel höher liegen, weist aber deutlich mehr Poren im Bereich von $2\text{-}100 \text{ nm}$ auf im Vergleich zu sf-RF Aerogele. Dies bestätigt erneut den wesentlichen Unterschied zwischen beiden Aerogelen: Das c-RF Aerogel hat eine feinporige Struktur und das sf-RF Aerogel besteht aus einem grobporigen Netzwerk. Da mit der BJH-Methode nur Poren bis 100 nm analysiert werden können, ist die Analyse der größeren Poren nicht möglich.

Die strukturellen Unterschiede der unter- und überkritisch getrockneten Aerogele spiegeln sich in den mechanischen Eigenschaften wieder. Die Kompressionskurve des corky-RF steigt zunächst stark mit zunehmender Spannung. Das erste Absinken der Spannung bei 18 % spricht für eine Rissbildung oder eine andere irreversible Verformung im Aerogel. Im weiteren Verlauf bricht die Probe mit steigender Spannung (Abbildung 6-30). Dieses Verhalten spricht für ein eher sprödes, unflexibles Material. Das super-flexible Aerogel dagegen zeigt nach einem kurzen Anstieg ein langes Plateau mit einer nahezu konstanten Spannung, die dann leicht steigt. In diesem Bereich werden Porenwände verformt, ohne dass es zum Bruch kommt. Wird der Abstand zwischen den Porenwänden so klein, dass sie sich berühren – etwa ab 60 % Kompression, beginnt die Verdichtung des Netzwerks. Die Spannung steigt wieder und das Netzwerk wird irreversibel verformt. Der Kompressionsmodul des super-flexiblen Aerogels liegt bei 116 kPa, der des c-RF Aerogels beträgt fast das zehnfache davon (950 kPa). In einem weiteren Versuch wurde die sf-RF Probe innerhalb des Hookschen Bereichs komprimiert (um etwa 30 %) und dann entlastet (Abbildung 6-30 rechts). Die Belastungskurve (schwarz) zeigt einen linearen Anstieg der Spannung und die Entlastungskurve liegt unterhalb der Belastungskurve. Die zwischen den beiden Kurven eingeschlossene Fläche ist ein Maß für die Hysterese. Das Material verhält sich also nicht ideal elastisch. Durch Reibungsverluste dissipiert Energie im Material. Bei Erreichen einer Kompression von 5 % in der Entlastung ist keine Spannung mehr messbar. Es ist also bei der Kompression um 30 % eine irreversible Verformung eingetreten.

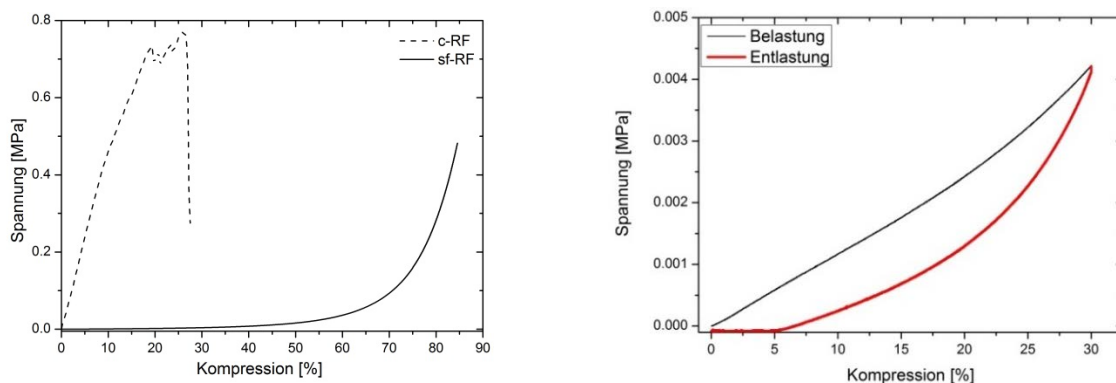


Abbildung 6-30: Links: Kompressionskurven der c-RF und sf-RF Aerogele. Während sich sf-RF bis zu 90 % ohne Auftreten eines Bruchs komprimieren lässt, tritt bei dem spröden c-RF bei 23 % Verformung ein Bruch auf. Rechts: Kompressionstest an einem sf-RF Aerogel mit einer Belastung bis 30 % und anschließender Entlastung. Die Hystereseschleife deutet auf eine irreversible Verformung des Netzwerks.

Zum Vergleich wurde eine f-RF-0,5-0,008 Probe mit $t_R = 30$ Min untersucht. Sie konnte nur bis 16,8 % komprimiert werden ohne sich irreversibel zu verformen [109]. Diese Versuche zeigen einen deutlichen Unterschied in der Flexibilität der beiden Aerogele. Die f-RF

Aerogele mit $t_R = 30$ Min weisen einen niedrigeren Verformungsgrad als Aerogele mit $t_R = 60$ Min. Aus diesem Grund werden Aerogele mit $t_R < 60$ Min lf-RF (von engl. *low-flexible*) genannt.

6.2.4.3 Diskussion

Die Untersuchungen an der Rührzeit zeigen, dass sich bei Raumtemperatur ein Carbonatpuffer (bei Verwendung des Na_2CO_3 als Katalysator) in der Lösung bildet. Die Wirkung von Carbonatpuffer führt zu Änderung des pH-Wertes: je länger die Rührzeit, desto stärker die Änderung des pH-Wertes. Das Additions-zu-Kondensationsreaktion-Verhältnis wird von dem pH-Wert stark beeinflusst, was sich wiederum in der Struktur der RF-Aerogele widerspiegelt. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass eine pH-Änderung von 5,50-5,60 auf 6,00-6,18 strukturelle Änderungen im Aerogel hervorruft. Bei einem höheren pH-Wert (6,00-6,20) ist die Additionsreaktion von Resorcinat-Ion und Formaldehyd begünstigt, das filigrane Netzwerk wird von 0,32 Mikrometergroßen Poren und 150-300 Nanometer-kleinen Teilchen gebildet. Dieses RF-Aerogel wurde mit c-RF bezeichnet. Bei niedrigeren (sauren) pH-Werten kondensieren die gebildeten Teilchen direkt zu größeren (1-2 μm) Teilchen, sodass das Netzwerk, das sich bei pH=5,50-5,60 ausbildet, aus etwa zehnfach größeren Teilchen, aber auch 2-10 Mikrometer-großen Poren besteht. Diese Art der RF-Aerogele wurde lf-RF genannt. Die Eigenschaften der RF-Aerogele, die bei verschiedenen pH-Werten, d. h. mit verschiedenen Rührzeiten, unterscheiden sich sehr stark (Tabelle 6-7). Das feine Netzwerk des c-RF schrumpfte durchschnittlich um 44 %, was zur Erhöhung der Dichte und des Kompressionsmodules führte. Das lf-RF Aerogel weist höhere Porosität, aufgrund der Mikrometergroßen Poren ist seine spezifische Oberfläche nicht bestimmbar.

Die Wirkung des Carbonatpuffers kann durch Ersetzen von Natriumcarbonat mit z. B. Natriumhydroxid vermieden werden. In diesem Fall wird das Additions-zu-Kondensationsreaktion-Verhältnis konstant gehalten während des Rührens bei Raumtemperatur. Nichtsdestotrotz ist eine Rührzeit von 60 Minuten (für 100 mL RF-Lösung) empfehlenswert. Im Vergleich zu RF-Aerogelen, die mit 30 Min Rührzeit hergestellt wurden, weisen RF-Aerogele mit $t_R = 60$ Min keine Inhomogenität in der Struktur auf. Bei mikroskopischen Untersuchungen wurde stets ein homogenes Netzwerk beobachtet. Durch die Beschleunigung des Stofftransports mit $t_R = 60$ Min konnten Konzentrationsgefälle in der RF-Lösung vermieden werden, eine homogene Struktur mit vergleichsweise ähnlich großen Teilchen konnte sich ausbilden. Die RF-Lösung ist zu 95 % geliert.

Die richtige Wahl der Trocknungsmethode spielt eine wichtige Rolle beim Herstellen der flexiblen RF-Aerogele. Das lf-RF Aerogel, welches Mikrometergroße Poren aufweist, kann sowohl überkritisch als auch unterkritisch getrocknet werden. Seine Eigenschaften verändern

sich nicht, weil es während der Trocknung nicht schrumpft. Schnelleres und energiesparendes Trocknen im Ofen beim Umgebungsdruck und 60-80 °C bietet sich an. Im Gegenteil dazu benötigt das feine Netzwerk des c-RF eine schonende Trocknung, bei der hohe radiale Schrumpfung vermieden oder reduziert werden kann. Durch die Trocknung im überkritischen Kohlenstoffdioxid, bei der die Oberflächenspannungen zwischen gasförmiger und flüssiger Phase vermieden werden, reduziert sich die Schrumpfung um etwa 41 %. Daraus resultiert ein weiches, elastisches RF-Aerogel (sf-RF). Im Vergleich zu anderen in dieser Arbeit synthetisierten Aerogelen, weist dieses Aerogel den höchsten Flexibilitätsgrad auf. Es hat eine niedrige Dichte und den niedrigsten Kompressionsmodul (Tabelle 6-7).

Tabelle 6-7: Eigenschaften der flexiblen Resorcin-Formaldehyd-Aerogelen (R/C = 50; R/F = 0,5; R/W = 0,008). Verschiedene Eigenschaften beruhen auf unterschiedliche Strukturen, die sich während der Synthese und der Trocknung gebildet haben.

Proben- name	Rührzeit [Min]/ Trocknungsart	Kompressions- modul [kPa]	Spezifische Oberfläche [m ² /g]	Radiale Schrumpfung [%]	Umhüllende Dichte [g/cm ⁻³]	Porosität [%]	Wärme- leitfähigkeit [W/m·K]
lf-RF	5-45/ unterkritisch	140-250	n.b.	7 ± 3	0,08 ± 0,02	93 ± 3	0,045 ± 0,005
c-RF	60/ unterkritisch	950	60	44 ± 4	0,18 ± 0,02	84 ± 2	0,047 ± 0,003
sf-RF	60/ überkritisch	116 ± 20	28-40	3 ± 1	0,07 ± 0,01	95 ± 1	0,041 ± 0,003

n.b. – nicht bestimmbar

Aufgrund der hohen Schrumpfung und der auftretenden Materialfehler, wie Risse, sind c-RF Aerogele als Dämmmaterial nicht einsetzbar. Die sf-RF dagegen können aufgrund der hohen Elastizität, der niedrigen Dichte und der niedrigen Wärmeleitfähigkeit zur Isolation verwendet werden. Die super-flexiblen RF-Aerogele besitzen im Vergleich zu lf-RF ca. um 9 % niedrigere Wärmeleitfähigkeiten und um 14 % kleinere Dichten. Beide Aerogele sind hoch porös. Während das sf-RF eine höhere Flexibilität besitzt, benötigt das lf-RF keine zeitaufwendige überkritische Trocknung und wird innerhalb von 8 statt 15 Tagen, wie im Fall des sf-RF Aerogels, hergestellt.

Jedoch besitzen flexible RF-Aerogele eine begrenzte Flexibilität, die die Anwendung als Isolationsmaterial stark eingrenzt. Es bedarf einer weiteren Entwicklung hinsichtlich der Erhöhung der Stabilität und der Elastizität. Weiterhin ist die Syntheseoptimierung im Hinblick auf die Dauer und Energieeffizienz notwendig. Erste Versuche in Bezug auf Reduzierung des Energieverbrauchs zeigten, dass sf-RF Aerogele gealtert bei 40-60 °C statt bei 80 °C eine sehr hohe Schrumpfung von 7-11 % aufwiesen, was die Flexibilität herabsetzte. Die Alterungsdauer sowie der Waschprozess sollten untersucht werden.

7 Flexible Kohlenstoffaerogele

7.1 Struktur und Eigenschaften flexibler Kohlenstoffaerogele

Durch die Karbonisierung von flexiblen RF-Aerogelen wurden flexible Kohlenstoffaerogele (CA) hergestellt. (Abbildung 7-1 links). Nach der Synthese von lf-RF- und sf-RF-Aerogelen ($R/C = 50$; $R/W = 0,008$; $R/F = 0,5$; $pH = 5,4-5,6$; Rührzeit 30 Min (lf-RF) und 60 Min (sf-RF)) mit unterschiedlicher Flexibilität, wurden RF-Aerogele in Argonatmosphäre in Kohlenstoffaerogele umgewandelt. Die Karbonisierung wurde in einem Rohrofen (Standardofen "F(A)", Gero Hochtemperaturofen Ltd., Deutschland) durchgeführt. Nachdem RF-Aerogele im Ofen platziert wurden, wurde der Ofen verschlossen und dreimal mit Argon gespült. Mit einer Aufheizrate von 6-7 K/min wurden die Proben auf 1000 °C gebracht und eine Stunde gehalten, dabei wurden entstehende Gase mittels einer Membranpumpe beim Erreichen von 600 mbar regelmäßig entfernt. Anschließend wurden Aerogele auf Raumtemperatur abgekühlt.

