

Anorganisch-organische Hybridschäume

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
Department Chemie
der Universität Paderborn

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte
Dissertation

von
Diplom-Chemiker
Andree Barg

aus Minden

Paderborn 2004

Die vorgelegte Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2002 bis Juni 2004 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.C. Marsmann im Fachgebiet der Anorganischen Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr. H.C. Marsmann für die Vergabe des interessanten Themas und die vielen anregenden Diskussionen bedanken. Ganz besonders bedanke ich mich für die unzähligen NMR-Messungen.

Herrn Diplom-Chemiker Dr. C. Blum, Dr. H.J. König und M. Milbradt danke ich für die Unterstützung und die konstruktiven Diskussionen.

Herrn Dr. M. Seifert, AKsys GmbH, Bielefeld, danke ich für die vielen interessanten Gespräche zu diesem Thema und ihm und seinen Mitarbeitern für die große Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. W. Bremser danke ich für die Überlassung der Polymerdispersion „Lilli“, der Übernahme des 2. Gutachtens und den „Benefit-Diskussionen“. Des Weiteren gilt mein Dank Dr. Groß von der Firma Bruker für die MRI-Messung, Andreas Hoischen für die Unterstützung bei der DSC, Dr. Rieber von der Firma Woellner für vielfältige Informationen zum Thema Wasserglas und Herrn R. Schneider für die REM-Aufnahmen. Für die Finanzierung der Arbeit danke ich der AKsys GmbH und dem BMBF.

Für Tanja, Marlene und 8. Monat

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Grundlagen | 3 |
| 2.1 Schäume | 3 |
| 2.1.1 Einführung | 3 |
| 2.1.2 Oberflächenaktivität | 4 |
| 2.1.3 Laplace-Druck..... | 6 |
| 2.1.4 Ostwald-Reifung | 6 |
| 2.1.5 Aufrahmen, Cremen..... | 7 |
| 2.1.6 Drainage | 8 |
| 2.1.7 Schaumstabilisierungsmechanismen..... | 8 |
| 2.1.8 Filme mit externen Partikeln | 10 |
| 2.1.9 Schaumbekämpfung und Zerstörung..... | 11 |
| 2.2 Die Komponenten der Reaktionsmischung | 13 |
| 2.2.1 Wasserglas | 13 |
| 2.2.2 Die Feststoffmischung | 16 |
| Reaktionsstoffe | 16 |
| Metakaolin | 16 |
| Aluminiumoxid | 17 |
| Funktionsfüllstoffe..... | 19 |
| Wollastonit..... | 19 |
| Aluminiumhydroxid | 20 |
| Füllstoffe | 20 |
| Organische Hilfsmittel | 20 |
| 2.3 Die Silane und ihre Kondensation | 21 |
| 2.3.1 Nomenklatur | 21 |
| 2.3.2 Hydrolyse..... | 22 |
| 2.3.3 Kondensation | 22 |
| 2.3.4 Basenkatalysierte Polymerisation der Siloxane | 23 |
| 3. Die Reaktion zwischen Wasserglas und den Reaktionsstoffen | 25 |
| 3.1 NMR-Spektroskopie | 25 |
| 3.1.1 Die Reaktion zwischen Wasserglas und Metakaolin..... | 25 |

| | |
|--|-----------|
| Die Reaktion im Unterschuss an Metakaolin | 25 |
| Reaktionen im stöchiometrischen Verhältnis Metakaolin/M ₂ O | 33 |
| 3.1.2 Fazit | 40 |
| 3.2 FTIR-Untersuchungen..... | 41 |
| 3.3 Magnet Resonance Imaging (MRI) | 43 |
| 3.4 Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)..... | 44 |
| 4. Rezepturen für die Reaktionsmischungen | 49 |
| 4.1 Allgemeine Vorgehensweise, die Strategie | 49 |
| 4.1.1 Die Geschwindigkeit der Polymerisation der anorganischen Matrix (Aushärtreaktion)..... | 49 |
| 4.1.2 Die Geschwindigkeit des katalytischen Wasserstoffperoxidzerfalls | 51 |
| 4.1.3 Auswertung der unterschiedlichen Kinetiken | 53 |
| 4.2 Die Schaumeigenschaften | 54 |
| 4.2.1 Die Feststoff-Grundmischungen | 55 |
| 4.2.2 Hydrophobierungsmittel | 57 |
| 4.2.3 Mechanische Hilfsstoffe | 60 |
| Fasern | 60 |
| Organische Monomere | 62 |
| Organische Polymere | 64 |
| Beschichtete Mineralstoffe | 64 |
| 4.2.4 Die Rezepturen | 68 |
| Tensidschäume | 68 |
| Tall- und Balsamharze | 71 |
| Polymerschäume..... | 73 |
| Silicontenside | 80 |
| 4.3 Übertragung der Ergebnisse in die Technikumsanlage..... | 85 |
| 5. Experimentelles | 87 |
| 5.1 Verwendete Chemikalien | 87 |
| 5.2 Darstellung der Keramiken im Labor..... | 87 |
| 5.3 Beschichtung von Mineralstoffen | 88 |
| 5.4. Geräteparameter | 90 |
| 5.4.1 NMR-Spektroskopie..... | 90 |
| 5.4.2 IR-Spektroskopie | 90 |

| | |
|---|------------|
| 5.4.3 Differential-Scanning-Calorimetry | 90 |
| 5.4.4 Magnet Resonance Imaging (MRI) | 91 |
| Zusammenfassung und Ausblick | 92 |
| Anhang | 94 |
| Literatur..... | 100 |

1. Einleitung

Diese Arbeit wurde im Rahmen des BMBF-Projektes „Hochtemperatur-Akustik-Absorber für den Automobilbau“ angefertigt. Ziel ist es, auf Basis von hauptsächlich anorganischen Komponenten einen neuen Hybrid-Mineralschaum mit keramischer Struktur und organischer Modifizierung zu entwickeln. Die sehr praxisnahe Entwicklung konnte mit Hilfe von modernen spektroskopischen Methoden und einer wissenschaftlichen Vorgehensweise realisiert werden.

In seiner Eigenschaft als Hochtemperatur-Akustik-Absorber kommen im Automobil verschiedene Einsatzorte für den Schaum in Betracht. Diese liegen hauptsächlich im Bereich des Abgasstranges und des Motorraumes. Als erstes Entwicklungsziel wurde ein Einsatz im Tunnelbereich (dieser verläuft zwischen Karosserie und Abgasstrang) des Automobils angestrebt. In diesem Fall ist neben einer wärmeisolierenden Wirkung eine gute Schallabsorption erwünscht, die durch eine offenzellige Struktur des Schaums erreicht werden kann. Für verschiedene Anwendungsbereiche ist es erforderlich einen direkten Einfluss auf die sich bildende Porenstruktur zu nehmen.

Zur Zeit werden in diesem Bereich Mineralwollen eingesetzt. Diese sind meist zwischen Kohlefasermatten eingepresst und mit dünnen Aluminiumblechen gegen die Wärmestrahlung geschützt. Da künstliche Mineralfasern aber als Stoffe mit Verdacht auf Krebszeugung eingestuft sind, gilt das Minimierungsgebot bei Arbeiten mit diesen Materialien. Dazu ist eine Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS 521) verfasst worden. Um in Zukunft Probleme bei der Verwendung und vor allem bei der Entsorgung zu vermeiden, wird nach unbedenklicheren Materialien gesucht.

Mit dem angestrebten Einsatzort sind verschiedenste Ansprüche an den Mineralschaum gebunden:

- Effiziente Schallabsorption im typischem Frequenzverlauf einer Auspuffanlage (500-2500Hz, maximale Schallimmission ca. 1000Hz)
- Hohe mechanische Belastbarkeit, vor allem gegenüber Vibrationen
- Thermische Belastbarkeit bis ca. 400°C
- Widerstand gegen Spritzwasser
- Eine Lebensdauer von ca. 10 Jahren.

Die Herstellung eines Mineralschaums ist nach verschiedenen Verfahren möglich [1,2]. Als Grundlage des untersuchten Systems dient ein Patent der Firma Dynamit Nobel [3] zur Herstellung eines Mineralschaums. In diesem Patent wird die Reaktion von Wasserglaslösung (auch als Härter AOS bezeichnet) mit einer Feststoffmischung genutzt. Für die Aushärtung einer solchen Mischung ist die Hydrolyse der reaktiven Feststoffanteile bedingt durch die hohe Basizität der Wasserglaslösung und die anschließende Kondensation der Hydrolyseprodukte mit den oligomeren Einheiten der Alkalisilikatlösung verantwortlich. Damit wird im Unterschied zu anderen keramischen Massen auf das Brennen der Mischung verzichtet und somit durch Einsparung von Energie ein weiterer Beitrag zum Umweltschutz geleistet.

Zum Aufschäumen der Reaktionsmischung wird Wasserstoffperoxid verwendet. Dieses zersetzt sich unter den alkalischen Bedingungen zu Wasser und Sauerstoff. Die Zersetzungsgeschwindigkeit kann durch Verwendung verschiedener Katalysatoren beeinflusst werden.

Auf diesem Wege hergestellte Mineralschäume finden schon heute im technischen Maßstab Anwendung. Eingesetzt werden sie hauptsächlich als Wärmedämmenschutzmaterial im Straßentunnelbau. Ein weiteres großes Anwendungsgebiet könnte sich im Baustoffsektor ergeben.

Für den speziellen Einsatz im Automobil sind diese Keramiken jedoch nicht geeignet. Sie zeigen die für Keramik bekannte Sprödigkeit, geringe mechanische Belastbarkeit, schlechte Abriebfestigkeit und keine Hydrophobizität. Bei geeigneter Schaumstruktur erzielen sie aber ein relativ gutes Schallabsorptionsverhalten.

Durch die Modifizierung der Keramik mit Hilfe von Organoalkoxysilanen und Siloxanen wird versucht die akustischen und mechanischen Eigenschaften der Keramik zu verbessern. Da Organoalkoxysilane aber ein hohes Potential zur Schaumzerstörung haben und durch ihre Oberflächenaktivität starken Einfluss auf die Schaumstruktur nehmen ist ihre Verwendung mit vielen Schwierigkeiten verbunden.

2. Grundlagen

Zur technischen Realisierung der gestellten Aufgabe sind Kenntnisse über zwei Dinge zwingend erforderlich: Die Mechanismen des Schäumens und die Reaktionsmechanismen der Festkörper-Wasserglas Reaktion. An dieser Stelle wird ein kleiner Einblick in den heutigen Kenntnisstand gegeben.

2.1 Schäume

2.1.1 Einführung

Ein Schaum ist im Allgemeinen definiert als eine Dispersion von Gas in einer Flüssigkeit. Der Gasanteil in Schäumen liegt meist zwischen 50 und 97%. Ab einem Gasanteil über 75% deformieren sich die Gasblasen aufgrund der Raumausfüllung gegenseitig. Ein so hoher Gasanteil ist nicht mehr durch die Bildung einer dichtesten Kugelpackung zu realisieren.

Schäume werden auf zwei Arten hergestellt:

1. Eine mit Gas übersättigte Flüssigkeit wird (gegebenenfalls durch Lösen des Gases unter Druck) entspannt, bzw. man lässt das Gas in situ entstehen.
2. Injektion von Gas durch kleine Düsen, durch Schlagen (Entstehung der Blasen in der Spur eines schnell bewegten Stabes) oder durch Erhitzen, so dass die Gasblasen durch das Verdampfen von leichter siedenden Anteilen entstehen.

Die erste Möglichkeit wird bei technischen Prozessen bevorzugt. Mit ihr lassen sich die Gasvolumina leichter dosieren. Die zweite Möglichkeit findet vor allem im Haushalt Anwendung.

Sobald die Gasblasen gebildet sind, laufen folgende Prozesse ab [4, 5]:

1. Es findet eine Disproportionierung der Gasblasen statt. Kleine Blasen schwinden, größere wachsen durch Diffusion von Gas an. Diesen Prozess nennt man Ostwald-Reifung.

2. Schaum und Flüssigkeit beginnen sich zu trennen. Es bildet sich eine Schaumoberfläche und am Boden eine flüssige Phase (Cremen, Aufrahmen).
3. Die Blasen verformen sich gegenseitig. Es bilden sich Polyeder aus.
4. Die Flüssigkeit aus den Membranen beginnt nach unten zu fließen (Drainage).
5. Die Lamellen beginnen zu zerreißen.

Diese Ereignisse können simultan auftreten und sich gegenseitig beschleunigen. Allgemein lässt sich sagen, dass die Bildung von Schäumen immer mit der Schaumzerstörung einhergeht, bedingt durch die Metastabilität der Schäume. In der Abbildung 1 sind einige wichtige Bereiche innerhalb eines Schaums erklärt.

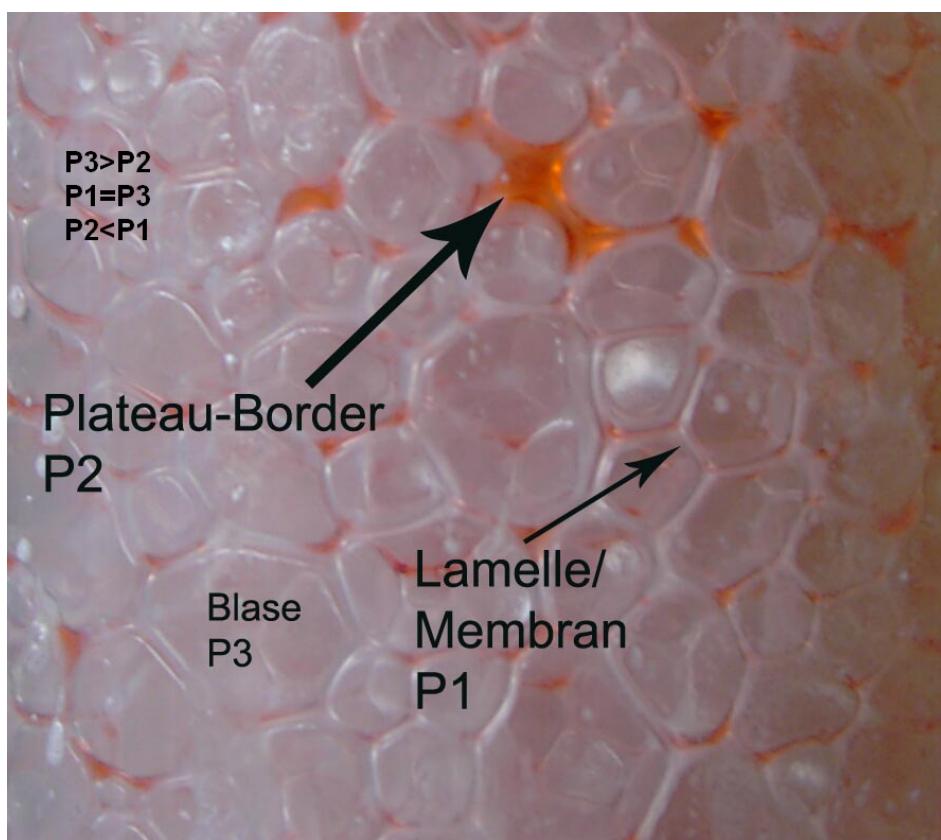


Abbildung 1: Darstellung eines Polyederschaumes. Angegeben sind die auftretenden Laplace-Drücke (P) (Kapitel 2.1.3) und ihr Verhältnis zueinander [4]. Die Plateau-Border wurden mit Hilfe eines Farbstoffes hervorgehoben.

2.1.2 Oberflächenaktivität

Die Präsenz von oberflächenaktiven Substanzen (Tensiden) ist essentiell für die Bildung und Stabilisierung von Schäumen. Oberflächenaktive Substanzen adsorbieren auf der Membran und senken die Oberflächenspannung γ von 73 (Wasser) auf 35 bis 40 mNm^{-1} , je nach Art der oberflächenaktiven Substanz

(Abbildung 2). Sie behindern die Koaleszenz der Gasblasen untereinander und sind Voraussetzung zur Bildung von Schäumen. In dieser Arbeit wird nicht zwischen oberflächenaktiven Substanzen und Tensiden unterschieden. Die Bezeichnung Tensid wird vielmehr nur für Substanzen verwendet, die gezielt als Hilfsstoff zur Schaumstabilität eingesetzt werden.

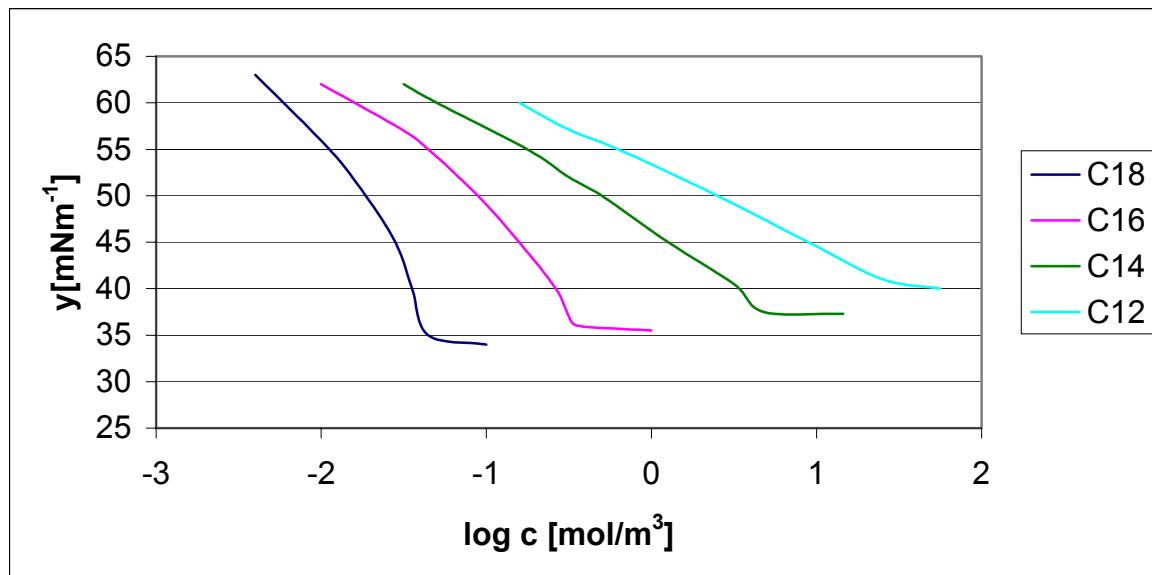


Abbildung 2: Oberflächenspannung als Funktion der Konzentration einiger aliphatischer Natriumseifen unterschiedlicher Kettenlänge [6]

Die Oberflächenspannung ist eine Funktion der Aktivität der oberflächenaktiven Substanzen. Die Aktivität wird bestimmt durch die Teilchen, die auf der Oberfläche adsorbiert sind und nicht durch die Konzentration, die in der Flüssigkeit vorherrscht. Große Anteile der oberflächenaktiven Substanzen liegen in Micellen vor oder sind nicht gelöst.

Bei der Schaumbildung wächst die Oberfläche der Membran ständig an, wodurch die Gleichgewichtskonzentration der adsorbierten oberflächenaktiven Substanzen auf der Oberfläche unterschritten wird. Dies hat zur Folge, dass oberflächenaktive Substanzen aus den Micellen an die Oberfläche wandern. Dadurch können bisher nicht gelöste Moleküle in die flüssige Phase eintreten, vorausgesetzt die Gleichgewichte stellen sich schnell wieder ein.

Aufgrund der geringen Stärke der Membran verläuft die Adsorption von gelösten oberflächenaktiven Substanzen auf einer Membran recht schnell. Bei einer Tensidkonzentration von üblicherweise $c = 0,1 \text{ mol/L}$ und einer durchschnittlichen

Membrandicke von $l = 1 \cdot 10^{-6} \text{m}$ beträgt die Zeit, um die Konzentration des Tensids in der Flüssigkeit auf die Hälfte $t_{1/2}$ zu senken nach:

$$t_{0,5} = l^2/D. \quad (1)$$

$t_{0,5} = 10^{-3} \text{s}$ mit $D = 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (Diffusionskoeffizient). Nimmt man an, die Zeit bis zur totalen Adsorption wäre 10mal so lang, dauert der Vorgang ca. 0,01s. Die Desorption von tensidartigen Makromolekülen verläuft dabei wesentlich langsamer als die Desorption von aliphatischen Tensiden.

2.1.3 Laplace-Druck

Da die Oberflächenspannung γ eine kugelsymmetrische Gasblase von allen Seiten zusammendrängt, muss eine Gegenkraft die Gasblase stabilisieren. Diese Gegenkraft nennt man den Laplace-Druck Δp , gegeben durch

$$\Delta p = 2\gamma/r. \quad (2)$$

Er beschreibt den Überdruck gegenüber dem atmosphärischem Druck, wobei r der Radius der Gasblase ist.

Die Existenz des Laplace-Drucks hat einige Konsequenzen. Zum einen steigt der Laplace-Druck durch Deformation der kugelsymmetrischen Gasblase. Zur Zerstörung der Blasen wird eine Kraft in der Größenordnung des Laplace-Drucks benötigt. Eine solche Kraft kann z.B. ein Geschwindigkeitsgradient sein, hervorgerufen durch das Fließen auf einer Oberfläche.

Außerdem wird eine spontane Keimbildung unter Normalbedingungen aus einer mit Gas übersättigten reinen Flüssigkeit niemals auftreten. Die kleinsten Keime, die man findet, haben einen Radius von ca. 2nm, dies bedeutet, dass der Laplace-Druck im Innern der Blase ca. $p = 10^3 \text{ bar}$ beträgt, das 1000fache des Atmosphärendrucks.

Die Keimbildung findet vielmehr in Micellen, an kleinen Partikeln oder Oberflächen statt, wie man es an einem Glas Bier beobachten kann.

2.1.4 Ostwald-Reifung

Wenn eine mit Gas gesättigte Flüssigkeit Blasen enthält, herrscht in den Blasen auf Grund des Laplace-Drucks ein höherer Druck als der Sättigungsdruck. Aus diesem Grund löst sich das Gas aus den Blasen in der Flüssigkeit. Dies ist umso mehr der Fall, je kleiner die Blasen sind, wie aus (2) zu erkennen. Größere Blasen in der Nähe

von kleinen wachsen daher auf Kosten der kleinen Blasen, da der hohe Druck in den kleinen Blasen das Gas durch die Membran in die großen Blasen diffundieren lässt. Kleine Blasen verschwinden also am ehesten. Bei Gasgemischen hängt der Effekt von der Löslichkeit der einzelnen Komponenten ab, die Ostwald-Reifung zählt aber im Allgemeinen zu den wichtigsten destabilisierenden Prozessen beim Schäumen.

Durch unlösliche Partikel kann die Ostwald-Reifung gestoppt werden. Dies ist z.B. bei Eiweißproteinen der Fall, wenn keine Denaturierung des Eiweißes stattgefunden hat. Wie bei den unlöslichen Partikeln, die hydrophil sein sollten, lässt die Ostwald-Reifung nach kurzem Schwinden der Blasen nach, wenn die Oberfläche der Blasen vollständig mit Partikeln bedeckt ist. Probleme treten dann erst auf, wenn die Dicke des Films die Stärke des Partikels erreicht (s. u.). Eine ähnliche Situation herrscht in geschlagener Milch. Hier ist die Oberfläche vollständig mit Fetttröpfchen bedeckt [7]. Durch das Aushärten der flüssigen Phase wird die Ostwald-Reifung ebenfalls gestoppt. Die Aushärtung darf aber erst nach dem Ende des Schäumens erfolgen, andernfalls steigt der blaseninnere Druck durch die weiter fortschreitende Peroxidzerersetzung und die Blasen platzen.

2.1.5 Aufrahmen, Cremen

Gasblasen trennen sich recht schnell von der Flüssigkeit ab. Ihre Aufstiegsgeschwindigkeit v ist nach Stokes abhängig von ihrem Auftrieb (und damit von ihrem Radius r), der Dichte ρ , der Gravitationskonstanten g und der Viskosität η der Flüssigkeit:

$$v = 2g\rho r^2 / 9\eta \quad (3)$$

Durch die Erhöhung der Viskosität lässt sich das Cremen beeinflussen. Die Viskositätsänderung ist aber im Fall der Wasserglas/Feststoffmischung unter anderem eine Funktion der Reaktionskoordinate und daher für verschiedene Mischungen nur schwer zu beherrschen. Im hier untersuchten System wird in der Regel mit hochviskosen Mischungen gearbeitet, das Cremen fällt daher nur schwach ins Gewicht.

2.1.6 Drainage

Als Drainage bezeichnet man alle Vorgänge innerhalb einer Membran, bei denen Flüssigkeit aus der Membran abfließt. Dies kann entweder durch Druckdifferenzen innerhalb der Membran oder einfach durch die Schwerkraft hervorgerufen werden.

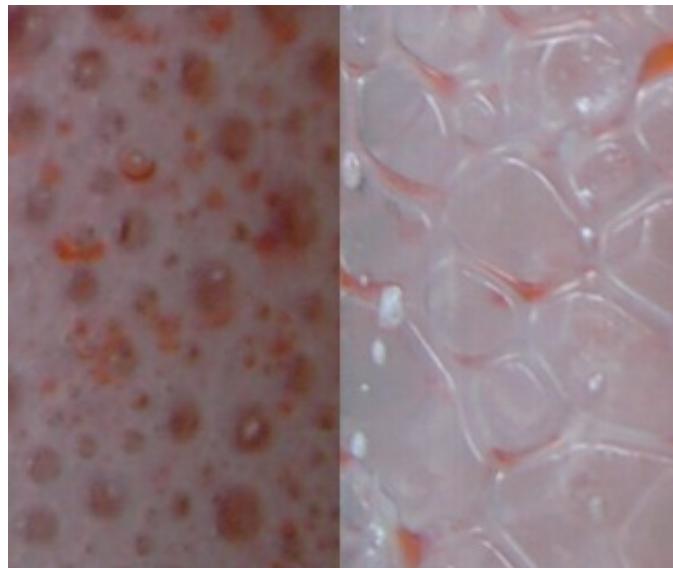


Abbildung 3: Beginn/Ende eines Schaumprozesses

Die Abbildung zeigt die Auswirkung der Drainage, des Cremens und der Ostwald-Reifung. Das linke Bild wurde zu Beginn der Schäumung, das rechte zum Ende der Schäumung aufgenommen. Neben den erwähnten Effekten ist auch die Bildung eines Polyederschaums zu erkennen.

2.1.7 Schaumstabilisierungsmechanismen

Treten in einem Flüssigkeitsfilm dünnere Stellen auf ist die Oberfläche dort größer.

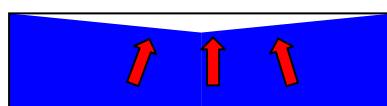


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Oberflächenvergrößerung durch das Dehnen eines Flüssigkeitsfilms

Die vergrößerte Oberfläche bewirkt wiederum einen lokalen Anstieg der Oberflächenspannung, wodurch Flüssigkeit in die dünner gewordene Stelle fließt. Diesen selbststabilisierenden Effekt nennt man den Marangoni-Effekt, der nur in Anwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen auftritt. Dieser Mechanismus wirkt ebenfalls bei der Schaumentstehung, wenn die Blasen gedehnt werden.

Der Widerstand gegen das Dünnerwerden des Films hängt von der Gibb'schen Elastizität E ab. Sie ist definiert als das Doppelte des Oberflächen-dehnungskoeffizienten ε , weil der Film zwei Oberflächen hat

$$E = 2\varepsilon \quad (4)$$

$$\text{mit } \varepsilon = d\gamma/d \ln A, \quad (4a)$$

(A = Oberfläche der Blase). Die Gibb'sche Elastizität E wird gesteuert durch eine kleine Menge oberflächenaktiver Substanzen, die auf der Filmoberfläche adsorbiert sind. Bei Dehnung der Oberfläche läuft der erwähnte Mechanismus ab. Durch die Dehnung verringert sich die Konzentration der oberflächenaktiven Substanzen auf der Oberfläche, wodurch erneut oberflächenaktive Substanzen aus der flüssigen Phase adsorbiert werden, bis der Überschuss an oberflächenaktiven Substanzen in der flüssigen Phase abgebaut ist. Anschließend steigt die Oberflächenspannung wieder an, der Film wird instabil [8].

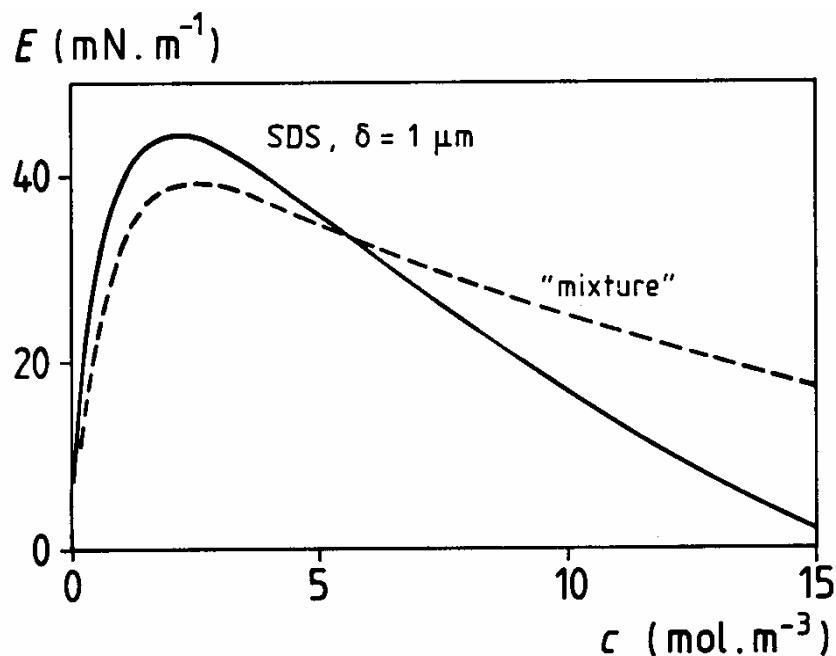


Abbildung 5: Gibb'sche Elastizität E in Abhängigkeit der Konzentration an SDS (Natriumlaurylsulfat) und einer Tensidmischung [8]

Auffällig ist, dass bei hohen Konzentrationen der oberflächenaktiven Substanzen die Gibb'sche Elastizität stark abnimmt, so dass der Mechanismus nur schlecht wirkt. Wie in Abbildung 5 gezeigt, arbeitet eine Mischung von oberflächenaktiven Substanzen in diesem Fall besser. Bei technischen Anwendungen von Schäumen liegt im Allgemeinen immer eine Mischung von oberflächenaktiven Substanzen vor.

Der Gibb'sche Mechanismus arbeitet ebenfalls schlecht, wenn in der Gasphase Dämpfe von oberflächenaktiven Substanzen vorhanden sind. Viele Schäume kollabieren z.B. bei der Anwesenheit von Etherdämpfen, welche die Koaleszenz der Tensidmoleküle untereinander schwächen.

Eine andere Kraft, die auf die dünnen Lamellen wirkt, ist die Saugwirkung der so genannten Plateau-Border. Diese treten in Polyederschäumen auf, also in allen Schäumen mit hohem Gasanteil. Die Plateau-Border bilden das eigentliche Gerüst des Schaums, sie zeichnen sich durch große Schichtdicken aus. In den Plateau-Bordern liegen gegenüber den Lamellen deutlich geringere Drücke vor (in den Lamellen liegt der gleiche Druck wie im Blaseninneren vor), wodurch die Saugwirkung hervorgerufen wird (Abbildung 1, S.7). Auch hier wirkt der Gibbs-Mechanismus einer blasenzerstörenden Ausdünnung der Lamellen entgegen.

2.1.8 Filme mit externen Partikeln

Enthält die flüssige Phase feste Partikel, kann dies durch zwei Mechanismen zum Zerreißen des Films führen (Abbildung 6). Man unterscheidet demnach zwischen hydrophilen und hydrophoben Partikeln.

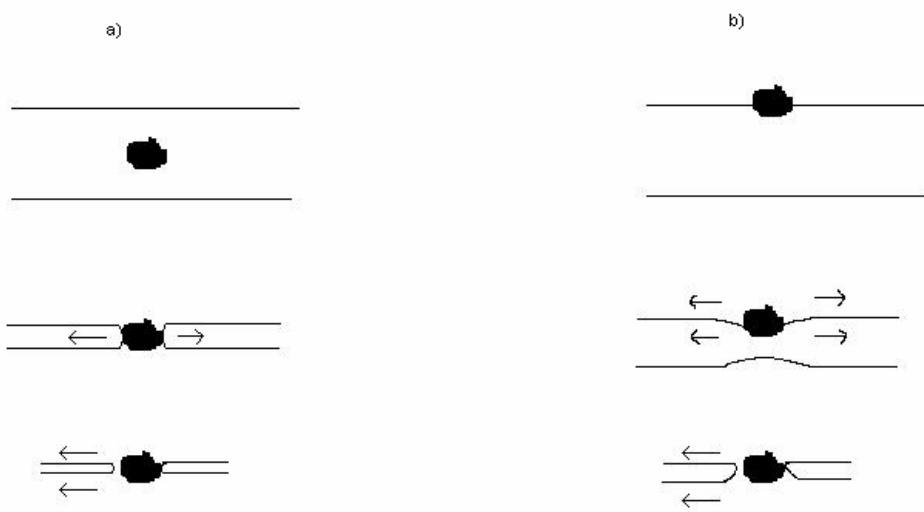


Abbildung 6: Filmriss durch Fremdpartikel: a) Hydrophile b) Hydrophobe Partikel [4]

Wenn der Film in etwa die Stärke der hydrophilen Teilchen angenommen hat (a), kann er von den Teilchen überbrückt werden. Der Laplace Druck in der Nähe von dem Partikeln steigt, je nach Art und Form des Teilchens, an. Der gestiegene Druck veranlasst die Flüssigkeit zu einer Region mit geringerem Druck zu fließen, der Film reißt.

Im Falle von hydrophoben Partikeln (b) kann der Film schon bei größeren Filmstärken zerreißen, vorausgesetzt, das Teilchen erreicht die Oberfläche. Auch hier verursacht die Druckdifferenz eine weitere Abnahme der Filmdicke.

Schon geringe Mengen an Partikeln können einen Schaum zerstören, wenn der Film durch die Drainage eine bestimmte Dicke unterschritten hat.

2.1.9 Schaumbekämpfung und Zerstörung

Zur Schaumzerstörung stehen zwei Wege zur Verfügung [9]. Entweder man verhindert die Entstehung von Schäumen durch geeignete Inhibitoren oder man zerstört den entstandenen Schaum durch hinzufügen von Entschäumern.

In der Literatur werden zwei mögliche Mechanismen für Entschäumer diskutiert:

- Der zu feinen Tröpfchen dispergierte Entschäumer dringt in die Schaumlamelle ein und breitet sich auf ihr in Form eines Duplexfilms aus. Die durch das Spreiten hervorgerufenen Spannungen führen zum Aufreißen der Lamelle.

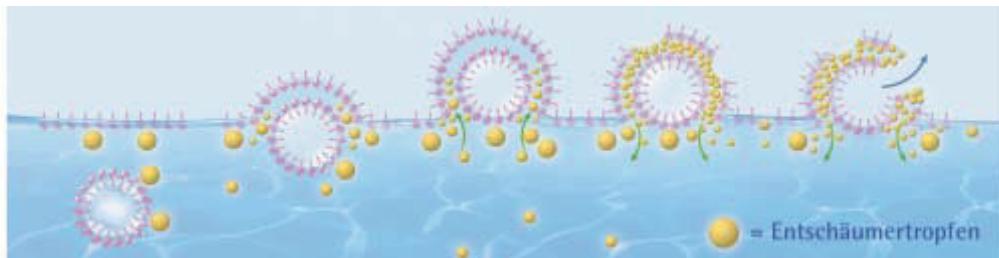


Abbildung 7: Modell zur Wirkungsweise von Entschäumern [10]

- Der Entschäumertropfen dringt in die Lamelle ein und bildet einen gemischten monomolekularen Film auf der Lamelle, der eine geringere Kohäsion als der die Lamelle zuvor stabilisierende monomolekulare Film hat. Es kommt wieder zum Bruch der Lamelle.

Silicone zeigen einen etwas anderen Wirkungsmechanismus. Sie wirken erst nach Zugabe von hydrophoben Feststoffen wie hochdisperser Kieselsäure als guter Entschäumer für wässrige Medien.

Die Wirkungsverstärkung beruht nach [11, 12] auf einem Transportmechanismus. Das Siliconöl transportiert hydrophobe Feststoffpartikel an die Filmoberfläche, breitet sich dort aus und bringt dadurch den Feststoff mit dem Tensidfilm in Kontakt. Die Tensidmoleküle adsorbieren auf dem Feststoffpartikel, die Filmoberfläche verarmt

zunehmend an stabilisierenden Tensiden und die Schaumblase zerplatzt. Gleichzeitig wird der ursprünglich hydrophobe Feststoffpartikel durch die adsorbierten Tensidmoleküle hydrophil, wechselt von der Ölphase in die Wasserphase und geht damit für weitere Entschäumungsaktivitäten verloren.

Der unter 1. genannte Schaumzerstörungsmechanismus trifft auf die Herstellung von Mineralschäumen, die mit Organosilanen modifiziert sind, zu. Das Auftreten eines Duplexfilms kann jedoch erst bei Zugabe von Feststoffen zu der Mischung beobachtet werden. Durch die emulgierende Wirkung des Schaumstabilisators bildet sich bei der Vermischung stets eine Emulsion der lipophilen Silane in dem wässrigen Medium. Die eingebrachten Feststoffpartikel führen zu einer Konkurrenzsituation. Die Tenside können nun entweder von den Festkörpern absorbiert werden, oder als Grundlage für die Emulsionsbildung herangezogen werden. Diese Situation und die Präsenz der Partikel führen zur Ausbildung eines starken Duplexfilms. Diese Filme haben im Normalfall eine Stärke von wenigen μm . Durch weitere Anlagerung von Silanen wachsen diese Filme in diesem Fall an.

In Abbildung 1, S.7 wird ein Polymerdispersionsschaum gezeigt, der nur Wasserglas, Wasser, Ethoxypropylvinylsiloxan (Dynasilan 6598) und eine gut schäumende Blockcopolymerdispersion enthält. Das Dynasilan 6598 wurde mit Sudan III gefärbt. Es befindet sich deutlich sichtbar in den Bereichen der Plateau-Border und den Lamellen. Abbildung 8 zeigt die gleiche Mischung versetzt mit einer hydrophilen Feststoffmischung. Der Feststoff bewirkt, dass das Silan aus der Membranflüssigkeit in die Blase gedrängt wird und einen Duplexfilm bildet. Aufnahme a) zeigt einen Ausschnitt aus dem Schaum, b) eine Vergrößerung mit Hilfe eines Mikroskops.

