

Fakultät für Anlagen-, Energie- und Maschinensysteme
Institut für Anlagen und Verfahrenstechnik

MASTERARBEIT

Aufbereitung chitosanbasierter Biopolymer-
Aerogele und Aufbau einer dreidimensionalen
Plattenware für den Einsatz als nachhaltige
Thermo-Isolierbox

von Bjarne Böttcher

Köln, 11.03.2022

Mat.-Nr.: 11143874

Referent: Tim Schubert, Prof. Dr.-Ing.
Korreferentin: Barbara Milow, Prof. Dr. rer. nat.

Sperrvermerk

Die vorliegende Masterarbeit basiert auf internen, vertraulichen Daten und Informationen des Unternehmens Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR). In diese Arbeit dürfen Dritte, mit Ausnahme der Gutachter und befugten Mitgliedern des Prüfungsausschusses, ohne ausdrückliche Zustimmung des Unternehmens und des Verfassers keine Einsicht nehmen. Eine Vervielfältigung und Veröffentlichung der Masterarbeit ohne ausdrückliche Genehmigung - auch auszugsweise – ist nicht erlaubt.

Erklärung

Ich versichere, die von mir vorgelegte Arbeit selbstständig verfasst zu haben. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Arbeiten anderer oder der Verfasserin/des Verfassers selbst entnommen sind, habe ich als entnommen kenntlich gemacht. Sämtliche Quellen und Hilfsmittel, die ich für die Arbeit benutzt habe, sind angegeben. Die Arbeit hat mit gleichem Inhalt bzw. in wesentlichen Teilen noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Köln, 11.03.2022

Ort, Datum



Rechtsverbindliche Unterschrift

Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung eines nachhaltigen Dämmmaterials auf Basis des Biopolymers Chitosan. Es soll die Möglichkeit aufgezeigt werden, herkömmliches Polystyrol als Dämmmaterial zu substituieren. Dazu wurde ein Hybrid-Aerogel aus Chitosan und einem Silica-Aerogel hergestellt.

Zur Herstellung des Hybriden-Aerogels wurde pulverförmiges Silica-Aerogel in verschiedenen Massenanteilen mit einer Chitosan-Lösung gemischt. Damit der Einfluss des eingetragenen Silicas untersucht werden konnte, wurde zusätzlich eine reine Chitosan-Lösung als Referenz angesetzt. Anschließend wurden aus den Hybrid-Lösungen große Mengen Beads hergestellt, die in einer Natriumhydroxid-Lösung gelierten. Durch überkritische Trocknung wurden die Gel-Beads in den Aerogel-Zustand überführt. Zuletzt gelang es, durch Kompression und einen Haftvermittler aus den einzelnen Beads Formkörper herzustellen.

Die Ergebnisse zeigten, dass ein Großteil der initialen Menge an Silica-Aerogel aus den Hybriden über den Herstellungsprozess ausgetragen wurde. Dennoch konnte die erfolgreiche Integration der Silica-Phase in das fibrillare Chitosan-Netzwerk mit Hilfe einer thermisch-gravimetrischen Analyse und Rasterelektronenmikroskopie bewiesen werden. Durch die Silica-Phase in den Hybriden-Aerogelen konnte die thermische Leitfähigkeit auf unter $30 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ verbessert werden. Die Untersuchungen der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens wurde mittels Stickstoffphysisorption durchgeführt und die Isothermen nach BET bzw. BJH ausgewertet. Ein Einfluss der Silica-Phase auf die spezifische Oberfläche wurde nicht festgestellt. Allerdings besetzten einzelne Silica-Partikel die offenen Poren des Chitosan-Netzwerkes, sodass das Porenvolumen der Hybrid-Aerogele herabgesetzt wurde.

Des Weiteren ist es gelungen sowohl zylindrische Formkörper, als auch Plattenware aus den Beads herzustellen. Die Verbindung der einzelnen Beads gelang unter der Verwendung eines Haftvermittlers und durch einen Formschluss mittels mechanischer Kompression. Dabei wurde herausgefunden, dass die Verwendung von über 10 Gew.-% an Haftvermittler die Aerogel-Struktur beschädigte. Des Weiteren war eine Kompression von 75 % des ursprünglichen Bead-Schüttvolumens notwendig, um einen stabilen Formkörper zu erhalten. In einer druckmechanischen Prüfung wurde festgestellt, dass mit steigendem Silica-Anteil die Stabilität der Formkörper abnahm. Die Druckstabilität betrug zwischen 1 und 0,4 MPa.