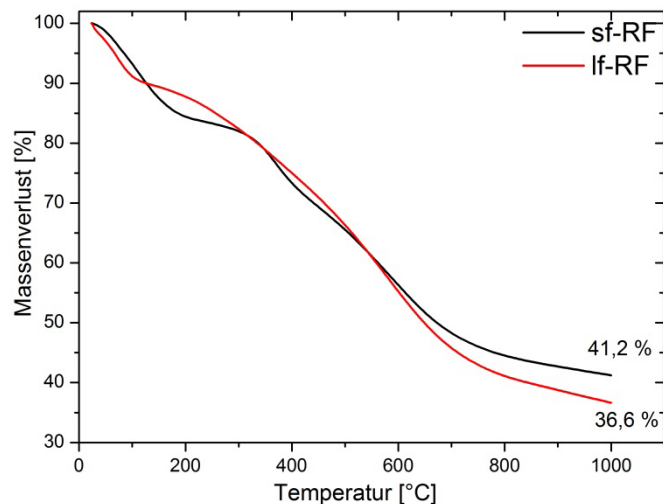
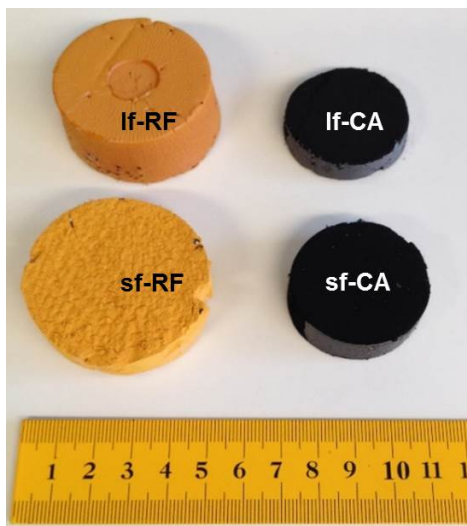


Abbildung 7-1: Links: Flexible Resorcin-Formaldehyd-Aerogele (lf-RF und sf-RF) und entsprechende Kohlenstoffaerogele (lf-CA und sf-CA). Rechts: Thermogravimetrische Analyse der flexiblen RF-Aerogele. sf-RF und lf-RF zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf und vergleichbare Massenverluste von $39 \pm 2,5$ %.

Die Eigenschaften der pyrolysierten Aerogele sind in der Tabelle 7-1 zusammengefasst. Die flexiblen Aerogele schrumpften während der Karbonisierung um etwa 15-18 %, was dem Massenverlust von ca. 59-63 % entspricht (Abbildung 7-1 rechts). Ab 100 °C wird das adsorbierte Wasser frei. Der Massenverlust für den Temperaturbereich 25-180 °C beträgt 10-18 %. Anschließend, nach einem kurzen Plateau, zersetzt sich das organische Gerüst: Hydroxygruppen, Methylen- und Dimethylenetherbrücken werden abgespalten. Der Massenverlust und die Schrumpfung haben eine Reduzierung der Dichte um 5-13 % zur

Folge. Die Porosität der flexiblen Kohlenstoffaerogele ist im Vergleich zu den entsprechenden Resorcin-Formaldehyd-Aerogelen leicht angestiegen. Der Anstieg der Porosität um etwa 2 % (lf-CA 1,8 % und sf-CA 2,5 %) ist auf die Entstehung der Mikroporen während der Karbonisierung zurückzuführen. Die skelettale Dichte der Kohlenstoffaerogele nähert sich der Dichte des reinen Graphits an ($2,25 \text{ g/cm}^3$ [74]).

Tabelle 7-1: Allgemeine Eigenschaften flexibler Kohlenstoffaerogele.

Aerogel	Radiale Schrumpfung	Umhüllende Dichte	Skelettale Dichte	Porosität	Spezifische Oberfläche	Kompressions- modul
	[%]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[%]	[m ² /g]	[kPa]
lf-CA	18	0,089	1,99	95	604	106
sf-CA	15	0,057	2,12	97	659	60

Die Mikrostruktur der Kohlenstoffaerogele, insbesondere ihre spezifische Oberfläche und Porengrößenverteilung, wurde mit Hilfe der Stickstoffadsorption untersucht. Die während des Karbonisierens entstandene Mikroporosität (Porengröße $< 2 \text{ nm}$) spiegelt sich in den Adsorptionsisothermen wieder. Beim Vergleich der Isothermen (Abbildung 7-2) von RF- und Kohlenstoffaerogelen sticht der Bereich der niedrigen Partialdrücke hervor. In diesem Bereich werden zuerst Mikroporen mit Stickstoff gefüllt. Ein hohes Adsorbatvolumen weist auf eine hohe Mikroporosität hin. So beginnen die Isothermen der RF-Aerogele bei etwa $8\text{--}20 \text{ cm}^3/\text{g}$ und die der Kohlenstoffaerogele erst ab $160\text{--}170 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dabei sollte beachtet werden, dass aufgrund der niedrigen Pumpenleistung, wie schon im Kapitel 6.2.4 erwähnt, die Mikroporen nur teilweise geleert und dementsprechend nur begrenzt detektiert werden können. Dies gilt insbesondere für RF-Aerogele, die eine Vielzahl von OH-Gruppen besitzen und somit zur Wasseradsorption (z. B. aus der Luft) neigen. Bei Kohlenstoffaerogelen, die keine OH-Gruppen besitzen, ist diese Affinität schwächer, so dass die Mikroporen bei gleichen Bedingungen genauer untersucht werden können.

Aus der Steigung der Isotherme im Bereich $P/P_0 = 0,05\text{--}0,3$ wird die spezifische Oberfläche nach dem BET-Model ermittelt. In den Messkurven der Kohlenstoffaerogele fällt insbesondere ein steilerer Anstieg im niedrigen Druckbereich auf. Die Kohlenstoffaerogele weisen eine Oberfläche auf, die nahezu das Dreißigfache der Oberflächen der RF-Aerogele entspricht.

Die Form der Isothermen der RF- und Kohlenstoffaerogele ist vergleichbar: Im mittleren Bereich des relativen Drucks ($0,3 < P/P_0 < 0,8$) werden Multischichten gebildet bis die komplette Struktur der Aerogele mit Adsorbat gefüllt ist ($P/P_0 = 1$). Danach findet die

Desorption statt. Die Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsisothermen weist auf eine Mesoporosität hin.

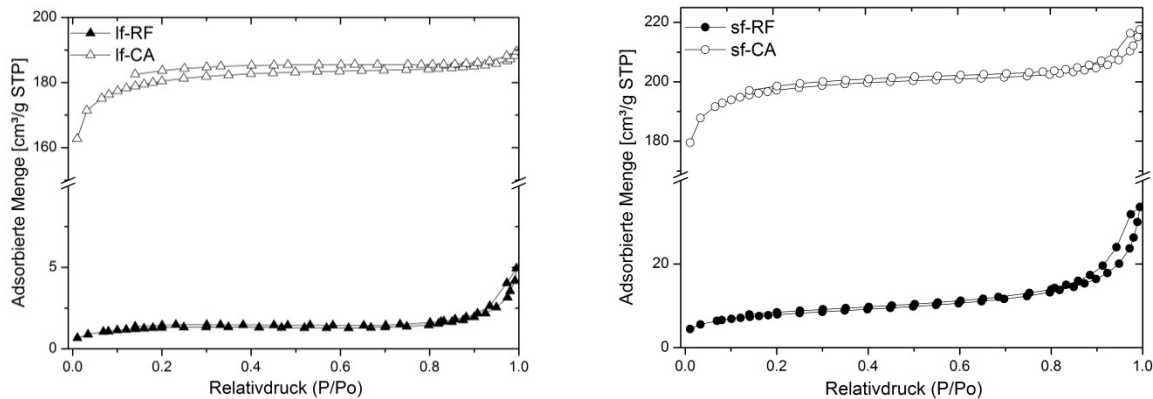


Abbildung 7-2: Adsorptionisothermen der flexiblen RF-Aerogele (lf-RF und lf-CA links, sf-RF und sf-CA rechts) und der jeweiligen Kohlenstoffaerogele. Deutlich größere spezifische Oberfläche der Kohlenstoffaerogele ist auf die während der Karbonisierung entstandene Mikroporosität zurückzuführen.

Neben der Stickstoffadsorption wurde die Mikrostruktur mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Strukturen der flexiblen Kohlenstoffaerogele sind in Abbildung 7-3 dargestellt. Wie auch bei flexiblen lf-RF Aerogelen weist lf-CA große Poren im Bereich 5-10 μm und vergleichbar kleine Teilchen von etwa 0,3-0,4 μm auf. Das Netzwerk des super-flexiblen Kohlestoffaerogels ist aus 0,10 μm kleinen Teilchen und Poren der Größe < 7 μm aufgebaut. Wie bereits oben erwähnt, sorgen solche großporigen Strukturen, die aus kleinen Partikeln aufgebaut sind, für Flexibilität. Neben großen Poren sind auch nanometerkleine Poren (Abbildung 7-3 c und d) erkennbar, was in Korrelation zur Adsorptionsisothermen steht.

Auffallend ist die Partikelform der Kohlenstoffaerogele. Runde, raue Teilchen der RF-Aerogele haben sich in eckige, ebene Partikeln umgewandelt. Die Hälse zwischen den Teilchen sind breiter geworden und die Teilchen erscheinen wie zu einem Cluster verschmolzen zu sein. Ähnliche strukturelle Veränderungen sind aus dem Sintern bekannt, wo Materialtransport von Stellen mit niedriger Krümmung in Richtung höherer Krümmung erfolgt und somit die Oberflächenspannung herabgesetzt wird [110]. Die Halskrümmung wird kleiner und die Teilchen scheinen wie von einer Schicht überzogen zu sein. Frühere Arbeiten zeigten, dass das Verschmelzen der Teilchen oder Bedecken des Netzwerkes zu einer Verstärkung führt, was auch die Zwei- bis Dreifache Erhöhung des Kompressionsmoduls der Kohlenstoffaerogele erklärt [111, 112].

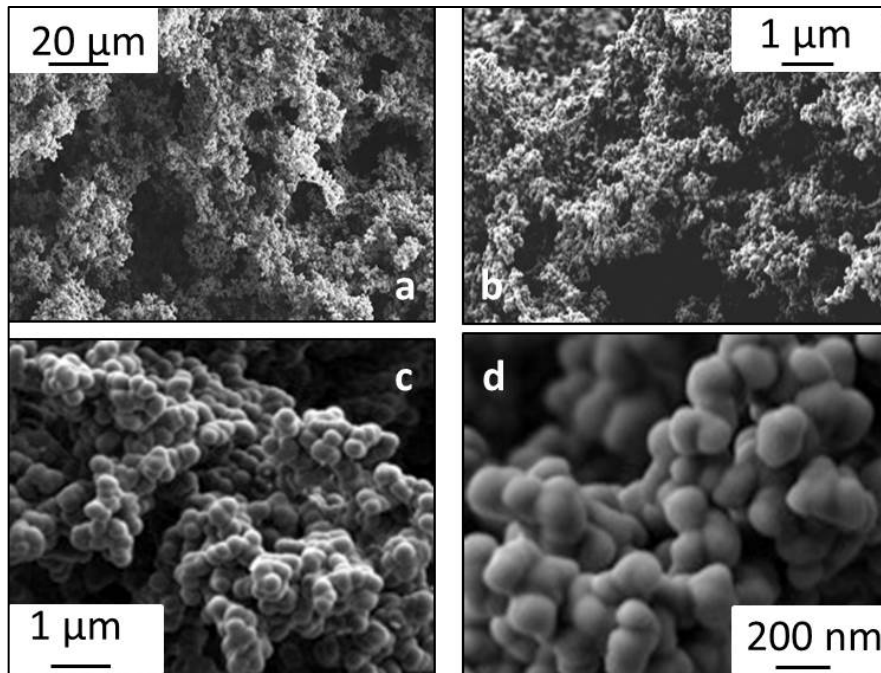


Abbildung 7-3: REM-Aufnahmen der Kohlenstoffaerogele. Links: Die Mikrostruktur des lf-CA Aerogels (a, c) zeichnet sich durch das Vorhandensein von Mikrometergroßen Poren und Teilchen der Größe 500-800 µm aus [113]. Rechts: Das Netzwerk des sf-CA Aerogels (b, d) besteht aus 200-250 nm kleinen Partikeln und feinen Poren in der Größe von 0,5-2,5 µm.