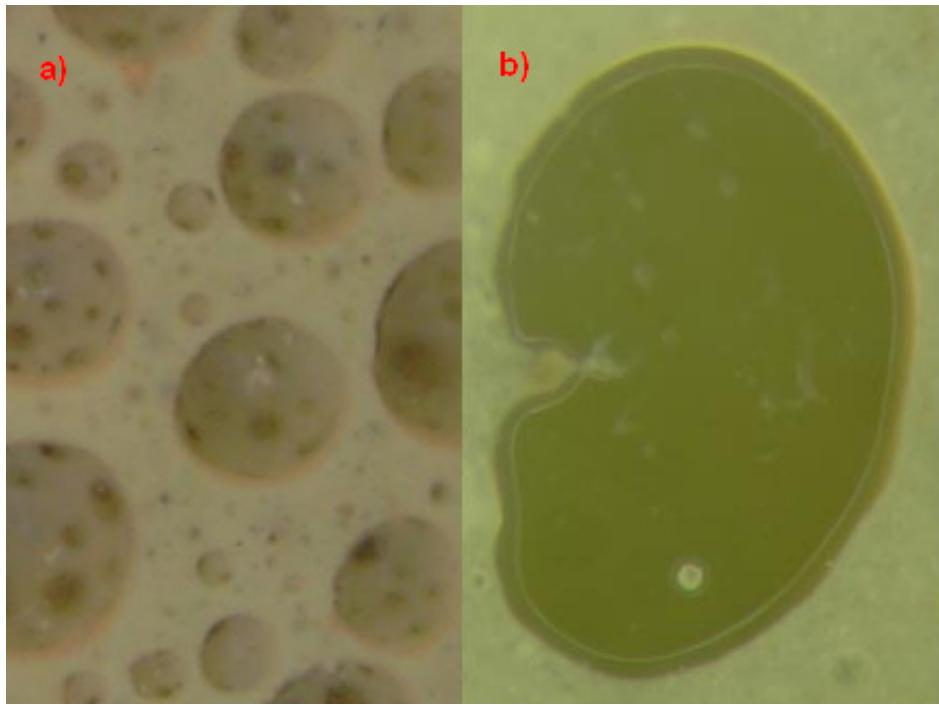


Abbildung 8: Ausbildung eines Duplexfilms

Durch die Kohäsion der Silane mit dem Material der Gefäße wird der Duplexfilm in der Abbildung verstärkt.

Bei Schäumen ohne Silan tritt dieser Film nicht auf. In der Mischung für die Aufnahme der Abbildung 8 wird ein Polymertensid zur Schaumstabilisierung verwendet. Die Stärke des Duplexfilms ist neben der Konzentration des Silans ebenfalls abhängig von der Fähigkeit des Tensids zur Emulsionsbildung. Das hier verwendete Polymertensid ist ein gutes Mittel zur Bildung von Mikroemulsionen. Unter dem Mikroskop lässt sich im zeitlichen Verlauf ein ständiges Anwachsen des Duplexfilms beobachten. Bei realen Schaumbedingungen sollte der Duplexfilm durch die sich schnell verringernde Membrandicke schneller anwachsen, da die Emulsionstropfen häufiger mit dem Film in Berührung kommen.

2.2 Die Komponenten der Reaktionsmischung

2.2.1 Wasserglas

Geschichtliches [13]

Die Wasserlöslichkeit einer Schmelze von Kieselsteinen mit Pottasche wurde schon Ende des 16. Jahrhunderts entdeckt. Anwendung in der Technik fand das

Wasserglas erst um 1825, nachdem Johann Nepomuk von Fuchs sich mit der technischen Herstellung von Natrium- und Kaliumsilikaten befasste. Von ihm stammt auch der Name Wasserglas.

Definition

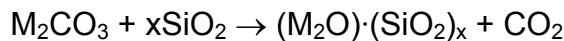
Technische Wassergläser werden unterteilt in:

- a) aus einem Schmelzfluss glasig erstarrte wasserlösliche Silikate mit 2 bis 4 mol SiO₂ auf 1 mol Na₂O bzw. K₂O
- b) feste, kristallisierte, vielfach kristallwasserhaltige Natriumsilikate mit 1 mol SiO₂ auf 1-1,5 mol Na₂O

Das SiO₂/M₂O- Verhältnis (M = Na, K) ist für die Eigenschaften der verschiedenen Alkalisilikate entscheidend und bestimmt z.B. ihre Wasserlöslichkeit.

Herstellung

Gemische aus Glassand (möglichst rein) und Alkalicarbonat werden in dem gewünschten Verhältnis kontinuierlich in geheizte Regenerativ-Wannenöfen eingetragen, bei Temperaturen um 1600°C eingeschmolzen und geläutert. Das Kohlendioxid wird dabei von der Kieselsäure ausgetrieben.



Ein anderer Prozess wird bevorzugt, wenn Natriumcarbonat nicht erhältlich oder die Verwendung auf Grund des Preises nicht ökonomisch ist. Statt Natriumcarbonat setzt man in diesem Fall Natriumsulfat ein. Als Reduktionsmittel wird fein verteilte Kohle eingesetzt.



Die Öfen haben eine ähnliche Bauweise wie es in der Glasindustrie üblich ist. Ihr Fassungsvermögen liegt bei etwa 150t, die Wände bestehen aus feuerfesten Steinen, z.B. Sillimanit. Die noch warmen Silicat-Gußstücke werden in Wasser gelöst oder für andere Zwecke gemahlen.

Um die hohen Energiekosten zu senken wurden noch zwei weitere Verfahren entwickelt, die auf ein Gemisch aus Alkalihydroxid und entweder sehr fein gemahlenen Silicatmehl oder amorphem SiO₂ beruhen.

Eigenschaften

Wässrige Lösungen von Wasserglas sind farblos, klar und je nach Gesamtstoffgehalt mehr oder minder viskos.

Durch Gaschromatographie, Massen- und NMR-Spektroskopie lässt sich beweisen, dass neben M^+ - und durch Hydrolyse entstandene OH^- -Ionen monomere, linear-polymere, verzweigt-polymere (vernetzte) sowie cyclische Silicat-Anionen vorliegen, die im temperatur- und konzentrationsabhängigem Gleichgewicht stehen. Die Identifikation der Polysilicat-Anionen ist durch Vergleich ihrer Derivate mit Silicatmineralien bekannter Struktur möglich.

Die Struktur der bei sehr hohen pH-Werten auftretenden Silikate ist schematisch in Abbildung 9 wiedergegeben.

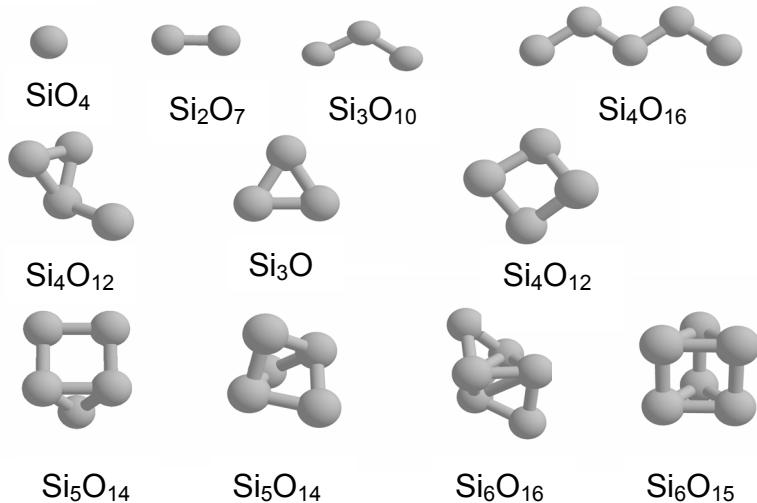


Abbildung 9: Nachgewiesene Silikate bei hohen pH-Werten. Zur besseren Übersicht sind nur die Siliciumatome gezeigt. Die Ladungen wurden vernachlässigt [14]

Durch Säuren und saure Salze wird die Kieselsäure freigesetzt. Je nach Konzentration, Temperatur und Salzgehalt fällt sie als Sol, Gel oder Niederschlag aus. Salze mehrwertiger Kationen liefern Gemische von Kieselgel und Metallhydroxid, definierte Silikate bilden sich meist erst nach längerem Erhitzen der Lösungen.

Es wurden für die durchgeführten Untersuchungen zwei verschiedene Wasserglaslösungen folgender Spezifikation benutzt:

| | K ₂ O | Na ₂ O | SiO ₂ |
|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| AOS-Wasserglas: | 13,1% | 9,6% | 25,0% |
| AOSK-Wasserglas: | 22,0% | 0% | 25,0% |

2.2.2 Die Feststoffmischung

Die Feststoffmischung besteht aus mehreren Komponenten und ist optimiert auf die gegebenen Anforderungen. Sie gliedert sich in Reaktionsstoffe, Funktionsfüllstoffe und einfachen Füllstoffe.

Reaktionsstoffe

Metakaolin

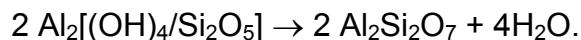
Metakaolin, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, wird durch Calcinieren von Kaolinit bei 500-600°C gewonnen [15]. Es hat keine genau definierte Summenformel. Je nach Abbaugebiet und Herstellungsprozess schwanken die Anteile an SiO_2 und Al_2O_3 .

Das Mineral Kaolinit, $\text{Al}_2[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5]$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mit etwa 40% Al_2O_3 , 46% SiO_2 u. 14% H_2O ist der wesentliche Bestandteil des Minerals Kaolin. Letzteres enthält noch Reste von Feldspäten, Glimmer und Quarz. Durch Schlämmung erhält man den relativ reinen Kaolinit.

Strukturell besteht das Kaolinit zum einen aus Silikatschichten, in denen die freien Sauerstoffatome der zweidimensional-unendlich verknüpften SiO_4 -Tetraeder nach unten ausgerichtet sind. Unterhalb der so gebildeten Si_2O_5 -Schicht (Tetraederschicht) liegt die Oktaederschicht, die zu 2/3 mit Aluminium ausgefüllt ist. Das Aluminium ist dabei von O und OH koordiniert. Formal kann man Kaolinit als Kondensationsprodukt von Kieselsäure ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) (tetraedisch koordiniertes Si) mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Schichten (oktaedrisch koordiniertes Aluminium) beschreiben.



Durch das Calcinieren geht das Kaolinit dabei in das reaktivere Metakaolin über, indem die oktaedrische Koordination des Aluminiums durch Dehydroxylation aufbricht und das Aluminium anschließend meist tetraedisch koordiniert ist. Metakaolin ist amorph gegenüber Röntgenstrahlung und besitzt nicht mehr die Kristallstruktur von Kaolinit



Über die Herstellung und Reaktivität von Metakaolin informiere man sich bei [16, 17]. Die Reaktion zwischen Metakaolin und Natronlauge wird in der Literatur häufig als Geopolymerisation bezeichnet. Ergebnisse der Untersuchungen dieser Reaktion sind in [18] zusammenfasst.

Die Reaktion zwischen Metakaolin und Wasserglas wurde bisher recht wenig untersucht. Einen guten Anhaltspunkt bietet [19, 20, 21]. Da diese Reaktion das

Herzstück dieses Herstellungsverfahrens bildet, ist sie der Schwerpunkt der Untersuchungen. Die Ergebnisse aus [19, 20, 21] können dabei sinnvoll als Leitfaden einbezogen werden.

Aluminumoxid

In den Feststoffrezepturen werden zwei verschiedene Arten von Al_2O_3 verwendet. Beide Arten werden durch Calcinieren von $\text{Al}(\text{OH})_3$, das durch den BAYER-Prozess hergestellt wird, gewonnen.

Das unreaktive Al_2O_3 entsteht durch Umwandlung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in einem Drehrohrofen bei 1000°C . Durch den Herstellungsprozess bedingt ist seine Oberfläche relativ klein und die Reaktivität sehr gering. Das unreaktive Al_2O_3 dient daher als Füllstoff.

Für die Herstellung des reaktiven Al_2O_3 werden nur sehr kleine Kristallite eingesetzt. Nach der Trocknung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ geschieht die Umwandlung in Al_2O_3 innerhalb von 10s in einem Flash-Calcinierer bei etwa 650°C . Beide Vorgänge erreichen eine Ausbeute von > 95% an Aluminiumoxid. Die unterschiedliche Struktur der beiden Oxide wird durch das ^{27}Al Festkörper-NMR-Spektrum in Abbildung 10 deutlich.

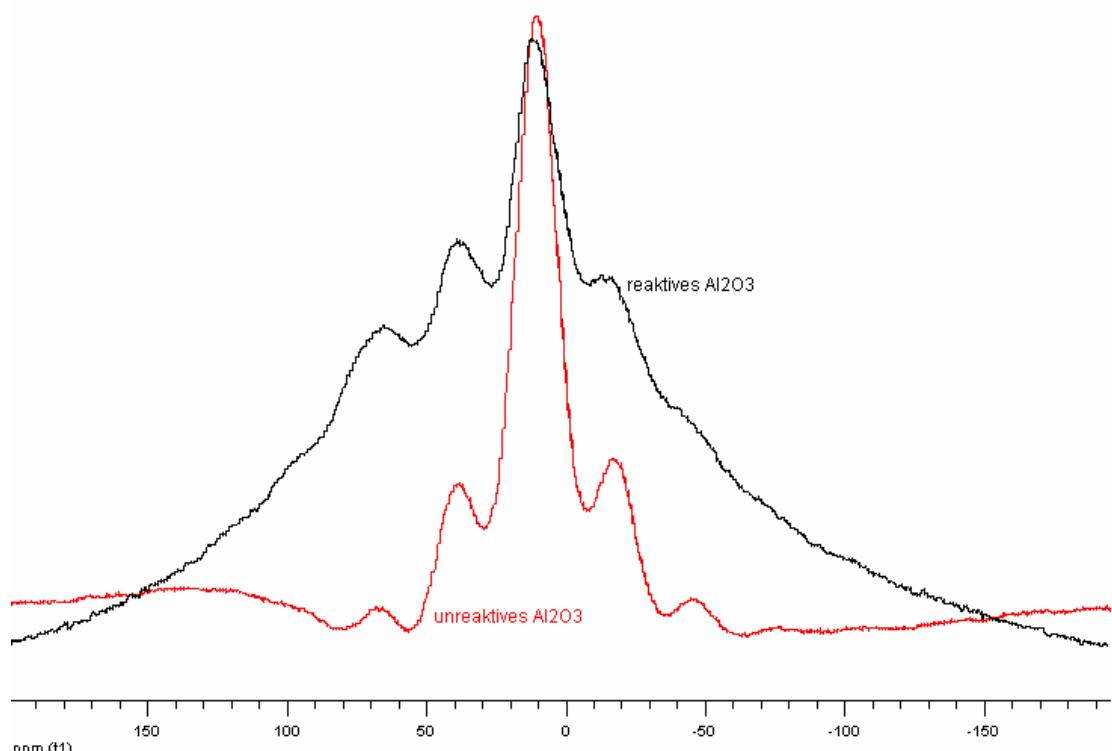
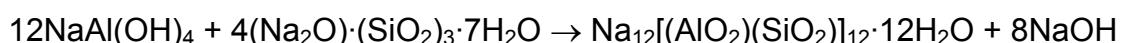
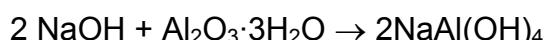


Abbildung 10: Vergleich der ^{27}Al Festkörper-NMR-Spektrum von reaktivem und unreaktivem Al_2O_3

In beiden Spektren liegt aus chemischer Sicht die gleiche Umgebung mit sechsfachkoordiniertem Aluminium vor (Signal bei $\delta = 9\text{ ppm}$, die übrigen Signale sind Seitenbanden). Das gesamte Signal des reaktiven Al_2O_3 fällt allerdings durch seine immense Breite auf. Der Grund liegt in der vorliegenden stark gestörten Struktur, die für die chemische Aktivität dieses Oxides verantwortlich ist.

Aus der Literatur [22] ist die Reaktion von Al_2O_3 mit Wasserglas bekannt. Sie wird ebenfalls zur Darstellung von Zeolithen genutzt, die nach längerem Erhitzen einer solchen Mischung bei 80 bis 115°C entstehen.



In Abbildung 11 ist das ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum dieses Reaktionsproduktes abgebildet.

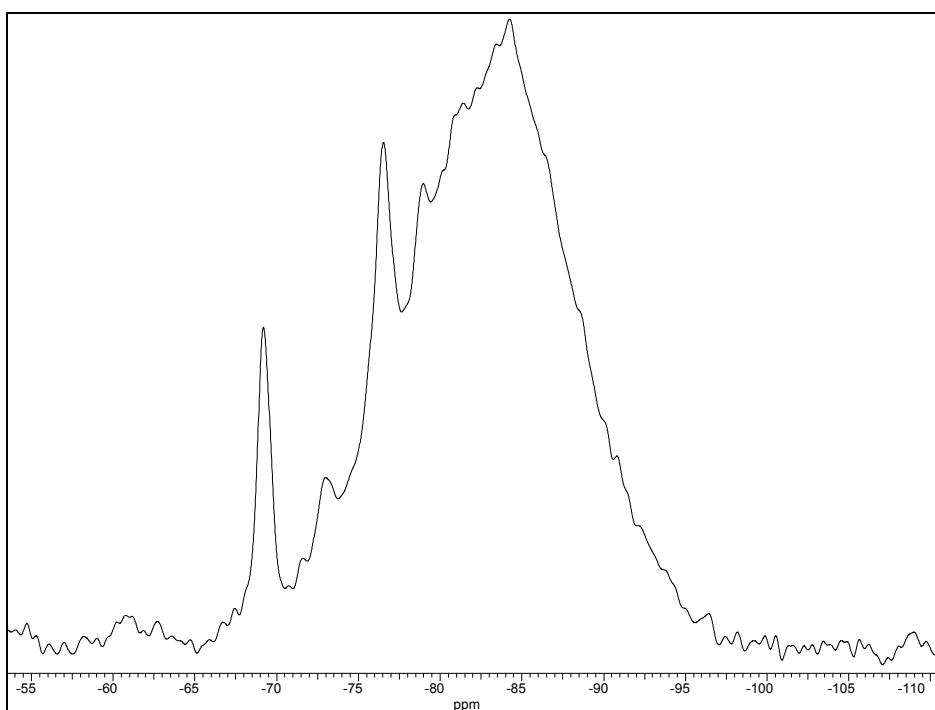


Abbildung 11: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum nach stöchiometrischer Reaktion zwischen Al_2O_3 und Wasserglas

Unter dem recht breitem Signal von $\delta = -70\text{ ppm}$ bis $\delta = -95\text{ ppm}$ verstecken sich die unterschiedlichen Alumosilikate, die bei dieser Reaktion entstehen (siehe 3.1.1).

Wie in der oben angegebenen Reaktionsgleichung zu erkennen ist, wird bei der Reaktion die Alkalität der Wasserglaslösung neutralisiert. Pro mol Al_2O_3 werden bei

vollständigem Reaktionsumsatz 0,66mol NaOH umgesetzt. Das Al₂O₃ erfüllt in der Reaktionsmischung daher verschiedene Aufgaben:

- Bei hohen pH-Werten werden aus gelöstem Al₂O₃ mit Wasserglas Zeolithstrukturen gebildet. Diese bilden dabei ein Sol, das zur „Verdickung“ der Reaktionsmischung beiträgt. Der entstehende Schaum wird dadurch gestützt.
- Bei der Reaktion wird NaOH verbraucht, dadurch sinkt der pH-Wert. Auf diese Weise werden die Silikate in die Lage versetzt, ebenfalls an dem Sol-Gel-Prozess teilzunehmen.
- Die Neigung der fertigen Schäume zum Ausblühen (Bildung von Natriumcarbonat durch überschüssige, nicht gebundene Natriumionen) ist umso geringer, je geringer die Restalkalität der fertigen Schäume ist. Diese wird durch die Menge der in die Alumosilikatmatrix eingebauten Alkaliionen bestimmt und somit durch das Verhältnis der Alkaliionen zu den Aluminiumionen.

Funktionsfüllstoffe

Wollastonit

Wollastonit (CaSiO₃) ist ein polymorphes Calciumsilikat [13]. In der Natur sind drei Modifikationen bekannt. Meist liegt Wollastonit in Kettenstruktur vor, man zählt es daher zu den Inosilikaten. Die [Si₃O₉]⁶⁻-Gruppen sind zu „unendlichen“ Ketten verknüpft und durch Calciumionen abgesättigt. Den Kristallen liegt oft eine gestreckte Ausrichtung zu Grunde. Es bildet sich bei hohen Temperaturen und geringer CO₂-Konzentration aus Calcit und Quarz.

In dieser Arbeit wird die faserige Struktur des Wollastonits ausgenutzt (Abbildung 12)

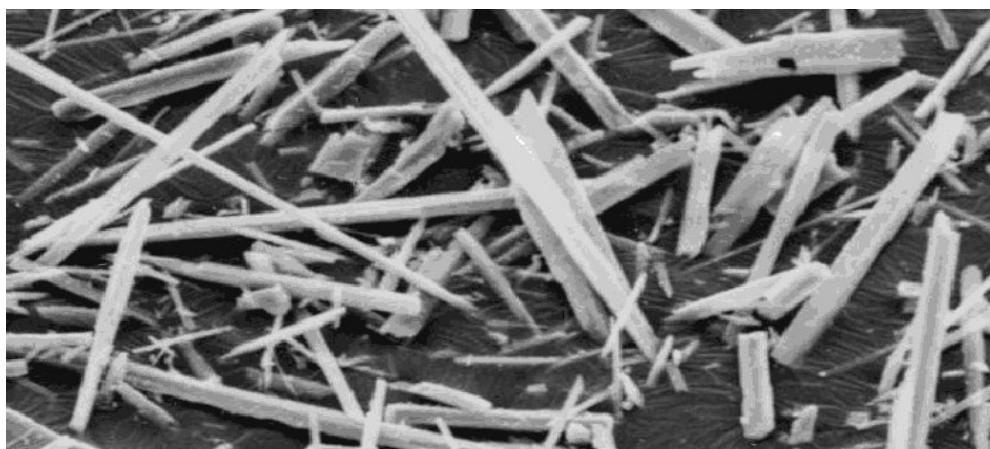


Abbildung 12: Elektronenmikroskopaufnahme von Wollastonit [23]

Wollastonit ist resistent gegenüber Säuren und Basen, seine Struktur wird dadurch nicht verändert. Man kann mit Wollastonit die Zugfestigkeit der Keramik verbessern. Wollastonit reduziert die Rissbildung beim Trocknungsprozess der Mineralschäume entscheidend.

Aluminiumhydroxid

Das Aluminiumhydroxid wird nach dem BAYER-Verfahren hergestellt. Es eignet sich durch seine hydrophilen Eigenschaften und seine Struktur gut als Schaumstabilisator (siehe 2.1.10).

Füllstoffe

Verwendet werden Schamotte, gebranntes Aluminiumoxid, Granitmehl, Blähglas und –ton. Gegebenfalls werden auch Talkum und Glimmer eingesetzt. Die Füllstoffe müssen nicht unbedingt in jeder Mischung vorhanden sein. Ihr Einsatz richtet sich mehr nach den jeweiligen Anforderungen an das Produkt. Sie haben in der Regel einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Mineralschäume. Ganz besonders interessant ist der Zusammenhang zwischen der Bindefähigkeit des Wasserglasses und den dadurch bedingten Einbau der erwähnten Füllstoffe.

Organische Hilfsmittel

Die mechanischen Eigenschaften der Mineralschäume werden hauptsächlich durch die Sprödigkeit des Materials bestimmt. Diese mit Hilfe von anorganischen Materialien zu verbessern, gestaltet sich außerordentlich schwierig. Die organische Chemie bietet hingegen im Bereich der Polymere ein großes Arsenal an Hilfsstoffen, die zum Teil auch im Baustoffsektor mit Erfolg Verwendung finden. Beim Zusatz von organischen Materialien muss natürlich die Brennbarkeit bzw. schlechte Temperaturstabilität der Materialien bedacht werden.

Untersucht wurde die radikalische Polymerisation verschiedener Monomere wie Butadien, Styrol, Methacrylsäure und Acrylsäure.

Zusätzlich wurden Polyadditionsreaktionen, im Besonderen von Epoxiden, untersucht.

Erfolg versprechend ist auch der Einsatz von organischen Dispersionen auf Polymerbasis sowie organischen Polymeren in Form von Pulvern. Wichtig dabei ist, dass diese bei der Vermischung mit Wasserglas nicht durch den hohen pH-Wert und Elektrolytgehalt bedingt koagulieren.

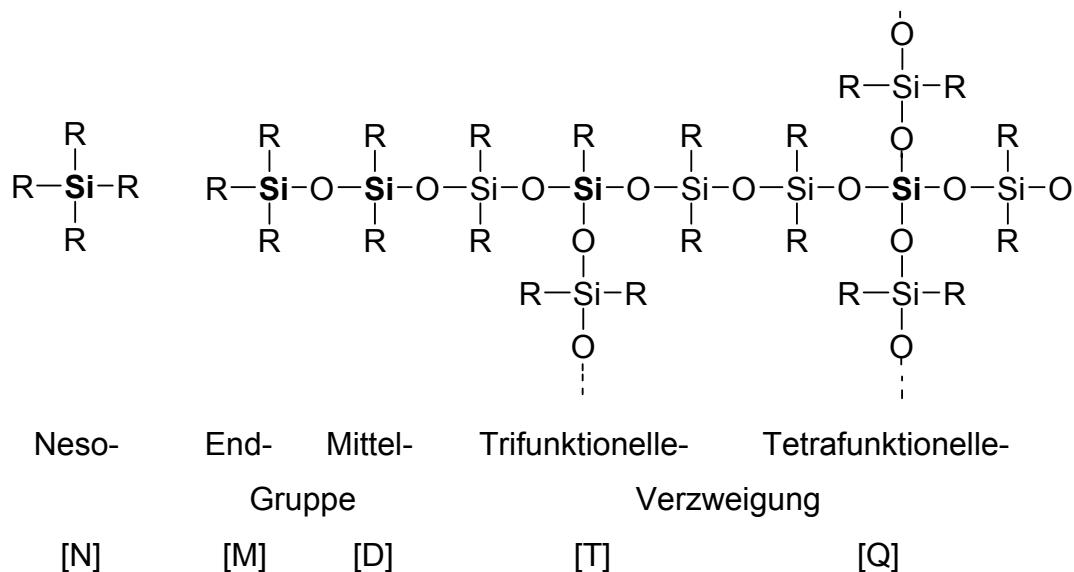
2.3 Die Silane und ihre Kondensation

Die beste Modifikation des anorganischen Mineralschaums kann mit der Hilfe von Silanen durchgeführt werden. Monomere Organoalkoxysilane und auch Organoalkoxysiloxane zeigen, je nach Art ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften, unterschiedliche Einflüsse auf die Struktur der Schäume. Sie bilden in der Reaktionsmischung einen Duplexfilm (s. o.). An der Grenzfläche dieses Films und der gebildeten Emulsionstropfen laufen die für die Reaktivität dieser Verbindungen typischen Reaktionen ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit richtet sich (neben den üblichen Einflussparametern) hierbei nach der Phasentransferleistung des verwendeten Schaumstabilisators. Hat jedoch erst einmal ein gewisser Grad an Hydrolyse stattgefunden wirkt der entstandene Alkohol als sehr guter Phasenvermittler, so dass die Geschwindigkeit der Hydrolyse/Kondensation schnell ansteigt.

In dem hier gewähltem Reaktionsmedium laufen nur basisch katalysierte Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen ab. Über die sauer katalysierte Hydrolyse und Kondensation informiere man sich bei [25, 25, 26].

2.3.1 Nomenklatur

Die Fülle an Produkten, die bei der Kondensation von Silanen entstehen, macht die Bezeichnung dieser mit der herkömmlichen IUPAC-Benennung umständlich. Für diese Systeme wurden daher Abkürzungen für die einzelnen Baugruppen verwendet. Die Zuordnung verläuft nach der steigenden Anzahl der am Silicium gebundenen Sauerstoffatome:



R = organischer Rest

Abbildung 13: Nomenklatur der Baugruppen [27]

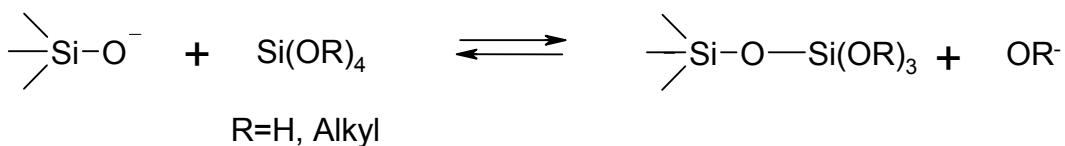
Eine weitere Unterscheidung betrifft die Anzahl der am Silicium gebunden OSi-Gruppen. Gekennzeichnet werden diese durch einen rechts hochgestellten Index (z.B. ist die in Abbildung 13 dargestellte Q-Verzweigung eine Q⁴-Gruppe, die T-Verzweigung eine T³-Gruppe).

2.3.2 Hydrolyse

Bei der basischen Hydrolyse greift zunächst ein nucleophiles Hydroxylanion/Wassermolekül das Siliciumatom an. Nach Iler [25] verläuft der Mechanismus ähnlich wie bei der sauren Hydrolyse, nur ohne Unterstützung des durch die Protonierung der Alkoxygruppe positiv polarisierten Siliciumatoms. Es wird demzufolge eine RO^- -Gruppe am Silicium durch eine OH^- -Gruppe ersetzt. Aufgrund der negativen Ladung, die das Silicium während des Übergangszustandes trägt, ist der Angriff sehr empfindlich gegenüber induktiven Effekten. Elektronenziehende Substituenten wirken sich positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

2.3.3 Kondensation

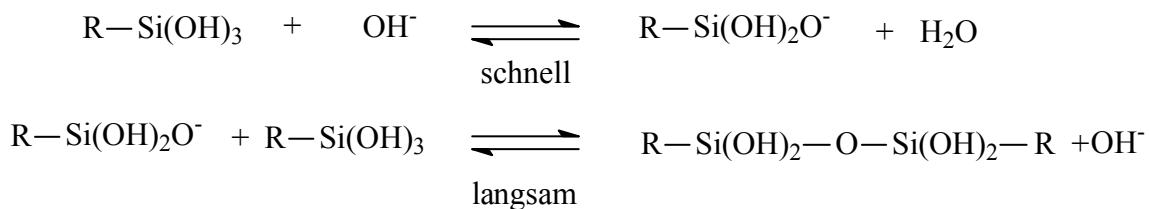
Ebenfalls von Iler stammt ein Vorschlag für die Kondensation in wässrigen Silicatsystemen. Er geht dabei von dem Angriff eines deprotonierten Silanols auf ein ungeladenes Silanol oder Alkoxy silan aus.



Die Acidität eines Silanols ist abhängig von den Substituenten am Siliciumatom. Je mehr die Substituenten die Elektronendichte am Silicium verringern, desto acider sind die Protonen des Silanols. Typische Reihenfolge fallender pK_a -Werte: $\text{OR} < \text{OH} < \text{OSi}$. Dies bedeutet, dass höher verzweigte Silikate mit aciden Protonen bevorzugt mit weniger verzweigten (monomeren) Silikaten kondensieren. Bei der basenkatalysierten Kondensation werden daher hochverzweigte, bei der säurekatalysierten hauptsächlich Kettenstrukturen gebildet.

Das Maximum der Kondensationsrate liegt bei $\text{pH} \approx 7$. Hier liegen sowohl protonierte als auch deprotonierte Silanole in hoher Konzentration nebeneinander vor.

Für die Bildung von Alkyldisilanolen aus Alkyltrisilanolen schlagen Pohl und Osterholtz [26] den gleichen basenkatalysierten Mechanismus vor.



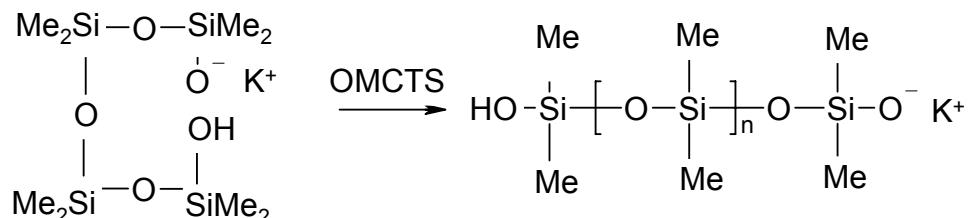
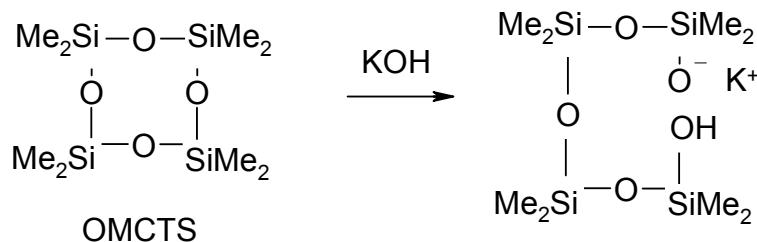
Die reversible Deprotonierung durch das Hydroxylanions verläuft schnell. Die Reaktion des gebildeten Silanolations mit einem neutralen Alkylsilantriol verläuft dagegen langsam und ist damit der für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Schritt.

Allgemein wird angenommen, dass die Reaktion über einen fünffach, evtl. auch sechsfachkoordinierten Übergangszustand abläuft.

2.3.4 Basenkatalysierte Polymerisation der Siloxane

Hohe pH-Werte können zu einem Bindungsbruch der SiOSi-Bindungen führen. Dieses findet technische Anwendung bei der Polymerisation von Siliconen [28]. Als Katalysator wird meist KOH verwendet, das bereits bei sehr geringen Mengen (3 bis 10 ppm) wirksam ist.

Als Beispiel wird die SiOSi-Bindungsspaltung und Kettenverlängerung am Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) gewählt:



Me = Methyl

Die Polymerisation ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die notwendige Energie zur Spaltung der SiOSi-Bindung ist für das tetramere OMCTS und den linearen Polymeren gleich groß. Die Energie zur Spaltung von trimeren Cyclosiloxanen ist aufgrund der höheren Ringspannung geringer.

Dieser Mechanismus ist ausschlaggebend für die Reaktivität der verwendeten Organoalkoxysiloxane. Es entstehen sowohl durch die Spaltung der SiOSi-Bindung als auch durch die Hydrolyse der Alkoxygruppen reaktive, kondensationsfähige Silikate.

3. Die Reaktion zwischen Wasserglas und den Reaktionsstoffen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Grundlagenforschungen über die Feststoff-Wasserglasreaktion. Zur Optimierung des Verfahrens ist ein guter Einblick und ein gutes Verständnis der Aushärtungsreaktion erforderlich.

3.1 NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie ist die zentrale Untersuchungsmethode für die chemischen Abläufe innerhalb der Mineralschäume. Sie ist die einzige Methode, die es erlaubt die molekularen Veränderungen während des Reaktionsverlaufs zu verfolgen. Neben der ^{29}Si -NMR und ^{27}Al -NMR Spektroskopie in Lösung werden vor allem die MAS, CP-MAS und High-Resolution NMR-Techniken verwendet.

Die Untersuchung der Reaktion zwischen der Wasserglaslösung und den Feststoffen beschränkt sich auf die Reaktivstoffe Metakaolin und Aluminiumoxid. Alle anderen Feststoffe zeigten keine durch die NMR-Technik messbaren Veränderungen.

Mit der Untersuchung der Reaktion zwischen Wasserglas, Metakaolin und der gesamten Feststoffmischung werden folgende Ziele verfolgt:

1. Verständnis der Reaktion zwischen Wasserglas und Metakaolin
2. Identifikation der Reaktionsprodukte
3. Einblick in die chemische Einbindung der Inertstoffe
4. Optimierung der Reaktionsbedingungen durch die gewonnenen Erkenntnisse.

3.1.1 Die Reaktion zwischen Wasserglas und Metakaolin

Die Reaktion im Unterschuss an Metakaolin

Alle Versuche gehen von der Annahme aus, dass das Wasserglas zwei Eigenschaften verknüpft.

- Zum einen bewirkt seine Alkalität die Umstrukturierung (Geopolymerisation) der Metakaolins. Bei dieser Reaktion wird das Aluminium aus der vorhandenen Aluminiumsilikatstruktur als $[Al(OH)_6]^{3-}$ -Ion herausgelöst. Die in Lösung gegangenen $[Al(OH)_6]^{3-}$ -Ionen hinterlassen eine negativ geladene Silikatgruppe, an die sie im Metakaolin gebunden waren. Diese Silikate gehen nur vereinzelt in Lösung, sie bilden vielmehr eine reaktive Oberfläche, wie aus ^{29}Si -NMR-Messungen an der Reaktionslösung hervorgeht. Als Folge kondensieren die $[Al(OH)_6]^{3-}$ -Ionen mit den Silikaten der Wasserglaslösung und bilden so eine Alumosilikatstruktur aus. Die Alkaliionen gleichen die negativen Ladungen aus, die an dem jetzt vierfach-koordinierten Aluminiumauftreten.
- Zum anderen wirken die verschiedenen Silikate des Wasserglasses als Binder für Festkörperpartikel und als zusätzliche Silikatquelle neben dem Metakaolin.

Um einen ersten Einblick in das Verhalten des Metakaolins gegenüber der Alkalität der Wasserglaslösung und den Silikaten der Wasserglaslösung zu erhalten wurden verschiedene Mischungen mit Hilfe der ^{27}Al und ^{29}Si – MAS untersucht:

- 1.) 100g 25%ige NaOH-Lösung (0,63mol NaOH) werden mit 10g Metakaolin (0,09mol SiO₂, 0,04mol Al₂O₃) 30min gekocht, abfiltriert und gewaschen. Sowohl das Filtrat als auch das Filtergut werden untersucht.
- 2.) 100g einer Mischung aus 75g Wasserglas AOS (0,11mol K₂O, 0,13mol Na₂O), 25g Wasser und 2,5g Metakaolin (0,02mol SiO₂, 0,01mol Al₂O₃) werden 30min gekocht, abfiltriert und gewaschen. Sowohl das Filtrat als auch das Filtergut wurden untersucht.