Abstract

The aim of this work is the production of a sustainable insulation material based on the biopolymer chitosan. The aim is to demonstrate the possibility of substituting conventional polystyrene as an insulating material. For this purpose, a hybrid aerogel was produced from chitosan and a silica aerogel.

To produce the hybrid aerogel, powdered silica aerogel was mixed in different mass proportions with a chitosan solution. In order to investigate the influence of the introduced silica, a pure chitosan solution was also prepared. Subsequently, large quantities of beads were prepared from the hybrid solutions and gelled in a sodium hydroxide solution. Supercritical drying was used to convert the gel beads to the aerogel state. Finally, compression and an adhesion promoter were used to produce molded bodies from the individual beads.

The results showed that a large part of the initial amount of silica aerogel was discharged from the hybrids via the manufacturing process. Nevertheless, the successful integration of the silica phase into the fibrillar chitosan network was demonstrated by thermal gravimetric analysis and scanning electron microscopy. The silica phase in the hybrid aerogels reduced the thermal conductivity to below $30 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. The investigation of the specific surface area and pore volume was performed by nitrogen physisorption and isotherms were evaluated according to BET and BJH, respectively. No effect of the silica phase on the specific surface area was found. However, individual silica particles occupied the open pores of the chitosan network, so that the pore volume of the hybrid aerogels was reduced.

Furthermore, it was possible to produce cylindrical moldings as well as plates from the beads. The individual beads were bonded using an adhesion promoter and by means of mechanical compression. It was found that the use of more than 10 % by weight of adhesion promoter damaged the aerogel structure. Furthermore, a compression of 75 % of the original bead bulk volume was necessary to obtain a stable molded body. In a compressive mechanical test, it was found that the stability of the molded bodies decreases with increasing silica content. The pressure stability was recorded between 1 and 0,4 MPa.

Abkürzungs- und Formelverzeichnis

BET	Brunauer-Emmett-Teller	
BJH	Barrett-Joyner-Halenda	
BSE	backscattered electrons	
EDX	energy dispersive X-ray	
EtOH	Ethanol	
GHP	Guarded-Hot-Plate	
HSP	Hansen-Solubility-Parameters	
HMDS	Hexamethyldisilazan	
NaOH	Natriumhydroxid	
REM	Rasterelektronenmikroskopie	
SE	Sekundärelektronen	
TEOS	Tetraethoxysilan	
TGA	thermisch-gravimetrischen Analyse	
TMOS	Tetramethoxysilan	
UT	Ultra Turrax	
UTC	Ultra Turrax Cabot	
A	Fläche	m ²
F	Kraft	N
h	Höhe/Dicke	m
m	Masse	kg
P	Packungsdichte	%
P _{cr}	Kritischer Druck	bar
p	Druck	bar
p ⁰	Atmosphärendruck	bar
p _c	Kapillardruck	bar
r _c	Porenradius	nm
S	Schrumpfung	%
S _{BET}	Spezifische Oberfläche nach BET	m ² /g
T	Temperatur	K
T _{cr}	Kritische Temperatur	K
V	Volumen	m ³
v	Volumenanteil	-
V _{pore,tot.}	Totales Porenvolumen	cm ³ /g
γ	Oberflächenspannung	N/m

ε	Stauchung	%
λ	Thermische Leitfähigkeit	W/(m·K)
ρ	Dichte	kg/m ³
ρ_e	Umhüllende Dichte	kg/m ³
ρ_s	Skelettale Dichte	g/m ³
ρ_{sch}	Schüttdichte	kg/m ³
σ	Spannung	Pa
ϕ	Porosität	%