Die Spannungs-Kompressions-Diagramme der flexiblen RF-Aerogele und der dazugehörigen Kohlenstoffaerogele sind in Abbildung 7-4 dargestellt.

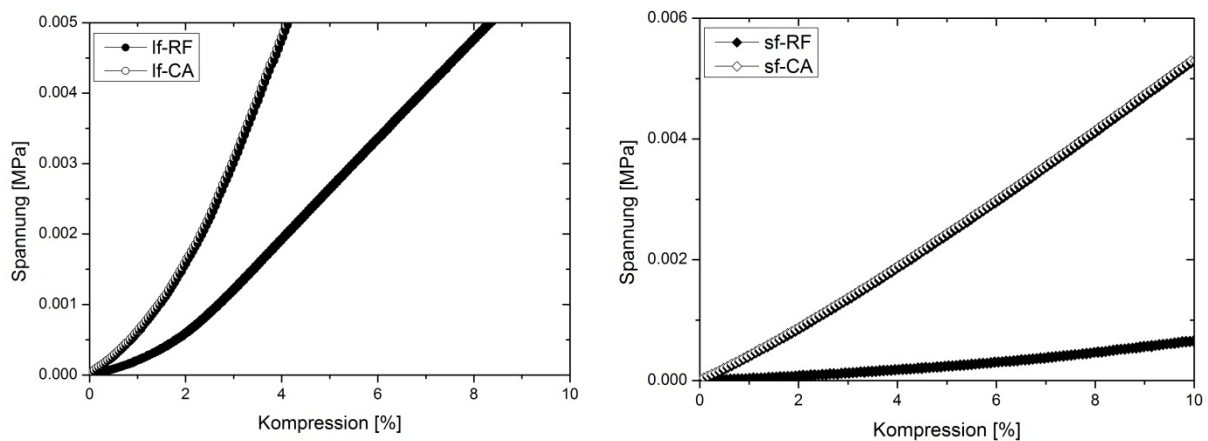


Abbildung 7-4: Spannungs-Kompression-Diagramme flexibler RF- und Kohlenstoffaerogele. Deutlich höhere Steigung der Druckkurven von Kohlenstoffaerogelen deutet auf eine Versteifung des Netzwerks während der Karbonisierung.

Für einen besseren Vergleich sind die Anfangsbereiche (d. h. die Kompression bis 10 %) der Messkurven dargestellt. In diesem linearen Bereich wurden Aerogele reversibel verformt und die Kompressionsmodule bestimmt. Die Kompressionskurven beider RF-Aerogele erreichen bei identischer Kompression deutlich geringere Spannungswerte als die entsprechenden

Kohlenstoffaerogele. Aufgrund der Versteifung des Netzwerks während des Karbonisierens, verdoppelt sich der Kompressionsmodul der Kohlenstoffaerogele. Das lf-CA weist einen um 44 % höheren Kompressionsmodul im Vergleich zu sf-CA auf.

7.2 *In-situ* Druckversuche im Rasterelektronenmikroskop

Die *in-situ* Druckversuche im Rasterelektronenmikroskop wurden mit dem Ziel durchgeführt, die Verformbarkeit der flexiblen Aerogele zu visualisieren. Große Poren wurden in der Struktur der flexiblen Kohlenstoffaerogele ausgesucht und deren Änderung unter steigender Kraft beobachtet. Aufgrund der elektrischen Ladung sind diese Untersuchungen an Resorcin-Formaldehyd-Aerogelen sehr schwierig zu gestalten. Zahlreiche Versuche, beispielsweise mit leitfähigen Klebe-Pads, die Füllung der Poren mit Leitsilber, die Bedampfung der kompletten Probe mit Platin oder auch die Verwendung von Aluminiumstreifen als Ableiter für Elektronen, führten nicht zum Erfolg. Die elektrisch leitfähigen Kohlenstoffaerogele bereiteten weniger Schwierigkeiten. Nichtsdestotrotz war es notwendig, sie mit einem leitfähigen Film zu bedampfen. Aufgrund der hohen Porosität der Kohlenstoffaerogele können die Elektronen nicht sofort vom Material abgeleitet werden und es dauert eine gewisse Zeit, bis sich das Netzwerk wieder entlädt. Da ein *in-situ* Druckversuch etwa 30-45 Min dauert und der Elektronenstrahl während der gesamten Messung auf eine Stelle fokussiert ist, kommt es auch beim Kohlenstoffaerogel zur Aufladungen, was die Bildqualität drastisch verschlechtert.

Das low-flexibel Kohlenstoffaerogel wurde im *in-situ* Druckversuch um 15 % komprimiert, wobei eine etwa 50 µm große Pore beobachtet wurde. Im oberen Teil der Pore ist eine Verjüngung zu erkennen (Abbildung 7-5), die mit einem Pfeil gekennzeichnet ist. Im Laufe des Versuchs wird diese Stelle schmaler. Bei 10 % Kompression bleiben nur wenige Mikrometer Abstand zwischen den Porenwänden bis sich die Verjüngung der Pore bei 15 % schließt. Die Teilchen der gegenüberliegenden Wände berühren sich und bilden Brücken an drei Stellen. Wird die Probe entlastet, bewegen sich die Porenwände in die ursprüngliche Position und die Pore wird wieder breiter. Beim Vergleich der Pore vor und nach dem Test konnten visuell keine Veränderungen festgestellt werden. Wird aber die Druckkurve betrachtet (Abbildung 7-6 links), so fällt eine große Hystereseschleife auf, die auf eine irreversible Verformung des Netzwerks hindeutet.

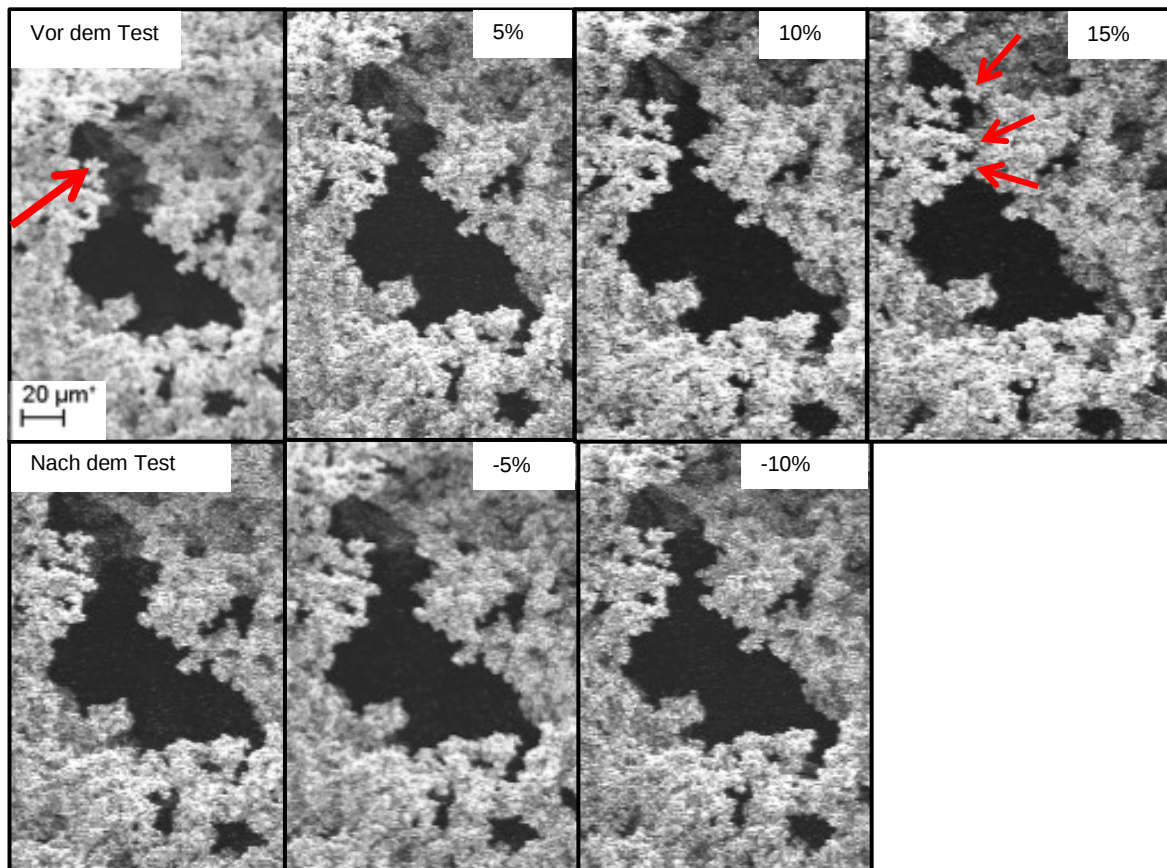


Abbildung 7-5: *In-situ* Druckversuch in REM an einem If-Kohlenstoffaerogel. Das Aerogel wurde um 15 % komprimiert und wieder entlastet. Eine Schließung und Öffnung der Pore erfolgt ohne sichtbar bleibende Verformung [113].

Außerdem spricht ein kleiner Spannungsabfall, der ab 13,5 % Kompression auftritt, dafür, dass die Verformung nicht mehr im elastischen Bereich stattfindet, sondern bereits im plastischen. Bereits bei Erreichen von 8,4 % Kompression während der Entlastung bleibt die Spannung konstant bei null, d. h. es ist keine Spannung messbar. Das Kohlenstoffaerogel geht nach der Entlastung um 6,6 % zurück bei Kompression um 15 %. Dabei nimmt das flexible Resorcin-Formaldehyd Aerogel bei gleicher maximaler Kompression vollständig die ursprüngliche Form und Größe nach dem Entlasten ein [109].

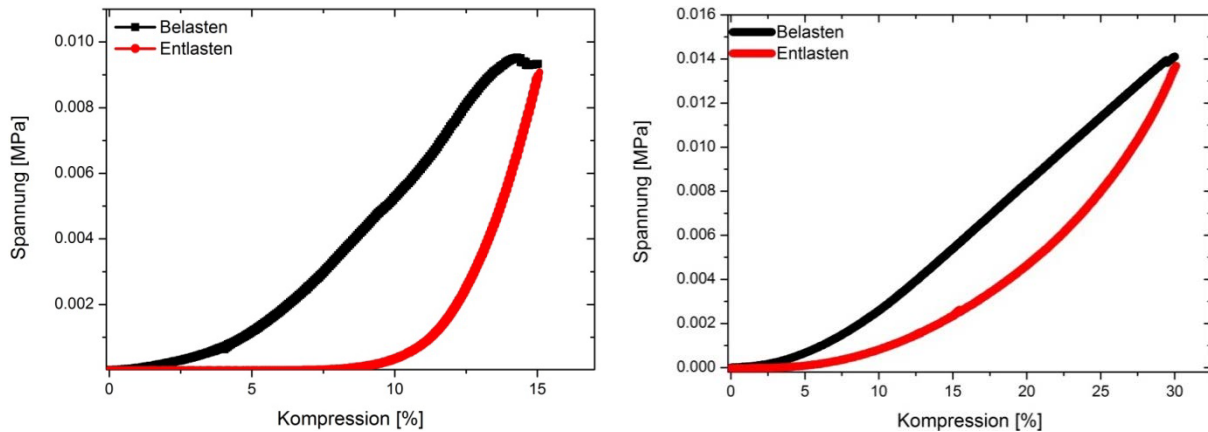


Abbildung 7-6: Links: Die Belastungs- und Entlastungskurve des If-CA. Eine große Hystereseschleife deutet auf eine irreversible Verformung des Netzwerks. Rechts: Spannungs-Kompressions-Diagramm eines super-flexiblen Kohlenstoffaerogels. Eine Kompression um 30 % verursacht eine geringe irreversible Verformung.