Abbildung 14 zeigt das ^{29}Si -MAS-Spektrum von Metakaolin im ursprünglichen Zustand. Mit in das Spektrum sind die theoretischen Signale der verschiedenen Silikate und Alumosilikate durch Dekonvolution eingebracht [29].

- | | |
|---|-----------------|
| - $\delta = -73,3\text{ ppm}$: Nesogruppen | Gaußkurve: |
| - $\delta = -80,5$ bis $-81,5\text{ ppm}$: Endgruppen | |
| - $\delta = -82,5$ bis $-83,5\text{ ppm}$: Trimere Ringe | $\rightarrow 0$ |
| - $\delta = -88,0$ bis $-89,5\text{ ppm}$: Mittelgruppen [M] | $\rightarrow 1$ |
| - $\delta = -90,5$ bis $-91,7\text{ ppm}$: Tetramere Ringe [T] | $\rightarrow 2$ |
| - $\delta = -96,5$ bis $-97,8\text{ ppm}$: Dreifache Verzweigung [Q ³] | $\rightarrow 3$ |
| - $\delta = -106\text{ ppm}$: Tetrafunktionale Verzweigung [Q ⁴] | $\rightarrow 4$ |

Für Alumosilikate gelten in der Literatur folgende chemischen Verschiebungen für die unterschiedlichen Baugruppen: [19]

- $\delta = -81,5\text{ ppm}$: $\text{SiQ}^4(4\text{Al})$
- $\delta = -87$: $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$ → 5
- $\delta = -92 - 98$: $\text{SiQ}^4(2\text{Al})$ → 6
- $\delta = -98,0$ bis -102 ppm : $\text{SiQ}^4(1\text{Al})$. → 7

Die Anzahl der mit diesen tetrafunktionellen Silikaten verbundenen Aluminiumatome ist in Klammern angegeben.

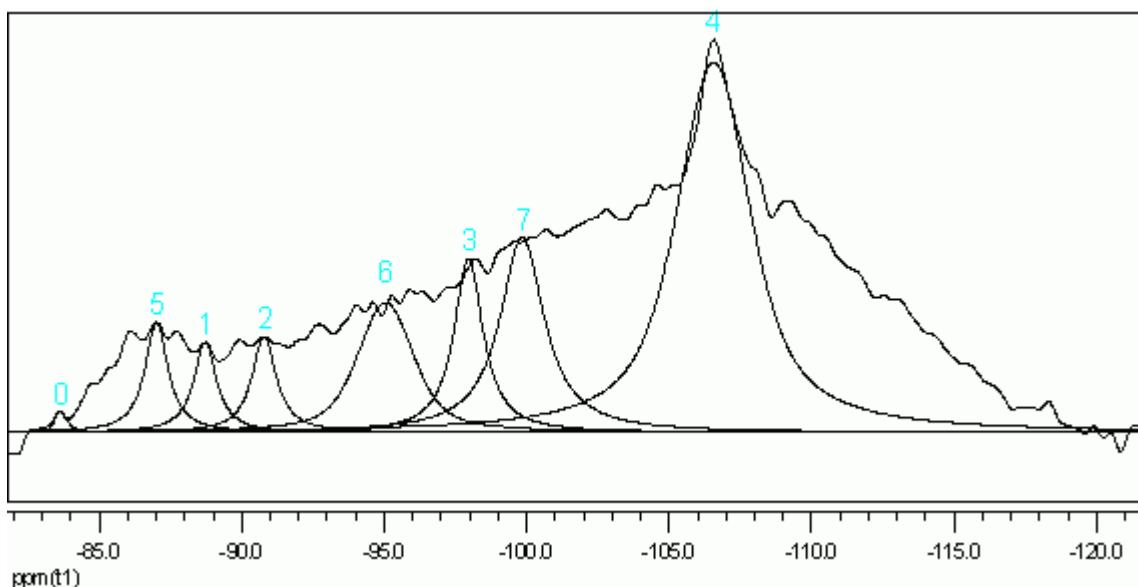


Abbildung 14: ^{29}Si -MAS-Spektrum von Metakaolin mit Dekonvolution

Im ^{29}Si -MAS-Spektrum ist ein recht breites Signal von -82 ppm bis etwa -115 ppm zu erkennen, was auf vielfältige Strukturen der beschriebenen Silikat- und Aluminiumsilikatspezies deutet. Das verwendete Metakaolin ist zu großen Teilen amorph und hat ein molares Verhältnis von Silicium zu Aluminium von 1,2 zu 1,0. Auffällig ist das deutliche Signal bei -107 ppm für $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die tetraedische Silikatschicht im ursprünglichem Kaolinit zu 2/3 mit der Oktaederschicht der Aluminiumionen verbunden ist, also 1/3 der Silikate im Kaolinit $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$ -Gruppen sind. Die Signale der unterschiedlichen Silikate und Alumosilikate sind breit verteilt mit einer Tendenz zu den silikatreichereren Spezies wie $\text{SiQ}^4(2\text{Al})$. Etwas deutlicher ist ebenfalls die $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$ bei -87 ppm zu erkennen. Die große Diskrepanz zwischen den theoretischen Signalen und der tatsächlichen Messung ergibt sich zum einen aus dem amorphen Charakter und dem Anteil an paramagnetischen Verunreinigungen. Beides führt zu einer deutlichen Signalverbreiterung.

3. Die Reaktion zwischen Wasserglas und den Reaktionsstoffen

In Abbildung 15 ist das zugehörige ^{27}Al -MAS-Spektrum vor und nach der Umsetzung nach 1) zu sehen. Das Signal bei 58 ppm deutet auf $\text{AlQ}^4(4\text{Si})$ hin. Die anderen Signale sind aus Symmetriegründen auftretende Seitenbanden, zu denen sich die zu höherem Feld verschobenen Signale des 5-fach koordinierten Aluminiums ($\delta = 30 \text{ ppm}$) und 6-fach koordinierten Aluminium ($\delta = 0 \text{ ppm}$) addieren. Die unruhige Basislinie ist wiederum ein Zeichen für die unsymmetrische Struktur und den amorphen Charakter des Metakaolins.

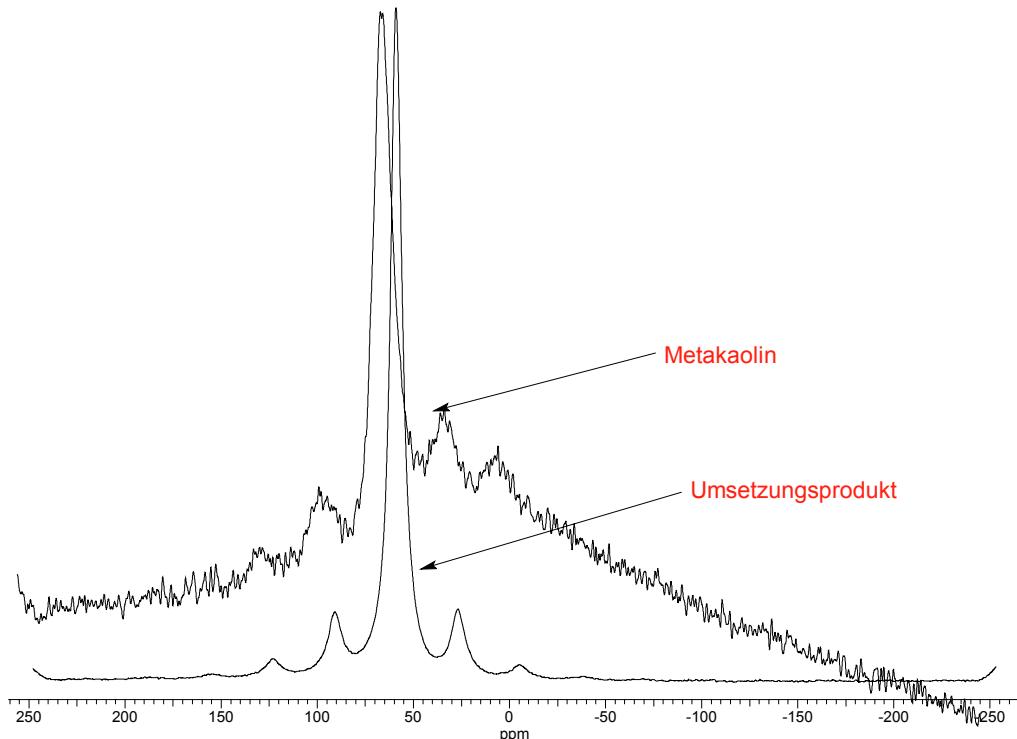


Abbildung 15: ^{27}Al -MAS-Spektrum von Metakaolin vor und nach der Umsetzung mit NaOH

Nach der Reaktion des Metakaolins mit Natronlauge werden die Signale schärfer und schlanker. Der Grund liegt in der genauer definierten Struktur der entstandenen Alumosilikate. Die Aluminiumionen aus dem amorphen Metakaolin wurden durch die Reaktion vollständig herausgelöst und konnten anschließend definierte Strukturen ausbilden. Insgesamt wird es weiterhin von den $\text{AlQ}^4(4\text{Si})$ bei 58 ppm und seinen Seitenbanden dominiert, 5 und 6fach koordiniertes Aluminium tritt nicht mehr auf.

Ebenso ist die Situation im ^{29}Si -MAS-Spektrum (Abbildung 16). Man erkennt deutliche Veränderungen zu dem reinen Metakaolin. Von dem dominierenden Signal bei -107 ppm ist nur noch ein kleiner Teil geblieben, ein starkes Signal hat sich bei -85 ppm herausgebildet. Folglich haben sich die $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$ fast vollständig aufgelöst, bzw. sind in $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$ -Gruppen umgebaut worden.

Im Spektrum der Reaktionslösung ist nur ein sehr schwaches Signal für Nesosilikate bei -73 ppm zu erkennen. Dies könnte ein Zeichen dafür sein, dass die Silikate des Metakaolins nur in ganz geringen Mengen in Lösung gehen und der größte Anteil als reaktiver Festkörper während der Reaktion vorliegt. Im Gegensatz dazu kann in der Reaktionslösung gelöstes Aluminium nasschemisch nachgewiesen werden. Die Umwandlung von $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$ -Baugruppen in $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$ -Baugruppen kann nur durch mehrfachen Bindungsbruch der Si-O-Si-Bindungen stattfinden. Das die so entstehenden Silikate in der Lösung nicht nachzuweisen sind liegt wahrscheinlich an der schnellen Bildung von Alumosilikaten durch die gelösten $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Ionen. Diesen Ergebnissen lassen erkennen, auf welche Weise das Metakaolin bei der Reaktion mit Natronlauge umgebaut wird.

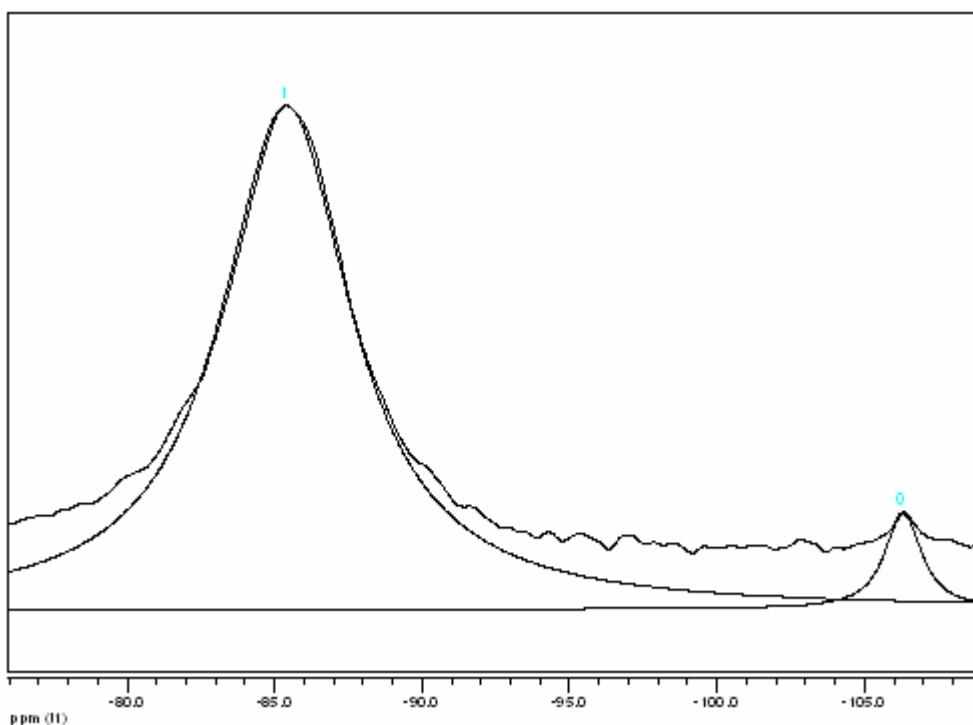


Abbildung 16: ^{29}Si -MAS-Spektrum von der Reaktion von Metakaolin mit NaOH mit den theoretischen Signalen für $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$ (0) und $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$ (1)

Aus den ursprünglich vorhandenen unterschiedlichen Silikaten und Aluminiumsilikaten des Metakaolins sind fast nur noch $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$ -Baugruppen und ein geringer Anteil $\text{SiQ}^4(4\text{Al})$ -Baugruppen hervorgegangen, im NMR-Spektrum deutet die Schulter bei -82 ppm auf letztere hin (Abbildung 16). Die AlO_4 -Tetraeder sind dabei vollständig von Silicium umgeben. Damit ergibt folgende Struktur:

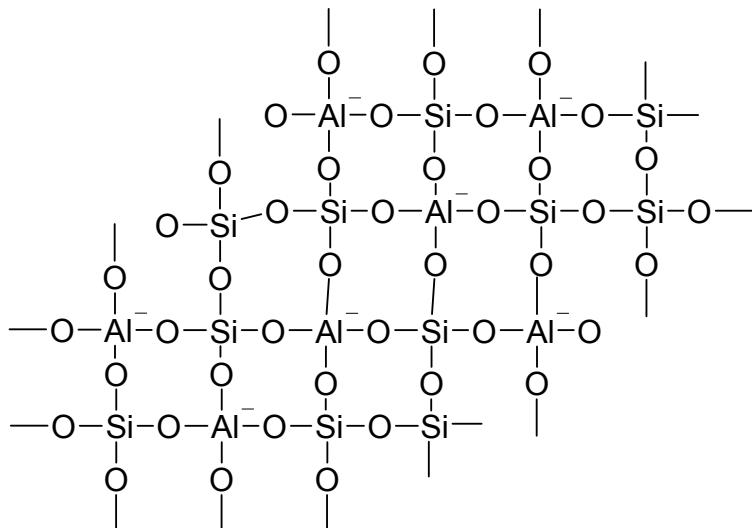


Abbildung 17: Schematische Struktur des Alumosilikates nach der Umsetzung von Metakaolin mit NaOH

Die Signale des ^{29}Si -CP-MAS-Spektrums des Produktes sind nur sehr schwach ausgeprägt. Das spricht zum einen für die beschriebene Struktur. Zum anderen wurde das Produkt im stark alkalischen Milieu umgesetzt, wodurch die Endgruppen deprotoniert werden und mit Alkaliionen abgesättigt sind. Die betreffenden Siliciumatome bleiben für die Messung somit verborgen.

Das zweite Produkt wurde wie oben beschrieben mit einem großen Überschuss Wasserglas umgesetzt. Wie zu erwarten sind die Ergebnisse aufgrund des Silikatanteils im Wasserglas unterschiedlich.

Das ^{29}Si -MAS-Spektrum in Abbildung 18 zeigt zwei stärker ausgeprägte Signale. Ein sehr schmales bei -107 ppm für die $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$ Baugruppen. Dieses kommt auch schon im Metakaolin vor. Entweder werden diese tetra-funktionellen silikatischen Raum-Netz-Strukturen bei der Reaktion nicht umgebaut oder es kondensieren aus dem Wasserglas reine Silikate an der Oberfläche des Metakaolins.

Die $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$ -Baugruppen aus dem Metakaolin wurden bei der Reaktion mit der Natronlauge fast vollständig umgebaut. Folglich sollten diese Strukturen bei der Reaktion mit Wasserglas ebenfalls vollständig aufgelöst werden, da auch hier die Alkalität das Aluminium als $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ aus der Struktur herauslöst und somit die Silikate des Metakaolins ebenfalls aktiviert. Das Auftreten des starken Signals der $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$ -Baugruppen hat somit zwei Erklärungen:

- Durch die Reaktion des Wasserglases mit dem vorhandenen Metakaolin (Bildung von $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$) sinkt der pH-Wert der Lösung, so dass ein Teil der Silikate der Wasserglaslösung an der Festkörperoberfläche kondensieren kann.
- Es sind keine $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Ionen vorhanden, um mit den zusätzlichen Silikaten Alumosilikate zu bilden, so dass diese Silikate als $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$ im NMR-Spektrum auftreten.

Die geringe Breite des Signals spricht für ein reines silikatisches Netzwerk, das nur aus $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$ -Baugruppen besteht und keinen chemischen Verbund mit den Alumosilikatstrukturen bildet.

Auch verschiebt sich das Maximum des breiten Signals für die entstandenen Alumosilikate auf -90 ppm. So werden hauptsächlich $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$ (-87 ppm) und $\text{SiQ}^4(2\text{Al})$ -Baugruppen (-96 ppm) gebildet. Dies entspricht der Tatsache, dass in diesem Fall durch die Wasserglaslösung wesentlich mehr Silikate im Verhältnis zu den Aluminaten vorliegen.

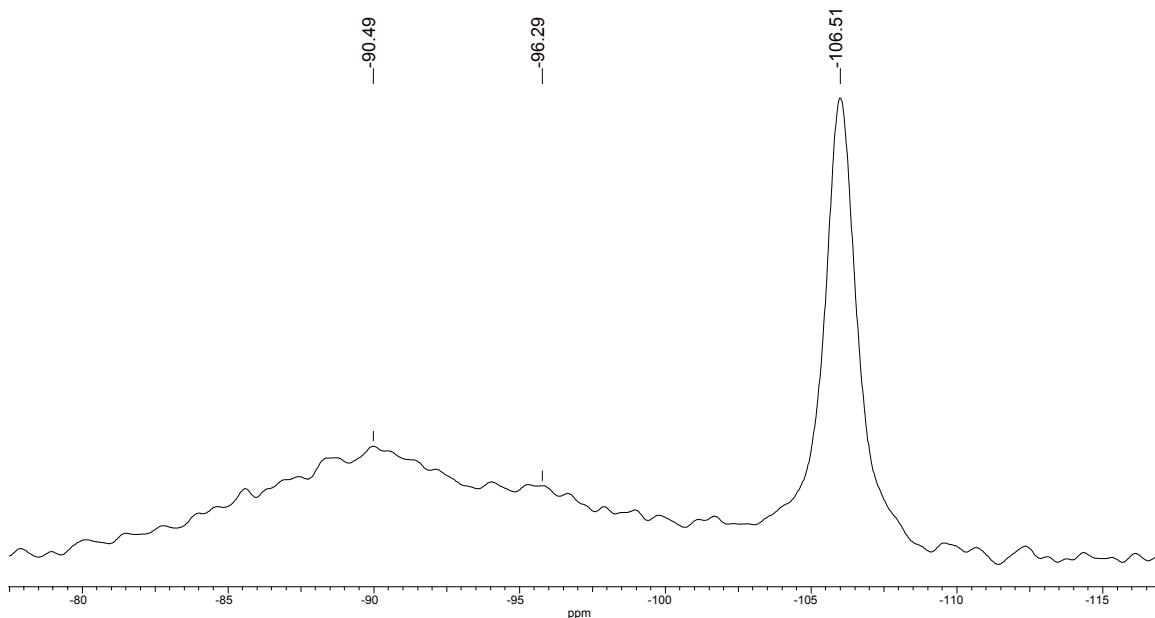


Abbildung 18: ^{29}Si -MAS-Spektrum der Reaktion von Metakaolin mit Wasserglas

Ebenso wie das ^{29}Si -MAS-Spektrum unterscheidet sich das ^{27}Al -MAS-Spektrum in Abbildung 19 des Metakaolin/Wasserglas Produktes von dem Metakaolin/NaOH Produkt.

Das stärkste Signal geht immer noch von der $\text{AlQ}^4(4\text{Si})$ bei $\delta = 54\text{ ppm}$ aus. Neben diesem Signal erkennt man ein deutliches Signal für Aluminium mit KZ6, $\delta = -0,7\text{ ppm}$. Die anderen Signale sind sicherlich Seitenbanden der beiden zugeordneten

Signale, bzw. die Summe der Seitenbanden bei -25 ppm und evtl. Reste von Aluminium mit KZ5. Das Aluminium wird bei den vorliegenden Bedingungen als $[Al(OH)_6]^{3-}$ herausgelöst. Da es sich bei dem Spektrum um ein MAS-Spektrum handelt, muss das Aluminium folglich unter Beibehaltung seiner Koordination wieder in den Festkörper eingebaut sein. Das $[Al(OH)_6]^{3-}$ -Anion ist in der Lage durch gemeinsame O^{2-} -, seltener durch OH^- -Brücken Isopolyoxo-Anionen zu bilden, so dass sich eine dem $Al(OH)_3$ ähnliche Struktur ausbildet [30]. Das relativ breite Signal könnte daraufhin deuten, dass auch Silikate an der gebildeten Struktur beteiligt sind. Interessanterweise verbleiben die aus dem Metakaolin als $[Al(OH)_6]^{3-}$ herausgelösten Ionen teilweise in ihrer Koordinationsstufe, was für die Bildung von Aluminiumsilikaten spricht. Unter stöchiometrischen Bedingungen ist dies nicht mehr der Fall, es bilden sich reine Alumosilikate mit der Koordinationszahl 4 (KZ4) für Aluminium. Die Aufspaltung der breiten Signale deutet auf eine unterschiedliche chemische Umgebung der Aluminiumionen hin. In allen anderen ^{27}Al -MAS-Spektren der Reaktionsprodukte tritt keine Aufspaltung der Signale auf, die Aluminiumionen haben in diesem Fall alle eine identische Umgebung.

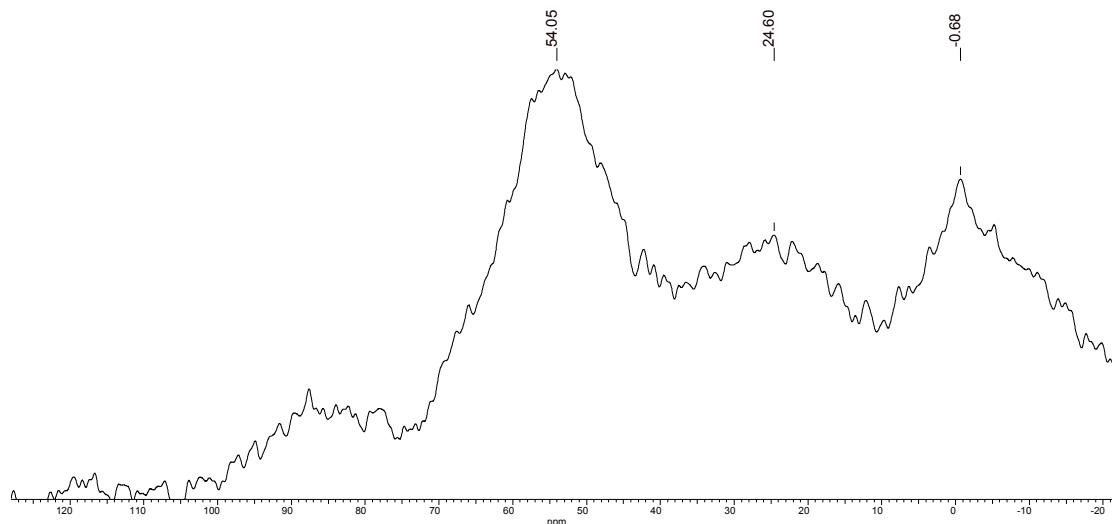


Abbildung 19: ^{27}Al -MAS-Spektrum von der Reaktion von Metakaolin mit Wasserglas

Das ^{29}Si -CP-MAS-Spektrum zeigt eine ähnlich breite Verteilung der Signale um -90 ppm mit deutlich kleinerer Signalstärke wie im ^{29}Si -MAS-Spektrum (s. o.). Wie erwartet fällt das Signal bei -107 ppm für die $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$ -Gruppen recht klein aus, was in diesem Fall für den hohen Kondensationsgrad und Deprotonierungsgrad dieser Gruppen spricht.

Um das Auftreten der $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$ genau zu klären wurden Röntgen-Pulveraufnahmen angefertigt. Die Aufnahmen wurden mit Hilfe der Guinier-Technik mit 4h Belichtungszeit gemacht. Untersucht wurden das reine Metakaolin und die Reaktionsprodukte des Metakaolins mit NaOH bzw. Wasserglas. Sie zeigen für das reine Metakaolin keine kristalline Fernordnung, während die Reaktionsprodukte leichte Beugungslinien erkennen lassen, die verstärkt im Reaktionsprodukt von NaOH auftreten. Bei der Umsetzung bildete sich eine schwache kristalline Fernordnung. Eine genaue Zuordnung der Linien ist äußerst schwierig, dies spricht jedoch für einen kristallinen Bereich mit $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$ -Baugruppen und nicht für $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$ -Gruppen.

Reaktionen im stöchiometrischen Verhältnis Metakaolin/ M_2O

Zur weiteren Aufklärung der Reaktivität von Metakaolin wurden folgende Umsetzungen in stöchiometrischen Verhältnissen durchgeführt und mittels Festkörper-NMR untersucht:

- 8g NaOH (0,2mol) werden in 42g Wasser gelöst, mit 26g Metakaolin (0,23mol SiO_2 , 0,1mol Al_2O_3) verrührt und 14 Tage bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß gelagert. Nach mehreren Stunden wird die Masse plastisch und nach einem Tag ist sie fest.
- 26g Metakaolin (0,23mol SiO_2 , 0,1mol Al_2O_3) werden mit 33g Wasserglas AOS (0,05mol K_2O , 0,06mol Na_2O) und 18mL Wasser 3 Tage bei Raumtemperatur gelagert und anschließend bei 80°C für einen Tag nachgetrocknet. Die Masse reagiert wesentlich schneller als die Metakaolin/NaOH-Mischung
- 26g Metakaolin (0,23mol SiO_2 , 0,1mol Al_2O_3) werden mit 33g Wasserglas AOS (0,05mol K_2O , 0,06mol Na_2O) und 18mL Wasser vermischt und 4min mit Hilfe eines Mikrowellenofens aufgeheizt. Die Masse ist schon nach kurzer Zeit (< 2min) fest und restliches, eingeschlossenes Wasser verdampft. Die Masse wird weitere 2 Tage im Trockenschrank bei 80°C durchgetrocknet. Es sei

hinzugefügt, dass auch durchgetrocknete, fertige Mineralschäume durch Mikrowellenstrahlung bis zum Glühen angeregt werden können.

Die Mischung von Metakaolin und NaOH beinhaltet 0,1mol Al_2O_3 und 0,2mol NaOH. Die Umsetzung erfolgt diesmal bei Raumtemperatur, die Edukte sollten bei den so gewählten Bedingungen vollständig reagieren. In Abbildung 20 wird das entsprechende ^{29}Si -MAS-Spektrum des Umsetzungsproduktes gezeigt. Herausragend ist das Signal für die $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$ bei $\delta = -87\text{ ppm}$. Diese Struktur wird durch das Verhältnis von Silicium zu Aluminium im Metakaolin von 1,2 zu 1 begünstigt. Die geringe Breite des Signals zeugt von der Einheitlichkeit dieser Baugruppen. Ergänzt wird die Struktur durch das kleine Signal der $\text{SiQ}^4(2\text{Al})$ -Baugruppen bei $\delta = -92$ bis -93 ppm , die eine hochkondensierte Alumosilikatstruktur mit hauptsächlich $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$ erst möglich machen. Das sehr kleine Signal bei -107 ppm weist auf die geringe Bildung reiner $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$ Silikate hin. Das entsprechende ^{27}Al -MAS-Spektrum zeigt

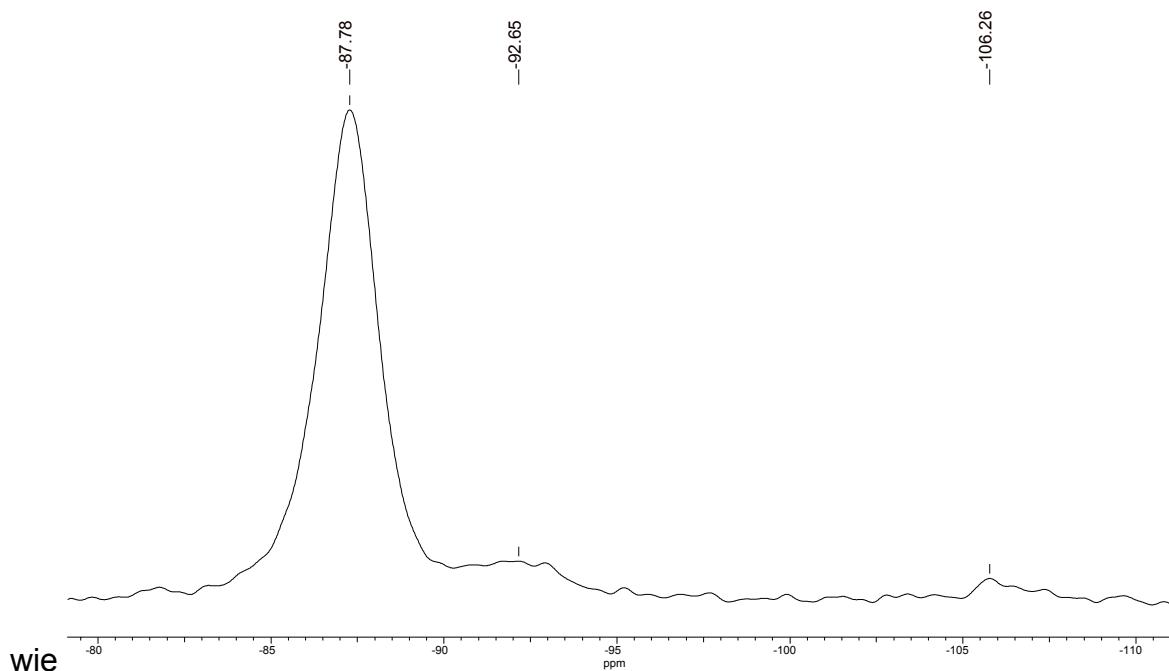


Abbildung 20: ^{29}Si -MAS-Spektrum von der Reaktion von Metakaolin mit NaOH zu erwarten ein einziges Signal für $\text{AlQ}^4(4\text{Si})$ -Baugruppen. Der Vergleich mit dem ^{29}Si -MAS-Spektrum von Metakaolin (Abbildung 14) macht die nahezu vollständige Umsetzung deutlich.

In den beiden Umsetzungen mit Wasserglas ist das Verhältnis $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ stöchiometrisch. Das Verhältnis von Silicium zu Aluminium beträgt jetzt aber 1,8:1,0. Der erhöhte Silikatanteil wirkt sich erwartungsgemäß auf die chemische Struktur des Produktes aus (Abbildung 21). Im unteren Teil der Abbildung ist das theoretisch zu erwartende Spektrum mit den bekannten Silikat- und Alumosilikatgruppen zu sehen

(Dekonvolution). Die Diskrepanz zwischen Theorie und Praxis begründet sich wieder auf den amorphen Charakter des Reaktionsproduktes und der paramagnetischen Verunreinigung.

Wie schon bei der nicht-stöchiometrischen Umsetzung mit Wasserglas liegt auch hier das Maximum des breiten Signals für die Alumosilikate bei -90 ppm. Im Unterschied

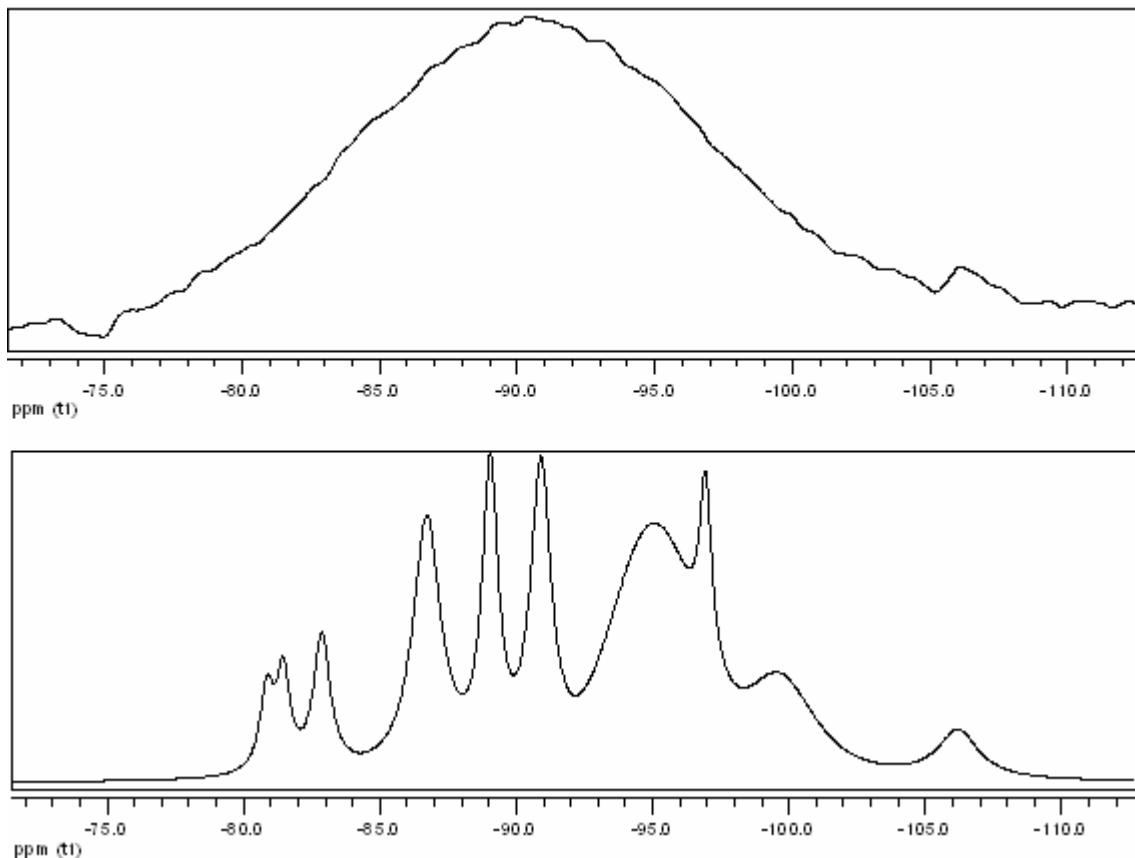


Abbildung 21: 29Si-MAS-Spektrum von der Reaktion von Metakaolin mit Wasserglas

dazu ist das Signal der SiQ⁴(0Al)-Baugruppen bei -107 ppm nur noch schwach vorhanden. In Abbildung 18 war dies aus den genannten Gründen noch dominierend, bei dieser stöchiometrischen Umsetzung ist der Anteil an Aluminium jedoch wesentlich höher, so dass im Wesentlichen nur Alumosilikate und keine reinen Silikate mehr vorliegen. Prinzipiell lässt sich das Spektrum der stöchiometrischen Umsetzung sehr gut mit dem Spektrum der Umsetzung mit Wasserglas im Überschuss kombinieren. In Abbildung 22 sind die beiden Spektren überlagert dargestellt.

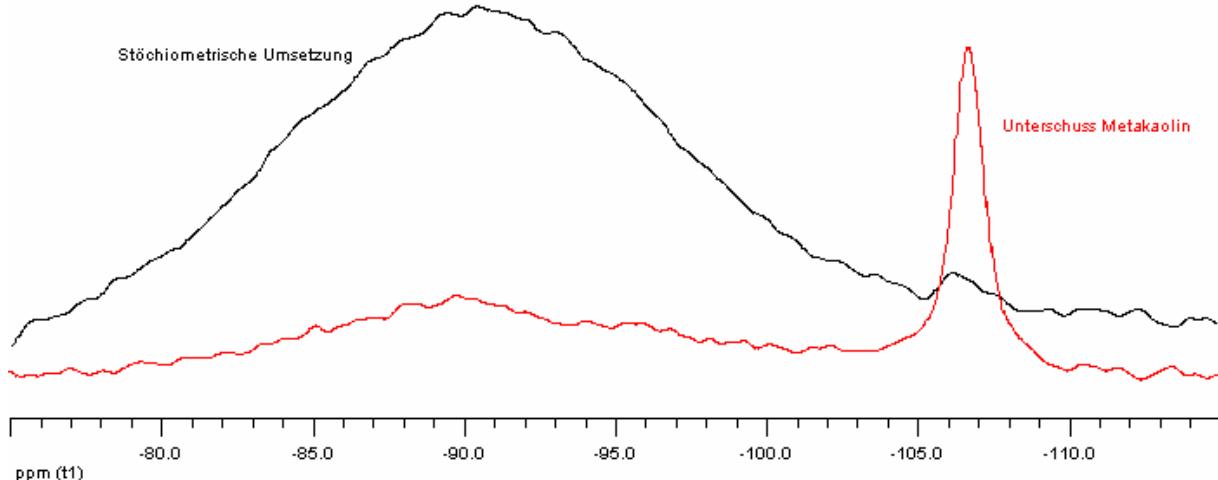


Abbildung 22: Vergleich der ^{29}Si -MAS-Spektrum von der Reaktion von Metakaolin mit Wasserglas

In beiden Spektren treten die gleichen Signale für die darin vertretenen Alumosilikate auf. Die absolute Höhe dieses Signals ist aufgrund des hohen Anteils an $\text{SiQ}^4(0\text{Al})$ im Spektrum mit Unterschuss an Metakaolin kleiner. Auffällig ist, dass unabhängig vom Anteil an Metakaolin die gleiche Signalverteilung an der Alumosilikate und Silikate auftritt. Aus der Literatur ist bekannt, dass ein solches Signal typisch für synthetische und natürliche Minerale mit einem Si/Al Verhältnis von >2 ist [31]:

| ^{29}Si Chemische Verschiebung | | | | | | | |
|---|--|-------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Substanz | Summenformel | Si/Al | Si(4Al) | Si(3Al) | Si(2Al) | Si(1Al) | Si(0Al) |
| Zeolit A | $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 1.0 | -88,9 | | | | |
| Analcim | $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 2.0 | | -92,0 | -96,3 | -101,3 | -108,0 |
| Gmelinit | $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 2.0 | -86,8 | -91,7 | -97,1 | -102,7 | -108,0 |
| Leucit | $\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 2.0 | -81,0 | -85,2 | -91,6 | -97,4 | -101,0 |
| Sodalit | $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 1.0 | -84,8 | - | | | |
| Mordenit | $\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12})\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 2.0 | | | -100 | -105,5 | -111,6 |

Dies erklärt ebenfalls das relativ schmale Signal des Reaktionsproduktes der Umsetzung von Metakaolin mit Natronlauge in Abbildung 16 und 20.