Inhaltsverzeichnis

Sperrvermerk	I
Erklärung	II
Kurzfassung	III
Abstract	IV
Abkürzungs- und Formelverzeichnis	V
Einleitung	1
1 Stand des Wissens	2
1.1 Definition Aerogel	2
1.1.1 Silica Aerogele	3
1.1.2 Chitosan und Chitosan-basierte Aerogele	5
1.1.3 Hybride Chitosan-Silica-Aerogele	8
1.2 Herstellungsverfahren biobasierter Aerogele	10
1.2.1 Löslichkeit von Chitosan	11
1.2.2 Verfahren zur Herstellung von Beads	12
1.2.3 Gelierungsmechanismen von Polysaccharidtropfen	16
1.2.4 Lösungsmittelaustausch	18
1.2.5 Trocknungsmethoden	20
1.2.6 Formgebung durch Klebverbindung	24
1.3 Charakterisierungsmethoden für Aerogele	26
1.3.1 Helium Pyknometrie (Skelettale Dichte)	26
1.3.2 Thermische Leitfähigkeit	27
1.3.3 Gas-Adsorption: BET und BJH.....	28
1.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	31
2 Experimente	33
2.1 Materialien	33
2.2 Untersuchung der Integration von Cabot in Chitosan	33
2.3 Probenherstellung	36
2.3.1 Herstellen der Lösungen.....	36
2.3.2 Anwendung des JetCutters	37
2.3.3 Neutralisation und Lösungsmittelaustausch.....	39
2.3.4 Trocknung	39
2.3.5 Formgebungsversuche	41
2.4 Analyse der Aerogelstruktur.....	45

2.4.1 Schüttdichte, skelettale Dichte und Porosität.....	45
2.4.2 Partikelgrößenverteilung.....	46
2.4.3 Thermische Leitfähigkeit.....	47
2.4.4 Gas-Adsorption: BET und BJH.....	47
2.4.5 REM-Aufnahmen und EDX-Analyse	48
2.4.6 Thermisch-gravimetrische Analyse (TGA)	48
3 Ergebnisse und Diskussion.....	49
3.1 Aerogel-Beads.....	50
3.1.1 Schüttdichte, skelettale Dichte, Porosität.....	50
3.1.2 Partikelgrößenverteilung.....	51
3.1.3 Thermische Leitfähigkeit.....	52
3.1.4 Gas-Adsorption: BET und BJH.....	53
3.1.5 REM-Aufnahmen; EDX-Analyse.....	58
3.1.6 Thermisch-gravimetrische Analyse (TGA)	60
3.2 Formgebungsergebnisse	61
3.2.1 Kompression und Druckprüfung.....	62
3.2.2 Formgebung durch Kompression mit Form.....	65
3.2.3 Formgebung durch Kompression und Haftvermittler	67
4 Fazit und Ausblick.....	69
Literaturverzeichnis.....	71
Anhang.....	75
A1 Röhrelemente.....	75
A2 Parameter des JetCutters	76
A3 Neutralisation und Lösungsmittelaustausch	77
A4 Trocknung.....	78
A5 Formgebungsversuche	79
A6 Berechnung der Erwartungswerte der Wärmeleitfähigkeit.....	80
A7 Kompression und Druckprüfung	82

Einleitung

Die Erforschung von Aerogelen auf Polysaccharidbasis, oder auch Biopolymer-Aerogele genannt, ist seit den letzten Jahren von großem Interesse. Nach Studien zu anorganischen Aerogelen und synthetischen Polymer-Aerogelen, stehen neuerdings polysaccharidbasierte Aerogele im Fokus der grünen Chemie. Der Verzicht auf toxische Komponenten im Verarbeitungsprozess eröffnet diesen Materialien eine Reihe vielversprechender Anwendungen wie z.B. erneuerbare, thermische Dämmmaterialien. In diesem Fall wird die Idee verfolgt eine nachhaltige Alternative für Thermoboxen im Lebensmittelbereich zu entwickeln, um das herkömmliche Produkt aus Polystyrol zu substituieren. Im konkreten Anwendungsfall ist es das Ziel eine Thermobox zu entwickeln, die in der Schifffahrt unter anderem für die Lagerung und den Transport von Fischfang eingesetzt werden kann. In der Schifffahrt wird derzeit herkömmliches Polystyrol zur Lagerung der gefangenen Fische oder Krabben verwendet. Während der Seefahrt kommt es häufig zum Verlust einiger Boxen in den Meeren. Die Boxen werden durch Gezeitenkräfte zerkleinert, jedoch nicht abgebaut und gefährden so den Lebensraum von Pflanzen und Tieren im Meer. Vor diesem Hintergrund ist es das Ziel, ein Aerogel basierend auf dem marinen Biopolymer Chitosan zu entwickeln, um die herkömmlichen Thermoboxen aus Polystyrol zu ersetzen.