Aufgrund der höheren Flexibilität des super-flexiblen Kohlenstoffaerogels wurde dieses um 30 % komprimiert. Bei dieser Probe wurden drei Poren unterschiedlicher Größe beobachtet. Eine etwa 2,5 μm große Pore in der Mitte des betrachteten Bereichs, eine kleinere Pore oberhalb der großen und eine sehr kleine Pore unterhalb der großen (Abbildung 7-7). Schon nach 10 % Kompression reißt die Wand der oberen Pore und die kleine untere Pore wird vollständig verschlossen. Nach weiteren 10 % Belastung (d. h. 20 % Kompression) erhöht sich der Abstand zwischen den Porenwänden der mittleren Pore und die Porenwand öffnet sich schließlich bei 30 % Kompression. In gleicher Reihenfolge gehen die Porenwände während der Entlastung zurück. Die Bindungen zwischen den Teilchen, die während des Versuchs gebrochen wurden, werden nicht wiederhergestellt. Die Teilchen kommen sich lediglich sehr nah. Die kleine untere Pore wird wieder sichtbar und das Netzwerk scheint unverändert zu sein. Die Kompressionskurve zeigt einen linearen Anstieg der Spannung (Abbildung 7-6 rechts). Nach dem Entlasten bilden beide Kurven eine schmale Hystereseschleife. Sie ist im Vergleich zur Hystereseschleife des If-CA kleiner, da die Entlastungskurve bei 4,2 % Kompression den Punkt erreicht, bei dem keine Spannung messbar ist. Das zeigt, dass die sf-CA Probe irreversibel verformt wurde. Verglichen mit dem If-CA besitzt die sf-CA Probe eine höhere Flexibilität analog zu If-RF und sf-RF. Das super-flexible Kohlenstoffaerogel erreicht nach der Kompression von 30 % etwa 25 % seiner ursprünglichen Größe.

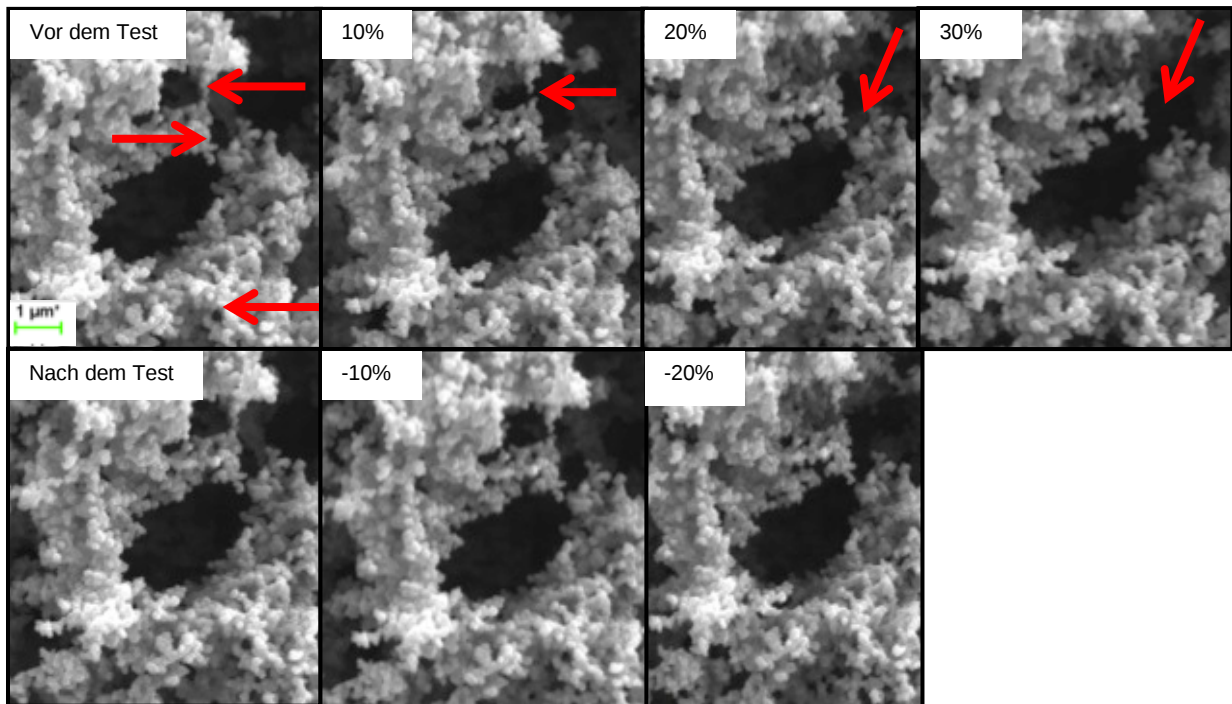


Abbildung 7-7: *in-situ* Druckversuch in REM von einem super-flexiblen Kohlenstoffaerogel. Das Aerogel wurde bis zu 30 % komprimiert und anschließend entlastet. Die verformte Pore nimmt ihre ursprüngliche Form nach dem Wegfallen der Kraft wieder an [113].

7.3 Diskussion

Die Karbonisierung der flexiblen lf-RF und sf-RF-Aerogelen führt zur Entstehung flexibler Kohlenstoffaerogele. Entscheidend für die Flexibilität der Aerogele ist ihre Struktur - das Porengröße-zu-Partikelgröße-Verhältnis. Möglichst kleine Partikel (im Nanometerbereich) und Mikrometer-große Poren geben dem Netzwerk die Möglichkeit bei Krafteinwirkung sich zu verformen. Außerdem sorgt zusätzlich der Überzug, der sich auf den Teilchen des Netzwerkes bildet, zur Verdickung der Hälse zwischen den Teilchen und trägt somit zur Erhöhung der mechanischen Stabilität bei. Beide Voraussetzungen sind bei flexiblen Kohlenstoffaerogelen gegeben, welche mithilfe der mikroskopischen Untersuchungen bestätigt werden konnten. Wie auch bei RF-Aerogelen, weist das lf-CA eine niedrigere Flexibilität als das sf-CA.

Beim Vergleich der Flexibilität von RF- und CA-Aerogelen, konnte festgestellt werden, dass Kohlenstoffaerogele etwas steifer als entsprechende RF-Aerogele sind. Während der Karbonisierung finden strukturelle Änderungen im Netzwerk statt. Ab 100 °C werden in einer Inertatmosphäre organische Gruppen abgespalten und kovalent verknüpfte Kohlenstoffatome bilden Sechsecke. Durch die bei höheren Temperaturen mögliche Umstrukturierung bilden Sechsecke dichte Ebenen, die sich zu Schichten verbinden. Durch diese Änderungen im Netzwerk schrumpft das Aerogel, die skelettale Dichte des Aerogels

wird von 1,5 auf etwa 2 g/cm³ erhöht. Das Netzwerk wird steifer, was sich in den Kompressionsmodulwerten widerspiegelt.

Außerdem haben die Umstrukturierungen die Entstehung von Mikroporen und Schrumpfung von Makroporen zur Folge. Die Ausbildung der Mikroporen führt zur drastischen Erhöhung der spezifischen Oberflächen.

Die *in-situ* Versuche ermöglichen einen Einblick in die strukturelle Verformung der Netzwerke während eines Drucktests. Die Aufnahmen, kombiniert mit den Druckkurven, geben eine Auskunft über die Art der Verformung und erlauben einen Vergleich der flexiblen Eigenschaften.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Resorcin-Formaldehyd- und Kohlenstoffaerogele mit unterschiedlichem Flexibilitätsgrad hergestellt und charakterisiert. Der Einfluss der Syntheseparameter auf die Flexibilität, wie die Rührzeit und die Trocknungsmethode, wurden untersucht. Es wurde festgestellt, dass nur ein sehr kleines Parameterfenster existiert (bezüglich pH-Wert, Reaktantenkonzentration oder Katalysatorgehalt), in dem flexible RF-Aerogele hergestellt werden können.

Das Resorcin-zu-Katalysator-Verhältnis wurde im Bereich von 50 bis 500 untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass nur bei $R/C = 50$ flexible Resorcin-Formaldehyd-Aerogele synthetisiert werden können. Bei höheren R/C -Verhältnissen verläuft die Reaktion langsamer und die Lösung geliert nicht. Aufgrund des niedrigen Katalysatorgehaltes sinken die Monomer- und Oligomerkonzentrationen, was zur Folge hat, dass kein Netzwerk gebildet wird. Es kommt ausschließlich zur Sedimentation der gebildeten Teilchen auf den Gefäßwänden.

Der Einfluss der Formaldehydkonzentration auf die Flexibilität wurde ebenso untersucht. Es wurde festgestellt, dass bei molaren Verhältnissen von $R/F = 0,4-0,6$ flexible RF-Aerogele hergestellt werden können. Weitere Eigenschaften der RF-Aerogele, wie die umhüllende Dichte, die Porosität, die spezifische Oberfläche und die Wärmeleitfähigkeit werden von R/F -Verhältnis nicht beeinflusst. Mit steigender Formaldehydkonzentration nimmt die Anzahl der Verknüpfungen zwischen Resorcinmolekülen zu und führt zu steiferen RF-Aerogelen. Der exponentielle Faktor n des Skalengesetzes von Gibson und Ashby für die Relation zwischen E-Modul und einhüllender Dichte ist bei $R/F = 0,4$ am höchsten.

Des Weiteren wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Flexibilität analysiert. Der untersuchte pH-Bereich von 4,35 bis 7,50 wurde hinsichtlich der Flexibilität der resultierenden Aerogele in fünf Unterbereiche unterteilt. Im ersten pH-Bereich von 4,35-5,00 fand keine Gelation statt. Der Bereich von $pH = 5,00-5,30$ wurde als Übergangsbereich von hart zu flexibel bezeichnet – in diesem pH-Wert-Bereich konnten sowohl flexible als auch harte Aerogele hergestellt werden. Den Übergangsbereich zeichnen besonders eine niedrige Reproduzierbarkeit und folglich eine sehr hohe Streuung der Werte aus. Der Bereich der flexiblen Aerogele ist sehr schmal und befindet sich bei $pH = 5,30-5,55$. Die RF-Aerogele weisen niedrige Dichten von $0,08-0,20 \text{ g/cm}^3$, Porosität von 88-96 % und kleine spezifische Oberflächen von $2-5 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Flexible RF-Aerogele sind sehr weich und deren Kompressionsmodule sind sehr niedrig (14-82 kPa). Der Druckverformungsrest, der den irreversiblen Teil der Verformung darstellt, liegt bei 2,4-3,6 %, was auf eine hohe Flexibilität

hindeutet. Diese Aerogele wurden als low-flexible RF-Aerogele (lf-RF) bezeichnet. Der Bereich flexibler RF-Aerogele grenzt bei $\text{pH} = 5,60$ an einem weiteren Übergangsbereich an – dem Bereich flexibel zu hart. Im pH -Wert-Bereich $\text{pH} = 5,60\text{--}5,70$ konnten, analog zum ersten Übergangsbereich, RF-Aerogele mit sehr unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften synthetisiert werden. Im letzten untersuchten pH -Bereich von $5,70$ bis $7,50$ wurden stets harte, glasartige, niederporöse Materialien hergestellt.