Es hat sich als sehr schwierig erwiesen, die Vorgänge innerhalb der Reaktionslösung mit Hilfe der NMR-Technik zu verfolgen. Die schnelle Rotation der Probengefäße führt dazu, dass die Festkörperpartikel während der Messung aufgrund der Zentrifugalkraft an die Wand gedrückt werden und an der daraus resultierenden kleinen Grenzfläche keine messbare Reaktion erfolgt. Messungen unter Verzicht auf

die Rotation der NMR-Röhrchen führen zu stark verbreiterten Signalen, die im Zusammenspiel mit dem störenden paramagnetischen Anteil zu nicht mehr auswertbaren Spektren führen. Des Weiteren muss die Viskosität der Reaktionsmischung hoch genug sein, damit die Sedimentation der Feststoffpartikel unterbunden wird.

Für die Herstellung von Porzellan wird unter anderem Metakaolin in sehr reiner Form mit einem geringen Anteil an Eisenoxiden verwendet (Eisenoxidegehalt 0,63% anstatt von 1,6%). Mit Hilfe dieses Metakaolins konnten dynamische, zeitabhängige Messungen unternommen werden, welche die chemischen Veränderungen in der Wasserglaslösung sichtbar machen. Es muss auch hier auf die Rotation der NMR-Röhrchen verzichtet werden, eine hohe Viskosität verhindert die Sedimentation der Feststoffpartikel. Diese Technik bietet einen neuen Weg, das Verhalten der Silikate bei der Reaktion zu verfolgen. Vor allem die Kombination der Messungen der reinen Silikatlösung mit denen der Reaktionsmischung bis hin zum Festkörper-Spektrum erlaubt einen sehr guten Einblick in den zeitlichen Verlauf der Reaktion und in das kinetische Verhalten der unterschiedlichen Silikate. In Abbildung 23a werden die Messungen vorgestellt.

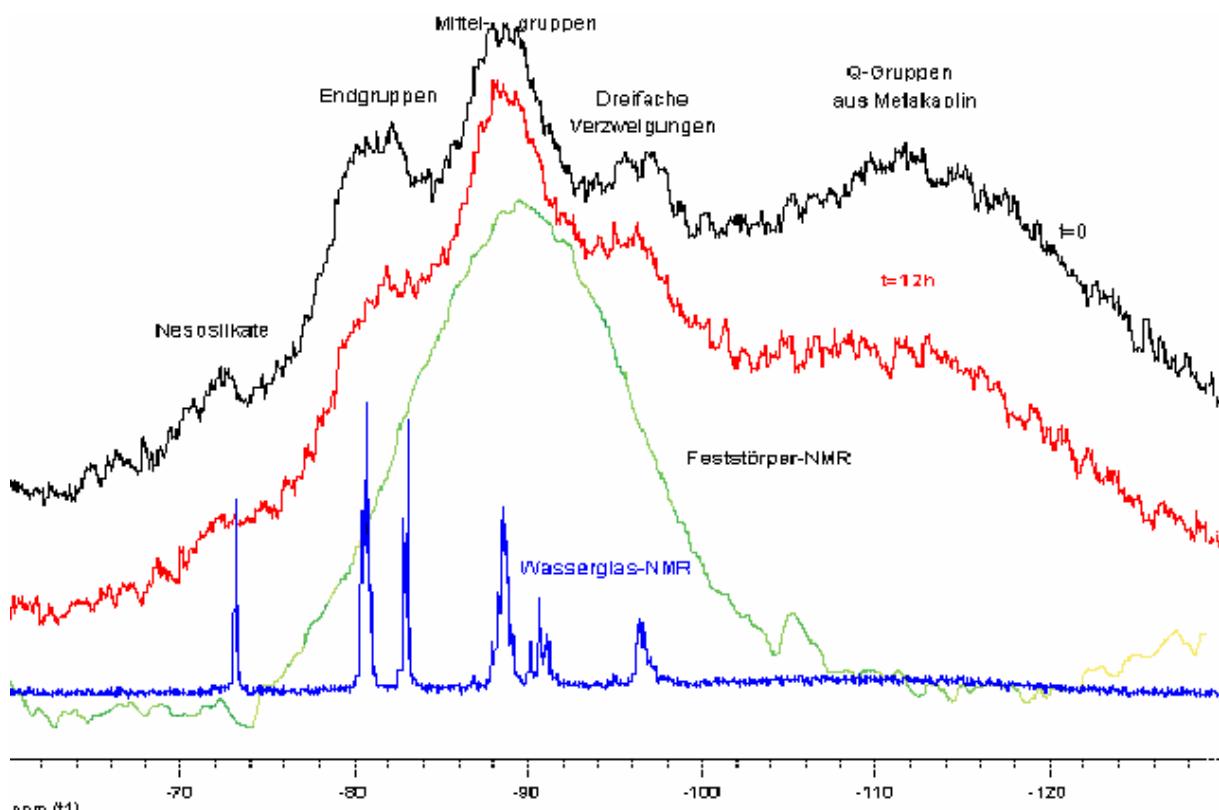


Abbildung 23a: Vergleich der ^{29}Si -MAS-Spektrum der Reaktion von Metakaolin mit Wasserglas

In der Abbildung sind vier ^{29}Si -Spektren überlagert. In dem Spektrum der Wasserglaslösung sind die Signale der verschiedenen Silikate gut aufgelöst. Diese Auflösung wird in der Reaktionsmischung bei $t=0\text{h}$ deutlich schlechter, dennoch lassen sich alle Signale zuordnen. Interessant ist vor allem das Auftreten der Q-Gruppen aus dem Metakaolin (zu diesem Signal addiert sich der so genannte „Glaspeak“, hervorgerufen durch das Glas des NMR-Röhrchens). Dieser typische Festkörper sollte eigentlich in diesem Experiment nicht zu erkennen sein. Im Verlauf der Messung nehmen die Neso-, End- und Q-Gruppen sowie die dreifachen Verzweigungen deutlich ab ($t=12\text{h}$). Im Gegensatz dazu wird der Anteil der Mittelgruppen deutlich größer. Unter diesen Mittelgruppen verbergen sich zusätzlich die Signale der sich bildenden $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$ und $\text{SiQ}^4(2\text{Al})$, die leider nicht aufgelöst werden. Am Ende der Reaktion liegt das schon besprochene Festkörper-Spektrum (gelb) vor. Leider kann man keine genaueren Angaben zu den verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeits-konstanten der unterschiedlichen Silikate machen, da die Auflösung der Messung dafür zu ungenau ist und eine Einzelmessung einen Zeitraum von $1,5\text{h}$ beansprucht. Dennoch lässt sich auf diese Weise ein deutliches Bild von den Vorgängen innerhalb der Wasserglaslösung machen, wobei in diesem Experiment der zeitgleiche Umbau der Silikate aus dem Metakaolin verfolgt werden kann.

Das ebenfalls von störenden Verunreinigungen freie reaktive Aluminiumoxid wurde der gleichen Messung unterworfen. In Abbildung 23b wird das erste und letzte Spektrum aus dieser Messung mit dem ^{29}Si -Festkörper-NMR des Reaktionsproduktes verglichen (Abbildung 11). Interessant erscheinen die deutlichen und schlanken Signale bei $\delta = -75\text{ppm}$ und $\delta = -82\text{ppm}$ (Mittelgruppen). Die geringe Breite der beiden Signale lässt vermuten, dass es sich um reine Silikate handelt. Bei dem Signal bei $\delta = -75\text{ppm}$ handelt es sich um Nesosilikate, die Intensität dieses Signals hat im Verlauf der Reaktion zugenommen. Das Wasserglas bildet in diesem Fall die einzige Silikatquelle. Die zusätzlichen Nesosilikate sind anscheinend durch den Abbau der höher kondensierten Silikate bei -90ppm entstanden. Des Weiteren scheinen die Nesosilikate und die Mittelgruppen in ihrer Struktur konserviert zu werden, da sie sich deutlich in dem Festkörper abzeichnen. Zusätzlich wird die Bildung von Isopolyoxo-Anionen ermöglicht, in denen das Aluminium 6fach koordiniert wie im Al(OH)_3 vorliegt (s. o.). Dies könnte ein Hinweis auf die Bildung

von Aluminiumsilikaten sein, die neben den ebenfalls vorhandenen Alumosilikaten vorliegen. Die Struktur wäre dann eher mit Kaolinit als mit Zeolithen verwandt. Der Anteil des 6fach koordinierten Aluminiums ($\delta = 5\text{ppm}$) ist in diesem Fall jedoch wesentlich geringer als bei der nicht stöchiometrischen Umsetzung von Metakaolin und Wasserglas (Abbildung 19) wie aus ^{27}Al -Festkörper-Spektren hervorgeht (Abbildung 23b, rechts).

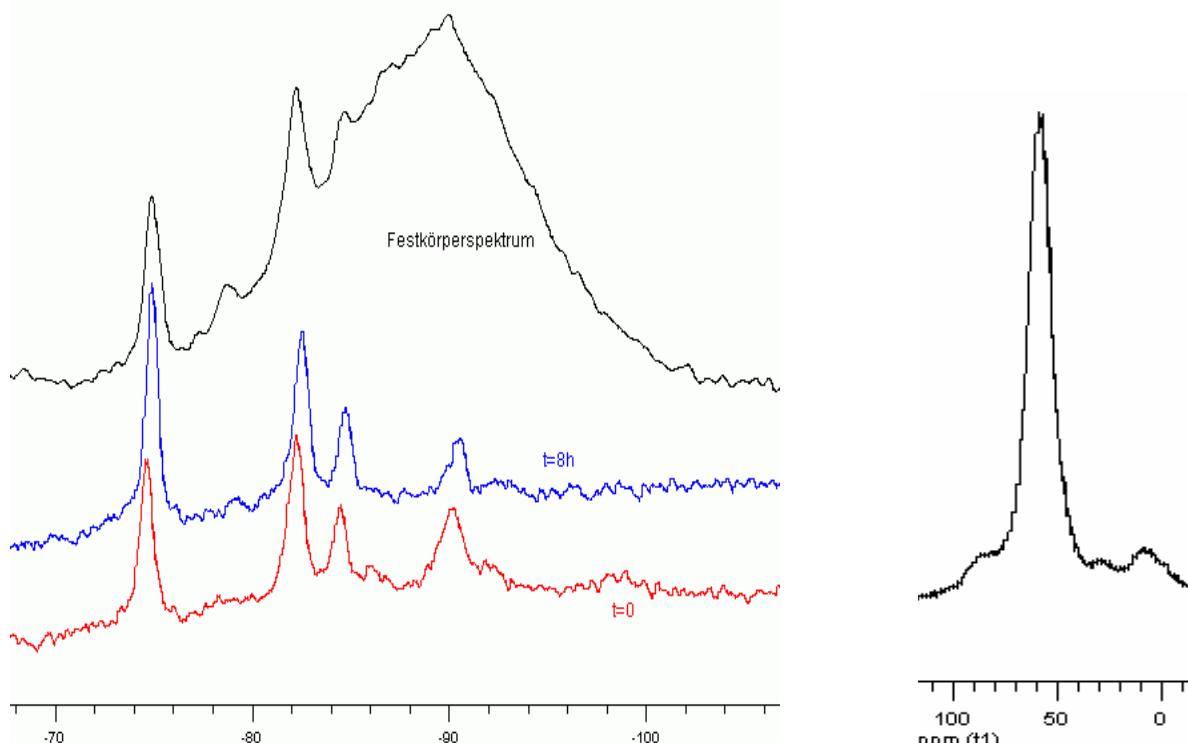


Abbildung 23b: Links: Vergleich der ^{29}Si -MAS-Spektrum von der Reaktion von reaktivem Aluminiumoxid mit Wasserglas
rechts: ^{27}Al -Festkörper-Spektrum des Reaktionsproduktes

Die untersuchte Reaktion zwischen einer festen Phase und einer flüssigen Phase lässt sich auch unter wesentlich drastischeren Bedingungen mit dem selben Ergebnis durchführen. Die Produkte können dabei spektroskopisch kaum voneinander unterschieden werden. Eine sehr gute Möglichkeit bietet dabei die Mikrowellenstrahlung. Die Energie kann dabei sowohl durch die wässrige Phase, als auch durch die Feststoffmischung selbst adsorbiert werden. So zeigt die stöchiometrische Umsetzung von Metakaolin/Wasserglas mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung keine Veränderungen im ^{29}Si -MAS-Spektrum. Einzig im Vergleich des ^{27}Al -MAS-Spektrums des Mikrowellen- mit dem Raumtemperaturproduktes zeigt sich eine leichte Abweichung. Unter den zu

höherem Feld verschobenen Seitenbanden der $\text{AlQ}^4(4\text{Si})$ -Baugruppen lassen sich beim Mikrowellenprodukt noch Reste des Aluminiums mit KZ5 und KZ6 vermuten.

Die Reaktionszeit lässt sich auf diese Weise auf unter 2min verkürzen.

3.1.2 Fazit

Von den vier zu Anfang des Kapitels 3.1 genannten Zielen konnten durch die NMR-Spektroskopie drei erreicht werden.

1. Die Reaktion zwischen Metakaolin und Wasserglas konnte, vor allem durch die kinetischen Messungen, sowohl für die beteiligten Silikate als auch für die Aluminate gut verstanden werden. Der Umbau der Silikate innerhalb der Wasserglaslösung, die durch eine Variation des Alkali/Silikat-Verhältnisses hervorgerufen wird, führt zu erheblichen Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten. So führt z.B. die Erhöhung des Alkalianteils zu einem starken Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, die nicht nur auf den Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Aluminium und dem Alkaliionen zurückzuführen ist, sondern auch auf die dynamischen Veränderungen innerhalb des Wasserglases (Umwandlung höher kondensierter Silikate in Nesosilikate).
2. Die Reaktionsprodukte können einfach durch Kenntnis des Verhältnisses von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ zugeordnet werden. Sie unterscheiden sich deutlich hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften. So wird die Bildung von recht spröden Produkten durch hohe Anteile an SiO_2 gefördert, wobei geringe Anteile an SiO_2 eher ein relativ weiches Produkt geringer Festigkeit bilden. Für die Praxis bedeutet dies, dass man durch Variation dieses Verhältnisses viele Möglichkeiten hat die Eigenschaften des Produktes den Gegebenheiten anzupassen.
3. Ob und wie die Inertstoffe an der Reaktion beteiligt sind, konnte durch die NMR-Spektroskopie nicht geklärt werden, da sich die Signale der Inertstoffe mit den Signalen der Reaktionsprodukte überlagern.
4. Die Bedeutung der so gewonnenen Kenntnisse wird in Zukunft bei der Entwicklung mehr und mehr zunehmen. Probleme, deren Ursache in den gebildeten Reaktionsprodukten liegen, können mit Hilfe der durch die NMR-Technik gewonnenen Erkenntnisse gelöst werden. Ein gutes Beispiel ist die Temperaturwechselstabilität der Produkte. Hohe Silikatanteile erhöhen zwar die mechanischen Qualitäten, führen jedoch zu einer Reduzierung der Temperaturwechselstabilität. Die Ursache liegt in der Bildung von Alumosilikaten mit hohem Anteil an $\text{Si}(\text{Q}^4)(2\text{Al})$ und $\text{Si}(\text{Q}^4)(3\text{Al})$.

Baugruppen. Die Temperaturwechselstabilität kann durch einen größeren Anteil an Aluminium an der Struktur auf Kosten der mechanischen Stabilität weiter erhöht werden. Die Veränderungen der chemischen Struktur wird durch die Festkörper-NMR sichtbar gemacht werden.

3.2 FTIR-Untersuchungen

Die FTIR eignet sich gut als zusätzliche Methode zur Strukturaufklärung. Die Ergebnisse der Festkörper-NMR können damit sowohl bestätigt, als auch ergänzt werden. Abbildung 24 zeigt einen Ausschnitt aus dem FTIR von Metakaolin (a) und den Produkten aus der Umsetzung von Metakaolin mit NaOH (b) bzw. Wasserglas (c).

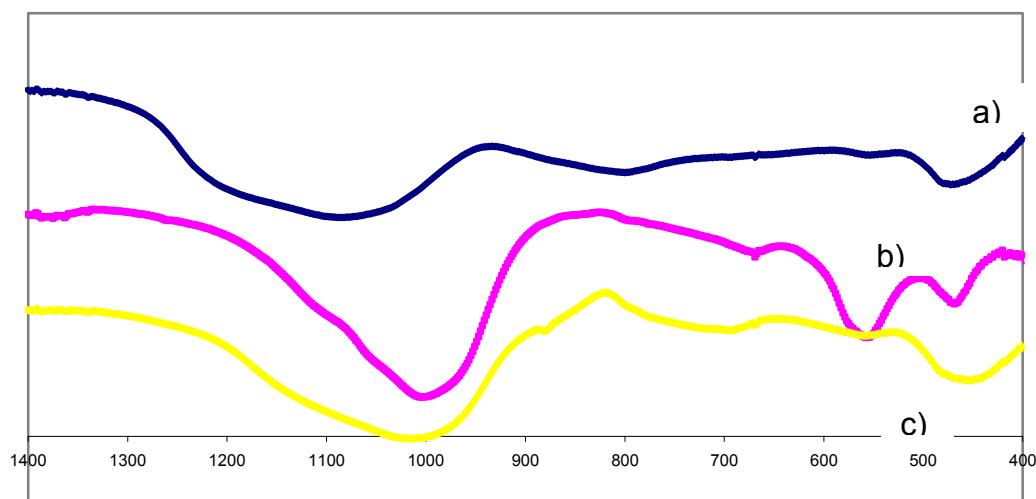


Abbildung 24: FTIR von Metakaolin (a) den Produkten aus der Umsetzung mit NaOH (b) und Wasserglas (c).

Als erstes fällt beim Betrachten der Spektren der Unterschied in der Breite der Signale auf. Im Metakaolin sind aufgrund des hochgradig amorphen Charakters die Signale deutlich breiter als nach der Umsetzung. Folgende Signale sind zu erkennen [32, 33, 34]:

- ca. 1000cm^{-1} : $\text{SiQ}^4(\text{nAl})-\text{O}$ Stretschwung
- 580cm^{-1} : nicht zugeordnet
- 450cm^{-1} : Si-O-Si Biegeschwingung

Reines amorphes Silikat (SiO_2) weist eine Si-O Stretschwung bei 1100cm^{-1} auf. Diese ist beim Metakaolin nur schlecht mit sehr breiter Adsorption zu erkennen. Das ist wiederum ein Zeichen für die gestörte Struktur des Metakaolins. Beim Kaolinit

liegen reine Silikatschichten vor, die über ein gemeinsames Sauerstoffatom mit der oktaedrischen Aluminiumschicht verbunden sind. Als Folge davon sollten die Adsorptionsbanden von Kaolinit sehr viel schmäler ausfallen.

Werden an reinen Silikaten immer mehr Silicium durch Aluminium ausgetauscht, verschiebt sich das Signal zu kleineren Wellenzahlen [34]. Bei der Umsetzung mit NaOH bleibt das Verhältnis von Silicium zu Aluminium zwar konstant, dennoch erkennt man wie in den Festkörper-NMR-Messungen einen deutlichen Umbau der vorhandenen Gruppen. Das Maximum der Absorption liegt bei 1000cm^{-1} was den Aufbau einer $\text{SiQ}_4^4(3\text{Al})$ Struktur bestätigt. Die geringere Breite des Signals gibt auch hier die Einheitlichkeit der Struktur wider, sie ist deutlich höher als beim Metakaolin und bei der Umsetzung mit Wasserglas, wie es auch aus den entsprechenden NMR-Messungen zu entnehmen ist (Abbildung 20, 21). Zudem ist das Signal bei c) noch leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben, was den größeren Silikatanteil widerspiegelt.

Das Signal der Si-O-Si Biegeschwingung wird durch die Umsetzung mit NaOH ebenfalls wesentlich schärfer, was wiederum die Einheitlichkeit der Alumosilikatstrukturen aufzeigt [35]. Nach der Umsetzung mit Wasserglas wird das Wellenband wesentlich breiter. Die Ursache dafür liegt in der unterschiedlichen Anzahl an AlO_4^- -Tetraedern, die an den Siliciumatomen gebunden sind.

Die IR-Spektroskopie gibt demzufolge einen schnellen Aufschluss über die gebildeten Strukturen und deren Vielfalt. Interessant ist auch die Bande bei 580cm^{-1} . Sie kann zwar nicht genau zugeordnet werden, ihre Intensität ist aber eindeutig von dem Verhältnis Silicium zu Aluminium abhängig, was durch weitere Messungen bestätigt wurde.

Wie schon die Festkörper-NMR gezeigt hat, gibt es keinen Unterschied in den gebildeten Strukturen bei veränderten Reaktionsbedingungen. Abbildung 25 zeigt einen Vergleich der FTIR-Spektren der stöchiometrischen Umsetzung von Metakaolin mit Wasserglas bei Raumtemperatur und durch schnelle Erhitzung mittels Mikrowellenstrahlung. Die Kurven verlaufen nahezu identisch.

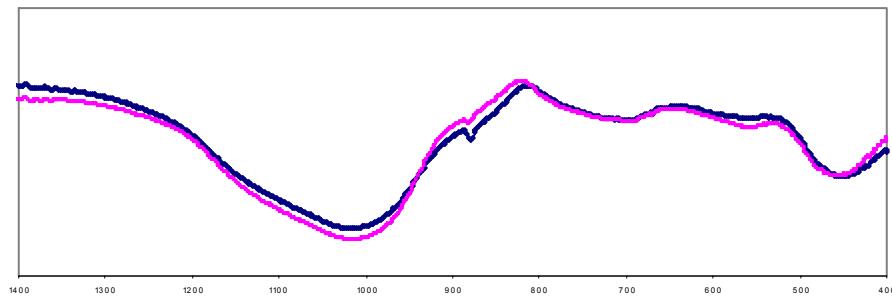


Abbildung 25: FTIR aus der stöchiometrischen Umsetzung von Metakaolin mit Wasserglas bei Raumtemperatur und in der Mikrowelle.

3.3 Magnet Resonance Imaging (MRI)

Die MRI-Technik ist eine neue Variante zur Untersuchung von Werkstoffen und auch von Lebewesen. Im Prinzip ähnelt sie der Kernresonanztomographie, wie man sie aus der Medizin kennt. Mit Hilfe der MRI können dreidimensionale Abbildungen von Körpern erstellt werden. Die Probe hat in diesem Fall einen Durchmesser von 91mm. Sie wird mittels eines 3D-Gitters in 256 Würfel unterteilt. Jedem Würfel wird durch Messung eines charakteristischen Signals anhand seiner chemischen Verschiebung eine Intensität zugeteilt. In der Technik wird dies durch die Variation des magnetischen Feldes bewerkstelligt. Mit Hilfe von verschiedenen Spulen wird abhängig von den drei Ortskoordinaten das Magnetfeld so justiert, dass für einen dieser virtuellen Würfel die für die NMR-Messung notwendigen Resonanzbedingungen stimmen und somit die Intensität des gewählten Signals bestimmt werden kann. Ein Programm errechnet anschließend die dreidimensionale Struktur. Die Auflösung beträgt somit 128x128 Punkte (bei 91mm → 0,7mm/Punkt). Diese Technik erlaubt es, sich auf das Vorkommen einer bestimmten Substanz in der Probe zu konzentrieren, indem von dieser Substanz eine charakteristische chemische Verschiebung gemessen wird. Im Falle des Mineralschaums sind die Membranen zu dünn, um detektiert zu werden. Sonst wäre es denkbar, den verbleib des Duplexfilms zu visualisieren. Der Grund dafür ist die Auflösung, die Membranen haben nur eine Stärke von wenigen µm. Außerdem können nur bewegliche Gruppen durch die Messung erfasst werden.

Ziel der Untersuchung war es, eine Abbildung aus dem Inneren der Schäume zu bekommen. Zu diesem Zweck wurde der fertige, offenzellige Schaum mit einem Methylsilikonöl geflutet. Auf diese Weise konnte in einer ¹H-NMR-Messung die Intensitätsverteilung der Wasserstoffatome der Methylgruppe erfasst werden.

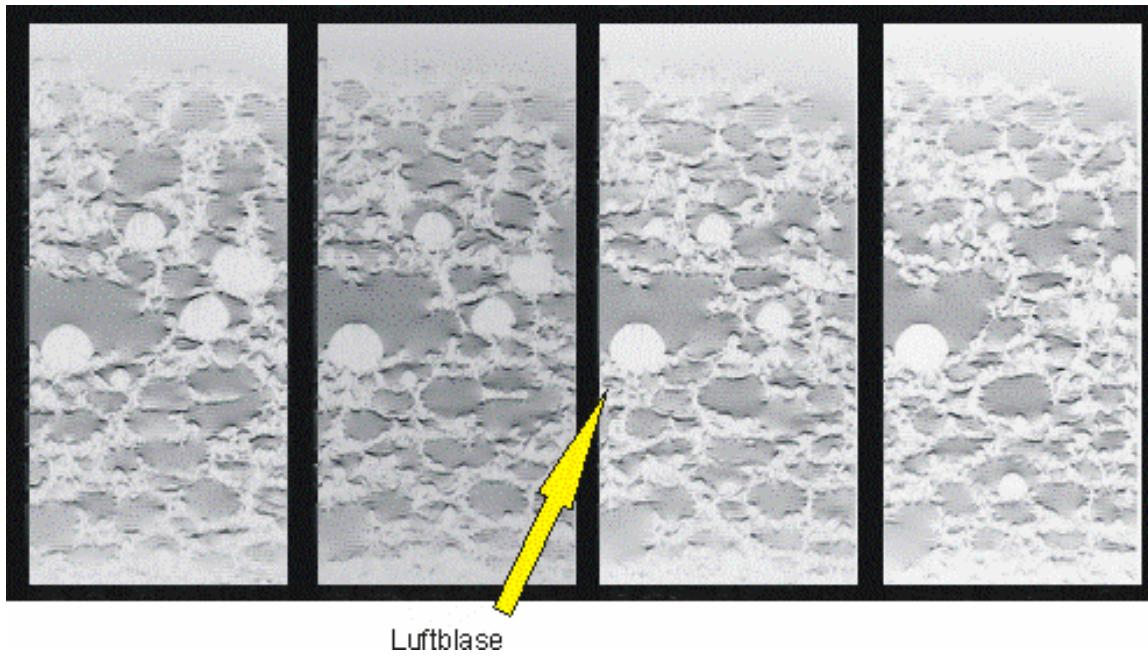


Abbildung 26: MR-Image eines offenporigen Schaums. Die dunklen Stellen kennzeichnen das Silikonöl. Die hellen geben das anorganische Gerüst wieder.

Die Abbildung 26 gibt vier auf diese Weise gewonnenen Querschnitte der Probe wieder. Zwischen den Abbildungen sind jeweils zwei Aufnahmen ausgelassen, um die Veränderungen zu verdeutlichen. Mit Hilfe von Analysenprogrammen ist es möglich, anhand dieser Querschnitte die Porengrößenverteilung zu bestimmen. Unterschiedliche Proben lassen sich ohne diese zusätzliche Analysenhilfe nur schwer vergleichen. Insgesamt lässt sich sagen, dass die MRI-Technik sehr reizvoll, aber zu kostenintensiv und aufwendig ist. Aussagen über die Porengrößenverteilung und den Grad der Offenporigkeit lassen sich viel leichter über Schallabsorptionsmessungen gewinnen. Diese relativ junge Technik könnte bei einer höheren Auflösung eine starke Bereicherung bei der Beurteilung von Materialien aus verschiedenen Komponenten werden, da, im Gegensatz zur Elektronenmikroskopie, die Komponenten unabhängig voneinander dreidimensional detektiert werden können.

3.4 Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)

Die DSC-Methode ist bei der Ermittlung der Reaktionsenthalpie und der Umwandlungstemperatur der verschiedenen Komponenten eine große Hilfe. Gerade die Kenntnis der Umwandlungstemperatur ist eine wichtige Größe für die Darstellung der Mineralschäume in der Praxis. Verschiedene Komponenten werden dafür

3. Die Reaktion zwischen Wasserglas und den Reaktionsstoffen

getrennt und auch zusammen vermessen. Die besten, reproduzierbarsten Ergebnisse lassen sich bei folgenden Messparametern erhalten:

- Dynamische Messung
- Probenbehälter auf 250K abkühlen
- Heizrate 2.5K/min
- Messende 420K

In Abbildung 27 ist eine DSC-Messung einer Mischung von Metakaolin mit AOS-Wasserglas dargestellt.

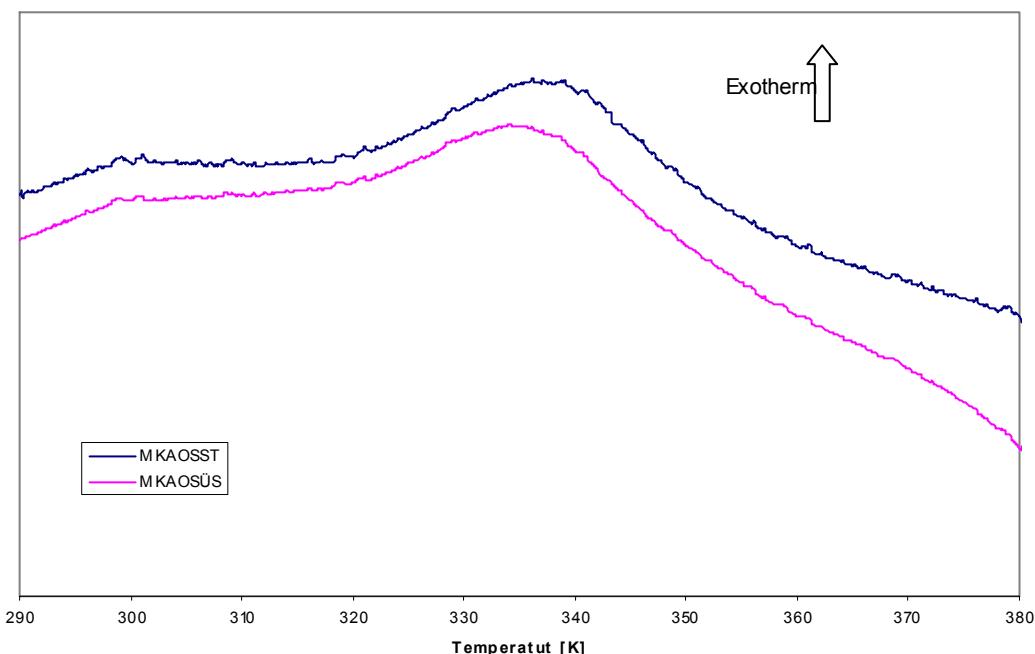


Abbildung 27: DSC-Messung einer Mischung von Metakaolin mit AOS-Wasserglas

Im Diagramm wird die Wärmetönung einer stöchiometrischen Mischung (MKAOSST) mit einer Messung im Überschuss (20%) an AOS (MKAOSÜS) verglichen. Der Kurvenverlauf ist bei beiden ähnlich. Ein exothermer Verlauf der Reaktion beginnt bei 317K. Das Maximum der Wärmefreisetzung erfolgt bei 335K. Es wird bei beiden nur ein kleiner Energiebetrag von etwa 12J/g Mischung freigesetzt. Bezogen auf ein theoretisches Molgewicht von Metakaolin von 194g/mol beträgt die Reaktionsenthalpie somit 5,4kJ/mol Metakaolin. In der Literatur wurde ein wesentlich höherer Wert gefunden. Van Melle [21] erzielte bei einer vergleichbaren Umsetzung etwa 300J/g Mischung, die Umwandlungstemperatur wurde mit 335K angegeben. Dies würde eine deutliche Wärmetönung der Reaktionsmischung nach sich ziehen, die in eigenen Experimenten nie gefunden werden konnte.

3. Die Reaktion zwischen Wasserglas und den Reaktionsstoffen

Eine noch geringere Wärmemenge wird bei der Umsetzung von Al_2O_3 mit AOS freigesetzt. Dagegen ist die Umwandlungstemperatur mit 285K deutlich geringer. Die maximale Wärmemenge wird bei 295K frei. In Abbildung 28 wird die Umsetzung von Al_2O_3 (ALAO SST) mit einer Umsetzung einer Mischung aus Metakaolin und Al_2O_3 (MKALAOS) mit AOS verglichen.

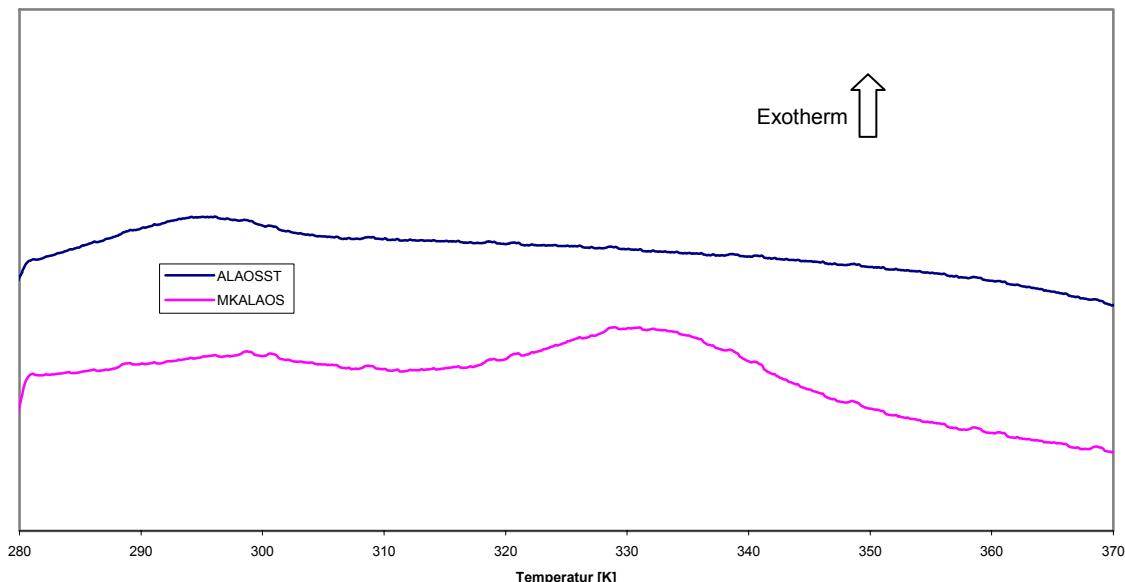


Abbildung 28: DSC-Messung von Al_2O_3 und Metakaolin mit AOS-Wasserglas

Die Reaktionsenthalpie beträgt für die Umsetzung von Al_2O_3 5J/g Mischung. Das entspricht 1,9KJ/mol Al_2O_3 . Dieses exotherme Signal ist auch in der Mischung der beiden Reaktionsstoffe zu erkennen, aber deutlich geringer ausgeprägt wie die Reaktionswärme der Umwandlung von Metakaolin.

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt ist die Frage, in wieweit die Inertstoffe an der Aushärtung beteiligt sind. Zu diesem Zweck wurde die Feststoffmischung 17.7 (Kapitel 4, Tabelle 4) mit Hilfe der DSC untersucht (Abbildung 29).

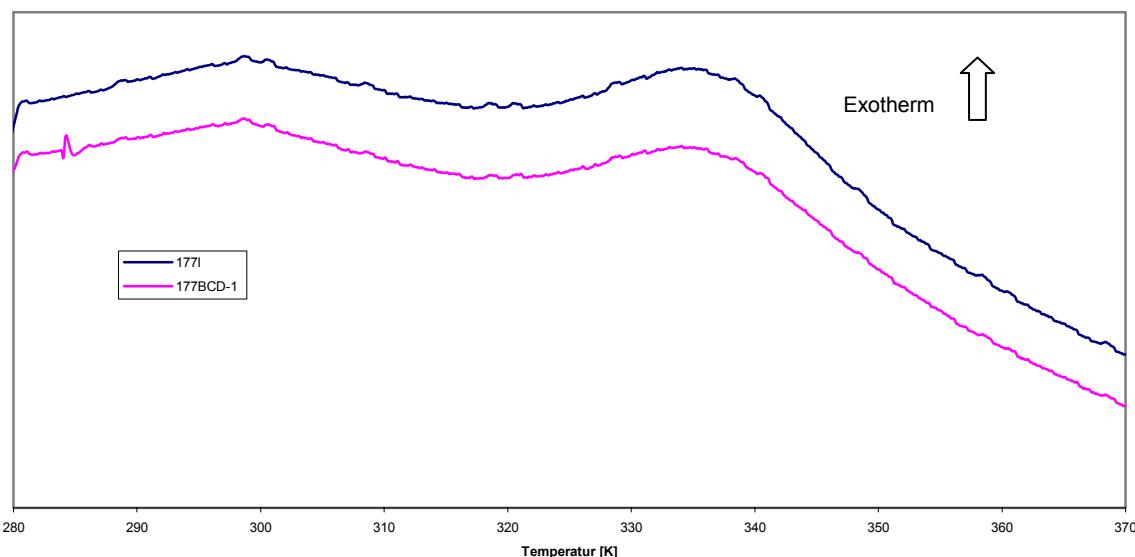


Abbildung 29: DSC-Messung der Feststoffmischung 17.7 mit AOS-Wasserglas

Bei der Messung 17.7BCD-1 wurde zusätzlich ein Benetzungsmittel verwendet, das aber augenscheinlich ohne Einfluss auf das thermodynamische Verhalten der Reaktionsmischung ist. Der notwendige Anteil an Al_2O_3 für eine stöchiometrische Umsetzung wird zu 77% aus dem Metakaolin und zu 23% aus dem aktiven Al_2O_3 gewonnen. Die durch die Reaktion freigesetzte Wärme ist bei Verwendung der Feststoffmischung mit Inertstoffen signifikant höher als bei Messungen ohne Inertstoffe.