Chitosan wird durch Deacetylierung von Chitin aus Abfällen der Fischindustrie, wie z.B. Krabbenschalen, gewonnen. Deacetyliertes Chitin wird als Chitosan definiert, wenn der Acetylierungsgrad unter 50 % liegt. Der Deacetylierungsgrad und das Molekulargewicht von Chitosan beeinflussen alle physikalisch-chemischen Eigenschaften, die Löslichkeit und die Viskosität und können den Anwendungsbereich von Chitosan bestimmen. Chitosan findet derzeit hauptsächlich Anwendung in Systemen zur Abgabe von Arzneimitteln, Lebensmittelzusatzstoffen, Wasseraufbereitung und als Träger für Zellen und Enzyme. Durch die Synthese zu einem Aerogel ist es möglich auf Basis von Chitosan einen Werkstoff herzustellen, der die Dämmwirkung der herkömmlichen Thermobox erreichen kann. Des Weiteren ist das fertige Produkt damit sowohl biobasiert, als auch biologisch abbaubar und verfolgt den Ansatz der Kreislaufwirtschaft.

Vor diesem Hintergrund ist es zunächst das Ziel der Arbeit, die Vorteile des biobasierten Grundstoffes mit den Vorteilen der Werkstoffklasse Aerogel zu verbinden, um so ein nachhaltiges Ersatzprodukt für kunststoffbasierte Dämmstoffe zu entwickeln. Dazu soll ein Hybrid-Aerogel, basierend auf Chitosan, entwickelt werden. Das Hybrid-Aerogel wird vorwiegend aus Chitosan und zu definierten Mengen aus einem Siliciumdioxid-Aerogel bestehen. Die Beimischung des Silica-Aerogels soll der Verbesserung der thermischen Dämmwirkung des Hybriden dienen. Anschließend soll in einem Formgebungsprozess ein Demonstrator in Form einer Platte entsprechend der gewünschten Anforderungen gefertigt werden, um Möglichkeiten die herkömmlichen Thermoboxen aus Polystyrol zu ersetzen aufzuzeigen.

1 Stand des Wissens

Das folgende Kapitel ist in drei Abschnitte gegliedert. Zu Beginn wird der Begriff Aerogel definiert. Folgend werden Aerogel basierend auf Chitosan, Siliciumdioxid und Hybride aus beiden Materialien vorgestellt und charakterisiert. Im zweiten Abschnitt wird der Herstellungsprozess von Biopolymer-Aerogelen schrittweise dargestellt. Zuletzt werden essentielle Charakterisierungsmethoden zur Beschreibung von Aerogelen erläutert.

1.1 Definition Aerogel

Der Begriff Aerogel ist nicht streng definiert, was in einer uneinheitlichen Verwendung des Begriffs in der Literatur resultiert.

Gemäß der IUPAC-Terminologie handelt es sich bei Aerogelen um Gelkörper, die aus einem mikroporösen Feststoff bestehen, in dem die dispergierte Phase ein Gas ist [1].

Diese Definition wird jedoch von der wissenschaftlichen Gemeinschaft als unzureichend angesehen, da sie besagt, dass Aerogele ausschließlich mikroporöse Materialien sind. Die meisten Aerogele bestehen typischerweise aus mehreren Arten und Größen von Poren, insbesondere Mesoporen. [2]

Aerogele wurden erstmals von Kistler 1932 hergestellt. Kistler stellte Silica-Aerogele mithilfe des von ihm entwickelten Sol-Gel-Verfahrens her. Dabei führte Kistler den Begriff „Aerogel“ ein, um Gele zu beschreiben, bei denen die Porenflüssigkeit durch überkritische Trocknung gegen Luft ausgetauscht wurde, ohne dass das feste Netzwerk dabei kollabiert [3]. Damit koppelt Kistler die Definition eines Aerogels an den überkritischen Trocknungsprozess.

Hüsing und Schubert schließen in ihrer Definition andere Trocknungsmethoden nicht aus. So definieren sie Aerogele als „Materialien, bei denen die typische Porenstruktur und das Netzwerk weitgehend erhalten bleiben, wenn die Porenflüssigkeit eines Gels durch Luft ersetzt wird“ [4]. Somit konzentriert sich diese Definition auf die Gasphase der Porenstruktur, die aus Luft bestehen muss. Die Ausdehnung und Struktur der Gasphase muss der Flüssigphase des Gels entsprechen.