Außerdem wurde der Einfluss des Feststoffgehaltes auf die Flexibilität untersucht. Das molare Resorcin-zu-Wasser-Verhältnis wurde von $0,005$ bis $0,031$ variiert. Dabei wurden, vergleichbar mit den pH -Untersuchungen, fünf Unterbereiche erkennbar: Zwei Bereiche harter RF-Aerogele bei $R/W = 0,05$ und bei $R/W = 0,019\text{--}0,031$; zwei Übergangsbereiche: bei $R/W = 0,006\text{--}0,008$ von hart zu flexibel bzw. bei $R/W = 0,011\text{--}0,017$ von flexibel zu hart. Lediglich zwischen $R/W = 0,009$ und $0,012$ wurden flexible RF-Aerogele hergestellt. Die Eigenschaften dieser Aerogele sind vergleichbar mit denen der lf-RF Aerogele, die im Bereich $\text{pH} = 5,30\text{--}5,55$ hergestellt wurden. Deren Wärmeleitfähigkeit liegt im Bereich $0,041\text{--}0,049 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

Die flexiblen RF-Aerogele haben eine Gemeinsamkeit: Sie haben eine bestimmte Mikrostruktur, die die Flexibilität des Netzwerkes ermöglicht. Mit den Verhältnissen $R/C = 50$, $R/F = 0,4\text{--}0,6$, $R/W = 0,009\text{--}0,012$ und einem pH -Wert von $5,30\text{--}5,55$ bilden sich während der Synthese Mikrometer-große Poren im Bereich von $5\text{--}20 \mu\text{m}$ und Teilchen von $1\text{--}2 \mu\text{m}$. Das Verhältnis Partikelgröße-zu-Porengröße ist entscheidend für die Verformbarkeit des Netzwerkes. Steht den Porenwänden ausreichend viel Platz zur Verfügung, um sich durchzubiegen, wird das Aerogel reversibel verformt. Die Schrumpfung des Aerogels oder die Bildung von größeren Teilchen reduzieren die Beweglichkeit des Skeletts, die Aerogele erscheinen hart. Die Bildung von kleineren Teilchen und gleichzeitig größeren Poren erhöht dagegen die Flexibilität. Für die Ausbildung solcher Strukturen spielen auch die Rührzeit und die Trocknungsmethode eine entscheidende Rolle. Eine Verdopplung der Rührzeit auf 60 Min führt aufgrund der Wirkung des Carbonatpuffers zur Bildung von Nanometer-kleinen Teilchen und Mikrometergroßen Poren. Diese Aerogele, getrocknet mit überkritischem Kohlenstoffdioxid, weisen eine sehr hohe Flexibilität auf und wurden daher super-flexibel (sf-RF) genannt. Eine Trocknung durch Verdampfen verursacht eine starke Schrumpfung und führt zu korkartigen Materialien. Die Wärmeleitfähigkeit des sf-RF liegt bei $0,041\text{--}0,045 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

Insgesamt besitzen die entwickelten flexiblen Aerogele ein hohes Potenzial als Isolationsmaterial eingesetzt zu werden. Insbesondere bieten sich zur Isolation krumme Flächen und komplexe Geometrien an (wie in Fahrzeugen oder Zügen), die mit steifen Aerogelen schwierig zu bedecken sind. Da ein durchgehender, stabiler Kontakt zwischen

Isolation und zu isolierender Fläche extrem wichtig ist, sind flexible Materialien mit hoher Anpassbarkeit beste Kandidaten für diese Anwendung. Die Wärmeleitfähigkeit der meisten Dämmmaterialien wie Glaswolle, Korkplatten, Mineralwolle, Polystyrol oder Polyurethan liegt zwischen $0,02\text{--}0,05\text{ W/m}\cdot\text{K}$ bei Raumtemperatur und Normaldruck und die Dichte beträgt etwa $0,1\text{--}0,5\text{ g/cm}^3$. Die flexiblen Aerogele besitzen eine Wärmeleitfähigkeit im Bereich $0,041\text{--}0,049\text{ W/m}\cdot\text{K}$, die Dichte liegt aber deutlich niedriger als die der gängigen Dämmmaterialien. Außerdem sind Resorcin-Formaldehyd-Aerogele nicht brennbar, setzen während einer thermischen Zersetzung keine gesundheitsschädlichen Gase frei und verkoken ohne Rauchbildung. Ein weiterer Vorteil der RF-Aerogele ist deren offene Porosität. Sie stellt der aerogelen Isolation zahlreiche Transportwege für Luftfeuchtigkeit und verhindert somit Schimmelbildung im Inneren der Dämmschicht.

Die flexiblen Kohlenstoffaerogele, als Karbonisierungsprodukte der flexiblen RF-Aerogele, haben ein hohes Potenzial als Energiespeicher in Kondensatoren oder als Kathodenmaterial in Batterien eingesetzt zu werden. Sie besitzen eine hohe Oberfläche und eine sehr hohe Porosität. Ihre Flexibilität kann bei elastischen Kathoden- und Anodenmaterialien, die immer mehr an Interesse gewinnen, verwendet werden. Innovative, flexible Geräte wie Touchscreen, medizinische Implantate oder tragbare Sensoren erfordern eine hohe Elastizität, Rollbarkeit und Faltbarkeit. Dabei sollen sie robust und inert bleiben. Die Anwendbarkeit der lf-CA und sf-CA sollte in weiteren Tests untersucht werden. Die Materialermüdung sollte in zyklischen Druckversuchen bei unterschiedlichen Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Kompressions-geschwindigkeit) analysiert werden. Unerlässlich sind auch zyklische Ladungs- und Entladungsversuche, um die Lebensdauer des Kohlenstoffmaterials zu untersuchen.

Die Synthese der flexiblen RF-Aerogele bedarf allerdings weiterer Optimierungen. Die zeitaufwendigen Schritte wie die Alterung, das Waschen und die Trocknung sollten hinsichtlich derer Dauer weiter untersucht werden. Die Verwendung von z. B. Karl-Fischer-Titration könnte eine kontinuierliche Kontrolle über dem Wassergehalt in Aceton ermöglichen und zu einem schnelleren Waschvorgang führen. Die Prozessparameter der überkritischen Trocknung könnten ebenso optimiert werden. Ein höherer Druck von ca. 100 bar und eine höhere Prozesstemperatur von 60 °C beschleunigen die Diffusion im Autoklaven und können zur Verkürzung der Trocknungszeit führen. Die Flexibilität und die Stabilität der flexiblen RF-Aerogele sollte ebenfalls optimiert werden. Die Kombination von f-RF Aerogelen mit verschiedenen Materialien, wie zum Beispiel Waben oder Vliesen, könnte die Stabilität der Aerogele deutlich erhöhen.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Europäisches Parlament, Rat der Europäischen Union. Richtlinie 2012/27/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 25. Oktober 2012 zur Energieeffizienz, (2012).
- [2] Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. Energieeinsparverordnung (EnEV), (2016).
- [3] M. Tuschinski, Gebäudeenergiegesetz 2017: Was kommt wann?, (2017) 172.
- [4] Übersicht: Die wichtigsten Dämmstoffe und ihre Eigenschaften, 2017.
- [5] Dämmstoff Magazin: Wärmeleitzahlen / λ -Werte, 2017.
- [6] CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Ohio, 1974.
- [7] SLENTITE® – die Hochleistungs-Dämmplatte. Maßgeschneidertes Klimamanagement. BASF Technisches Blatt., (2014).
- [8] Produktdatenblatt Va-Q-vip. Wa-Q-Tec GmbH, (2015).
- [9] OPTIM-R Vakuum-Dämmsysteme. Kingspan Insulation. Technisches Blatt, (2017).
- [10] S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis, Resorcinol-Formaldehyde Aerogels, in: M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel (Eds.) Aerogels Handbook, Springer New York, 2011, pp. 215-234.
- [11] A.C. Pierre, A. Rigacci, SiO₂ Aerogels, in: M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel (Eds.) Aerogels Handbook, Springer New York, New York, NY, 2011, pp. 21-45.
- [12] A. Rigacci, P. Achard, Cellulosic and Polyurethane Aerogels, in: M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel (Eds.) Aerogels Handbook, Springer New York, New York, NY, 2011, pp. 191-214.
- [13] A.D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [14] S.S. Kistler, Coherent Expanded Aerogels, Rubber Chem. Technol., 5 (1932) 600-603.
- [15] S.S. Kistler, Coherent Expanded Aerogels and Jellies, Nature, 127 (1931) 741.
- [16] A.C. Pierre, History of Aerogels, in: A.M. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel (Eds.) Aerogels Handbook, Springer New York, New York, NY, 2011, pp. 3-18.
- [17] R.W. Pekala, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, J. Mater. Sci., 24 (1989) 3221-3227.
- [18] S.R. Mukai, C. Tamitsuji, H. Nishihara, H. Tamon, Preparation of mesoporous carbon gels from an inexpensive combination of phenol and formaldehyde, Carbon, 43 (2005) 2628-2630.
- [19] R.W. Pekala, Melamine-formaldehyde aerogels, US 07/684,051 (1992).
- [20] W.-C. Li, A.-H. Lu, S.-C. Guo, Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol-formaldehyde, Carbon, 39 (2001) 1989-1994.
- [21] R.W. Pekala, C.T. Alviso, X. Lu, J. Gross, J. Fricke, New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction, J. Non-Cryst. Solids, 188 (1995) 34-40.
- [22] W. Rhine, J. Wang, R. Begag, Polyimide aerogels, carbon aerogels, and metal carbide aerogels and methods of making same, US20040132845 A1 (2004).
- [23] G. Biesmans, A. Mertens, L. Duffours, T. Woignier, J. Phalippou, Polyurethane based organic aerogels and their transformation into carbon aerogels, J. Non-Cryst. Solids, 225 (1998) 64-68.
- [24] X. Lu, P. Wang, M.C. Arduini-Schuster, J. Kuhn, D. Büttner, O. Nilsson, U. Heinemann, J. Fricke, Thermal transport in organic and opacified silica monolithic aerogels, J. Non-Cryst. Solids, 145 (1992) 207-210.
- [25] K. Barral, Low-density organic aerogels by double-catalysed synthesis, J. Non-Cryst. Solids, 225 (1998) 46-50.
- [26] J. Fricke, A. Emmerling, Aerogels—Recent Progress in Production Techniques and Novel Applications, J. Sol-Gel Sci. Technol., 13 (1998) 299-303.
- [27] Certification Specifications and Acceptable Means of Compliance for Large Aeroplanes CS-25 Amendment 17, (2015).
- [28] R.W. Pekala, C.T. Alviso, Carbon Aerogels and Xerogels, in: MRS Online Proceedings Library, 1992, pp. 3.

- [29] A. Šebenik, U. Osredkar, I. Vizovišek, Study of the reaction between resorcinol and formaldehyde, *Polymer*, 22 (1981) 804-806.
- [30] D.D. Werstler, Quantitative ^{13}C n.m.r. characterization of aqueous formaldehyde resins: 2. Resorcinol-formaldehyde resins, *Polymer*, 27 (1986) 757-764.
- [31] R.B. Durairaj, Resorcinol Structure and Physical Properties, in: *Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 1-9.
- [32] R.B. Durairaj, Special Compounds, in: *Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 117-177.
- [33] M.-F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, D. Grande, P. Grenier, D. Bedel, Phenolic resins: 2. Influence of catalyst type on reaction mechanisms and kinetics, *Polymer*, 37 (1996) 1363-1369.
- [34] M.-F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, P. Grenier, D. Bedel, Phenolic resins: 3. Study of the reactivity of the initial monomers towards formaldehyde at constant pH, temperature and catalyst type, *Polymer*, 37 (1996) 939-953.
- [35] O. Barbieri, F. Ehrburger-Dolle, T.P. Rieker, G.M. Pajonk, N. Pinto, A. Venkateswara Rao, Small-angle X-ray scattering of a new series of organic aerogels, *J. Non-Cryst. Solids*, 285 (2001) 109-115.
- [36] R. Brandt, Sauer katalysierte, unterkritisch getrocknete Resorcin-Formaldehyd-Aerogele und daraus abgebildete Kohlenstoffaerogele, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Ph.D (2004).
- [37] S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis, Time-Efficient Acid-Catalyzed Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 6138-6144.
- [38] M. Reuß, L. Ratke, Subcritically dried RF-aerogels catalysed by hydrochloric acid, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 47 (2008) 74-80.
- [39] C. Lin, J. Ritter, Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels, *Carbon*, 35 (1997) 1271-1278.
- [40] J. Laskowski, B. Milow, L. Ratke, Subcritically dried resorcinol-formaldehyde aerogels from a base-acid catalyzed synthesis route, *Microporous Mesoporous Mater.*, 197 (2014) 308-315.
- [41] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1953.
- [42] Entmischung. Löslichkeitskurve eines binären Systems mit Mischungslücke. TU Clausthal. Institut für Physikalische Chemie, (2010).
- [43] P. Müller-Buschbaum, Flory-Huggins-Theorie. Technische Universität München, Lehrstuhl für Funktionelle Materialien, (2012).
- [44] L. Ratke, Is gel formation in some aerogels a phase separation? Notes for discussion., (2017) 18.
- [45] T. Günther, Zum Fällungsprozess und Wachstum kugelförmiger SiO_2 -Partikel Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Ph.D (2008) 202.
- [46] D. Thron, Elektrochemisch initiierte Strukturbildung durch Phasenübergänge, untersucht mit dem Rastertunnelmikroskop, Freie Universität Berlin, PhD (2004).
- [47] C.M. Elliott, The Cahn-Hilliard Model for the Kinetics of Phase Separation, in: J.F. Rodrigues (Ed.) *Mathematical Models for Phase Change Problems*, Birkhäuser Basel, Basel, 1989, pp. 35-73.
- [48] T. Kyu, J.-H. Lee, Nucleation Initiated Spinodal Decomposition in a Polymerizing System, *Phys. Rev. Lett.*, 76 (1996) 3746-3749.
- [49] J.C. Lee, Polymerization-induced phase separation, *Physical Review E*, 60 (1999) 1930-1935.
- [50] H. Tanaka, Phase separation in soft matter: concept of dynamic asymmetry, (2013).
- [51] T. Koyama, T. Araki, H. Tanaka, Fracture Phase Separation, *Phys. Rev. Lett.*, 102 (2009) 065701.
- [52] D.W. Schaefer, R. Pekala, G. Beaucage, Origin of porosity in resorcinol-formaldehyde aerogels, *J. Non-Cryst. Solids*, 186 (1995) 159-167.
- [53] C.J. Gommers, A.P. Roberts, Structure development of resorcinol-formaldehyde gels: Microphase separation or colloid aggregation, *Physical Review E*, 77 (2008) 041409.
- [54] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1994.