Reaktionswärme Metakaolin pur: 5,4KJ/mol Metakaolin

Reaktionswärme Metakaolin in 17.7: 7,4KJ/mol Metakaolin

Reaktionswärme Al_2O_3 pur: 1,9KJ/mol Al_2O_3

Reaktionswärme Al_2O_3 in 17.7: 4,4KJ/mol Al_2O_3

Messungen der reinen Inertstoffe mit Wasserglas ergeben keine messbare Wärmetonung. Wie schon erwähnt wird bei der Reaktion von Metakaolin und Al_2O_3 mit AOS ein großer Teil der Alkalität verbraucht. Durch diesen Vorgang senkt sich der pH-Wert der Reaktionsmischung deutlich, so dass die Silikate des Wasserglases in die Lage versetzt werden, an den Oberflächen der Feststoffpartikel oder einfach als Sol zu kondensieren. Scheinbar wird durch die Kondensation der Silikate an der zusätzlichen Oberfläche der Inertstoffe etwas mehr Energie freigesetzt als ohne diese Kondensationsmöglichkeit. Eine mögliche Erklärung ist, dass die sich auf den Oberflächen der Inertstoffe (in diesem Fall Schamotte, Wollastonit und gebranntes Al_2O_3) befindenden Silanole, Al-O bzw. Al-OH-Bindungen, durch den niedrigeren pH-Wert im Verlaufe der Reaktion an der Kondensation beteiligen können. Dies ist bei

3. Die Reaktion zwischen Wasserglas und den Reaktionsstoffen

einer Mischung der Inertstoffe mit AOS nicht möglich, da diese Gruppen in diesem Fall deprotoniert sind und keine Reaktion mit den ebenfalls deprotonierten Feststoffen aufgrund der resultierenden elektrostatischen Repulsion eingehen können.

Dieses Ergebnis ist insofern wichtig, da keine andere Untersuchungsmethode auf eine „aktive“ chemische Beteiligung der Inertstoffe hindeuten, die Inertstoffe auf der anderen Seite aber sehr gut in die Produktmatrix eingebunden sind und wesentlich für ihre mechanischen Eigenschaften verantwortlich sind.

4. Rezepturen für die Reaktionsmischungen

4.1 Allgemeine Vorgehensweise, die Strategie

Im Vorfeld zu den unterschiedlichen Schaumversuchen wurden die größten Einflussparameter auf den gesamten Prozess untersucht. Dies ist zum einen die Geschwindigkeit der Polymerisation der anorganischen Matrix (Aushärtereaktion), zum anderen die katalytische Zerfallsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxids. Diese beiden Reaktionen laufen parallel und weitgehend unabhängig voneinander ab. Um das Herstellungsverfahren optimal zu gestalten sollte daher nach Ablauf der Schaumbildung die Geschwindigkeit der anorganischen Polymerisation maximal sein.

4.1.1 Die Geschwindigkeit der Polymerisation der anorganischen Matrix (Aushärtereaktion)

Die einfachste Methode zur Erfassung der Aushärtegeschwindigkeit ist die Messung der Veränderung der Viskosität der Reaktionsmischung. Für solche Messungen stehen Rheometer zur Verfügung, wie sie in der Polymer-, Lack, Lebensmittel- und Keramikforschung verwendet werden. Um den Kostenaufwand gering zu halten, wurde hier eine vereinfachte Variante genutzt.

In einem temperierten Wasserbad wird die Reaktionsmischung in einem geschlossenen Behälter bei konstanter Geschwindigkeit durch einen Rührer gemischt. Das benötigte Drehmoment zum Verrühren der Mischung wird dabei an dem Rührgerät angezeigt. Wenn die Rürgeschwindigkeit durch die zu hohe Viskosität der Reaktionsmischung nicht mehr konstant gehalten werden kann, ist die Messung beendet. Das Rührgefäß ist zusätzlich mit einem Thermometer versehen. Das aufzuwendende Drehmoment ist annähernd proportional zur Viskosität der Mischung. Die Änderung der Viskosität ist abhängig vom Stadium der Reaktion. So zeigt ein sprunghafter Anstieg der Viskosität den Übergang vom Sol zum Gel, bzw. höher kondensierten Produkten an. Das aufzuwendende Drehmoment kann daher als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit gesehen werden.

In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung einer Untersuchungsreihe für die Feststoffrezeptur 17.5 (Kapitel 4.2.1) angegeben. Zur Erläuterung der Angaben: AOS

% bezieht sich auf das Verhältnis AOS zu Feststoffmischung 17.5, mol SiO₂ und M₂O (R = Na, K) sind die molaren Mengen dieser Stoffe im AOS, mol Al₂O₃ bezieht sich auf die molare Menge an Al₂O₃ (Summe aus Metakaolin und reaktivem Al₂O₃), die in der eingesetzten Menge der Feststoffmischung 17.5 vorliegen. Für die Untersuchungen wurde die Gesamtwassermenge auf 9mol konstant gehalten.

| AOS [%] | AOS [g] | SiO ₂ [mol] | M ₂ O [mol] | 17.5 [g] | Metakaolin [g] | Al ₂ O ₃ [mol] | Verhältnis M ₂ O/Al ₂ O ₃ |
|---------|---------|------------------------|------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|--|
| 30,0 | 75,0 | 0,3 | 0,2 | 250,0 | 72,5 | 0,4 | 0,6 |
| 40,0 | 100,0 | 0,4 | 0,3 | 250,0 | 72,5 | 0,4 | 0,8 |
| 50,0 | 125,0 | 0,5 | 0,4 | 250,0 | 72,5 | 0,4 | 1,0 |
| 60,0 | 150,0 | 0,6 | 0,4 | 250,0 | 72,5 | 0,4 | 1,2 |
| 70,0 | 175,0 | 0,7 | 0,5 | 250,0 | 72,5 | 0,4 | 1,4 |
| 80,0 | 200,0 | 0,8 | 0,6 | 250,0 | 72,5 | 0,4 | 1,6 |
| 90,0 | 225,0 | 0,9 | 0,7 | 250,0 | 72,5 | 0,4 | 1,9 |
| 100,0 | 250,0 | 1,0 | 0,7 | 250,0 | 72,5 | 0,4 | 2,1 |

Tabelle 1: Zusammensetzung einer Untersuchungsreihe für die Feststoffrezeptur 17.5
Das zugehörige Diagramm der zeitlichen Verläufe der Drehmomentmessungen ist in Abbildung 30 abgebildet. Die Legende gibt das molare Verhältnis M₂O/Al₂O₃ wieder.

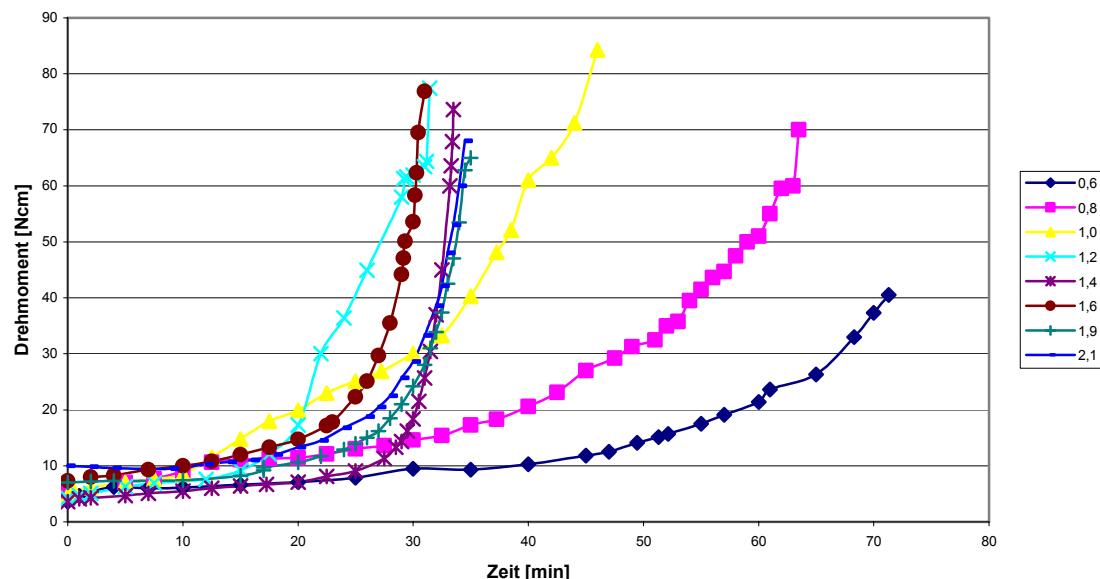


Abbildung 30: Viskositätsverlauf von Keramikmischungen mit unterschiedlichen Verhältnissen M₂O/Al₂O₃ bei 50°C

Bei einem Verhältnis M₂O/Al₂O₃ < 1,2 ist der Anstieg der Viskosität recht langsam. Ab einem Verhältnis von 1,2 erkennt man eine schnelle Änderung der Viskosität zu einem bestimmten Zeitpunkt, der mit t_g für Gelzeit bezeichnet wird. Zu diesem

Zeitpunkt sollte die Schäumung der Reaktionsmischung auf Grund der raschen Aushärtung schon abgeschlossen sein.

Die Kurven verlaufen ab den Verhältnissen $M_2O/Al_2O_3 > 1,4$ in etwa gleich. Dies zeigt deutlich, dass bei Verhältnissen von M_2O/Al_2O_3 oberhalb der stöchiometrischen Zusammensetzung die Reaktion optimal verläuft. Bei größeren Anteilen an M_2O kommt es zu keiner Veränderung mehr. Im Produkt würden in diesem Fall jedoch überschüssige Alkaliionen vorliegen, die nicht in die Alumosilikatmatrix eingebunden werden können. Die Folge ist ein mehr oder weniger starkes Ausblühen des Produktes im Laufe der Zeit. Um diesen Effekt weitgehend zu verhindern wird in der Praxis eher ein Verhältnis von $M_2O/Al_2O_3 = 1,2$, bzw. 1,0 gewählt. Dieses Verfahren wurde auf verschiedene Temperaturen und Rezepturen ausgedehnt, um eine möglichst große Datendichte zu erreichen.

Die gewonnenen Erkenntnisse werden zunächst unabhängig von den Erkenntnissen der NMR-Spektroskopie (Kapitel 3.1) betrachtet. Auf diese Weise ist es möglich, verschiedene Lösungsansätze unter möglichst gleichen Bedingungen zu verfolgen. Die Erkenntnisse der NMR-Spektroskopie hinsichtlich der gebildeten Reaktionsprodukte werden später bei praxisnahen Testreihen berücksichtigt und in die weitere Entwicklung einfließen.

4.1.2 Die Geschwindigkeit des katalytischen Wasserstoffperoxidzerfalls

Die Messungen werden wie folgt durchgeführt: In einem temperiertem Rundkolben mit Gasanschluss wird die gewünschte Reaktionsmischung vorgelegt. Über den Gasanschluss kann der entstehende Sauerstoff in einen mit Wasser gefüllten Messzylinder gelangen. Der Messzylinder steht dabei mit der Öffnung nach unten in einem Wasserbad, auf diese Weise verdrängt der Sauerstoff das Wasser aus dem Messzylinder. Die für die Messung berechnete Menge Wasserstoffperoxid wird unter Röhren in den Rundkolben gegeben, dieser mit einem Stopfen verschlossen und die Messung gestartet.

Auf diese Weise können für unterschiedliche Temperaturen und verschiedene Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeiten anhand der Sauerstoffentwicklung bestimmt werden. Als mögliche Katalysatoren wurden vermessen: Wasserglas (bzw. die darin vorhanden Hydroxidionen), die Feststoffmischung (raue Oberflächen wirken ebenfalls katalytisch), Silbernitrat, Mangancarbonat, I^- , IO_3^- und Fe^{3+} . Diese

Katalysatoren wurden in verschiedenen Konzentrationen und bei unterschiedlichen Temperaturen auf ihre Wirkung getestet.

Da aus der Reaktionsmischung Wasserglas und Feststoffe nicht wegzudenken sind, wird die Wirkung anderer Katalysatoren ebenfalls in Anwesenheit dieser beiden Komponenten getestet. Um die eigentliche Gasbildung durch das Aushärten der Reaktionsmischung nicht zu behindern werden nur 50% der normalen Feststoffmenge eingesetzt.

In Abbildung 31 ist beispielhaft eine solche Messung abgebildet.

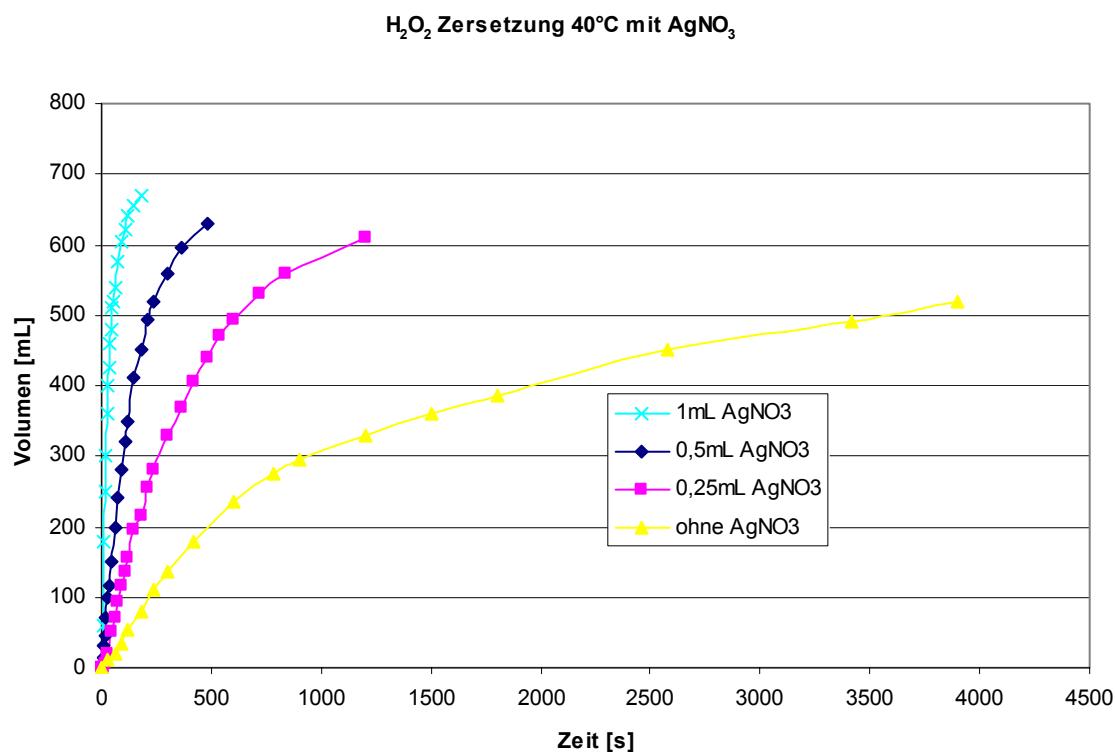


Abbildung 31: Zeitlicher Verlauf der Zersetzung von H_2O_2 unter Einfluss von $AgNO_3$

Die Messung wurde mit 56g Wasserglas AOS, 40g Feststoffmischung 17.5, 18mL Wasser und 6mL H_2O_2 35% durchgeführt, die Konzentration des Silbernitrats ist 0,1N. Diese Messungen wurden anschließend bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Leider lässt sich dabei nicht wie bei den Drehmomentmessungen ein charakteristischer Punkt bestimmen.

4.1.3 Auswertung der unterschiedlichen Kinetiken

Eine sinnvolle Auswertung der nach 4.1.1 und 4.1.2 gewonnenen Daten ergibt sich durch ihre Kombination. Wie oben beschrieben kann man den Gelpunkt t_g als Charakteristikum des Polymerisationsverlaufs annehmen. Für die Zerfallsreaktion wird mangels eines charakteristischen Merkmals die Halbwertzeit $t_{1/2}$ der H_2O_2 -Konzentration gewählt.

Abbildung 32 zeigt ein daraus resultierendes Diagramm.

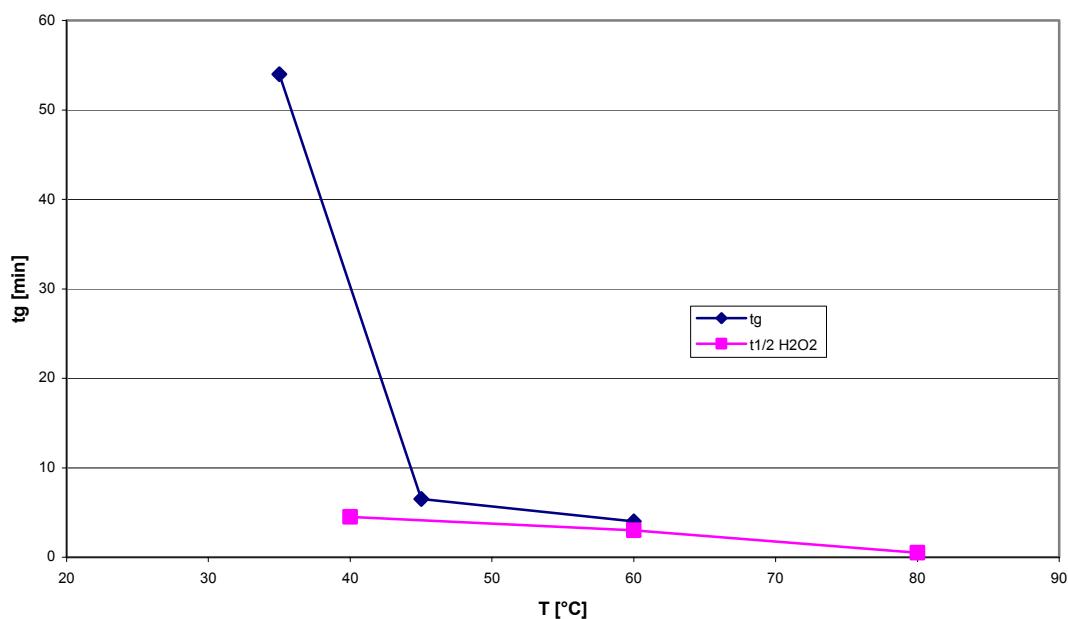


Abbildung 32: t_g und $t_{1/2}$ in Abhängigkeit der Temperatur

Für die Bestimmung von t_g wurde ein Verhältnis $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,2$ aus Tabelle 1 gewählt. Die Halbwertzeit $t_{1/2}$ wurde für die Reaktionsmischung mit 50% Feststoffgehalt und 0,1mL 0,1N AgNO_3 bestimmt. Aus dem Diagramm lässt sich entnehmen, dass die Schaumbildung und Aushärtung unter diesen Bedingungen ab 45°C etwa gleiche Reaktionsdauer haben. Ferner sollte der Schaum bei Temperaturen < 45°C ein größeres Volumen einnehmen, weil er erst viel später aushärtet. Dies wird durch die Praxis und durch DSC-Messungen (3.4) bestätigt. Durch die Sammlung solcher Datensätze unter verschiedensten Bedingungen ist es demnach möglich, eine recht präzise Aussage über die für ein neues System günstigsten Bedingungen zu machen. Auf diese Weise lassen sich die Rahmenbedingungen für neue Rezepturen im Vorfeld abstecken. Dies ist z.B.

wichtig, wenn bestimmte Formzeiten aus produktionstechnischer Sicht einzuhalten sind.

4.2 Die Schaumeigenschaften

Die wichtigsten Kriterien für die Eignung eines Schaumstabilisators sind die zeitliche Schaumstabilität und die Möglichkeit, Einfluss auf die resultierende Schaumstruktur zu nehmen. In einfachen Vorversuchen wird ein potentieller Stabilisator durch ein standardisiertes Verfahren anhand dieser Kriterien untersucht. Dafür werden Testreihen mit unterschiedlichen Konzentrationen des Stabilisators an der gleichen Reaktionsmischung gemacht:

88g Feststoffmischung 17.5, 56g Wasserglas AOS, 18mL Wasser, 3mL H₂O₂ 35%, 3,5g Dynasilan 6598 und einer variablen Menge an Schaumstabilisator.

Da es ein Ziel ist hydrophobe Schäume zu entwickeln wird jeder Mischung ein Organosiloxan zugefügt. Ist diese Testreihe hinsichtlich der erreichten Schaumhöhe und Kollabieranfälligkeit erfolgreich, findet in weiteren Versuchen das Feintunen der Rezeptur statt, um optimale Eigenschaften zu erlangen.

An dieser Stelle erfolgt eine Zusammenfassung der bisherigen Erfahrungen aus der Entwicklung von Mineralschäumen. Sie beinhaltet die Rezepturen, die durch ihre guten akustischen Eigenschaften und Handhabbarkeiten herausragen. Diese Rezepturen sollen zur Herstellung von Bauteilen für die Automobilindustrie dienen. Es wird auf vier verschiedene Wege der Darstellung von Keramikschläumen zurückgegriffen. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Art der verwendeten Schaumstabilisatoren. Weiterführende Prüfungen an diesen Schaumsystemen sollen die beste Lösung für die technischen Anforderungen aufzeigen.

Vergleiche unter Schäumen sind grundsätzlich schwierig, da nie die gleiche Schaumstruktur in den unterschiedlich hergestellten Schäumen vorliegt. Gerade bei Zug- und Biegeversuchen treten so Abweichungen auf, die nicht auf die eigentliche Schaummatrix zurückzuführen sind. Im Anhang ist eine für die Schäume entwickelte Prüfungsvorschrift zu finden, anhand der die Entwicklung vorangetrieben wurde.

In den verschiedenen Entwicklungsstadien wurde zusätzlich die Feststoffmischung für unterschiedliche Anforderungen modifiziert. Oberstes Entwicklungsziel bleibt

dabei die Schaumstabilität und die Möglichkeit, offenporige Schäume zu entwickeln. An dieser Stelle werden kurz die unterschiedlichen Feststoffmischungen vorgestellt. Im Textverlauf werden verschiedene Schaumstrukturen genannt. Im Anhang dieser Arbeit sind dieser Strukturen beispielhaft abgebildet.

4.2.1 Die Feststoff-Grundmischungen

Die bisher geschilderten Untersuchungen bieten eine gute Grundlage für die Erstellung einer Feststoffrezeptur. Wie schon erwähnt wird zusätzlich zu den benötigten Reaktionsstoffen eine gewisse Menge an Inertstoffen verwendet, die als reine Füllstoffe maßgeblich für die mechanischen Eigenschaften verantwortlich sind. Die Entscheidung über Art und Menge an Füllstoffen wird dabei u. a. nach folgenden Kriterien getroffen:

- Temperaturwechselbeständigkeit
- Vermeidung von Rissbildungen
- Oberflächenstruktur
- Schaumverträglichkeit
- Rohstoffkosten.

Als Grundrezept lag zu Anfang der Entwicklung die Trolit-Feststoffmischung 756-17.1 für Hochtemperaturanwendungen des ehemaligen Projektpartners, der HT-Troplast, vor (Tabelle 2).

| Feststoffmischung 17.1 | | Menge [g] | Menge [%] |
|------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| Reaktionsstoffe | Metakaolin | 633 | 25,6 |
| | Zement Dyckerhoff Weiß | 75 | 3,03 |
| Füllstoffe | Wollastonit CaSiO ₃ | 375 | 15,15 |
| | Al ₂ O ₃ | 125 | 5,05 |
| Fasern (6mm) | Schamotte 0-0,2 | 875 | 35,35 |
| | Schamotte DIN 100 | 375 | 15,15 |
| Gesamt | Glas, Polymer | 15 | 0,61 |
| Gesamt | | 2475 | 100 |

Tabelle 2: Die Trolit-Feststoffmischung 756-17.1

Die Rezeptur 756-17.1 enthält unter anderem Zement. Der Zement bewirkt einen Anstieg der Viskosität der Reaktionsmischung (alle Komponenten zusammen) nach kurzer Zeit durch seine Hydratation. Später kann es in dem fertigen Schaum zur

verstärkten Rissbildung durch Unverträglichkeiten von Zement mit Wasserglas kommen (Alkalitreiben). Die durch das Wasserglas bedingte Restalkalität bewirkt das Herauslösen von Calciumionen aus der anorganischen Matrix. Diese bildet als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit Porenwasser ein Gel. Problematisch ist die starke Absorption von Wasser durch dieses Gel. Der dadurch resultierende Druck lässt die Poren, in denen es sich meist befindet, platzen [36]. Aus diesem Grund wird auf den Zement verzichtet. Die positiven Eigenschaften von Zement (schneller Anstieg der Viskosität) kann man aber auch mit reaktivem Al_2O_3 erreichen, das sehr schnell durch die hohe Alkalität des Wasserglases angelöst wird und damit sofort Alumosilikate verschiedenster Strukturen bildet. Der Anteil an reaktivem Al_2O_3 wird demnach relativ klein gehalten, da ein zu schnelles Erhärten der Reaktionsmischung die vollständige Wasserstoffperoxidzersetzung verhindern oder die halbfertige Keramik zerreißen würde (die Zersetzung des Wasserstoffperoxids muss moderat gehalten werden, da die Schaumstabilisierungsmechanismen sonst nicht wirken können).

Als weitere Maßnahme zur Optimierung der Feststoffmischung wird der Anteil an Metakaolin erhöht. Metakaolin liegt in der Trolit-Mischung als einziger Reaktionspartner für den Härter (Wasserglas) vor. Durch eine Anhebung des Metakaolingehaltes lässt sich die Alkalität des Produktes senken. In der modifizierten Rezeptur wird der Gehalt an Metakaolin um 50% in Bezug auf 756-17.1 erhöht. Zusätzlich verringert man so die Neigung der Keramik zum Ausblühen, da mehr Natriumionen aus dem Wasserglas in die feste Keramikstruktur eingebunden werden. Der hohe Wasserbedarf zur Benetzung des Metakaolins alleine sorgt für eine Anhebung der Viskosität der Reaktionsmischung.

Damit ergibt sich folgende Rezeptur:

| Feststoffmischung 17.5 | | Menge [g] | Menge [%] |
|------------------------|---------------------------------|-----------|-----------|
| Reaktionsstoffe | Metakaolin | 760 | 29,06 |
| | Al_2O_3 reaktiv | 90 | 3,44 |
| Füllstoffe | Wollastonit CaSiO_3 | 375 | 14,34 |
| | Al_2O_3 | 125 | 4,78 |
| Fasern (6mm) | Schamotte 0-0,2 | 875 | 33,46 |
| | Schamotte DIN 100 | 375 | 14,34 |
| Fasern (6mm) | Glas, Polymer | 15 | 0,57 |
| Gesamt | | 2615 | 100 |

Tabelle 3: Feststoffrezeptur 17.5

Diese Rezeptur wurde für die meisten Anwendungen während der Entwicklung genutzt. Beim Versuch, Schäume mit geringen Dichten (<200g/L) zu entwickeln, zeigt diese Feststoffmischung jedoch ihre Grenzen. Die Hauptursache liegt in der Polydispersität der Schamotte 0-0,2 (0-0,2mm Korndurchmesser), welches vorwiegend aus Kostengründen in der Feststoffmischung 17.5 Verwendung findet. Die Schaumzerstörungstendenz ist nicht nur von der Art der Teilchen, sondern auch von ihrer Polydispersität abhängig [37]. Bei sinkender Membrandicke, die bei kleinen Dichten zwangsläufig auftritt, wirken größere Partikel zusätzlich zerstörend auf den Schaum siehe (2.1.8).

Als einfache und effektive Maßnahme hat sich der komplette Verzicht auf Schamotte 0-0,2 erwiesen. Die so hergestellte Feststoffmischung erhält die Bezeichnung 17.7.

| Feststoffmischung 17.7 | | Menge [g] | Menge [%] |
|------------------------|--|-----------|-----------|
| Reaktionsstoffe | Metakaolin | 760 | 43,68 |
| | Al ₂ O ₃ reaktiv | 90 | 5,17 |
| Füllstoffe | Wollastonit CaSiO ₃ | 375 | 21,55 |
| | Al ₂ O ₃ | 125 | 7,18 |
| Fasern (6mm) | Schamotte DIN 100 | 375 | 21,55 |
| | Glas, Polymer | 15 | 0,86 |
| Gesamt | | 1740 | 100 |

Tabelle 4: Feststoffrezeptur 17.7

4.2.2 Hydrophobierungsmittel

Das Vinylpropylethoxypolysiloxan Dynasilan 6598 der Firma Degussa hat sich als sehr gutes und kostengünstiges Hydrophobierungsmittel erwiesen. Im Gegensatz zu monomeren Silanen zeigt das Siloxan Dynasilan 6598 eine geringere Neigung zur Schaumzerstörung als ihre monomeren Edukte Vinyltriethoxysilan und Propyltriethoxysilan. Die Integration der Signale im ¹H-NMR-Spektrum lässt darauf schließen, dass im Dynasilan 6598 die Vinyl- und Propylgruppen im gleichen Verhältnis vorliegen. Die Siloxane liegen dabei nach dem ²⁹Si-NMR-Spektrum hauptsächlich in cyclischen und kleineren Anteilen an linearen Strukturen vor.

Der Gehalt an Dynasilan 6598 sollte etwa 2,0Gew.-% bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung betragen, um eine gute Hydrophobierung zu gewährleisten.

Verschiedenste Silane und Siloxane wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit getestet. Alle monomeren Silane sind durch Teilhydrolyse in Polysiloxane überführt worden und anschließend ebenfalls in ihrer Eignung als Hydrophobierungsmittel getestet worden. Zu diesen gehören:

- Methyltrimethoxysilan (MTMS)
- Methyltriethoxysilan (MTES)
- Dimethyldiethoxysilan (DMDES)
- Phenyltriethoxysilan (PTES)
- Diphenyldiethoxysilan (DPDES)
- Octyltriethoxysilan (OTES)
- Isobutyltriethoxysilan (IBTES)
- Perfluorooctyltriethoxysilan (PFOTES)

Hervorgerufen durch die unterschiedlichen Oberflächenaktivitäten dieser Silane und Siloxane resultieren verschiedene Porenstrukturen der Schäume. Das kommerzielle und relativ kostengünstige Dynasilan 6598 hat sich durch seine hohe Produktstabilität in allen Untersuchungen als praktikabel erwiesen.

Die Wirkung der Hydrophobierungsmittel wird exemplarisch in Abbildung 33 verdeutlicht. Es wird die Wasseraufnahme von 4 Mineralschäumen verglichen, von denen drei 2% Silan enthalten und einer ohne Silan hergestellt wurde. Der Test wurde nach DIN 1609 für Wärmedämmstoffe durchgeführt (s. u.).

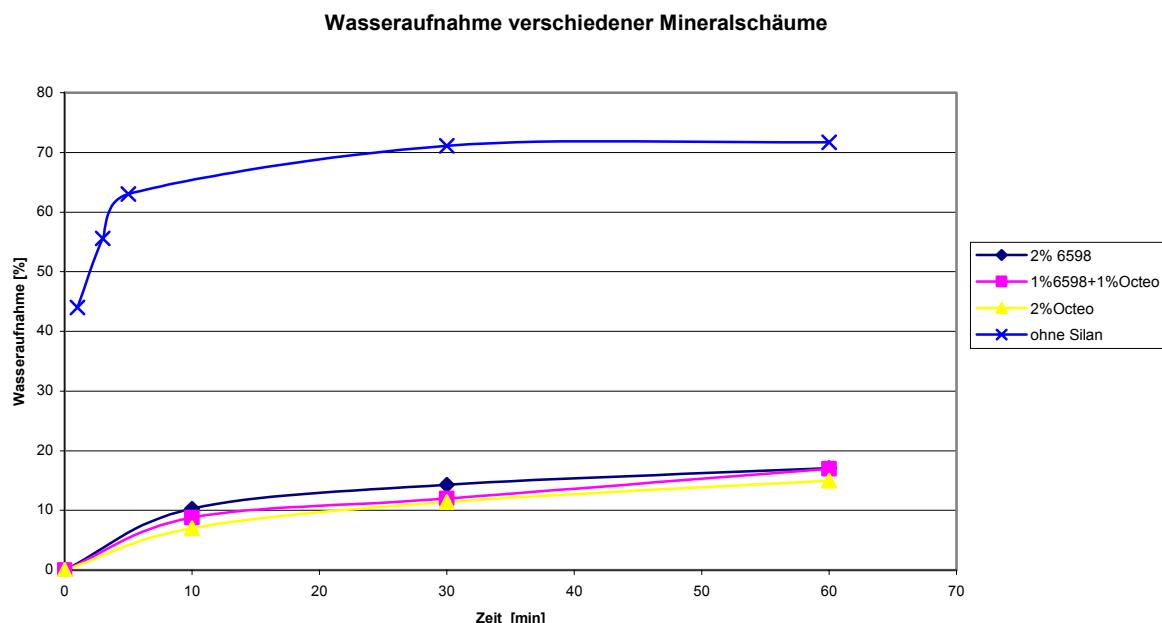


Abbildung 33: Wasseraufnahme verschiedener Mineralschäume

Die Wasseraufnahme konnte von 72% auf 15% nach einer Stunde gesenkt werden. Der Vergleich macht die gute Wirkung der Hydrophobierungsmittel deutlich.

In der Automobilindustrie sind andere, ungenauere Wasseraufnahmetests üblich. Hierbei werden Wassertropfen auf die zu untersuchende Oberfläche aufgebracht und, wenn sie nicht vollständig aufgenommen wurden, nach einer bestimmte Zeit durch ein saugfähiges Tuch entfernt. Die so von der Oberfläche des Untersuchungsmaterials aufgenommene Wassermenge wird prozentual bestimmt. Die hydrophobierten Schäume weisen in der Regel nach dieser Methode keine messbare Wasseraufnahme auf, was durch Abbildung 34 verdeutlicht wird.



Abbildung 34: Wassertropfen auf der Oberfläche einer mit Dynasilan 6598 hydrophobierten Keramik

Die NMR-Spektroskopische Untersuchung zum Verhalten der Silane und Siloxane innerhalb der Reaktionsmischung ist bisher noch nicht gelungen. So beschränken sich diese Messungen auf Festkörper-Untersuchungen, die nur Aussagen über den Anteil der Organosilane im fertigen Produkt erlauben. Die indirekte Methode der Drehmomentzunahme in der Polymerisationsphase zeigt hingegen eine deutliche Verkürzung der Gelzeit t_g . Dies macht sich beim Schäumen durch eine wesentlich kürzere Formzeit bemerkbar, so dass die für die Zersetzung des Wasserstoffperoxids notwendige Katalysatormenge meist erhöht werden muss. Die Zeit zum Erreichen der Endfestigkeit der Körper ist dabei weniger von der Anwesenheit von Siloxanen abhängig. Die Gelbildung des Siloxans unterbindet vielmehr ein weiteres Aufschäumen, nachdem sie eingetreten ist.

4.2.3 Mechanische Hilfsstoffe

Die Sprödigkeit ist das größte Manko hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der Mineralschäume. Die Modifikation mit Hilfe von Siloxanen reicht nicht aus, um diese ausreichend zu verbessern. Um die Sprödigkeit zu reduzieren werden zwei mögliche Wege verfolgt:

- Zusatz von geeigneten Fasern
- Flexibilisierung mit Hilfe von organischen Polymeren

Fasern

Es wurden verschiedene Typen von Fasern getestet. Zu ihnen zählen verschiedene Sorten von Glasfasern und organischen Fasern. Auf andere mineralische Fasern wurde verzichtet.

Egal welche Art von Fasern verwendet werden, lassen sich allgemein gültige Aussagen zu den Auswirkungen auf die Reaktionsmischung machen:

- Der Wasserbedarf der Reaktionsmischung steigt um etwa 10% bei einem Faseranteil von 0,5% in der Feststoffmischung.
- Die Glasfasern lassen sich bis zu einer Länge von 6mm, Polymerfasern bis 3mm gut verarbeiten und homogen in der Feststoffmischung verteilen.
- Die Schaumstabilität nimmt durch die stützende Wirkung der Fasern in der Blasenmembran leicht zu.
- Fasern tragen zum Schutz gegen Rissbildung während des Trocknungsprozesses bei.

Alle verwendeten Fasern werden nicht chemisch in die anorganische Matrix eingebunden. Die Glasfasern sind meist mit einer so genannten Schichte (Tensidüberzug) versehen, der sie vor chemischen Angriffen schützen soll. Aber auch ohne diesen Schutz findet keine nennenswerte Reaktion auf ihrer Oberfläche statt. Die fehlende chemische Bindung zwischen der anorganischen Matrix und den Fasern führt dazu, dass die Fasern in den fertigen Mineralschäumen nur eine geringe Wirkung zeigen. In Abbildung 35 ist ein Bruchdehnungsdiagramm einer Dreipunktbiegung (s. u.) von Mineralschäumen mit 0,15% Glasfaseranteil zu sehen.

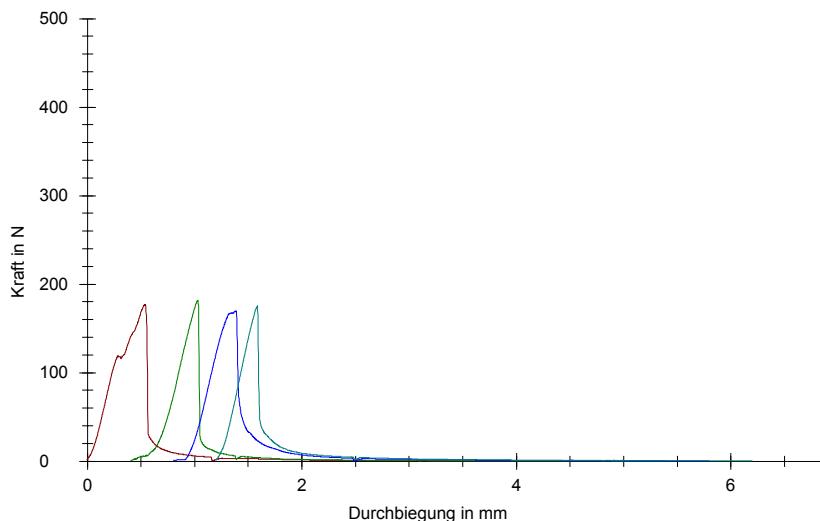


Abbildung 35: Bruchdehnungsdiagramm eines Mineralschaums mit 0,15% Glasfaser
 Bei allen 4 Messungen bricht die Keramik nach dem Erreichen einer Kraft von ca. 180N. Nach dem Bruch fällt die zum weiteren Durchbiegen notwendige Kraft auf ca. 20N ab. Diese Kraft wird benötigt, um die Glasfasern, die die Bruchstelle überbrücken, aus den Enden herauszuziehen. Die Fasern lassen sich bei diesem Vorgang unversehrt entfernen, da sie nicht fest eingebunden sind. Ebenso verhalten sich Kohlefasern. Polymerfasern werden genauso wie Glasfasern nicht chemisch gebunden. Dennoch verschafft ihnen ihre Struktur und Oberfläche deutlich mehr Halt in den Mineralschäumen.