Eine aktuellere Definition wurde von Leventis veröffentlicht. Darin definiert er Aerogele als ein offenes, nicht flüssiges kolloidales Netzwerk oder Polymernetzwerk, das durch ein Gas in seinem gesamten Volumen expandiert und durch die Entfernung aller Quellmittel aus einem Gel ohne wesentliche Volumenverringerung oder Netzwerkverdichtung gebildet wird [5]. Im Vergleich zu Hüsing und Schubert geht Leventis in seiner Definition auf die feste Phase der Nanostruktur eines Aerogels ein. Dabei seien Aerogele aus der Verknüpfung kolloidaler Teilchen in einem Sol unter Bildung eines festen Netzwerkes definiert. Die typische Struktur eines solchen Netzwerkes kann als verknüpfte Perlenkette beschrieben werden und ist in Abb. 1-1 A dargestellt.

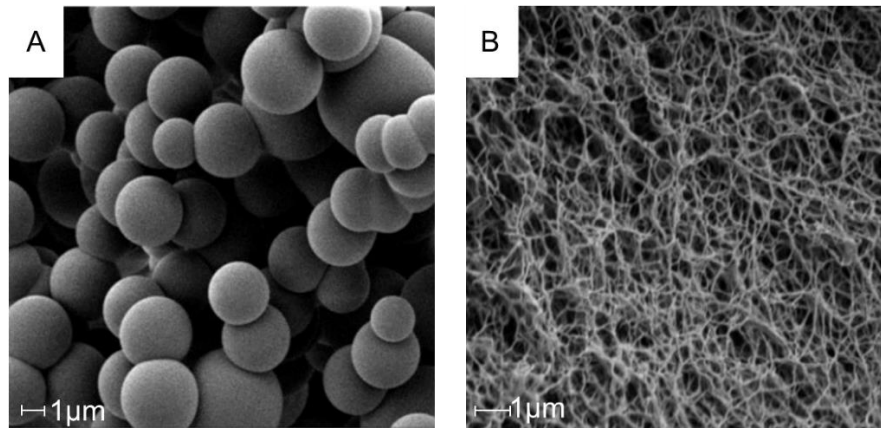


Abb. 1-1 REM Aufnahmen eines A: Resorcin-Formaldehyd-Aerogels [6] und B: Cellulose-Aerogels. [7]

Im Vergleich dazu weisen polysaccharidbasierte Aerogele typischerweise ein fibrilläres Netzwerk auf (siehe Abb. 1-1 B), sodass die Definition von Leventis nicht zutrifft.

Dementsprechend lassen sich polysaccharidbasierte Aerogele sowohl nach Kistler, als auch nach Hüsing und Schubert definieren. Die Trocknung erfolgt überkritisch und die Gasphase der Porenstruktur besteht aus Luft.

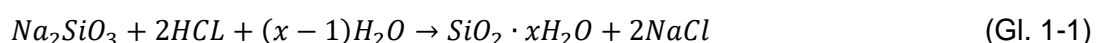
Innerhalb dieser Masterthesis wird ein Hybrid-Aerogel aus Chitosan und Silica hergestellt. Daher werden diese Materialien und ihre Eigenschaften im Folgenden genauer betrachtet.

1.1.1 Silica Aerogele

Aerogele auf der Basis von Siliciumdioxid (SiO_2) werden allgemein als Silica-Aerogele bezeichnet und sind seit ihrer Erfindung durch Kistler eine der am meisten untersuchten Aerogele [8]. Der Syntheseweg von Silica-Aerogelen lässt sich in drei Schritte gliedern. Zu Beginn wird ein Gel hergestellt. Daran schließt sich ein Alterungsprozess an. Zuletzt wird das Gel getrocknet, um das gewünschte Produkt zu erhalten. [9]

Die Herstellung des Gels erfolgt über den Sol-Gel-Prozess. Ein Sol ist eine Flüssigkeit in der feste Teilchen, dessen Abmessungen im kolloidalen Bereich (1-1000 nm) liegen, dispergiert sind. Ein Gel ist ein kolloidales System mit festem Charakter, in dem die dispergierte Substanz ein kontinuierliches, festes Gerüst bildet, das in der Regel von einer Flüssigkeit durchdrungen ist. Ein Gel ist als ein dreidimensionales Netzwerk vorzustellen, dessen Poren mit einem Lösungsmittel gefüllt ist. [9]