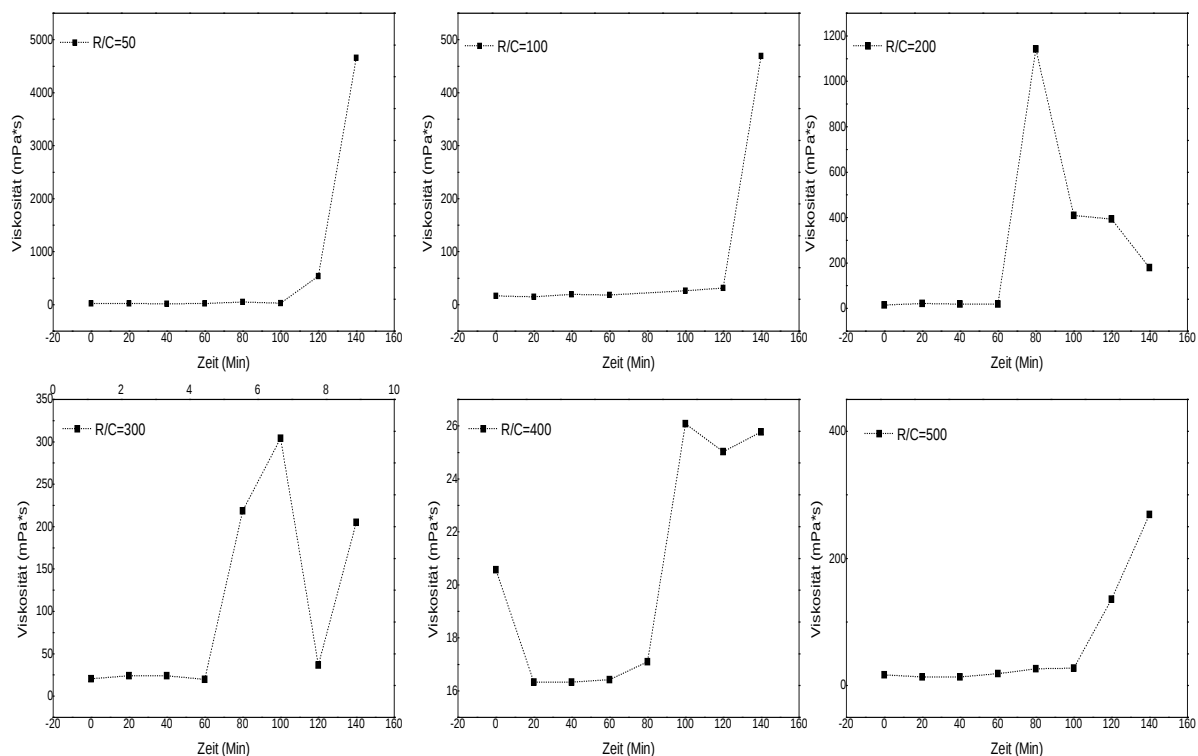
- [55] U. Fischer, R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, J. Fricke, Carbon Aerogels as Electrode Material in Supercapacitors, *J. Porous Mater.*, 4 (1997) 281-285.
- [56] O. Czakkel, K. Marthi, E. Geissler, K. László, Influence of drying on the morphology of resorcinol–formaldehyde-based carbon gels, *Microporous Mesoporous Mater.*, 86 (2005) 124-133.
- [57] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, Preparation and Properties of Resorcinol–Formaldehyde Organic and Carbon Gels, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 101-114.
- [58] E.J. Zanto, S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, Sol–Gel-Derived Carbon Aerogels and Xerogels: Design of Experiments Approach to Materials Synthesis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (2002) 3151-3162.
- [59] S.-W. Hwang, S.-H. Hyun, Capacitance control of carbon aerogel electrodes, *J. Non-Cryst. Solids*, 347 (2004) 238-245.
- [60] N. Job, F. Panariello, J. Marien, M. Crine, J.-P. Pirard, A. Léonard, Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol–formaldehyde gels, *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 24-34.
- [61] X. Lu, R. Caps, J. Fricke, C.T. Alviso, R.W. Pekala, Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels, *J. Non-Cryst. Solids*, 188 (1995) 226-234.
- [62] N. Job, F. Panariello, M. Crine, J.-P. Pirard, A. Léonard, Rheological determination of the sol–gel transition during the aqueous synthesis of resorcinol-formaldehyde resins, *Colloid Surf. A*, 293 (2007) 224-228.
- [63] A. Awadallah-F, A.M. Elkhayat, S.A. Al-Muhtaseb, Impact of synthesis conditions on meso- and macropore structures of resorcinol–formaldehyde xerogels, *J. Mater. Sci.*, 46 (2011) 7760-7769.
- [64] R. Petričević, G. Reichenauer, V. Bock, A. Emmerling, J. Fricke, Structure of carbon aerogels near the gelation limit of the resorcinol–formaldehyde precursor, *J. Non-Cryst. Solids*, 225 (1998) 41-45.
- [65] T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki, H. Tamon, Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying, *J. Non-Cryst. Solids*, 288 (2001) 46-55.
- [66] I.L. Moudrakovski, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, L.-Q. Wang, G.J. Exarhos, T.F. Baumann, J.H. Satcher, Nuclear Magnetic Resonance Studies of Resorcinol–Formaldehyde Aerogels, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 11215-11222.
- [67] R.B. Duraraj, Resorcinol Based Resins and Applications, in: *Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 179-261.
- [68] R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, T. Tillotson, S. Geis, J. Fricke, Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde, *J. Non-Cryst. Solids*, 221 (1997) 144-150.
- [69] F. Despetis, K. Barral, L. Kocon, J. Phalippou, Effect of Aging on Mechanical Properties of Resorcinol-Formaldehyde Gels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 19 (2000) 829-831.
- [70] M. Bonijoly, M. Oberlin, A. Oberlin, A Possible Mechanism for Natural Graphite Formation, *International Journal of Coal Geology*, 1 (1982) 283-312.
- [71] J. Kuhn, R. Brandt, H. Mehling, R. Petričević, J. Fricke, In situ infrared observation of the pyrolysis process of carbon aerogels, *J. Non-Cryst. Solids*, 225 (1998) 58-63.
- [72] K.A. Trick, T.E. Saliba, Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite, *Carbon*, 33 (1995) 1509-1515.
- [73] R.W. Pekala, C.T. Alviso, J.D. LeMay, Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression, *J. Non-Cryst. Solids*, 125 (1990) 67-75.
- [74] C. Lin, J.A. Ritter, Carbonization and activation of sol–gel derived carbon xerogels, *Carbon*, 38 (2000) 849-861.
- [75] S. Zhang, J. Wang, J. Shen, Z. Deng, Z. Lai, B. Zhou, S. Attia, L. Chen, The investigation of the adsorption character of carbon aerogels, *NanoStructured Materials*, 11 (1999) 375-381.
- [76] D.-W. Park, N.A. Cañas, M. Schwan, B. Milow, L. Ratke, K.A. Friedrich, A dual mesopore C-aerogel electrode for a high energy density supercapacitor, *Current Applied Physics*, 16 (2016) 658-664.

- [77] K. Balakumar, N. Kalaiselvi, High sulfur loaded carbon aerogel cathode for lithium-sulfur batteries, *RSC Advances*, 5 (2015) 34008-34018.
- [78] L. Ratke, B. Milow, Aerogels for Foundry Applications, in: M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel (Eds.) *Aerogels Handbook*, Springer New York 2011, pp. 763-788.
- [79] H. Batzer, *Polymere Werkstoffe*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1985.
- [80] F.R. Schwarzl, *Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*, Springer, Berlin, 1990.
- [81] Technisches Komitee ISO/TC 45, NBN, Belgien. Weich-elastische polymere Schaumstoffe - Bestimmung des Druckverformungsrestes, DIN EN ISO 1856 (2008).
- [82] A. Venkateswara Rao, S.D. Bhagat, H. Hirashima, G. Pajonk, Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor, *J. Colloid Interface Sci.*, 300 (2006) 279-285.
- [83] P.R. Aravind, G.D. Soraru, High surface area methyltriethoxysilane-derived aerogels by ambient pressure drying, *J. Porous Mater.*, 18 (2010) 159-165.
- [84] D.Y. Nadargi, A.V. Rao, Methyltriethoxysilane: New precursor for synthesizing silica aerogels, *J. Alloys Compd.*, 467 (2009) 397-404.
- [85] K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada, New Transparent Methylsilsesquioxane Aerogels and Xerogels with Improved Mechanical Properties, *Adv. Mater.*, 19 (2007) 1589-1593.
- [86] D.A. Loy, G.M. Jamison, B.M. Baugher, E.M. Russick, R.A. Assink, S. Prabakar, K.J. Shea, Alkylene-bridged polysilsesquioxane aerogels: highly porous hybrid organic-inorganic materials, *J. Non-Cryst. Solids*, 186 (1995) 44-53.
- [87] D.A. Loy, K.J. Shea, Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 1431-1442.
- [88] H. Guo, B.N. Nguyen, L.S. McCorkle, B. Shonkwiler, M.A.B. Meador, Elastic low density aerogels derived from bis[3-(triethoxysilyl)propyl]disulfide, tetramethylorthosilicate and vinyltrimethoxysilane via a two-step process, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 9054-9062.
- [89] K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada, Elastic organic-inorganic hybrid aerogels and xerogels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 48 (2008) 172-181.
- [90] G. Hayase, K. Kanamori, K. Nakanishi, New flexible aerogels and xerogels derived from methyltrimethoxysilane/dimethyldimethoxysilane co-precursors, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 17077-17079.
- [91] N. Leventis, H. Lu, Polymer-Crosslinked Aerogels, in: A.M. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel (Eds.) *Aerogels Handbook*, Springer New York, New York, NY, 2011, pp. 251-285.
- [92] C. Chidambareswarapattar, P.M. McCarver, H. Luo, H. Lu, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis, Fractal Multiscale Nanoporous Polyurethanes: Flexible to Extremely Rigid Aerogels from Multifunctional Small Molecules, *Chem. Mater.*, 25 (2013) 3205-3224.
- [93] A. Bang, C. Buback, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis, Flexible Aerogels from Hyperbranched Polyurethanes: Probing the Role of Molecular Rigidity with Poly(Urethane Acrylates) Versus Poly(Urethane Norbornenes), *Chem. Mater.*, 26 (2014) 6979-6993.
- [94] M.F. Ashby, R.F.M. Medalist, The mechanical properties of cellular solids, *Metall. Trans. A*, 14 (1983) 1755-1769.
- [95] H. Luo, G. Churu, E.F. Fabrizio, J. Schnobrich, A. Hobbs, A. Dass, S. Mulik, Y. Zhang, B.P. Grady, A. Capecehatro, C. Sotiriou-Leventis, H. Lu, N. Leventis, Synthesis and characterization of the physical, chemical and mechanical properties of isocyanate-crosslinked vanadia aerogels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 48 (2008) 113-134.
- [96] J.C.H. Wong, H. Kaymak, S. Brunner, M.M. Koebel, Mechanical properties of monolithic silica aerogels made from polyethoxydisiloxanes, *Microporous Mesoporous Mater.*, 183 (2014) 23-29.
- [97] <http://www.aerogel.com/products-and-solutions/all-insulation-products/>, 2016.
- [98] <http://www.cabotcorp.com/solutions#products-plus>, 2016.
- [99] G. Reichenauer, Structural Characterization of Aerogels, in: M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel (Eds.) *Aerogels Handbook*, Springer New York, 2011, pp. 449-498.
- [100] M. Schwan, L. Ratke, Flexibilisation of resorcinol-formaldehyde aerogels, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 13462-13468.