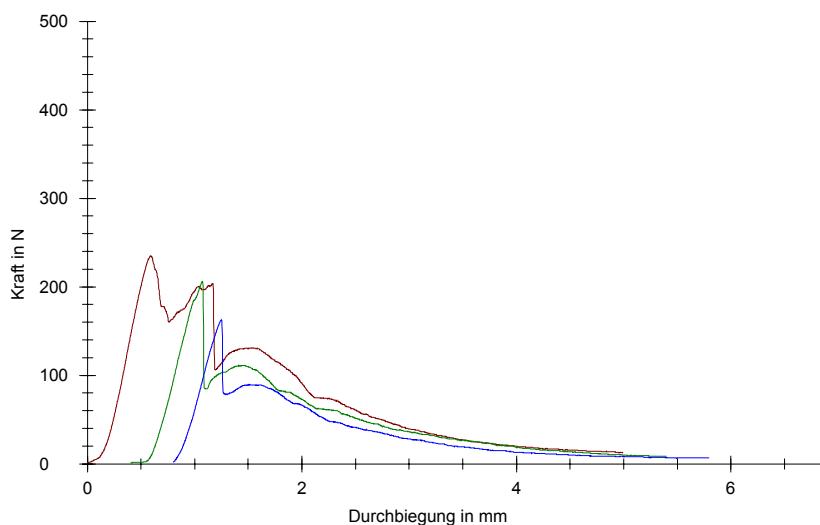


Abbildung 36: Bruchdehnungsdiagramm eines Mineralschaums mit 0,2% Polypropylenfaser

In Abbildung 36 ist ein Bruchdehnungsdiagramm eines Mineralschaums mit 0,2% einer Polypropylenfaser abgebildet. Die drei Messungen weisen zwar ein unterschiedliches Maximum der Bruchdehnungskraft auf, nach dem Bruch zeigen sie

aber ein ganz anderes Bild als bei den Glasfaserkeramiken. Die Keramik bricht wie schon die Glasfaserschäume beim Erreichen einer maximalen Kraft. Im Unterschied zu den Glasfaserkeramiken sinkt die zum weiteren Bruch notwendige Kraft nicht auf 20N sondern nur auf ca. 100N. Die anorganische Matrix ist zu diesem Zeitpunkt vollständig gebrochen. Die nun aufzubringende Kraft resultiert aus der Dehnung der Polymerfasern. Diese Kraft steigt wieder leicht an, was den starken Halt der Fasern in der anorganischen Matrix kennzeichnet. Anschließend sinkt die Kraft langsam ab, da mehr und mehr Fasern zerreißen. Der vollständige Bruch erfolgt erst nach einer Gesamtdurchbiegung von 4–5 mm. Ein ähnliches Bild liefern auch andere Polymerfasern.

Demzufolge eignen sich Polymerfasern besonders für die mechanische Stabilisierung der Mineralschäume.

Organische Monomere

Der Aufbau einer organisch-anorganischen Hybridkeramik mit Hilfe von organischen Monomeren, die während der Geopolymerisationphase *in situ* ein organisches Netzwerk bilden, ist sehr reizvoll. Egal, ob diese organischen Polymere zusätzlich mit der anorganischen Matrix chemisch Verknüpft sind oder nicht, kann man eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erwarten.

Die Reaktionsmischung, in der eine solche Polymerisation ablaufen soll ist jedoch denkbar ungünstig. Folgende Faktoren sprechen dagegen:

- der hohe pH-Wert
- die hohe Elektrolytkonzentration
- die Anwesenheit von Wasserstoffperoxid und dessen radikalischer Zerfall
- die daraus resultierende hohe Sauerstoffkonzentration

Dies reicht aus, um jeden Versuch zur radikalischen und ionischen Polymerisation scheitern zu lassen. Dies zeigen alle bisherigen Versuche unter Verwendung verschiedener Monomere und Startreagenzien.

Neben der radikalischen Polymerisation stehen jedoch noch andere Wege zur Darstellung einer organisch-anorganischen Hybridkeramik zur Verfügung. Da die Polykondensation in dem alkalischen Milieu leider versagt, bleibt als weitere Methode noch die Polyaddition. Von den beiden bekanntesten Feldern der Polyaddition, der Addition von Alkoholen/Aminen an Isocyanate und der Addition von

Alkoholen/Aminen an Epoxide kommt aus genannten Gründen einzig der letzte Weg in Betracht.

Epoxide werden herkömmlich mit Polyaminen oder Polyalkoholen umgesetzt. Dies führt meist zu einem recht starren, dreidimensionalen Netzwerk großer Härte. Verknüpft man die Epoxidfunktionen eines Epoxidharzes mit großem Molgewicht ($>1000\text{g/mol}$) jedoch mit einem Diol, so wird der Werkstoff zunehmend flexibler. Amine stellen Verzweigungsstellen dar, da ein Amin zwei Epoxidgruppen addieren kann. In diesem Fall muss man sekundäre Amine einsetzen, um lineare Strukturen mit hoher Flexibilität zu erzielen. Diese Art von Produkten ist käuflich und kann als Komponente in der Keramik Verwendung finden. Erste Versuche haben gezeigt, dass die Epoxidharze die Schäumung nicht negativ beeinflussen. Die Sprödigkeit der Keramik sinkt mit wachsender Epoxidkonzentration. Auf der anderen Seite nimmt die Brennbarkeit der Keramik zu.

Interessant ist die zusätzliche Verankerung der Epoxidgruppen an das anorganische Netzwerk der Keramik. So sind Aminoalkylsilane in der Lage, Epoxidgruppen zu öffnen. Vorhandene Alkoxygruppen am Aminoalkylsilan sorgen in der späteren Umsetzung für die anorganisch-organische Verbindung. Auf diese Weise wird das anorganische Netzwerk der Keramik zusätzlich verstärkt. Durch geeignete Modifizierung (Verwendung sekundärer Aminoalkylsilane) lässt sich die Flexibilität der organischen Gruppen steuern.

Die Umsetzung von Epoxiden mit Aminoalkylsilanen ist mit Hilfe der NMR-Spektroskopie verfolgt worden. Problematisch bei der Umsetzung ist die Verwendung von Lösemitteln. Diese stören beim Verschäumen der keramischen Massen. Bei der Umsetzung der Epoxide mit Aminoalkylsilanen ohne Lösemittel wird die Masse sehr zäh, was deren weitere Verwendung in der Keramik erschwert.

Egal wie die Epoxide behandelt werden, zeigen alle damit hergestellten Keramiken eine deutlich höhere Brennbarkeit. Dieses entspricht nicht den Anforderungen für den späteren Einsatz. Die Variante der Umsetzung eines Epoxids mit Aminoalkylsilanen könnte dennoch sehr interessant für Anwendungsgebiete sein, wo die Temperaturbelastung nicht besonders hoch ist.

Organische Polymere

Die meisten untersuchten Dispersionen von organischen Polymeren halten den hohen Anforderungen der Reaktionsmischung nicht stand, sie koagulieren beim Vermischen deutlich. Auf der anderen Seite greifen die zur Herstellung dieser Dispersionen verwendeten Emulgatoren stark in die Schaumstruktur und Schaumstabilität ein.

Alternativ zu den Dispersionen wurden daher Versuchsreihen mit Polymerpulvern gemacht. Hauptsächlich wurden Polyacrylate und Polyvinylacetate verwendet. Beide Polymere zeigen eine deutliche Stabilisierung der Schäume. Dieser Effekt beruht auf der Hemmung der Ostwald-Reifung und der Stabilisierung der Blasenmembran (siehe 2.1.4).

Die bekannte Sprödigkeit der Mineralschäume nimmt ab einem Gehalt von 3% bezogen auf das Trockengewicht langsam ab. Dies macht sich weniger durch Messungen als durch einen Vergleich des Eindrückverhaltens und des Körperschalls der Schäume bemerkbar. Es fehlt bislang noch an geeigneten Messmethoden, um wichtige Größen wie das E-Modul reproduzierbar und aussagekräftig zu bestimmen.

Beschichtete Mineralstoffe

Zu Beginn der Untersuchungen war es sehr schwierig, stabile Schäume herzustellen. Die schaumzerstörende Wirkung der Silane und Siloxane führte zum Kollabieren der Schäume vor der Aushärtung der anorganischen Matrix. Eine Überlegung zur Vermeidung dieses Effektes war die Verwendung fester anstatt flüssiger Hydrophobierungsmittel. Auf diese Weise kann sich kein Duplexfilm in den Blasen ausbilden, gegebenenfalls lässt sich sogar eine Stabilisierung der Schäume erreichen (siehe 2.1.4).

Die Realisierung erfolgte durch die Beschichtung von Metakaolin mit verschiedenen Silanen und Siloxanen. Andere Minerale eignen sich nicht so gut, da ihre Oberflächen unreaktiver sind. Alternativ lässt sich auch reaktives Al_2O_3 und mit Salzsäure aktiviertes Wollastonit (Austausch von Calciumionen gegen H^+) beschichten. Durch das Wasser/Silan-Verhältnis kann zudem Einfluss auf die Reaktivität des Produktes genommen werden. Wird weniger Wasser verwendet als zur vollständigen Kondensation der Silane notwendig ist, enthält das Produkt

weiterhin reaktive Alkoxygruppen, die eine Vernetzung der Partikel mit der anorganischen Matrix ermöglichen.

Probleme treten dennoch bei der Verwendung der so hergestellten Keramiken auf. Schon bei der Vermischung der Reaktionskomponenten fällt die extrem schlechte Benetzung der beschichteten Mineralien durch das wässrige Medium auf. Sie wird erst ermöglicht, wenn alle anderen Komponenten einen Brei gebildet haben, in den sich die beschichteten Stoffe dann einkneten lassen. Als Folge dieser schlechten Benetzung werden die hydrophoben Partikel nicht homogen in der Keramik verteilt (Abbildung 37). Die Keramik weist eine ungleichmäßige Hydrophobizität auf, die durch eine starke Kapillarwirkung der hydrophilen Regionen verstärkt wird.

In Abbildung 38 sind die Ergebnisse eines Wasseraufnahmetests nach EN 1609 für Wärmedämmstoffe von verschiedenen Probekörpern abgebildet. Jeweils vier



Abbildung 37: Probekörper MS10 nach dem Wasseraufnahmetest

Probekörper stehen dabei für 10min mit der Unterseite 10mm im Wasser und können, je nach Grad der Hydrophobierung, durch Kapillarkräfte Wasser aufnehmen. In Spalte fünf des Diagramms ist die Standardabweichung der prozentualen Wasseraufnahme der vier Probekörper angegeben. Sie gilt als Maß für die Homogenität der Probe. Alle drei Muster sind prinzipiell nach der gleichen Rezeptur hergestellt. Sie beinhalten 5,6% beschichtetes

Metakaolin. Für die Beschichtung des Metakaolins wurden 14Gew% Dynasilan 6598 eingesetzt. Bei MS10 wurde, im Gegensatz zu MS11, die Feststoffmischung nicht im Vorfeld mit dem beschichteten Metakaolin vermischt. Vor der Vermischung der Feststoffe wurde bei MS12 das beschichtete Metakaolin mit Ethanol benetzt. Als Folge dieser Maßnahme lassen sich die Feststoffe wesentlich einfacher mit den flüssigen Bestandteilen vermengen.

Wie zu erwarten ist die Homogenität von MS12 am größten. Als Folge ist auch die Hydrophobierung der gesamten Probe deutlich besser als bei MS10 und MS11.

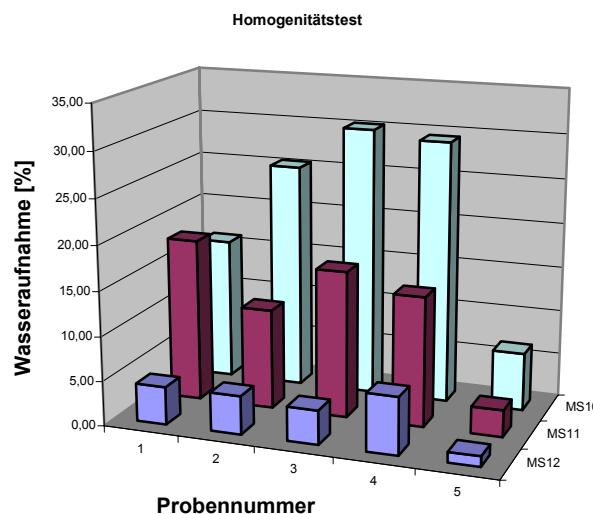


Abbildung 38: Wasseraufnahme nach 10min von MS10,11 und 12

Für die Beschichtung von Mineralien eignen sich die verschiedensten Silane. Um ihre Wirksamkeit hinsichtlich der erzielten Hydrophobierung zu vergleichen wurden folgende Silane für die Beschichtung verwendet:

- Octyltriethoxysilan
- Dynasilan 6598
- BSM166 (Propylmethoxysiloxan)
- Diethoxydiphenylsilan
- Isobutyltriethoxysilan

Für den Vergleich dieser Beschichtungen wurden jeweils Muster nach der Rezeptur von MS12 hergestellt und auf die gleiche Weise untersucht. Abbildung 39 zeigt die Ergebnisse. In Spalte 5 ist wiederum die Standardabweichung der Einzelmessungen als Maß der Homogenität angegeben.

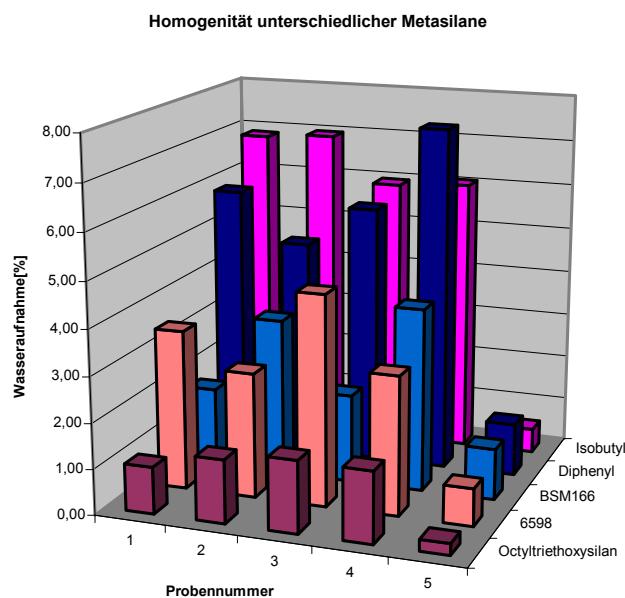


Abbildung 39: Wasseraufnahme nach 10min von Mustern mit verschiedenen Beschichtungsstoffen

Das Diagramm verdeutlicht die extreme Hydrophobierung des Octyltriethoxsilans, die damit hergestellten Proben weisen auch die größte Homogenität auf. Diese Wirkung ist erstaunlich gut, bedenkt man, dass effektiv auf diese Weise nur ca. 1% Silan (bezogen auf den fertigen Schaum) zur Herstellung des Musters verwendet wurde. Der Bedarf an flüssigen Silanen und Siloxanen zum Erreichen der gleichen Hydrophobierung beträgt etwa das 2,5fache. Das Gleiche gilt auch für die anderen Hydrophobierungsmittel. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich jedoch nicht an den Partikeln selbst. In diesem Fall wäre eine Art von Lotus-Effekt durch die Partikel auf der Oberfläche der Schäume vorstellbar. Diese sind aber nicht durch REM-Aufnahmen nachzuweisen. Der geringere Bedarf an Siloxanen ist eher darauf zurückzuführen, dass keine Emulsionsbildung durch die Schaumstabilisatoren stattfinden, in denen das Siloxan ohne Nutzen vorliegt (s. u.).

Großtechnisch ist der Einsatz dieser Methode jedoch nur schwer umzusetzen. Die Kosten für die Beschichtung der Trägermaterialien sind relativ hoch und erfordern einen zusätzlichen Arbeitsschritt. Zwar gibt es ähnliche Produkte auf dem Markt, es konnten jedoch keine vergleichbaren gefunden werden.

4.2.4 Die Rezepturen

Tensidschäume

Zur Herstellung von Schäumen werden Tenside zur Schaumstabilisierung verwendet. Ohne hier nochmals auf die Mechanismen der Stabilisierung einzugehen lassen sich für das System kurz einige Eckpunkte zusammenstellen, welche die grundsätzlichen Anforderungen an die Tenside wiedergeben:

- Resistenz gegenüber hoher Alkalität
 - Verträglichkeit mit hoher Elektrolytkonzentration
 - Resistent gegenüber Wasserstoffperoxid / molekularem Sauerstoff
 - Löslichkeit in der Reaktionsmischung
 - Gute Schaumstabilisierung auch bei Anwesenheit von Silanen / Siloxanen

Unter vielen getesteten Schaumstabilisierenden Tensiden haben sich 3 Tenside besonders ausgezeichnet. Die größte Wirksamkeit entfalten diese in einer Mischung in folgendem Verhältnis:

| | |
|----------------------------------|-----|
| Natriumlaurylsulfat: | 1 |
| Kokosfettsäureamidopropylbetain: | 0,5 |
| Lauraminoxid: | 0,5 |

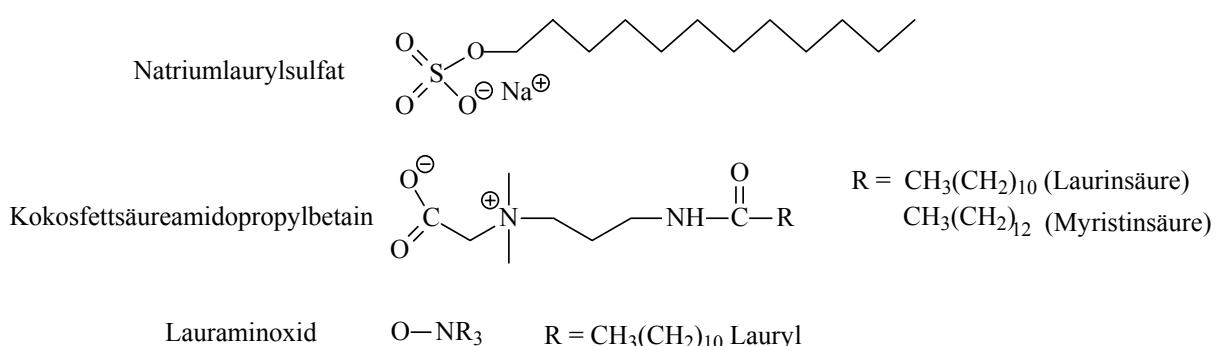


Abbildung 40: Chemische Struktur der verwendeten Tenside

Es kann grundsätzlich mehr Tensidmischung verwendet werden, als in der Reaktionsmischung löslich ist. Während des Schaumbildungsprozesses kann so die Konzentration an Tensiden auf den Blasenoberflächen konstant gehalten werden (siehe 2.1.2). Diese Tensidschäume reagieren extrem empfindlich auf Verunreinigungen durch andere oberflächenaktive Stoffe und Übergangs-

metallkatalysatoren zur Zersetzung von Wasserstoffperoxid. Durch letztere ist die Gasbildungsgeschwindigkeit wahrscheinlich so groß, so dass die Schaumstabilisierungsmechanismen nicht mehr wirken.

Tabelle 5 stellt einige Rezepturen der E9-Reihe zusammen. In der Schallabsorption war die Rezeptur E9-5 am erfolgreichsten (Abbildung 41). Die Messung erfolgte mit Hilfe eines Kundt'schen Rohres. Der Schallabsorptionsgrad ist das Verhältnis der nicht reflektierten Energie zur einfallenden Energie (näheres entnehme man [38]).

| Rezeptur | Festm.17.1 [%] | AOS [%] | Tensidsg. [%] | H ₂ O ₂ [%] | Dynasilan 6598 [%] |
|----------|----------------|---------|---------------|-----------------------------------|--------------------|
| E9-5 | 40,8 | 37,0 | 13,4 | 5,8 | 3,0 |
| E9-4 | 46,0 | 33,7 | 12,2 | 5,3 | 2,8 |
| E9-3 | 44,1 | 34,9 | 12,6 | 5,5 | 2,9 |
| E9-2 | 44,1 | 38,3 | 10,4 | 4,5 | 2,8 |
| E9-1 | 46,4 | 36,7 | 9,9 | 4,3 | 2,7 |

Tabelle 5: Rezepturen der E9- Reihe

Die Tenside werden vor dem Vermischen in Wasser gelöst. Die Konzentrationen betragen für Natriumlaurylsulfat 0,88%, Kokosfettsäureamidopropylbetaïn 0,44% und Lauraminoxid 0,44% bezogen auf die Einwaage Wasser in g.

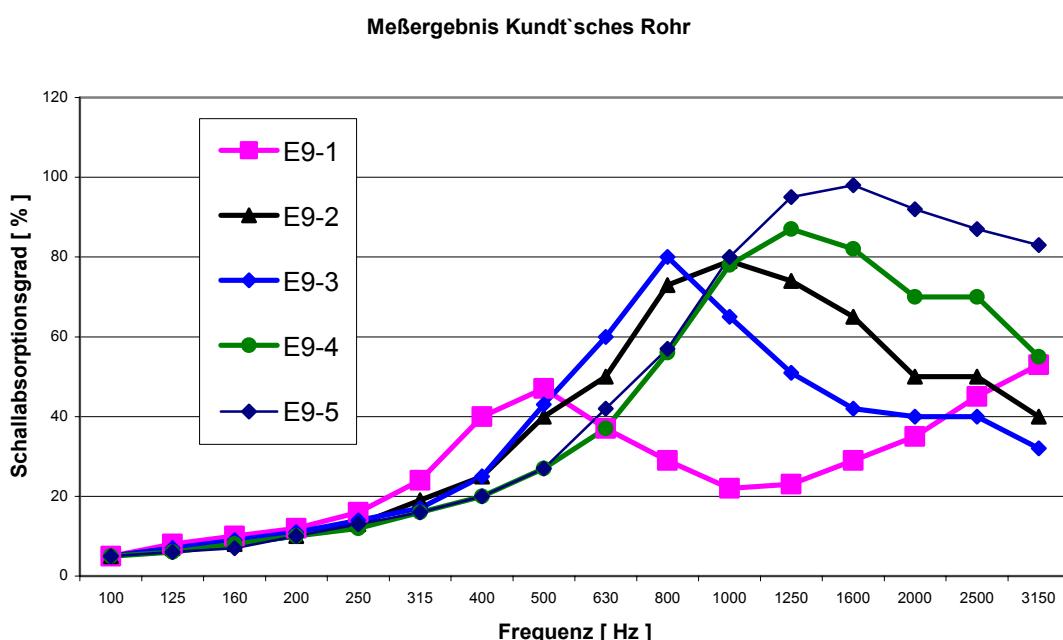


Abbildung 41: Schallabsorptionsspektrum von drei Proben aus Muster E9-4

Schäume sollten einen geringen Strömungswiderstand ($< 300 \text{Ns/m}^2$) aufweisen, um eine gute Schallabsorption zu zeigen. Der Strömungswiderstand kann hier auch in Korrelation zu dem Grad der Offenporigkeit der Schäume gesehen werden. Abbildung 42 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt und dem Strömungswiderstand der E-9 Reihe.

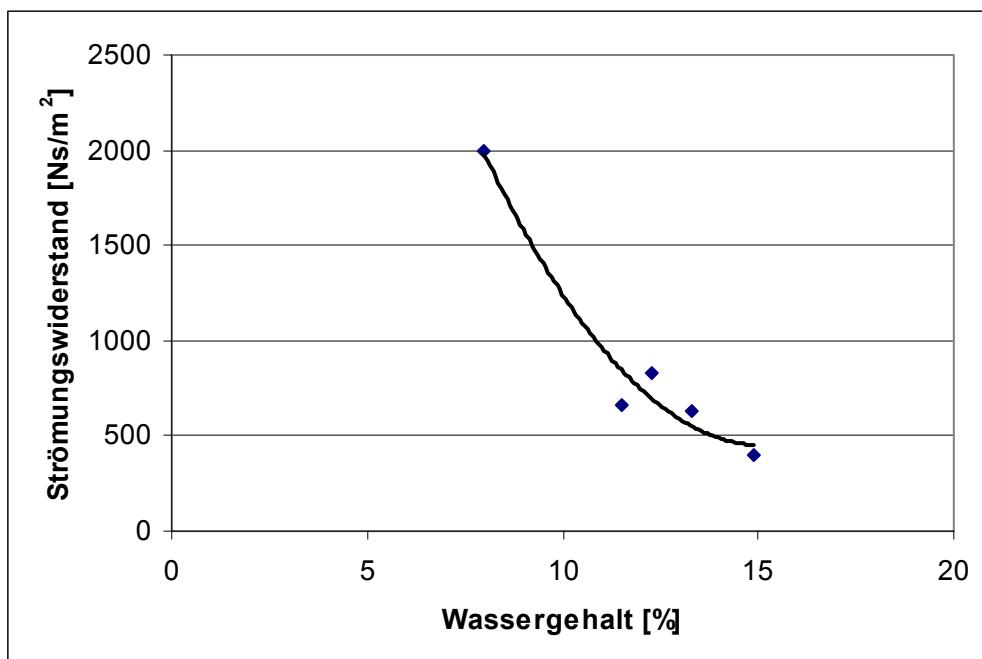


Abbildung 42: Diagramm des Strömungswiderstandes gegen den Wassergehalt verschiedener Tensidschäume

Die Rezepturen unterscheiden sich nur im prozentualen Wassergehalt. Dieser ist für eine Öffnung der Poren verantwortlich, die Offenzelligkeit nimmt mit steigendem Wassergehalt zu. Die Gründe dafür sind vielfältig und greifen ineinander. Der Hauptursache liegt aber in der Auswirkung des Wassergehaltes:

Ein höherer Wasseranteil sorgt für eine größere Verdünnung des Wasserstoffperoxids, wodurch während der Nukleierung (Bläschenbildungsphase) mehr kleine Blasen entstehen. Die gesamte Oberfläche des Schaums nimmt zu und die Blasenmembranen werden dünner. Bei der Aushärtung und Trocknung der Keramik entstehen so an sehr dünnen Stellen Löcher. Dieser Effekt ist nicht zuletzt auf die Stabilität der Tensidschäume zurückzuführen. Diese ist gerade in dieser letzten Phase der Aushärtung nicht sehr hoch und macht den Effekt erst möglich. Bei anderen, schaumstabileren Tensiden kann dies nicht beobachtet werden.

Insgesamt lässt sich jedoch sagen, dass die Tensidschäume eher zum kollabieren neigen. Die Schäume werden umso stabiler, je mehr Wasser die Reaktionsmischung

enthält. In diesem Fall laufen die Stabilisierungsmechanismen wahrscheinlich am besten ab, zudem nimmt die Verdünnung der Silane zu. Leider wirken sich hohe Anteile an Wasser negativ auf den gesamten Herstellungsprozess aus. Die Viskosität der Mischung nimmt sehr rasch ab, wodurch das Herstellen von Bauteilen mit komplizierter Struktur erschwert wird. Die Formzeit nimmt ebenfalls mit dem steigenden Wassergehalt durch die langsamer verlaufende Abbindereaktion stark zu.

Tall- und Balsamharze

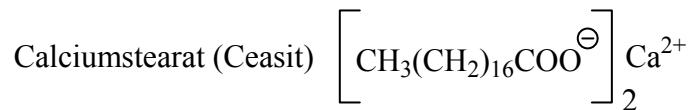
Im Prinzip handelt es sich bei diesen Harzen ebenfalls um Tenside. Als Balsamharze bezeichnet man dickflüssige Säfte aus den Rinden bestimmter Bäume. Tallharze entstehen durch Aufschluss von harzreichen Holzarten (Fichte, Kiefer) nach dem Sulfat-Prozess.

Sie gelten als sehr alkalistabil. Bestimmte Fraktionen dieser Harze haben sich als ideale Schaumstabilisatoren in der Bauindustrie erwiesen. Das legt die Verwendung in dem Alumosilikatschäumen nahe. Bezogen wird das Produkt Sacopor von der Firma bcd, Österreich.

Ihre Wirksamkeit entfalten die Harze in Beton durch den hohen Calciumgehalt. Sie bilden mit Calciumionen einen starken Komplex, der in der Lage ist, die Blasenmembranen gut zu stabilisieren. Aus diesem Grund gibt man diesen Rezepturen für Keramikschaum Calcium in Form von Calciumchlorid zu. Zu große Mengen an Calcium provozieren wiederum das Alkalitreiben.

Wie bei den Tensidschäumen ist es auch hier gelungen, den Grad der Offenporigkeit zu steuern. Allerdings bedient man sich hier einer anderen Möglichkeit als bei den Tensidschäumen. Anstatt des in der Regel benutzten Natrium/Kalium-Mischwasserglasses (AOS) als Härter wird eine Mischung aus reinem Kaliwasserglas (AOS-K) und AOS verwendet. Der so erhöhte Kaliumgehalt der Wasserglaslösung nimmt Einfluss auf ihre Viskosität und Reaktivität, das Wasserglas wird „weicher“. Es bilden sich vermehrt größere Silikatspezies, der Anteil an Nesosilikaten (monomere Silikate) geht zurück. In welchem Maß dies einen Einfluss auf die Schaumstabilisierung und Struktur hat ist schwer abzuschätzen. Mit steigendem Kaliumgehalt nimmt die Stabilität der Schäume ab, was verdeutlicht, dass der Einfluss des Wasserglasses auf die Stabilität nicht unerheblich ist.

In Kombination mit Calciumstearat (Ceasit) als Porenöffner erhält man unter diesen Voraussetzungen die gewünschten offenporigen Schäume.



Wie viele andere Porenöffner hat Ceasit auch schaumstabilisierende Eigenschaften. Offenporige Schäume entstehen nur in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis von Ceasit zu Sacopor. Die Wirkung beruht wahrscheinlich auf der Kohäsion der unterschiedlichen Tenside auf der Oberfläche der Membranen und der daraus resultierenden destabilisierenden Wirkung auf die Blasenmembran.

In Abbildung 43 wird der Zusammenhang zwischen der Konzentrationsabhängigkeit des Ceasitgehaltes zum Grad der Offenporigkeit der Keramikschäume durch ein Schallabsorptionsdiagramm verdeutlicht. Wie schon erwähnt, erzielen offenporige Schäume eine höhere Schallabsorption als geschlossenporige Schäume. Zwar kann man die Schallabsorption nicht alleine auf den Grad der Offenporigkeit reduzieren, jedoch unterscheiden sich in diesem Fall die einzelnen Proben nur durch diesen, so dass ein Vergleich möglich ist.

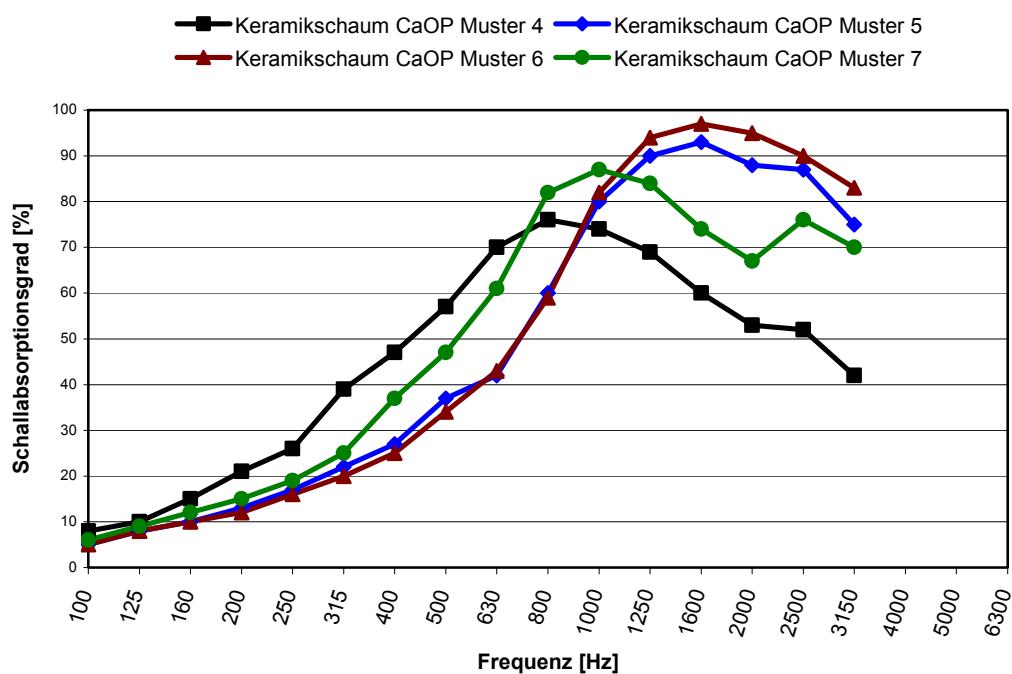


Abbildung 43: Schallabsorptionsspektrum einiger Tall- und Balsamharzschäume

Es wurden für die Rezepturen die in Tabelle 6 angegebenen Mengen verwendet.

| Rezeptur | Fest-stoff [%] | AOS/AOS-K 1:1 [%] | Wasser [%] | H ₂ O ₂ [17,5%] [%] | Dynas 6598 [%] | Sacopor [%] | Ceasitlsg (50%) [%] | CaCl ₂ [%] | AgNO ₃ [%] |
|----------|----------------|-------------------|------------|---|----------------|-------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| CaOP4 | 51,6 | 32,8 | 4,9 | 3,5 | 2,3 | 0,18 | 0,13 | 0,6 | 3,9 |
| CaOP5 | 51,6 | 32,8 | 4,9 | 3,5 | 2,3 | 0,18 | 0,088 | 0,6 | 3,9 |
| CaOP6 | 51,6 | 32,8 | 4,9 | 3,5 | 2,3 | 0,18 | 0,029 | 0,6 | 3,9 |
| CaOP7 | 51,6 | 32,8 | 4,9 | 3,5 | 2,3 | 0,18 | 0,015 | 0,6 | 3,9 |

Tabelle 6: Rezepturen einiger Tall- und Balsamharzschäume

Die verwendete Silbernitratlösung hatte eine Konzentration von $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Die Schallabsorption steigt mit sinkender Konzentration an Ceasitlösung. Bei sehr geringer Konzentration verliert das Ceasit wiederum seine zellöffnende Wirkung, ebenso wie es bei hoher Konzentration zellstabilisierend wirkt und daher zu geschlossenporigen Schäumen führt. Reaktionsmischung mit größeren Anteilen an Sacopor und CaCl₂ reagieren unempfindlicher auf unterschiedliche Ceasitkonzentrationen.

Wichtig ist, dass die Konzentration des Wasserstoffperoxids nicht zu hoch ist. Es sollte nicht pur ($w[H_2O_2] = 0,35$), sondern mindestens 1:1, am besten 1:3 mit Wasser verdünnt werden eingesetzt werden. Die Schäume werden so insgesamt homogener und stabiler. Die Schallabsorption verlagert sich leicht in den höher frequenten Bereich, da die geringere Konzentration die Nukleierung einer größeren Anzahl an Blasen erlaubt.

Polymerschäume

Eine dritte, sehr effiziente Methode der Schaumstabilisierung erhält man mit tensidartigen Blockcopolymerdispersion (BCD-1) [39]. Die Polymere entstehen in einem selbststrukturierenden Prozess. Wie bei anderen natürlichen und synthetischen Tensiden wird dabei eine Unterscheidung von Kopf und Schwanz als hydrophile bzw. hydrophobe Einheit möglich. Das hier verwendete Produkt BCD-1 erfüllt diese Eigenschaften hervorragend.

Bei der Synthese von BCD-1 wird in einem ersten Schritt ein „Dimer“ aus hydrophilen Oligomeren gebildet (z.B. Polymerisate aus Acrylsäure oder Methacrylsäure), die

terminal ein Diphenylethen (DPE) tragen. Durch die Rekombination zweier solcher mit DPE-terminierter Oligomere wird das Dimer aufgebaut. In einem zweiten Schritt werden durch Zugabe von weiteren, hydrophoberen Monomeren neue Polymerketten gebildet die durch einen Additions-Fragmentierungsmechanismus das vorliegende Dimer mit Hilfe ihrer radikalischen Polymerketten spalten und zu einem Blockcopolymer umsetzen. Das Molekulargewicht wächst dabei auf etwa 75000g/mol an. Das System wirkt durch eine überlagerte Gradientenstruktur selbststrukturierend, dieser Mechanismus wird hier nicht näher erläutert.

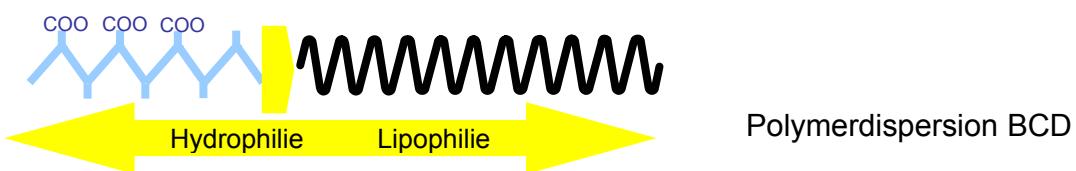


Abbildung 44: Schematische Darstellung der Struktur von BCD-1 [40]

Neben der sehr guten schaumstabilisierenden Wirkung ist BCD-1 sehr salzstabil. Dafür sorgen die elektrosterisch stabilisierten Miszellen, die durch die Blockcopolymere gebildet werden. Das bedeutet, dass auch hohe Elektrolytkonzentrationen nicht zur Agglomeration der Polymerketten von BCD-1 führen. Der chemische Aufbau macht es sowohl gegen alkalische als auch oxidative Umgebungen resistent.

Die gute Wirkungsweise von BCD-1 beruht wahrscheinlich auf der Verknüpfung von 2 schaumstabilisierenden Mechanismen. Durch seine Struktur ist es in der Lage Partikel aus der Reaktionsmischung zu benetzen und durch die Kohäsion innerhalb der Blockcopolymere miteinander zu verbinden. Die auf diese Weise verbundenen Partikel belegen die Blasenoberfläche und unterbinden die Ostwald-Reifung (siehe 2.1.4). Zusätzlich wirken die anderen Tensidmechanismen der Schaumstabilisierung (siehe 2.1.7). Ein Beleg dafür ist die geringe Polydispersität der Blasengrößeverteilung bei den BCD-1-Schäumen, die auf die Unterbindung der Ostwald-Reifung zurückzuführen ist (Abbildung 45).