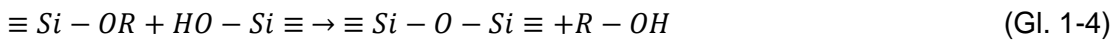
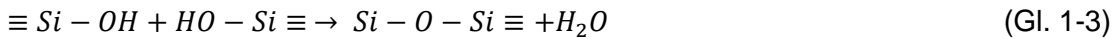
Kistler stellte Silica-Aerogel aus überkritisch getrockneten Gelen her, die er aus der Reaktion einer wässrigen Na_2SiO_3 („Wasserglas“) mit Salzsäure synthetisierte [3]. Der Reaktionsablauf ist in folgender Gleichung (Gl. 1-1) dargestellt.



In den Poren des entstandenen Hydrogels ist Wasser und Salz enthalten, das vor der überkritischen Trocknung herausgewaschen werden muss.

Anstelle von Wasserglas werden heutzutage tetrafunktionale Alkoxysilane, wie beispielsweise Tetramethoxysilan (TMOS) oder Tetraethoxysilan (TEOS), zur Herstellung

von Silica-Aerogelen verwendet [8]. In Anwesenheit von Wasser und einer Säure oder Base reagieren Alkoxysilane über gleichzeitig ablaufende Hydrolyse (Gl. 1-2) und Polykondensation ((Gl. 1-3) und (Gl. 1-4)) zu salzfreien Alcogelen. [10]



Hydrolysierte Silane bilden die Startzentren der anschließenden Polykondensation. Die Kondensationsreaktionen verknüpfen die Moleküle über Siloxan-Brücken. Auf diese Weise entstehen Oligomere, die schließlich das Netzwerk aufbauen. [10]

Die spätere Struktur des Aerogels lässt sich durch die Änderung einiger Parameter, während des Sol-Gel-Prozesses ändern. Zu diesen Parametern gehören die Konzentration des Silans, der Wassergehalt, die Wahl des Lösemittels, die Prozesstemperatur und vor allem der pH-Wert [8]. Durch das Einstellen des pH-Wertes lässt sich der Ablauf von Hydrolyse und Kondensationsreaktionen beeinflussen, wodurch sich die spätere Struktur des Aerogels modellieren lässt. Diese Beziehung ist in Abb. 1-2 dargestellt.

Im sauren Milieu ($\text{pH} < 7$) wird die Hydrolyse bevorzugt, während die Kondensation die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Es bildet sich gleichzeitig eine große Anzahl von Monomeren oder kleinen Oligomeren mit reaktiven Si-OH-Gruppen. Die so entstandenen Teilchen wachsen bis zu einer Größe zwischen 2 und 10 nm. Anschließend kondensieren und aggregieren diese Teilchen zu Verzweigungen und bilden ein Netzwerk mit polymerem Charakter und kleinen Poren. Im basischen Milieu ($\text{pH} > 7$) wird die Kondensation bevorzugt und die Hydrolyse bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit. Die hydrolysierten Spezies werden durch eine schnellere Kondensationsreaktion verbraucht und aufgrund der höheren Löslichkeit des Silicas in diesem pH-Bereich wird das Wachstum von größeren Primärpartikeln begünstigt. [8]

Daher ist zur Synthese von Silica-Aerogelen die eine sauer-basisch katalysierte Zweischritt-Synthese durchzuführen verbreitet, um auf diese Weise die Mikrostrukturierung steuern zu können [5].

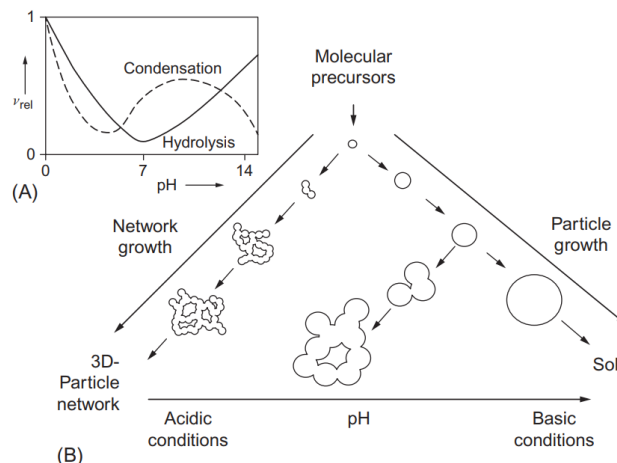


Abb. 1-2 (A) Abhängigkeit der relativen Reaktionsraten der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion vom pH-Wert; (B) Strukturelle Entwicklung des Gelnetzwerkes in Abhängigkeit des pH-Wertes. [8]