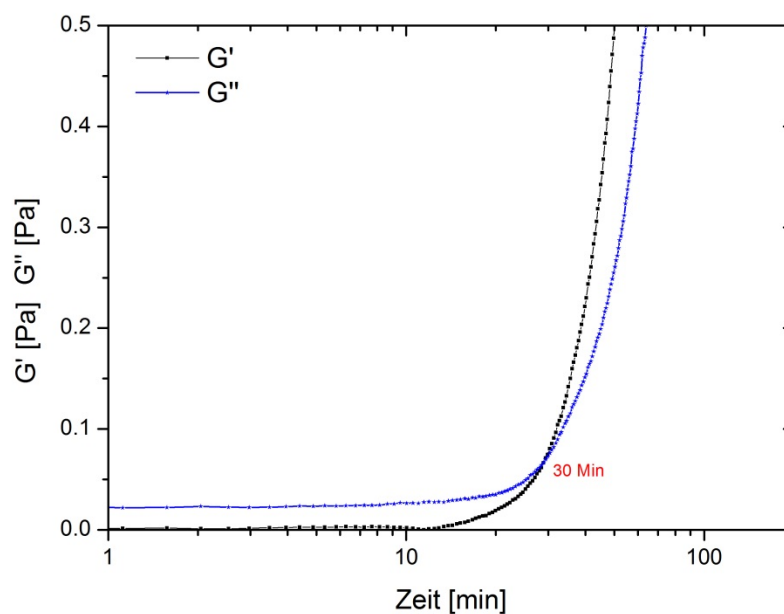
- [101] I. Poljansek, M. Krajnc, Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy, *Acta Chimica Slovenica*, 52 (2005) 238-244.
- [102] H.A. Yu, T. Kaneko, S. Yoshimura, S. Otani, A turbostratic carbon with high specific surface area from 1,4-benzenedimethanol, *Carbon*, 34 (1996) 676-678.
- [103] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional), *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 2201.
- [104] M. Schwan, R. Tannert, L. Ratke, New soft and spongy resorcinol–formaldehyde aerogels, *J. Supercrit. Fluids*, 107 (2016) 201-208.
- [105] A.F. Grandt, *Fundamentals of Structural Integrity: Damage Tolerant Design and Nondestructive Evaluation*, John Wiley & Sons, 2003.
- [106] H.-P. Ebert, Thermal Properties of Aerogels, in: M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel (Eds.) *Aerogels Handbook*, Springer New York, 2011, pp. 537-564.
- [107] A. Roessler, P. Rys, Wenn die Rührgeschwindigkeit die Produktverteilung bestimmt: Selektivität mischungsmaskierter Reaktionen, *Chem. unserer Zeit*, 35 (2001) 314-323.
- [108] M. Hecht, Die Bedeutung des Carbonat-Puffersystems für die Stabilität des Gärprozesses landwirtschaftlicher Biogasanlagen, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, Ph.D. (2008) 118.
- [109] M. Schwan, M. Naikade, D. Raabe, L. Ratke, From hard to rubber-like: mechanical properties of resorcinol–formaldehyde aerogels, *J. Mater. Sci.*, 50 (2015) 5482-5493.
- [110] S.-J.L. Kang, Initial Stage Sintering, in: S.-J.L. Kang (Ed.) *Sintering*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005, pp. 39-55.
- [111] S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis, G. Churu, H. Lu, N. Leventis, Cross-Linking 3D Assemblies of Nanoparticles into Mechanically Strong Aerogels by Surface-Initiated Free-Radical Polymerization, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 5035-5046.
- [112] J. Yang, S. Li, L. Yan, J. Liu, F. Wang, Compressive behaviors and morphological changes of resorcinol–formaldehyde aerogel at high strain rates, *Microporous Mesoporous Mater.*, 133 (2010) 134-140.
- [113] M. Schwan, L. Ratke, Flexible Carbon Aerogels, *C*, 2 (2016) 22.

10 Anhang

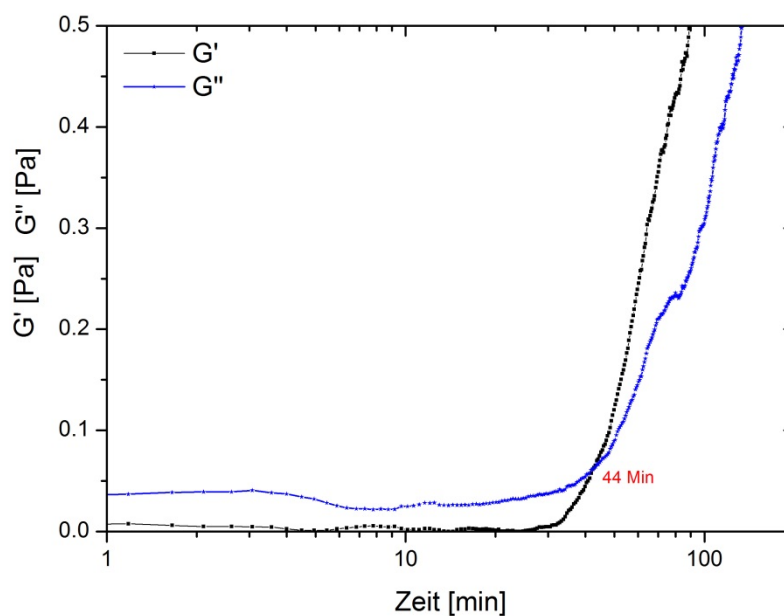
Anhang 1: Zeitliche Änderung der Viskosität in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration. Die Viskosität der Proben mit $R/C = 50, 100$ und 500 , die am Anfang nah zu konstant ist, steigt nach 100 bis 120 Minuten. Die Viskosität der anderen Proben ($R/C = 200-400$) dagegen, nimmt nach einem Anstieg wieder ab. Vermutlich wurde bei der Probenentnahme sich bereits auszubildendes Netzwerk zerstört und zu der Abnahme der Viskosität geführt hat.



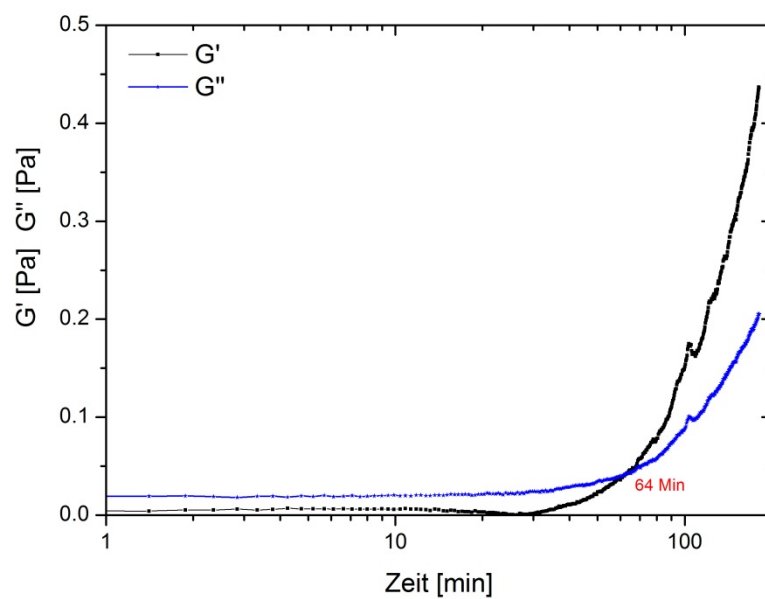
Anhang 2: Bestimmung des Gelpunktes am Schnittpunkt des Speicher- G' und Verlustmodules G'' mit $R/C = 100$.



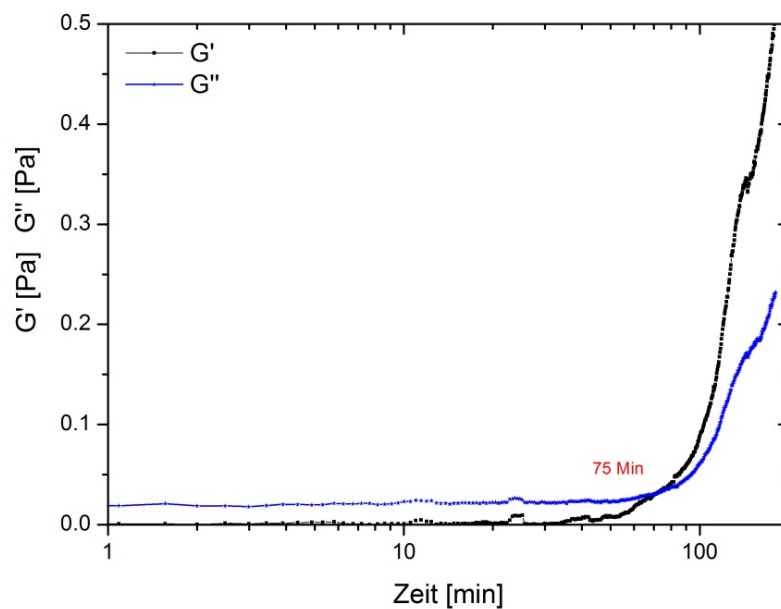
Anhang 3: Bestimmung des Gelpunktes am Schnittpunkt des Speicher- G' und Verlustmodules G'' mit $R/C = 200$.



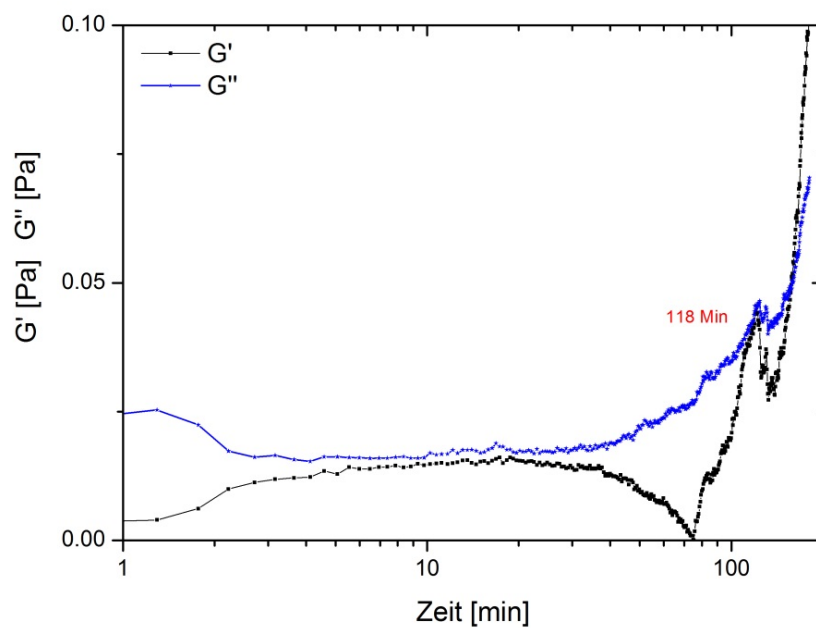
Anhang 4: Bestimmung des Gelpunktes am Schnittpunkt des Speicher- G' und Verlustmodules G'' mit $R/C = 300$.



Anhang 5: Bestimmung des Gelpunktes am Schnittpunkt des Speicher- G' und Verlustmodules G'' mit $R/C = 400$.



Anhang 6: Bestimmung des Gelpunktes am Schnittpunkt des Speicher- G' und Verlustmodules G'' mit $R/C = 500$.