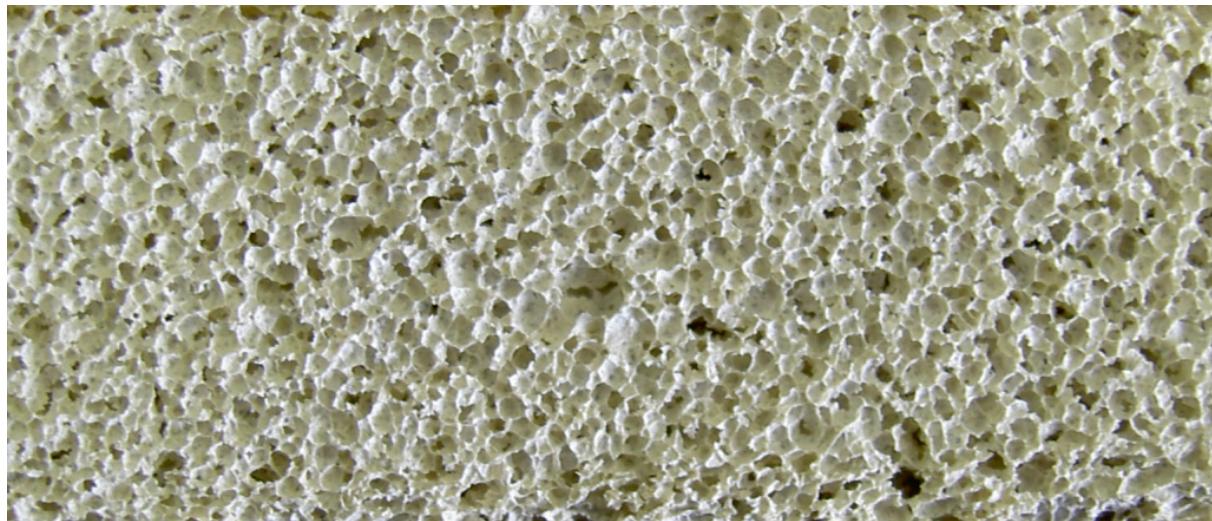


Abbildung 45: Typisches Erscheinungsbild einer „BCD-1-Keramik“

Mit der Rezeptur L1 konnte ein Schaum mit einem Raumgewicht von 175g/L hergestellt werden, der durch ein extrem gutes Schallabsorptionsspektrum besticht.

| Rezeptur | Feststoff 17,5 [%] | AOS [%] | Wasser [%] | H ₂ O ₂ [%] | BCD-1 [%] | AgNO ₃ (2,4mmol/L) [%] |
|----------|-----------------------|------------|---------------|--------------------------------------|--------------|---|
| L1 | 48,8 | 34,3 | 7,5 | 2,5 | 4,8 | 2,1 |

Tabelle 7: Rezeptur für den Polymerschaum L1

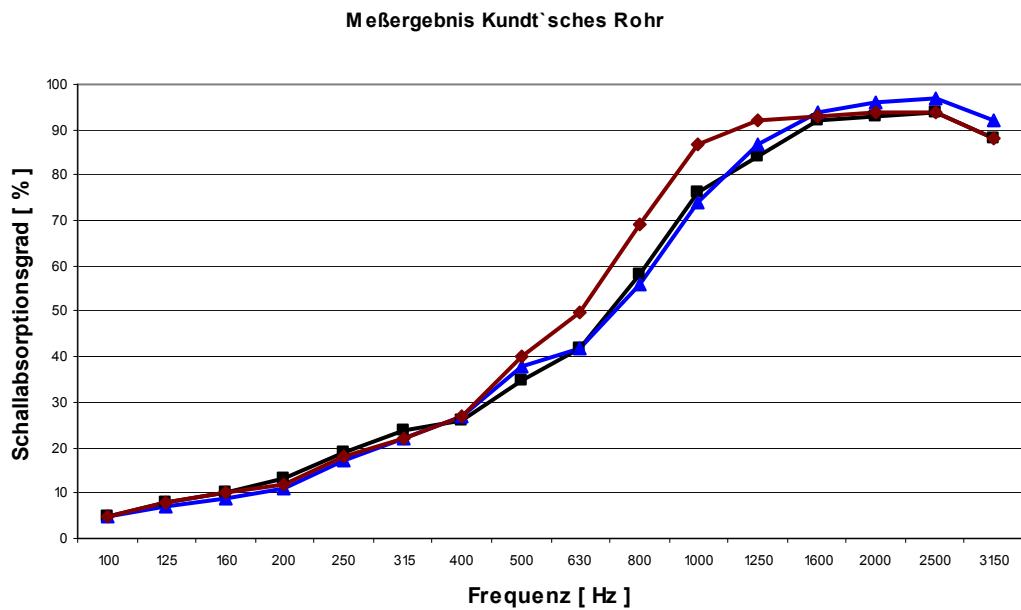


Abbildung 46: Schallabsorptionsspektrum verschiedener Proben von L1

Jedoch hat das BCD-1 in dem fertigen Schaum durch seine Tensidstruktur nicht die erwünschte hydrophobierende Wirkung, was die zusätzliche Verwendung eines Silans oder Siloxans erfordert.

Versetzt man die Rezeptur L1 z.B. mit Dynasilan 6598 bildet sich aber ein geschlossenporiger Schaum, der sich nicht als Akustik-Absorber eignet. Die Wechselwirkung von BCD-1 und dem oberflächenaktiven Siloxans führt dazu, dass sich wesentlich größere Poren ausbilden, die eine erhöhte Membranstärke aufweisen. Schalldurchlässige Membranen müssen eine wesentlich geringere Stärke aufweisen. Um dies zu erreichen kann man entweder die Blasen vergrößern oder die Anzahl der Blasen erhöhen. Im Hinblick auf die Stabilität der Schaumkörper wurde der zweite Weg favorisiert. Die Anzahl der Blasen ist (bei stabilen Schäumen ohne Ostwald-Reifung) nur von der Nukleierung kleiner Gasbläschen in der Startphase der Zersetzung des Wasserstoffperoxids abhängig. Durch Reduzierung der Katalysatormenge (AgNO_3) und gleichzeitiger Erhöhung der Wasserstoffperoxidmenge kann die Anzahl der Gasbläschen in der Nukleierungsphase deutlich erhöht werden. Schließlich konnten durch geeignete Variationen Rezepturen gefunden werden, die ebenso erfolgreich den Schall absorbieren wie es bei den anderen beiden Arten der Schaumstabilisierung bereits möglich war. Zwei Beispiele zeigt Tabelle 8.

| Rezeptur | Feststoff [%] | AOS [%] | Wasser [%] | Dynasilan 6598 [%] | H_2O_2 (13%) [%] | BCD-1 [%] | AgNO_3 0,76mmol/L [%] |
|------------------|---------------|---------|------------|--------------------|----------------------------------|-----------|--------------------------------|
| OP17.5-N0.100BCD | 50,6 | 31,8 | 4,0 | 2,3 | 9,1 | 0,5 | 1,9 |
| OP17.5-N0.101BCD | 50,6 | 31,8 | 4,0 | 2,3 | 9,1 | 0,25 | 1,9 |

Tabelle 8: Rezeptur für die Siloxan-Polymerschäume

Das Schallabsorptionsspektrum der Rezeptur OP17.5-N0.101BCD ist in Abbildung 47 dargestellt. Die gute Schallabsorption ist in diesem Fall darauf zurückzuführen, dass die Membranen der Blasen sehr dünn sind. Bei der Trocknung der Schäume bilden sich dabei schalldurchlässige Löcher zwischen den einzelnen Blasen, auf diese Weise „läuft sich der Schall in dem Schaum tot“. Dieses Aufbrechen der Blasen

wird zusätzlich durch die geringe Konzentration an BCD-1 begünstigt, die den Schaum nur auf das notwendige Minimum stabilisiert. In Abbildung 48 ist eine REM-Aufnahme eines solchen Schaums zu sehen.

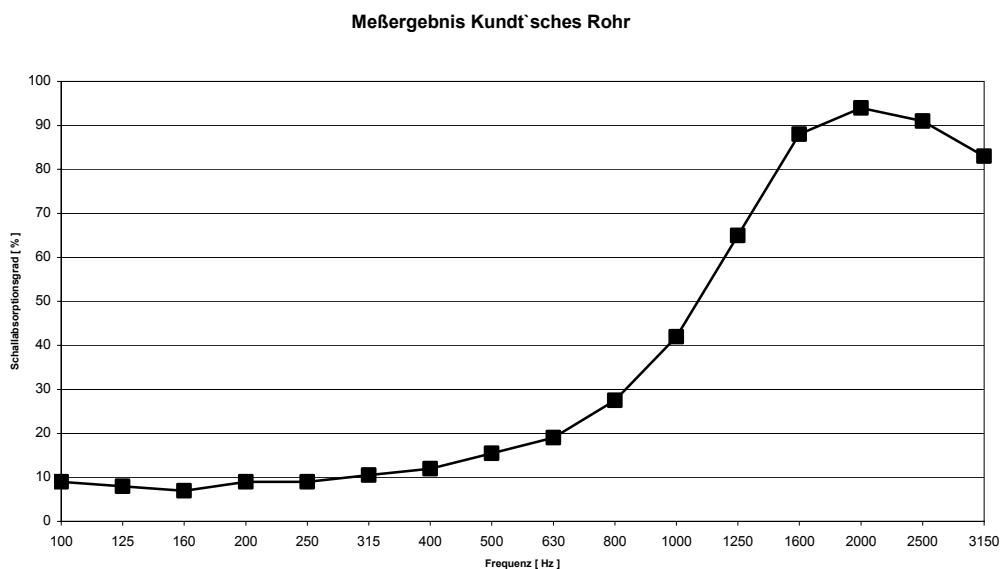


Abbildung 47: Schallabsorptionsspektrum von OP175.N0.101BCD

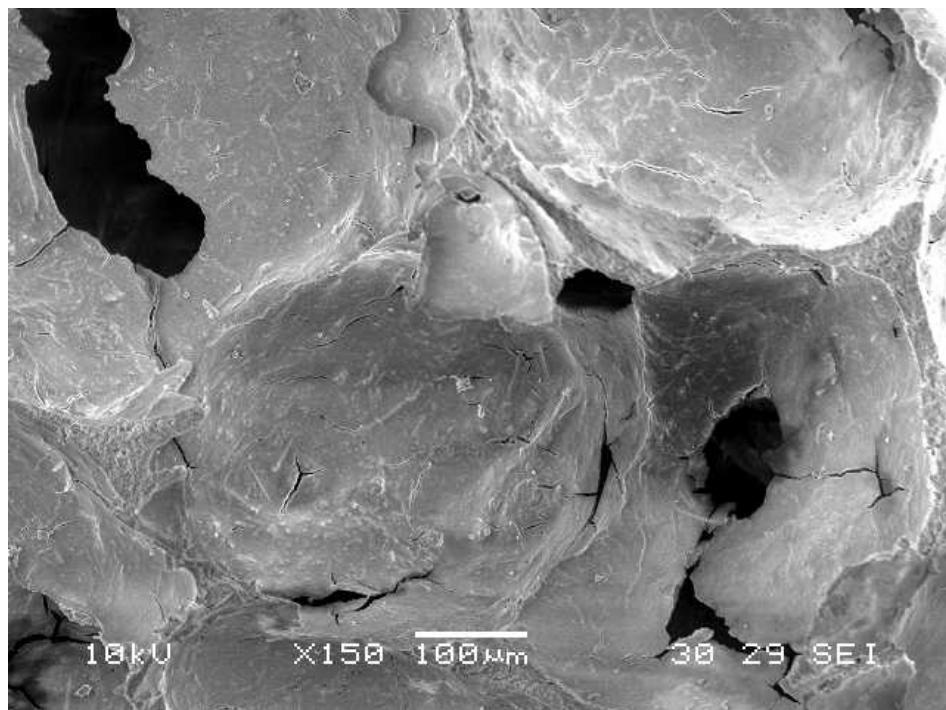


Abbildung 48: REM-Aufnahme eines BCD-1-Schaums

Die gleichmäßige Schaumstruktur der BCD-1-Schäume gestattet es, die Auswirkung von dem Hydrophobierungsmittel Dynasilan 6598 auf die mechanischen Qualitäten der Schäume zu testen. Es war bis zu diesem Zeitpunkt nicht möglich, Schäume gleicher Dichte und Schaumstruktur aber unterschiedlichem Siloxangehalt

herzustellen. Das Siloxan hat durch seine Oberflächenaktivität einen starken Einfluss auf die sich bildende Struktur (s. o.). Das größte Problem ist dabei die unterschiedliche Oberflächenspannung der wässrigen Phase gegenüber der Siloxanphase, die ja als Duplexfilm vorliegt. BCD-1 sorgt zwischen beiden Phasen für ein Gleichgewicht der Kräfte, indem es die unterschiedlichen Oberflächenspannungen der Phasen auf ein ähnliches Niveau bringt. Um die Auswirkungen des Dynasilans 6598 genauer zu untersuchen wurden folgende Rezepturen erstellt:

| Rezeptur | Feststoff 17.7 [%] | AOS [%] | Wasser [%] | Dynasilan 6598 [%] | H ₂ O ₂ (8%) [%] | BCD-1 [%] | AgNO ₃ 0,1mol/L [%] |
|----------|-----------------------|------------|---------------|--------------------------|---|--------------|--------------------------------------|
| 17.7.2A | 46,9 | 36,7 | 4,7 | 0 | 10,9 | 0,31 | 0,08 |
| 17.7.2B | 46 | 36 | 4,7 | 1,6 | 10,9 | 0,31 | 0,08 |
| 17.7.2C | 45,1 | 35,2 | 4,5 | 3,1 | 11,6 | 0,31 | 0,08 |
| 17.7.2D | 42,8 | 34,2 | 4,6 | 6,2 | 11,6 | 0,31 | 0,08 |

Tabelle 9: Rezeptur für die Polymerschäume mit unterschiedlichem Siloxangehalt

Die aus diesen Rezepten resultierenden Mineralschäume weisen alle eine Dichte von 210g/L auf. Zur Realisierung der gleichen Dichten musste der Anteil an Feststoff und Wasserglas mit steigendem Gehalt an Siloxan gesenkt werden. Als Folge senkt sich der Anteil der anorganischen Matrix, die das Gerüst für den Schaum bildet und dessen mechanischen Qualitäten ausmacht. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Gehälter an Siloxan auf die mechanischen Eigenschaften wurden anhand der Dreipunktbiegung bestimmt. In Abbildung 49 ist das aus den Dreipunktbiegungsversuchen hervorgegangene Diagramm dargestellt.

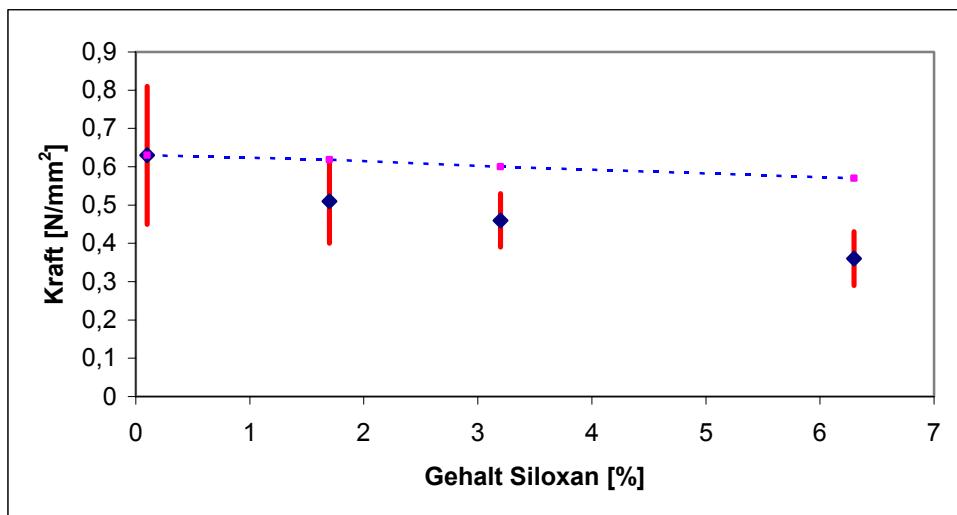


Abbildung 49: Mechanische Stabilität von Mineralschäumen mit steigendem Gehalt an Siloxan

(Die Proben für die Messung hatten die Maße (Länge, Breite, Höhe) von 100x50x20mm³. Die Auflageflächen hatten einen Abstand von 60mm, der Stempel eine Auflagefläche von 200mm². Die Angaben im Diagramm beziehen sich auf die maximale Kraft bezogen auf die Fläche des Stempels.)

Die Abnahme der Biegefestigkeit ist deutlich zu erkennen und signifikant höher als alleine durch den abnehmenden anorganischen Anteil zu erwarten wäre. Die zu erwartenden Werte werden durch die gestrichelte Linie wiedergegeben. Dieser Umstand wirkt ernüchternd, konnten doch bisher mit dem Siloxan viele gute Eigenschaften verbunden werden. Die Ursache scheint aber nicht nur in der Menge des Siloxans zu liegen. Die stärkere Abschwächung der mechanischen Stabilität kann nur darin begründet sein, dass das Siloxan die Ausbildung der anorganischen Matrix stört. Für diesen Fall gibt es zwei mögliche Erklärungen:

- Das Siloxan geht nicht vollständig in den Duplexfilm, sondern bildet teilweise eine Emulsion mit der Reaktionsmischung. Es kondensiert dann in der anorganischen Matrix und verbindet sich nicht mit ihr. Auf diese Weise entstehen Schwachstellen in der Struktur.
- Zum Zeitpunkt der Gelierung der anorganischen Matrix ist das Siloxan noch nicht vollständig kondensiert. Es ist noch in der Lage, sich in die Poren und Risse der anorganischen Matrix zu bewegen und auf diese Weise das Gefüge zu stören.

Die Verwendung von Tensiden als Schaumstabilisator begünstigt die erste Variante, da diese in der Lage sind mehr oder weniger stabile Emulsionen zu bilden. Eine genaue Klärung dieses Sachverhaltes wurde nicht angestrebt.

Auffällig ist die Abnahme der Standardabweichung der zum Bruch notwendigen Kraft, die mit in dem Diagramm aufgenommen ist (die Anzahl der Proben betrug n=11 für jeden Gehalt). Mit steigendem Gehalt an Siloxan sinkt sie deutlich ab. Das bedeutet, dass mit dem Gehalt an Siloxan die Struktur insgesamt gleichmäßiger wird und die Qualitätsschwankungen abnehmen, eine wichtige Aussage für die Serienproduktion.

Silicontenside

Erst in jüngster Zeit haben Arbeiten mit Silicontensiden zu Erfolgen geführt. Das Problem bei den Silicontensiden besteht in dem Verhältnis der Anteile an hydrophilien und hydrophoben Einheiten. Es wurden verschiedene Silicontenside mit prinzipiell gleicher Struktur verwendet (Abbildung 50).

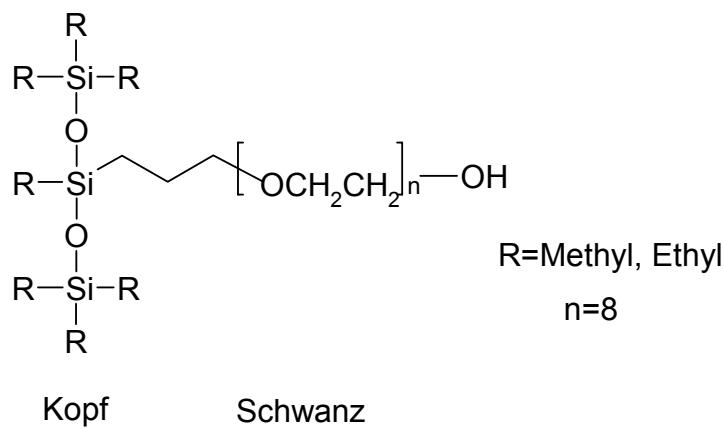


Abbildung 50: Struktur eines Polyalkylether modifizierten Heptaalkyltrisiloxans

Es handelt sich dabei um Polyethylenoxid (Schwanz) modifiziertes Heptaalkyltrisiloxan (Kopf). Mit Hilfe dieser Verbindungen ist es theoretisch möglich, durch Variation des hydrophilien und hydrophoben Anteils Tenside für eine große Anzahl von Anwendungen herzustellen. Ein solches Silicontensid ist auf Grund der Wechselwirkung mit beiden Phasen der Reaktionsmischung von großem Nutzen. Der hydrophobe Siloxankopf des Silicontensids sollte demnach gut mit dem Hydrophobierungsmittel in Wechselwirkung treten, während der hydrophile Polyalkyletheranteil die Verknüpfung mit der wässrigen Phase bildet. Die

Vorhersage, ob sich dieses Tensid als guter Schäumer für die hier gegebenen Anforderungen eignet beruhen hauptsächlich auf empirisch gewonnenen Erfahrungen

Grundsätzlich gilt für diese Art von Tensiden, dass Polyethylenoxid-Silicontenside (EO) besser schäumen als Polypropylenoxid-Silicontenside (PO). Ebenso sollte es sich bei der Alkylgruppe im Trisiloxan um eine Methylgruppe handeln. Es entscheidet also zum einen die Kettenlänge des Polyethylenoxids und die elektrosterische Struktur des Trisiloxans über die Verwendbarkeit des Silicontensids in der Reaktionsmischung. PO-Silicontenside werden in Form von Blockcopolymeren in der Technik oft zur Schaumzerstörung eingesetzt.

Durch Nachforschungen konnte durch ein Heptamethyltrisiloxan (L-7608 der Firma OSi) gefunden werden, das nicht nur ein guter Schäumer ist, sondern sich dank seines Siliconkopfes auch gut mit dem verwendeten Dynasilan 6598 und anderen Hydrophobierungsmitteln verträgt. Die für die Schaumstabilität negativen Wechselwirkungen werden durch die sehr gute Verträglichkeit mit beiden Phasen reduziert.

Neben den guten Schaumeigenschaften hat das L-7608 noch einen weiteren sehr großen Vorteil, der sich bei der Herstellung von offenzelligen Schäumen auszeichnet. Seine Siloxanstruktur macht das Tensid angreifbar gegenüber nukleophilen Gruppen wie den Hydroxidionen der Wasserglaslösung. Um dies zu untersuchen, wurde das Tensid 10min in siedender 50%iger Natronlauge am Rückfluss gerührt. Die ²⁹Si-NMR-Spektren des Eduktes und seines Zersetzungspunktes sind in Abbildung 51 dargestellt.

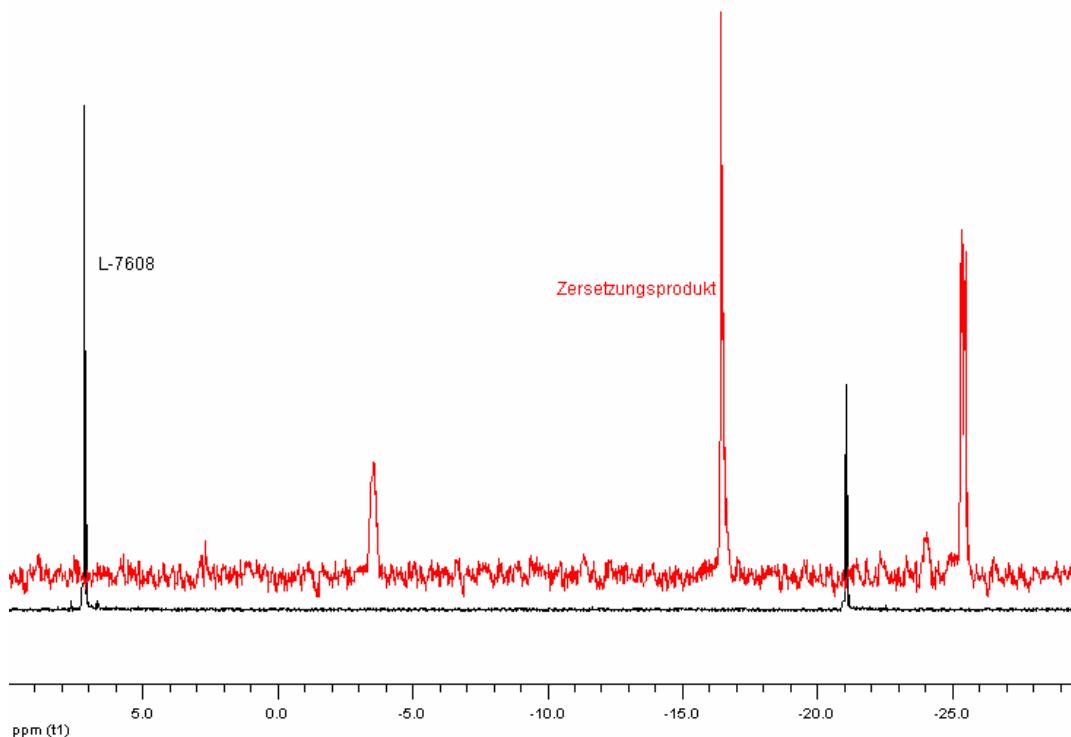


Abbildung 51: ^{29}Si -NMR-Spektren des Eduktes und seines Zersetzungproduktes von L-7608

Die terminalen Gruppen ($\delta = 7\text{ ppm}$) werden auf diese Weise hydrolysiert und abgespalten. Die ehemaligen Mittelgruppen ($\delta = -21\text{ ppm}$) können anschließend zu Ketten unterschiedlicher Länge polymerisieren. Die so entstandenen Ketten verbergen sich wahrscheinlich unter den Signalen bei $\delta = -16,5\text{ ppm}$ und $\delta = -25,5\text{ ppm}$, wobei sie teilweise deprotoniert vorliegen können. Bei dem Signal bei $\delta = -3,5\text{ ppm}$ handelt es sich wahrscheinlich um terminale Gruppen, die ebenfalls deprotoniert sind. Von dem Ausgangsprodukt sind keine Spuren mehr vorhanden.

Dieser Vorgang findet ebenfalls in der Reaktionslösung der Keramikmischung während des Schaumprozesses statt. Als Folge davon verliert das Schaumtensid mehr und mehr an Wirkung, da die Tensidmoleküle zersetzt werden, der Schaum wird instabil. Die recht geringe Zersetzungsgeschwindigkeit erlaubt im Vorfeld der Zersetzung jedoch noch die Ausbildung einer stabilen Schaumstruktur. Es ist sehr wichtig, dass das Tensid so lange schaumstabilisierend wirkt, bis die anorganische Matrix beginnt zu polymerisieren und die Viskosität somit auf ein Niveau steigt, indem der Schaum nicht mehr kollabieren kann. Verliert das Tensid zu diesem Zeitpunkt seine Wirkung, platzen die Membranen der Blasen und es wird ein offenzelliger Schaum gebildet.

In Abbildung 52 sind die Schallabsorptionsspektren eines der auf diese Art hergestellten Schäume abgebildet.

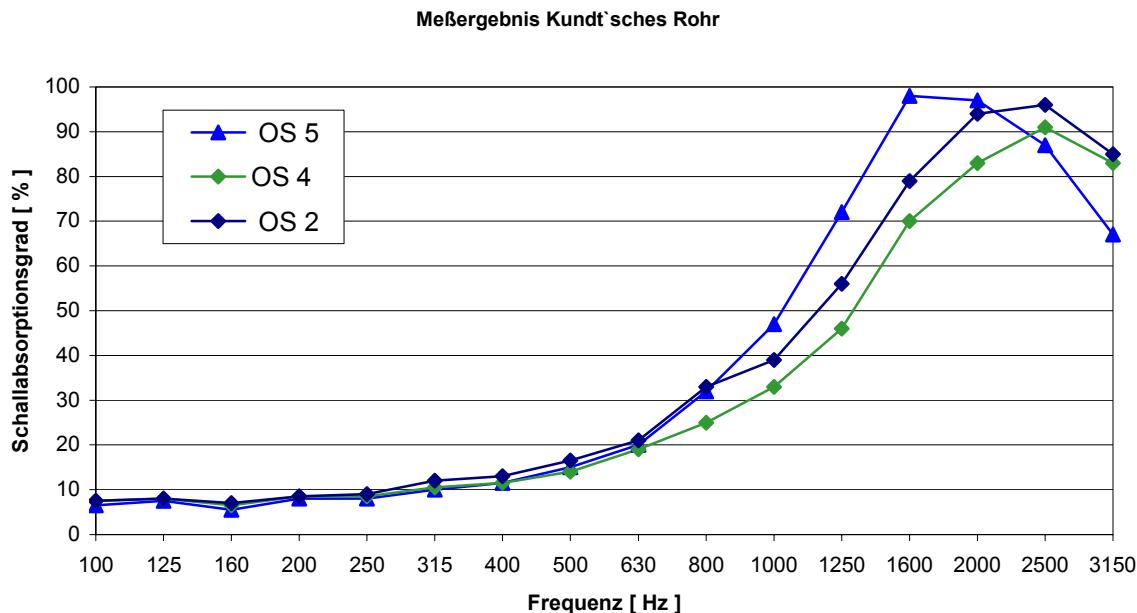


Abbildung 52: Schallabsorptionsspektrum der OS-Reihe

Die mit Hilfe von L-7608 hergestellten Schäume sind alle offenporig, wie man es an der sehr guten Schallabsorption erkennen kann. Einen sehr guten Einblick in die Schaumstruktur erlangt man mit der Raster-Elektronenmikroskopie. Abbildung 53 zeigt eine solche Aufnahme der Probe OS2.

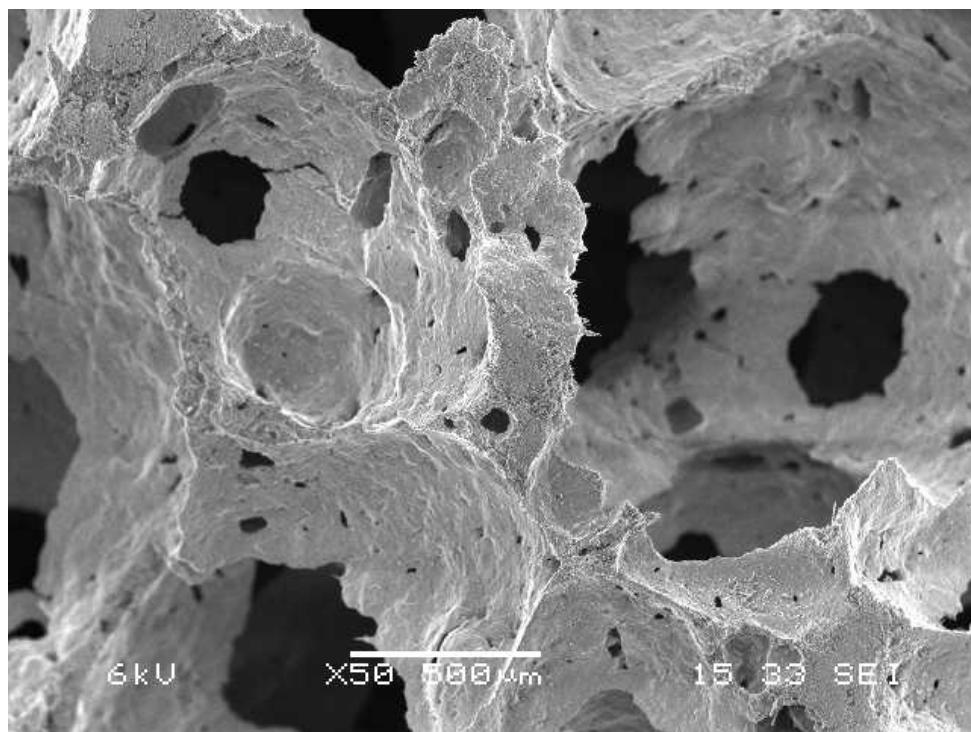


Abbildung 53: REM-Aufnahme der Probe OS2

Man erkennt deutlich die Plateau-Border, die den Schaum stabilisiert haben. Die Membranen dagegen sind relativ stark zerstört und weisen viele Löcher auf. Bei stärkerer Vergrößerung (Abbildung 54a) kann man die Oberfläche einer teilweise intakten Blase erkennen.

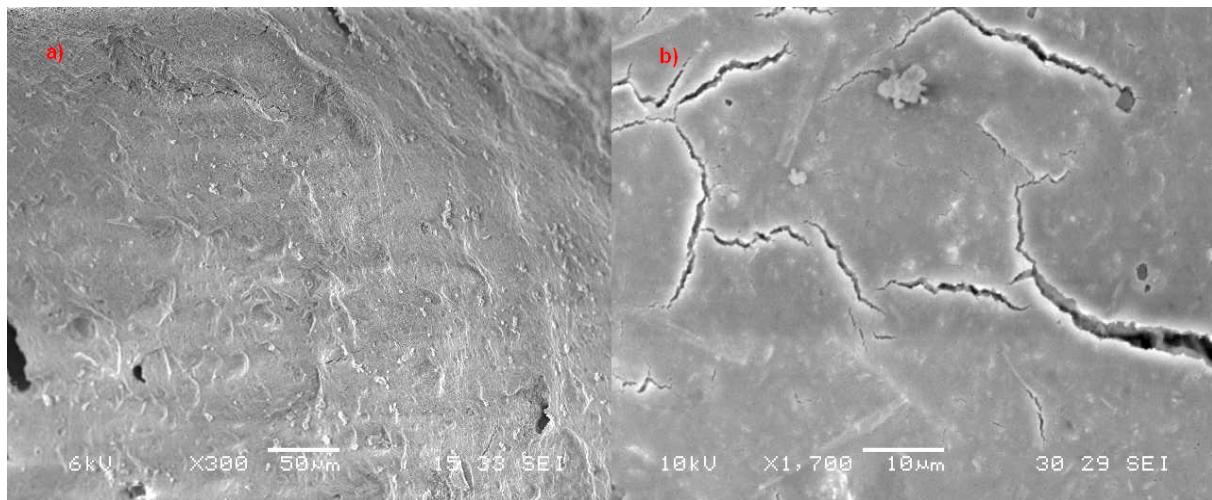


Abbildung 54: REM-Aufnahme der Oberfläche von Probe OS2 (a) und eines BCD-1-Schaums (b)

Die Strukturen auf der Oberfläche weisen daraufhin, dass die Masse bei dem Aufplatzen der Membranen teilweise noch flüssig war. Die hohe Viskosität der an-polymerisierten Reaktionslösung hat diese Fließbewegung konserviert. Die REM-Aufnahme in 54b hingegen zeigt die glatte Oberfläche eines BCD-1-Schaums. Auf diesem Bild kann man zusätzlich neben den Mikrorissen noch das nadelförmige Wollastonit erkennen.

| Rezeptur | Feststoff [%] | AOS [%] | Wasser [%] | Dynas. 6598 [%] | H ₂ O ₂ (6,6%) [%] | L-7608 [%] | AgNO ₃ 0,76mmol/L [%] |
|-------------|------------------|------------|---------------|-----------------------|---|---------------|--|
| 17.5-N.OS 2 | 51,6 | 32,8 | 0 | 2,3 | 9,0 | 2,3 | 1,9 |
| 17.5-N.OS 4 | 50 | 31,3 | 0 | 2,2 | 12,3 | 2,2 | 1,9 |
| 17.5-N.OS 5 | 50,5 | 31,7 | 0 | 2,2 | 12,4 | 1,0 | 1,9 |

Tabelle 10: Rezepturen für die Silicontensidschäume

4.3 Übertragung der Ergebnisse in die Technikumsanlage

Für die Versuche im Labor stehen grundsätzlich zwei Wege zur Verfügung:

1. Schäumung im Becher mit unterschiedlichen Mengen an Reaktionsstoff.
Bei dieser Variante ist es sinnvoll, dass Verhalten der Reaktionsmischung bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen zu testen.
2. Schäumung in einer kleinen Versuchsform.

Die Becher-Variante gibt guten Aufschluss über die Schaumstabilität der Rezeptur. Für die 2. Variante steht eine beheizbare Versuchsform mit den Abmessungen 20x10x2cm³ zur Verfügung. Die Schäumung in der Versuchsform kommt der Realität sehr viel näher, die Ergebnisse sind meist auf größere Formen übertragbar. Anhand der Probekörper lassen sich Testreihen für alle interessanten Prüfpunkte durchführen. Gute Rezepturen werden in die Technikumsanlage übertragen und dort angepasst und weiterentwickelt. Eine Anpassung ist notwendig, da zum einen die Reihenfolge bei der Vermischung eine andere ist und zum anderen der Grad der Vermischung an sich wesentlich höher ist als es im Labor möglich ist. Abbildung 55 zeigt die Technikumsanlage. Die Anlage basiert auf eine automatische Dosierung und einer Mischvorrichtung (ADM). Die Dosierung der Flüssigkeiten erfolgt durch fünf unabhängige Pumpen, deren Leistungsspektrum sich nach der jeweiligen Fördermenge richtet. Die Flüssigkeiten laufen kurz vor dem Einlass in das Mischohr zusammen. Die Feststoffmischung wird aus einem Vorratstrichter über eine entkoppelte Wägevorrichtung dosiert. Das Mischohr hat eine variable Drehzahl, eine gute Vermischung wird meist mit einer Drehzahl von 1200min⁻¹ erzielt. Die Verweildauer im Mischohr ist hauptsächlich von der Menge und Viskosität der Reaktionsmischung abhängig. Sie beträgt etwa 5-10s. Mit Hilfe der Technikumsanlage können kontinuierliche Fördermengen von 2500g/min erreicht werden. Dies entspricht bei einer Dichte von 300g/L etwa einem Schaumvolumen von 7L. Da die Reaktion der Komponenten schon mit dem ersten Kontakt der Flüssigkeiten untereinander einsetzt, wird die maximale Formgröße durch die Förderleistung begrenzt. Die Versuchsform wird in der Praxis zur Realisierung kurzer Taktzeiten und reproduzierbarer Produktqualitäten gleichmäßig auf 80°C aufgeheizt. Daher wird der kontinuierliche Produktstrom vor dem Einfüllen in die heiße Form in einem Gefäß gesammelt und die erforderliche Menge aus diesem Gefäß in die Form gegeben.