Anhang 7: Bestimmung der Pufferkapazität nach Hecht [108].

pH ₁	pH ₂	ΔpH	V(Substrat+Säure), L	β
7,8	7,77	0,03	0,100	0,013
7,77	7,75	0,02	0,100	0,020
7,75	7,72	0,03	0,100	0,013
7,72	7,69	0,03	0,100	0,013
7,69	7,67	0,02	0,100	0,020
7,67	7,65	0,02	0,100	0,020
7,65	7,62	0,03	0,100	0,013
7,62	7,59	0,03	0,100	0,013
7,59	7,56	0,03	0,100	0,013
7,56	7,53	0,03	0,100	0,013
7,53	7,5	0,03	0,100	0,013
7,5	7,47	0,03	0,100	0,013
7,47	7,44	0,03	0,100	0,013
7,44	7,4	0,04	0,100	0,010
7,4	7,36	0,04	0,100	0,010
7,36	7,33	0,03	0,100	0,013
7,33	7,29	0,04	0,100	0,010
7,29	7,25	0,04	0,100	0,010
7,25	7,21	0,04	0,100	0,010
7,21	7,16	0,05	0,100	0,008
7,16	7,12	0,04	0,100	0,010
7,12	7,07	0,05	0,100	0,008
7,07	7,02	0,05	0,100	0,008
7,02	6,98	0,04	0,100	0,010
6,98	6,93	0,05	0,100	0,008
6,93	6,88	0,05	0,101	0,008
6,88	6,83	0,05	0,101	0,008
6,83	6,78	0,05	0,101	0,008
6,78	6,73	0,05	0,101	0,008
6,73	6,68	0,05	0,101	0,008
6,68	6,67	0,01	0,101	0,040
6,67	6,63	0,04	0,101	0,010
6,63	6,57	0,06	0,101	0,007
6,57	6,51	0,06	0,101	0,007
6,51	6,45	0,06	0,101	0,007
6,45	6,38	0,07	0,101	0,006
6,38	6,31	0,07	0,101	0,006
6,31	6,23	0,08	0,101	0,005
6,23	6,14	0,09	0,101	0,004
6,14	6,03	0,11	0,101	0,004
6,03	5,9	0,13	0,101	0,003
5,9	5,74	0,16	0,101	0,002
5,74	5,49	0,25	0,101	0,002
5,49	5,24	0,25	0,101	0,002

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden folgende Veröffentlichungen:

Publikationen

1. M. Schwan, L. Ratke, Flexibilisation of resorcinol-formaldehyde aerogels, J. Mater.Chem. A, 1 (2013) 13462-13468.
2. M. Schwan, B. Milow, L. Ratke, Novel superflexible resorcinol–formaldehyde aerogels and combining of them with aramid honeycombs, MRS Communications, 4 (2014) 177-181.
3. M. Schwan, M. Naikade, D. Raabe, L. Ratke, From hard to rubber-like: mechanical properties of resorcinol–formaldehyde aerogels, J. Mater. Sci., 50 (2015) 5482-5493.
4. R. Tannert, M. Schwan, L. Ratke, Reduction of shrinkage and brittleness for resorcinol-formaldehyde aerogels by means of a pH-controlled sol–gel process, The Journal of Supercritical Fluids, (2015).
5. M. Schwan, R. Tannert, L. Ratke, New soft and spongy resorcinol–formaldehyde aerogels, J. Supercrit. Fluids, 107 (2016) 201-208.
6. M. Schwan, M. Rößler, B. Milow, L. Ratke, From Fragile to Resilient Insulation: Synthesis and Characterization of Aramid-Honeycomb Reinforced Silica Aerogel Composite Materials, Gels, 2 (2016) 15.
7. M. Schwan, L. Ratke, Flexible Carbon Aerogels, C, 2 (2016) 22.
8. D.-W. Park, N.A. Cañas, M. Schwan, B. Milow, L. Ratke, K.A. Friedrich, A dual mesopore C-aerogel electrode for a high energy density supercapacitor, Current Applied Physics, 16 (2016) 658-664.
9. R. Tannert, M. Schwan, A. Rege, M. Eggeler, J.C. da Silva, M. Bartsch, B. Milow, M. Itskov, L. Ratke, The three-dimensional structure of flexible resorcinol-formaldehyde aerogels investigated by means of holotomography, J. Sol-Gel Sci. Technol., (2017) 1-9.

Konferenzbeiträge/Poster

1. M. Schwan and L. Ratke (2012) Flexible RF and carbon aerogels. Poster presentation, Seminar on Aerogels, ISASF, 6th - 7th December. 2012, Nancy, France.
2. M. Schwan and L. Ratke (2013) Flexibilisation of resorcinol-formaldehyde aerogels. Poster presentation, XVII International Sol-Gel Conference, ISGS, 25th - 30th August 2013, Madrid, Spain.
3. M. Schwan, B. Milow, and L. Ratke (2014) Combining aerogels with honeycombs – a new stiff and flexible superinsulation, Junior Euromat, FEMS, 21.-25 July 2014, Lausanne, Switzerland.

4. M. Schwan, L. Ratke, M. Naikade, and D. Raabe (2015) Resorcinol-formaldehyde aerogels with different mechanical properties. Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015), 09.03.2015-13.03.2015, Sitges, Spanien.
5. M. Schwan, B. Milow, L. Ratke, N. A. Cañas, D.-W. Park, N. Wagner, K. A. Friedrich (2015) Carbon aerogel as active material for double layer capacitor: synthesis and electrochemical characterization. SF2M, 26.10-28.10.2015, Paris, Frankreich.

Patente/Erfindungsmeldungen

1. DE 102012218548 A1, M. Schwan, L. Ratke, Flexible Resorcin-Formaldehyd und Kohlenstoffaerogele.
2. DE 102014218931 A1, B. Milow, I. Roese-Koerner, M. Schwan, J. Mosch, Sandwichstruktur mit einem Aerogel enthaltenden Kernwerkstoff.

Zusammenfassung der Dissertation „Synthese und Eigenschaften flexibler Resorcin-Formaldehyd- und Kohlenstoffaerogele“

Die vorliegende Arbeit „Synthese und Eigenschaften der flexiblen Resorcin-Formaldehyd- und Kohlenstoffaerogele“ beschäftigt sich mit der Entwicklung der Syntheserouten zur Aerogelflexibilisierung. In Rahmen dieser Arbeit wird auf den Zusammenhang zwischen Syntheseparametern, daraus resultierenden Mikrostrukturen und dem Flexibilitätsgrad der Resorcin-Formaldehyd-Aerogele eingegangen.

Der erste Teil der Arbeit widmet sich der Synthese und dem Sol-Gel Prozess der Resorcin-Formaldehyd-Aerogele und beschreibt deren Einfluss auf die Aerogeleigenschaften. In diesem Teil werden Begriffe wie *Aerogel* und *Flexibilität* ausführlich erklärt und festgelegt. Unter einem flexiblen Aerogel wird ein offenporiges, schrumpfungsfreies Material verstanden, das via Sol-Gel-Prozess synthetisiert wird, welches sich bei einer Krafteinwirkung bis zu einem bestimmten Grad reversibel verformen lässt. Zusätzlich werden Analysemethoden beschrieben, die eine detaillierte Charakterisierung der synthetisierten Aerogele ermöglichen.

Darauf aufbauend, werden im zweiten Teil der Arbeit die entwickelten Syntheserouten der flexiblen Resorcin-Formaldehyd-Aerogele (RF-Aerogele) beschrieben. In Rahmen dieser Arbeit wurden RF-Aerogele mit unterschiedlichen Verformungsgraden synthetisiert, dabei konnte festgestellt werden, dass die Syntheseparameter, wie Katalysatorgehalt, Wasser- und Formaldehydkonzentrationen, pH-Wert, Rührdauer und Trocknungsmethode, einen großen Einfluss auf die Mikrostruktur der Aerogele haben. Die Mikrostruktur beeinflusst wiederum die Flexibilität der Aerogele.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen einen direkten Zusammenhang zwischen dem Partikelgröße-zu-Porengröße-Verhältnis und der Flexibilität. Ein Netzwerk, welches aus nanometerkleinen Teilchen und mikrometergroßen Poren besteht, kann reversibel verformt werden, solange ausreichend Platz für Durchbiegung der Porenwände zur Verfügung steht. Besteht jedoch ein Aerogel-Netzwerk aus großen Teilchen und kleinen Poren, so berühren sich die Porenwände bei Krafteinwirkung, es kommt zum Bruch. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass dieses, für die Flexibilität wichtiges Verhältnis lediglich in einem kleinen Prozessfenster einstellbar ist. Bereits geringfügige Änderungen der Prozessparameter rufen die Entstehung einer anderen Mikrostruktur hervor, welche zu harten, nicht flexiblen RF-Aerogelen führt.

Die höchste Flexibilität, die in Rahmen dieser Arbeit erreicht wurde, beträgt 30 %. Das bedeutet, dass RF-Aerogele in einem uniaxialen Kompressionsversuch um 30 % reversibel verformt werden können. Flexible Resorcin-Formaldehyd-Aerogele zeichnen sich aus durch

eine niedrige umhüllende Dichte von $0,07\text{-}0,20\text{ g/cm}^3$, eine niedrige Wärmeleitfähigkeit im Bereich von $0,041\text{-}0,049\text{ W/m}\cdot\text{K}$, eine Porosität von 88-96 % und einen niedrigen Kompressionsmodul von 14-82 kPa.

Die entwickelten flexiblen Resorcin-Formaldehyd-Aerogele besitzen ein hohes Potenzial als Isolationsmaterial eingesetzt zu werden. Insbesondere gekrümmte Flächen und komplexe Geometrien, die mit harten Aerogelen schwierig zu bedecken sind, können mit flexiblen Aerogelen isoliert werden. Da ein kontinuierlicher, stabiler Kontakt zwischen einem Isolationsmaterial und zu isolierender Fläche extrem wichtig ist, bieten sich flexible RF-Aerogele mit hoher Anpassbarkeit an.

Die Karbonisierung der flexiblen Resorcin-Formaldehyd-Aerogele unter Argonatmosphäre bei $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ resultiert in flexiblen Kohlenstoffaerogelen. Diese weisen eine hohe Porosität von 95-97 %, eine hohe spezifische Oberfläche von $604\text{-}659\text{ m}^2/\text{g}$, einen niedrigen Kompressionsmodul von 60-106 kPa und Dichten im Bereich $0,06\text{-}0,09\text{ g/cm}^3$ auf. Flexible Kohlenstoffaerogele können ihre Anwendung im Bereich Energiespeicherung finden, in Kondensatoren oder als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel Batterien.

Summary of dissertation “Synthesis and properties of flexible resorcinol-formaldehyde and carbon aerogels”

The present work “Synthesis and properties of flexible resorcinol-formaldehyde and carbon aerogels” deals with the development of synthesis routes leading to flexibilization of aerogels. This work outlines the correlation between parameters of synthesis, the resulting microstructures and the degree of flexibility of resorcinol-formaldehyde aerogels.

The first part of this work is addressed to the basics of synthesis and of sol-gel process of resorcinol-formaldehyde (RF) aerogels and describes their effect on properties of aerogels. In this part the definitions of *aerogel* and *flexibility* are deeply explained and determined. A flexible aerogel is understood to mean an open porous, shrinkage-free material, which is synthesized via sol-gel process and is reversible deformable until a certain degree. Additionally, suitable analysis methods are described in that part.

Based on theoretical section, the second part describes the developed synthesis routes to produce flexible resorcinol-formaldehyde aerogels. RF aerogels with different degree of flexibility could be produced in the present work. It was found out that parameters of synthesis such as amount of catalyst, concentration of water and formaldehyde, pH-value, duration of stirring and drying method have a major influence of the resulting microstructure. In turn the microstructure dictates the degree of flexibility of aerogels.

The conducted investigations show the flexibility is directly conducted with the pore-to-particle size-ratio, which is adjustable with the above mentioned parameters during synthesis. The formation of nanometer small particles and relative big pores of some micrometer enables a reversible deformation of the network during compression since they have a sufficient free room for bending. The increase of pore-to-particle size ratio results in a reduced pore volume leading to a decline of flexibility, a crack in the network can appear. Numerous experiments have shown that there is only a small window of parameters, where the necessary pore-to-particle size ratio for flexibility is adjustable. Already small modifications in the process induce formation of other microstructures which leads to hard, non-flexible RF aerogels.

The highest flexibility, which could be achieved in present study, is 30 %. It means that RF aerogels are reversibly deformable till 30 % under uniaxial compression. Flexible resorcinol-formaldehyde aerogels exhibit a low envelope density of 0,07-0,20 g/cm³, low thermal conductivity 0,041-0,049 W/m·K, high porosity of 88-96 %, and a low compressive modulus of 14-82 kPa.

The developed flexible RF aerogels have a potential to be used as an insulating material. Primarily surfaces with curvatures or complex geometries, which are difficult to cover and insulate with hard materials, could be insulated with aerogels, which exhibit a high degree of adaptability on such surfaces.

The carbonization of flexible resorcinol-formaldehyde-aerogels under argon atmosphere at 1000 °C results in flexible carbon aerogels. They exhibit a high porosity of 95-97 %, a high specific surface area of 604-659 m²/g, a low compressive modulus of 60-106 kPa, and envelope densities of 0,06-0,09 g/cm³. Flexible carbon aerogels could find their application in the field of energy storage, in super capacitors or as a cathode material for lithium sulfur batteries.