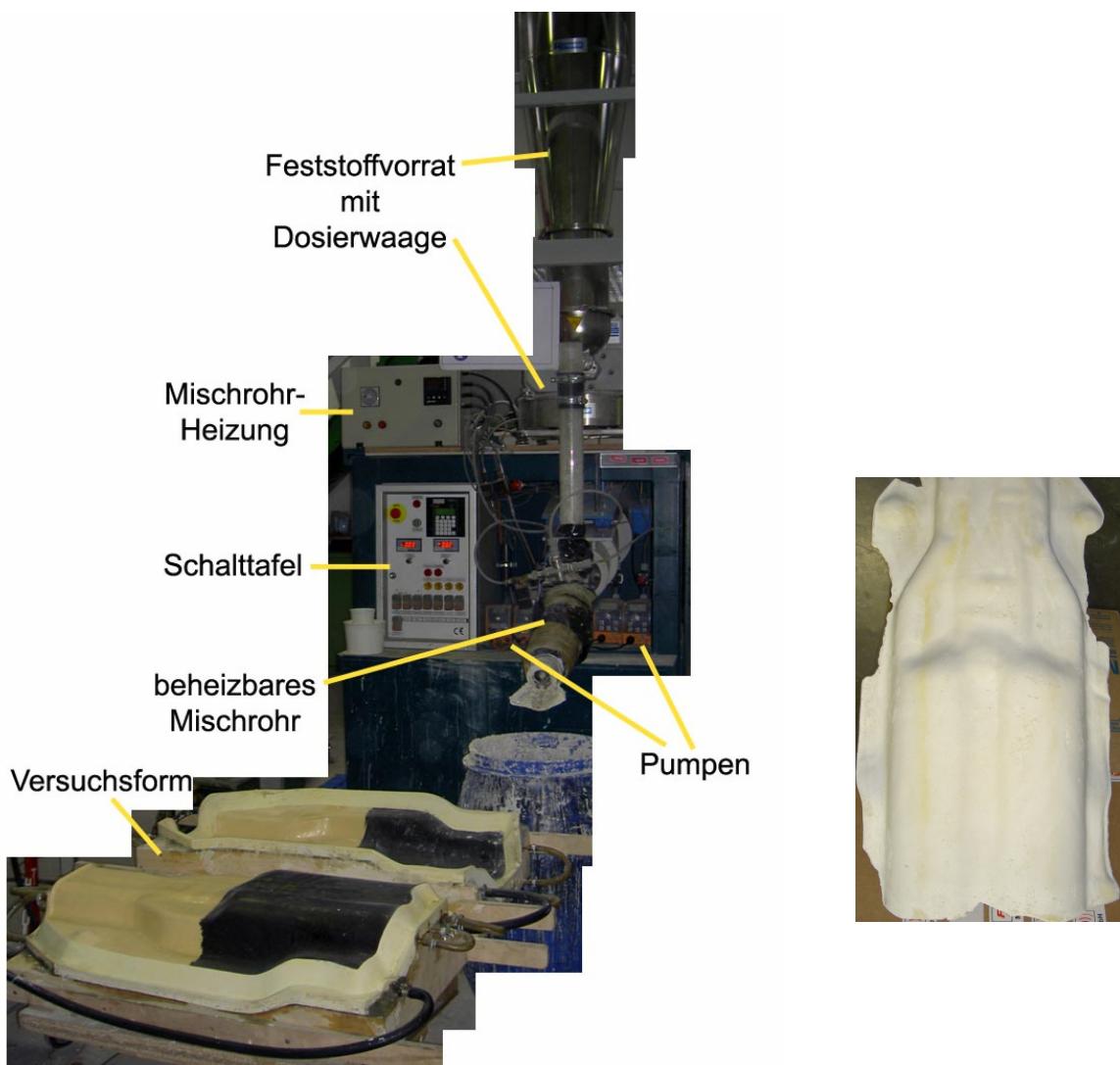


Abbildung 55: Die Technikumsanlage, Bauteil eines Hochtemperatur-Akustik-Absorbers

Auf diese Weise lassen sich Bauteile bis zu 7L Volumen realisieren. Rechts auf der Abbildung 55 ist ein auf diese Weise hergestelltes Bauteil für den Tunnelbereich eines Mercedes C190 zu erkennen.

Die so hergestellten Bauteile und Muster werden anhand eines Prüfprotokolls von den Mitarbeitern bemustert und bewertet (Anhang).

5. Experimentelles

5.1 Verwendete Chemikalien

Wasserglaslösung AOS, Woellner Silikat GmbH

Wasserglaslösung AOS-K, Woellner Silikat GmbH

Metakaolin AG3, Minoxid GmbH, Mülheim

Schamotte, Adolf Gottfried Tonwerke, Coburg

Aktives Aluminiumoxid, Nabaltec GmbH, Schwandorf

gebranntes Aluminiumoxid, Martinswerke, Köln

Fasern, Bungarten, Much

Wasserstoffperoxid, Stockmaier, Bielefeld

HCl, Merck

Methyltrimethoxysilan, ABCR

Methyltriethoxysilan, ABCR

Phenyltriethoxysilan, ABCR

Diphenyldiethoxysilan, ABCR

Dimethyldiethoxysilan, ABCR

Vinylpropylethoxypolysiloxan Dynasilan 6598, degussa

Propylmethoxsiloxan BSM 166, degussa

Octyltriethoxysilan, degussa

Natriumlaurylsulfat, BASF

Kokusfettsäureaminopropylbetain (Betain F), Goldschmidt

Lauraminoxid, degussa

Tensidmischung, Henkel

Calciumstearat, Condea, Condea Vista Company

Polymerdispersion BCD-1, BASF Coatings

Heptamethyltrisiloxane L-7608, GE Advanced Materials

5.2 Darstellung der Keramiken im Labor

Die Laborversuche sollten die Bedingungen der Technikumsanlage möglichst real widerspiegeln, um beim späteren scale up auftretende Probleme im Vorfeld ausschließen zu können.

Bei der Darstellung der Schäume ist grundsätzlich zu bedenken, dass die Vermischung aller Komponenten möglichst gut und schnell erfolgen muss. Stoffe, die nicht oder nur sehr langsam miteinander reagieren, können daher unmittelbar vor der Herstellung der Reaktionsmischung vermengt werden. Auf diese Weise können alle wasserlöslichen Komponenten wie die Tenside, Silbernitrat und Wasserstoffperoxid mit der benötigten Wassermenge eingewogen werden. Die katalytische Wirkung des Silbernitrats setzt erst beim Kontakt mit der Wasserglaslösung ein, da es dann als kolloidales Silberhydroxid vorliegt. Das Wasserglas wird in einem Rührgefäß aus Kunststoff eingewogen und mit dem Hydrophobierungsmittel versetzt. Diese beiden Komponenten reagieren langsam miteinander, daher muss zügig weitergearbeitet werden. Die vorher abgewogene Feststoffmischung (mit den evtl. darin vorhandenen Fasern) wird auf das Wasserglas gegeben. Die Mischung wird erst langsam und dann schnell mit einem handelsüblichen Handrührer für maximal 60 Sekunden unter gleichzeitiger Zugabe der wässrigen Lösung durchmischt, bis die Mischung homogen ist. Die Vermischung sollte bei Raumtemperatur stattfinden, da das Wasserstoffperoxid sonst zu schnell zersetzt wird. Die so hergestellte Reaktionsmischung sollte eine hohe Viskosität ähnlich wie geschlagene Sahne haben, am besten aber noch fließfähig sein. Die Mischung wird über die Kante des Rührgefäßes in die Form oder den Becher gegossen, auf diese Weise können eingerührte Luftblasen entweichen. Diese Luftblasen führen ansonsten zur Ausbildung von so genannten Lunkern.

Nachdem die Schaumbildung abgeschlossen ist und die Schäume fest geworden sind, werden die Muster im Trockenschrank für mindestens 2 Tage bei 80°C ausgehärtet und getrocknet. Bei Raumtemperatur werden die Keramiken nach etwa 4 Stunden fest, in der beheizten Form dauert der Vorgang bei 80°C ca. 15 Minuten.

5.3 Beschichtung von Mineralstoffen

Eine geeignete Rührapparatur mit Rückflusskühler wird zu $\frac{3}{4}$ mit technischem Ethanol gefüllt. Mit Hilfe des Ethanols wird eine Suspension mit dem zu beschichtendem Mineralpulver hergestellt. Die Konzentration an Mineralien sollte 20% nicht überschreiten. Als Katalysator für die Hydrolyse der Organoalkoxysilane wird Ammoniak (25%) verwendet. Die Konzentration des NH₃ in der Suspension sollte zwischen 1 und 5% liegen. Die zur Hydrolyse und Kondensation der

Organoalkoxysilane notwendige Wassermenge ist zu berechnen und wird ebenfalls der Suspension zugeführt. Je nach Beschichtungsgrad wird die Menge an Organoalkoxysilane mittels eines Tropftrichters in die Apparatur getropft. Es wurden Beschichtungen zwischen 3 und 15%, bezogen auf das Trockengewicht, hergestellt. Nachdem alle Komponenten vereinigt sind wird die Suspension solange am Rückfluss gekocht, bis in der Lösung keine Organoalkoxysilane mehr nachweisbar sind (NMR-Messung). Die Reaktion ist meist nach 3h abgeschlossen. Die nun beschichteten Festkörper werden am Rotationsverdampfer von den flüssigen Komponenten getrennt und im Trockenschrank getrocknet. Die ammoniakalische Ethanollösung kann für weitere Ansätze weiterverwendet werden, sollte aber vorher auf den Ammoniakgehalt (Titration) und den Wassergehalt (Dichte) getestet werden. Die Beschichtung lässt sich sehr gut durch Vergleich der Benetzbarkeit mit Wasser bestimmen, oder durch ^{29}Si -cpmas-NMR nachweisen (Abbildung 56).

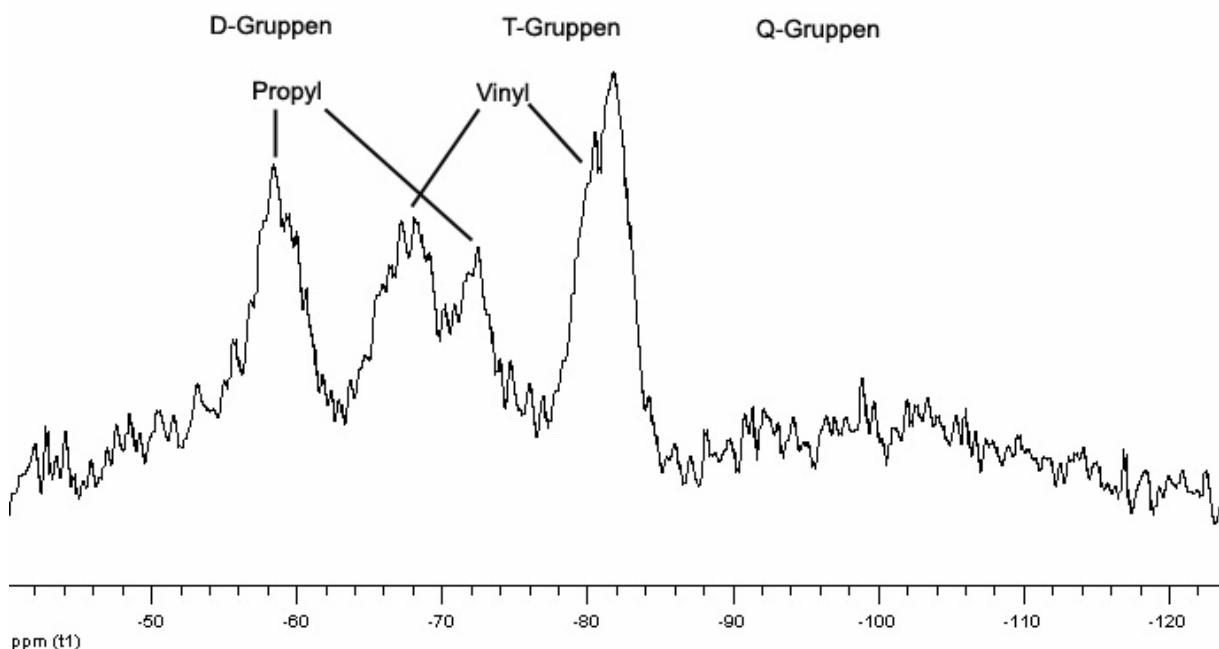


Abbildung 56: ^{29}Si -cpmas-NMR von Metakaolin, beschichtet mit Dynasilan 6598

Wie aus dem ^{29}Si -cpmas-Spektrum hervorgeht ist das Metakaolin vollständig mit dem Ethoxypropylvinylsiloxan Dynasilan 6598 beschichtet. Das sehr kleine Signal der Q³-Gruppen ($\delta = -90\text{ppm}$ bis -110ppm) spiegelt den geringen Anteil an verbliebenen Silanolen auf der Oberfläche des Metakaolins wieder. Stattdessen ist die Oberfläche mit D- und T-Gruppen von dem Ethoxypropylvinylsiloxan belegt.

Unreaktive Mineralien wie Wollastonit konnten erfolgreich durch Kochen in konzentrierter Salzsäure aktiviert werden. Bei dieser Prozedur werden aus der

Calciumsilikatstruktur des Wollastonits die Calciumionen gegen Protonen getauscht und die Oberfläche auf diese Weise mit reaktiven Silanolen besetzt.

5.4. Geräteparameter

5.4.1 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem NMR Spektrometer AMX 300 der Firma Bruker unter Verwendung der Fourier Transformationstechnik.

Als interne Locksubstanz dienten deuteriertes Wasser (D_2O), deuteriertes Aceton (C_3D_6O), deuteriertes Benzol (C_6D_6) und deuteriertes Chloroform ($CDCl_3$).

Die chemischen Verschiebungen werden bei den 1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Messungen auf Tetramethylsilan ($\delta=0ppm$) bezogen.

Parameter AMX 300:

Feldstärke: 7.05 Tesla

Messfrequenz ^{29}Si -NMR: 59.625 MHz

Für die Aufnahme der NMR-Spektren möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Marsmann bedanken.

5.4.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem FTIR-Gerät Modell P510 der Firma Nicolet aufgenommen. Sämtliche Substanzen wurden als KBr-Presslinge vermessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte an einem PC mit Hilfe des Programms ‚microcalc origin 5.0‘.

5.4.3 Differential-Scanning-Calorimetry

Die DSC Analysen wurden mit Hilfe eines DSC2 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Als Küvetten wurden Hochdruck-Stahl-Zellen verwendet. Die Messungen wurden dynamisch mit einer Heizrate von 2.5K/min durchgeführt. Die Starttemperatur betrug 250K, die Temperatur am Ende der Messung 420K.

5.4.4 Magnet Resonance Imaging (MRI)

Die MRI wurde als Applikationsmessung bei der Firma Bruker durchgeführt.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung eines Hochtemperatur-Akustik-Absorbers für den Automobilbau konnte erfolgreich realisiert werden und führte im Februar 2004 zu einer Patentanmeldung.

Die Basis für den Erfolg lieferte die Untersuchung der Vorgänge innerhalb der Reaktionsmischung. Die neuen Erkenntnisse beruhen zum größten Teil auf NMR-Spektroskopischen Messungen. Damit ist es zum einen möglich, Einblicke in das kinetische Reaktionsverhalten der Silikate der Wasserglaslösung zu erhalten. Dies ist vor allem bei der Verwendung unterschiedlicher Wassergläser interessant, da man z.B. durch das Verhältnis der Alkaliionen zu dem Silikatanteil Einfluss auf Art und Menge der verschiedenen Silikate der Wasserglaslösung nehmen kann. Die Auswirkungen eines veränderten M_2O/SiO_2 -Verhältnisses auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktionsmischung und auf die resultierende Struktur der Alumosilikate lassen sich somit verfolgen. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass die Art und die Einheitlichkeit der Alumosilikate hauptsächlich von dem Aluminiumoxid/Siliciumoxid-Verhältnis abhängt. Die so gebildeten Alumosilikate zeigen unterschiedliche mechanische Eigenschaften, die in Zukunft genauer klassifiziert werden müssen. Als gutes Beispiel kann man die Temperaturwechselbeständigkeit anführen, die mit sinkendem Silikatanteil zunimmt. Durch die neu gewonnenen Erkenntnisse konnten die Parameter für den Schaumprozess optimiert werden.

Mit Hilfe der neuen, effizienten Schaumstabilisatoren konnten moderne Hybridmaterialien hergestellt werden. Dabei wurde erstmals ein in der Basis anorganischer Schaum gewonnen, der intern hydrophobiert ist. Diese Art der Hydrophobierung hat deutliche Vorteile gegenüber einer externen Hydrophobierung, bei der das Hydrophobierungsmittel nachträglich auf den Körper aufgebracht wird. Die hohe Belastung der Bauteile im Tunnelbereich eines Automobils führen zu einem Verschleiß der Oberfläche, eine externe Hydrophobierung würde schließlich an Wirkung einbüßen. Diese Art der Hydrophobierung führt zusätzlich zu einer erhöhten Abriebfestigkeit der Produkte.

Des Weiteren konnten verschiedene Wege gefunden werden, gezielt Einfluss auf die Porenstruktur zu nehmen. Dies erlaubt neben der Verwendung des Hybridmaterials

als Akustikabsorber ebenso den Einsatz als Wärmeisolator im Hochtemperaturbereich. Dennoch wird immer ein Kompromiss zwischen vollständig offenzelligen und geschlossenzelligen Strukturen gefunden werden müssen, da z. B ein Wärmeisolator (geschlossenzzellig) ebenfalls eine gewisse schallabsorbierende Wirkung aufweisen sollte. Dies kann z.B. durch eine Kombination des erwähnten Blockcopolymers BCD-1 und des Silicontensids L-7608 erreicht werden, wobei auch Sandwichprodukte denkbar sind. Ebenso wird ein Kompromiss für den Anteil an organischen Verbindungen bei Hochtemperaturanwendungen gefunden werden müssen. So können Bauteile für den Einsatz in relativ kühlen Regionen (<250°C) zwar einen großen organischen Anteil (bis 20%) aufweisen und damit auch eine gewisse Flexibilität erreichen, im Hochtemperaturbereich (>600°C) sind organische Komponenten eher unzweckmäßig.

Eine weitere Anwendung ist im Bereich der Festkörperkatalyse denkbar. Durch BET-Messungen wurde die spezifische Oberfläche eines BCD-1-6598-Schaums mit 38mm²/g bestimmt. Dies ist für Festkörper ein recht hoher Wert und würde in Kombination mit einer offenzelligen Struktur durchaus für eine Eignung des Materials als Katalysatorträger sprechen.

Die erfolgreiche Übertragung der Laborversuche auf die Technikumsanlage lässt auf ein problemloses Up-scaling auf größere Produktionsanlagen hoffen. Diese Maßnahme kann nach weiteren Tests hinsichtlich der Praxistauglichkeit erfolgen.

Die bisherigen Anstrengungen haben sich gezielt mit der Verwendung des Materials im Zusammenhang mit dem Automobil befasst. Gerade die guten akustischen Eigenschaften und die hohe Recyclefähigkeit lassen vermuten, dass dieses Material für viele weitere technische Anwendung interessant ist.

Anhang

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------|----------------------------------|
| A | Konzentration |
| D | Diffusionskoeffizient |
| E | Gibb'sche Elastizität |
| g | Gravitationskonstanten |
| l | Membrandicke |
| m | Masse |
| p | Druck |
| Δp | Laplace Druck |
| t | Zeit |
| r | Radius |
| WA | Wasseraufnahme |
| δ | chemische Verschiebung |
| ε | Oberflächendehnungskoeffizienten |
| η | Viskosität |
| ρ | Dichte |
| γ | Oberflächenspannung |
| v | Aufstiegsgeschwindigkeit |
| cp | crosspolarisation |
| mas | magic angle spinning |
| OP-Schäume | offenporige Schäume |
| DPE | Diphenylethen |
| BCD-1 | Blockcopolymer |

Prüfungsvorschrift Alumosilikatschäume

Plattenmaterial

Erstellt: 5.11.03

Bezeichnung des Musters:

Die Bezeichnung erfolgt nach folgendem Schema:

Die erste Kennzeichnung erläutert die mögliche Verwendung des Schaums. Es wird unterschieden in **offenporigen (OP)** und **geschlossenporigen (GP)** Schäumen. Dabei ist das Ziel des Versuches gemeint und nicht etwa schon das Ergebnis.

- OP

Als erstes wird die verwendete Feststoffmischung erwähnt.

- OP17.5-

daran schließt sich die Härtermischung an. Dabei steht N für reines AOS (also hauptsächlich **Natriumsilikat**), K für AOS-K und NK für eine Mischung.

- OP17.5-NK

Die nächste Zahl teilt die Schäume nach dem verwendeten Silan. Schäume mit Dynasilan 6598 erhalten eine 1., Schäume ohne zu Hilfenahme von Silanen oder Siliconen erhalten eine 0., alle anderen eine 2.

- OP17.5-NK1.

Jetzt folgt die eine fortlaufende 3stellige Zahl für eine durchgehende Nummerierung, angefangen bei 100.

- OP17.5-NK1.100

wäre damit die Bezeichnung für den ersten offenporigen Schaum mit der Feststoffmischung 17.5, einer Mischung von AOS und AOS-K und Dynasilan 6598.

Ein Schaum mit BCD-1 würde demnach die Bezeichnung OP17.5-NK0.xxx erhalten.

An das Ende der Bezeichnung kommt ein P für Plattenmaterial. Bei Bauteilen erscheint entsprechend die Bauteilbezeichnung.

- OP17.5-NK1.100P

Alte Rezepturen werden jedoch nicht nachträglich in diese Klassifizierung aufgenommen.

1. Erste Prüfungen:

- 1.1. Viskosität der Mischung: Skala von 1 (flüssig wie Wasser) bis 6 (Maschine steht)
 1.2. Entformungszeit festhalten!

2. Nach dem Öffnen der Form:

- 2.1. Kollabiert: Ja/Nein, wenn ja dann etwas genauer (stark, leicht....). *Ist die Probe deutlich kollabiert wird die Prüfung hier abgebrochen.*
 2.2. Zustand der Oberfläche: 1 (glatt, keine Blasen oder Löcher) – 6 (sehr schlechte, löcherige Oberfläche)

3. Die Probe sollte jetzt sofort in den Trockenschrank überführt werden.

- 3.1. Temperatur:
 3.2. Trockenzeit:

4. Nach der Trocknung:

- 4.1. Rissbildung: 1 (keine Risse) - 3 (kleine, örtlich begrenzte Risse) – 6 (große Risse die sich über weite Teile erstrecken). *Liegt der Wert über 3 wird die Prüfung hier abgebrochen.*

Probekörperentnahme: Es sollten mindestens 4 Proben ausgesägt werden. Können mehr Proben der gleicher Qualität ausgesägt werden sind diese beim Bruchtest mit einzubeziehen. Grundsätzlich sollte versucht werden mit mindestens 3 Proben den Bruchtest durchzuführen. Nach dem Aussägen sind die Kanten mittels Druckluft zu entstauben.

- 4.2. Raumgewicht: Das Raumgewicht (RG) ergibt sich durch folgende Gleichung:

$$RG = \frac{m_G}{n \cdot V} \quad m_G = \text{Masse aller Probekörper [g]}$$

n = Anzahl Probekörper

V = Volumen Probekörper [L]

- 4.3. Homogenität: Weicht die Masse der einzelnen Probekörper um mehr als 10% voneinander ab ist dies zu vermerken. Die Masse der einzelnen Probekörper wird in 4.3.2. notiert und die Standardabweichung 4.3.3. berechnet.

- 4.4. Lunkerbildung: Die durchschnittliche Anzahl der Lunker pro Probe ist festzuhalten. Die ausgeschnittenen Proben werden dafür an einer beliebigen Ausgangsstelle markiert und entlang ihrer Außenkante gedreht. Als Lunker werden nur Blasen, die durch Luftzufuhr beim Vermischen entstanden sind, gewertet. Hier muss man deutlich von der Bildung großer Blasen durch leichtes Kollabieren der Schäume unterscheiden. Lunker treten nur gelegentlich bei sonst homogener Schaumstruktur auf. Liegen viele unterschiedlich große Blasen vor ist dies ein Zeichen für eine instabile Schaumstruktur und muss oben bei Punkt 2.1 festgehalten werden.
- 4.5. Porenstruktur: Hier sollte nur unterschieden werden, ob der Schaum OP oder GP ist.
- 4.6. Ostwald-Reifung: Eine starke Ostwald-Reifung ist ein deutliches Zeichen für ein zum Kollabieren neigenden Schaum (siehe 4.4). Sie wird durch eine breite Blasengrößenverteilung deutlich.
Bewertung:
1 (keine Ostwald-R., nahezu monodisperse Blasenverteilung) – 6 (breite Blasengrößenverteilung).
Liegen die Werte über 3 wird die Prüfung abgebrochen.

5. Akustik:

- 5.1. Kundt'sches Rohr: Die Messung erfolgt nach den üblichen Vorschriften. Von den gesägten Proben sollte nur eine vermessen werden. Werden mehrere vermessen, ist dies zu begründen.
- 5.2. α - Kabine: Diese Messung erfolgt nur, wenn mindestens 4 Platten hergestellt werden.

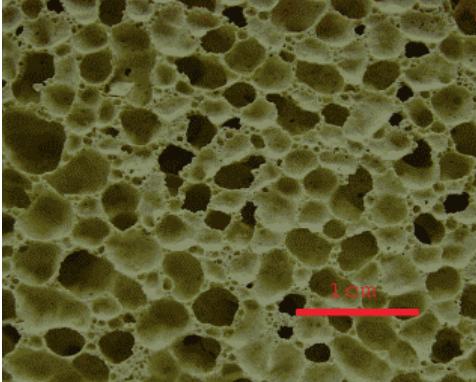
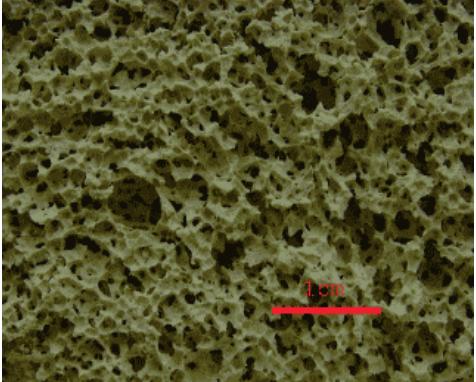
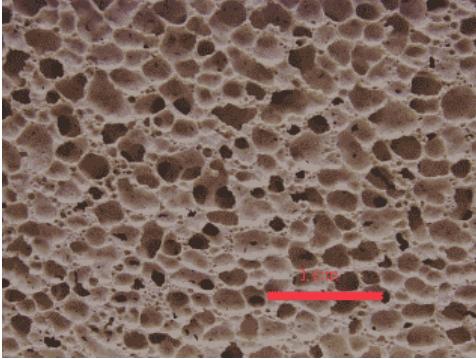
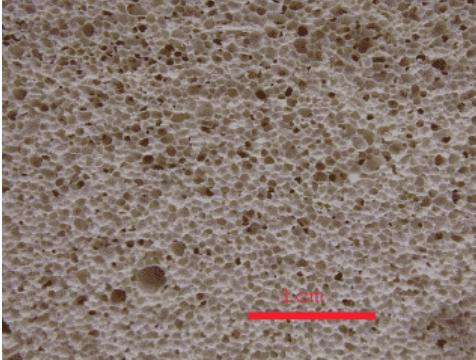
- 6. Wasseraufnahme:** Der Test teilt sich in zwei Teile. Zum einen wird der in der Automobilindustrie übliche Tropfentest durchgeführt. Zur besseren Beurteilung wird der Test nach DIN durchgeführt. Diese Prüfung wird an einer Probe durchgeführt. Hierzu wird ein Probekörper gewogen (m_1)

und anschließend bis zur Hälfte in **frisches** Wasser getaucht. Der Wasserbehälter ist vorher zu reinigen und 3-mal mit Wasser zu spülen, um evtl. Reinigungsmittelrückstände zu beseitigen. Nach 15min wird der Probekörper aus dem Wasser gezogen und für genau 5 Sekunden über der Wasseroberfläche abgetropft, jedoch ohne den Probekörper dabei stark zu erschüttern. Auf diese Weise kann überschüssiges, nicht anhaftendes Wasser abfließen. Anschließend wird er gewogen (m2). Die Wasseraufnahme (WA) berechnet sich nach:

$$WA = \frac{m2 - m1}{m1} \bullet 100$$

- 7. Dreipunktbiegung:** Die Dreipunktbiegung erfolgt mit der Zwick AP301. Es ist das Messprogramm Keramikschäum zu verwenden, das alle Probenparameter festlegt. Alle nicht verwendeten Probenkörper können für diese Messung herangezogen werden. Die Messung ist an das Rezepturprotokoll anzuhängen. Zusätzlich werden die Maximalwerte festgehalten. Sind bei Punkt 4.3. Inhomogenitäten aufgetreten, sind die zu den Werten zu notieren.
- Rückstellmuster:** Ein Probekörper wird zur späteren Begutachtung zurückgestellt. Dieser kann auch schon gebrochen sein.
- Foto:** Von dem Rückstellmuster wird ein Foto gemacht. Die Bedingungen werden noch festgelegt. (Abstand zur Kamera, Einstellungen...)
- Auswertung:** Ein kurzes Fazit über die Eignung der Rezeptur. Hier sollten auch Vergleiche zu vorherigen Proben gezogen werden. Ist die Probe Teil einer Reihenuntersuchung, ist auf jeden Fall ein Abschlußbericht zu schreiben.
- Sonstiges:** Hier ist festzuhalten, ob die Rezeptur Grundlage zur Erstellung weitere Rezepturen ist.
Sind mit der Rezeptur auch Bauteile geschäumt worden?

Abbildung einiger Schaumkeramiken

| | |
|---|--|
|  |  |
| offenzellig, bröselig | starke Ostwald-Reifung |
|  |  |
| geschlossenzellig, große Poren | offenzellig, große Poren |
|  |  |
| geschlossenzellig, mittlere Poren | offenzellig, kleine Poren |
|  |  |
| geschlossenzellig, kleine Poren | offenzellig, sehr kleine Poren |

Literatur

- [1] Hargus, P.; Mula J.:
Schutzrecht EP 0 341 203 A1: *Keramischer Schaum und Verfahren zur dessen Herstellung.*
- [2] Pfaff, E.; Aneziris, C.; Maier, H. R.:
Schutzrecht DE 196 05 149 A1: *Verfahren zur Herstellung poröser keramischer Strukturen.*
- [3] Dynamit Nobel AG, Zoche, G.:
Schutzrecht EP 0 148 280 B1: *Wasserhaltige härzbare Formmassen auf Basis von anorganischen Bestandteilen und Verfahren zur Herstellung von Formkörpern.*
- [4] Wilson, A. J.:
Foams: Physics, Chemistry and Structure, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1989
- [5] Tadros, Th. F.:
Surfactants, Academic Press, 1984, Inc. Kapitel 8: Vincent, B.: *Emulsions and Foams*
- [6] Prins, A.:
Principles of foam stability. In: Dickonson, G.: *Advances in food emulsions and foams*. Elsevier Appl. Sci., London, 1988, 91-122.
- [7] Mulder, H. and Walstra, P.:
The milk fat globule. Pudoc, Wageningen, 1974.
- [8] Lucassen, J.:
Dynamic properties of free liquid films an foams. In: Lucassen-Reynders EH, *Anionic surfactans: Physical chemistry of surfactant action*. Decker, New York, 1981, 217-266
- [9] H. F. Fink, Koerner, G., Goldschmidt AG, in:
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 20, VCH, Essen, Weinheim, 1972, S. 411 – 414,
- [10] Aus TECHNISCHER BACKGROUND ENTSCHÄUMER, TEGO®Foamex,
www.tego.de

- [11] Kulkarni, R. D., Goddard, E. D., Kanner, B.,
Ind. Eng. Chem. Fundam., 16 (4), 1977, S.472. Zitiert nach [10]
- [12] Ross, S., Nishioka, J.,
J. Colloid Interface Sci., 65 (2), 216 (1978), Abstract of papers 51st Colloid and
surface Science Symposium, Grand Island, N. Y., June 1977. Zitiert nach [10]
- [13] in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 21, S. 393 – 416,
VCH, Essen, Weinheim, 1972
- [14] L. S. Dent Glasser:
Sodium Silicates, Chemistry in Britain, 1982, 35-39
- [15] J. Rocha, J. Klinowski:
Festkörper-NMR-Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Metakaolin,
Angew. Chem. 102, Nr.5, 1990, S.539-541
- [16] K. J. D. MacKENZIE, I. Brown, R. Meinholt and M. E. Brown:
*Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence
Investigated by ²⁹Si and ²⁷Al Solid State NMR: I, Metakaolinite*, J. Am. Soc.,
68 [6], 1985, S.293-97
- [17] K. J. . MacKENZIE, I.Brown, R. Meinholt and M. E. Brown:
*Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence
Investigated by ²⁹Si and ²⁷Al Solid State NMR: II, High-Temperature
Transformation of Metakaolinite*, J. Am. Soc., 68 [6], 1985, S.298-301
- [18] J. Davidovits, R. Davidovits, C. James:
Second International Conference Geopolymere '99 Proceedings, Institut
Geopolymere, Saint-Quentin, France
- [19] H. Rahier, B. van Melle, J. Wastiels, X. Wu: *Low-Temperature synthesized
aluminosilicates glasses, Part I: Low-temperature reaction stoichiometry and
structure of a model compound*. J. Material Science, 31, 1996, S.71-79
- [20] H. Rahier, B. van Melle, J. Wastiels:
*Low-Temperature synthesized aluminosilicates glasses, Part II: Rheological
transformation during low-temperature cure and high temperature properties of
a model compound*. J. Material Science, 31, 1996, S.80-85
- [21] H. Rahier, W. Simns, B. van Melle, M. Briesemans:
*Low-Temperature synthesized aluminosilicates glasses, Part III Influence of
the composition of the silicate solution on production, structure and properties*.
J. Material Science, 32, 1997, S.2237-2247

- [22] G. C. Schweiker,
Sodium Silicates and Sodium Aluminosilicates, J. Am. Oil Chemists' Society, 55, 1978, S.36-40
- [23] aus www.quarzwerke.com
- [24] McNeil, K. J., DiCaprio, J. A., Walsh, D. A. and Pratt, R. F.:
Kinetics and mechanism of hydrolysis of a silicate triester, tris(2-methoxyethoxy)phenylsilane. J. Am. Soc., 102(6), 1980, S.1859-1865
- [25] Iler, R. K.:
The chemistry of silica. Wiley-Interscience, New York, 1979
- [26] Pohl, E. R., Osterholtz,F. D.:
Molecular characterization of composites interfaces, Vol. 27 Serie: *Polymer science and technology*, Kapitel: *Kinetics and mechanism of aqueous hydrolysis and condensation of alkyltrialkoxysilanes*, Plenum Press, New York and London, 1985, S.157-170
- [27] Marsmann, H. C.:
Oxygen-17 and silicon-29, Vol. 17 Serie: NMR Basic Principles and Progress, Kapitel: 29-Silicon NMR, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1994, S.65-235
- [28] Ackermann, J. und Damrath, V.:
Chemie und Technologie der Silicone II, Chemie in unserer Zeit, 23 Jahrg. Nr. 3, 1989, S.86-99
- [29] Marsmann, H. C.: Vongehr, M.: *Silicon NMR studies on dissolved silicates*. In: Falcone,J.S. (ed): Soluble Silicates. Washington, DC. Am. Chem. Soc., 1982, S.73-78
- [30] Holleman, Wiberg:
Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101 Auflage, de Gruyter, 1995
- [31] J. Thermal Analysis, Vol.37, 1991, S.1633-1656
- [32] B. N. Roy
J. Amer. Veram. Soc. 73, 1990, S.846
- [33] M. Ocana, V. Fornes, C,J, Serna:
J. Non-Cryst. Solids 107, 1989, S.187
- [34] J. Rocha, J. Klinowsky
Angew. Chem. 102, 1990, S.539
- [35] R. J. Bell
J. Phys. C 7,1974, S.265

- [36] Ferraris:
Building and Fire Research Laboratory, National Institute of Standards and Technology, 1995 Available from:
National Technical Information Service
Order number: PB96-131587
- [37] G. Sethumadhavan, S. Bindal, A. Nikolov, D. Wasan:
Stability of thin liquid films containing polydisperse particles, Physicochem. Eng. Aspects 204, 2002, S.51-62
- [38] Brüel & Kjaer,
Handbuch Kundt'sches Rohr
- [39] Bremser W. et all.:
Schutzrecht De 199 59 928 A1: *Wässrige Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung.*
- [40] Wolfgang Bremser
Polymere und Dispersionen mit DPE: Molekulare Kontrolle und moderne Materialien, Vortrag an der Universität Paderborn

Lebenslauf

Name: Andree Barg
Adresse: Penzlinger Straße 39
33102 Paderborn
geboren: 07.02.1973
Familienstand: Verheiratet, eine Tochter
Nationalität: Deutsch

SCHULBILDUNG

09.83 – 05.92 Gymnasium Petershagen
- Abitur -

BERUFLICHER BILDUNGSWEG

08.92 – 06.95 Ausbildung zum Chemielaboranten bei der BASF Pharma, Minden. Abschlussnote: Sehr gut
Vorsitzender der Jugend und Auszubildenden Vertretung (JAV)

07.95 – 12.95 Beschäftigung als Chemielaborant bei der BASF Pharma, Minden.
Analytik für die In-Prozesskontrolle; Präparative Tätigkeiten

01.96 – 02.97 Zivildienst beim DRK,
Ausbildung zum Rettungssanitäter

03.97 – 09.97 Beschäftigung als Chemielaborant bei der BASF Pharma, Minden.
Chemische Analytik für die Qualitätssicherung

| | |
|---------------|---|
| 10.97 – 10.01 | Studium der Chemie an der Universität Paderborn |
| 11.01 – 03.02 | Diplomarbeit an der Universität Paderborn - Thema: Neue anorganisch-organische Materialien- Abschlussnote: Sehr gut |
| 04.02 – heute | Promotion in der anorganischen Chemie Anorganisch-organische Hybridschäume |
| 04.03 – heute | Projektbetreuung bei der AKsys GmbH, Werk Bielefeld. Übertragung der Laborversuche auf den Technikumsextruder. |

Hiermit versichere ich, dass ich die vorgelegte Arbeit selbstständig ausgeführt, verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt worden.

Paderborn, den 27. Juli 2004

Andree Barg