An die Sol-Gel-Synthese schließt sich im Falle der Silica-Aerogele häufig ein Alterungsschritt an, der das entstandene feine Netzwerk mechanisch verstärken soll. Die Alterung besteht schematisch gesehen in der Ausnutzung von Synerese- und/oder Ostwald-Reifungsmechanismen durch Veränderung der Zusammensetzung der flüssigen Phase, die in den Poren des Silicagels enthalten ist. Im Allgemeinen nehmen die "Hals"-Fläche der Partikel, die durchschnittliche Porengröße und die scheinbare Dichte des Gels durch die Alterungsbehandlung zu. [10]

Zur Trocknung von Silica-Gelen ergeben sich drei verschiedene Möglichkeiten, die unterschiedliche Auswirkungen auf das entstehende Produkt haben. Bei den Möglichkeiten handelt es sich um die Gefriertrocknung, die Trocknung unter Umgebungsdruck und das überkritische Trocknen. Die Trocknungsmethoden werden im Kap. 1.2.5 genauer betrachtet. [10]

Die makroskopischen Eigenschaften von Silica-Aerogelen variieren in einem weiten Bereich. Eine Übersicht der physikalischen Eigenschaften ist in der Tab. 1-1 gegeben.

Tab. 1-1 Typische physikalische Eigenschaften von Silica-Aerogelen, verändert aus [8].

Eigenschaft	Wertebereich	Typischer Wert
Schüttdichte / kg/m ³	3-150	100
Porosität / %	90-99,8	
Mittlerer Porendurchmesser / nm	20-150	
Spez. Oberfläche / m ² /g	500-1500	1000
Thermische Leitfähigkeit / W/(m·K)	0,014-0,21	0,015

Die typischen Dichten von stabilen Silica-Aerogelen liegen bspw. zwischen 0,02 und 0,2 g/cm³, wodurch sie sich gut für Leichtbauanwendungen eignen. Aufgrund ihrer äußerst niedrigen thermischen Leitfähigkeit, können Silica-Aerogele als thermische Dämmmaterialien verwendet werden. [8]

1.1.2 Chitosan und Chitosan-basierte Aerogele

Chitin oder Poly (β -(1 \rightarrow 4)-N-Acetyl-D-Glucosamin) ist ein natürliches Polysaccharid, das von einer Vielzahl lebender Organismen synthetisiert wird. Es gehört nach Zellulose zu den am häufigsten vorkommenden natürlichen Polymer. Im nativen Zustand kommt Chitin als geordnete kristalline Mikrofibrille vor, die strukturelle Komponenten im Exoskelett von Meeresfrüchten oder in den Zellwänden von Pilzen und Hefen bilden. Die wichtigsten kommerziellen Quellen für Chitin sind bisher Krabben- und Garnelenschalen. [11]

Die jährliche Produktion von Chitin in der Natur ist nicht genau quantifiziert, es wird allerdings von einer Größenordnung zwischen 10-100 Gt ausgegangen [12]. In der industriellen Verarbeitung wird Chitin aus den Schalen von Krustentieren, durch das Auflösen von Kalziumkarbonat mit Hilfe einer Säurebehandlung extrahiert. Anschließend werden mit Hilfe einer alkalischen Lösung und erhöhten Temperaturen die Proteine in den Schalen gelöst und ausgewaschen. Zusätzlich wird häufig ein Entfärbungsschritt hinzugefügt,

um Pigmente zu entfernen und ein farbloses reines Chitin zu erhalten. Chitin ist in den gängigen Lösemitteln unlöslich und findet daher größere Anwendungen, wenn es durch partielle Deacetylierung in Chitosan überführt wird [11]. Die chemischen Strukturen von Chitin und Chitosan sind in Abb. 1-3 dargestellt.

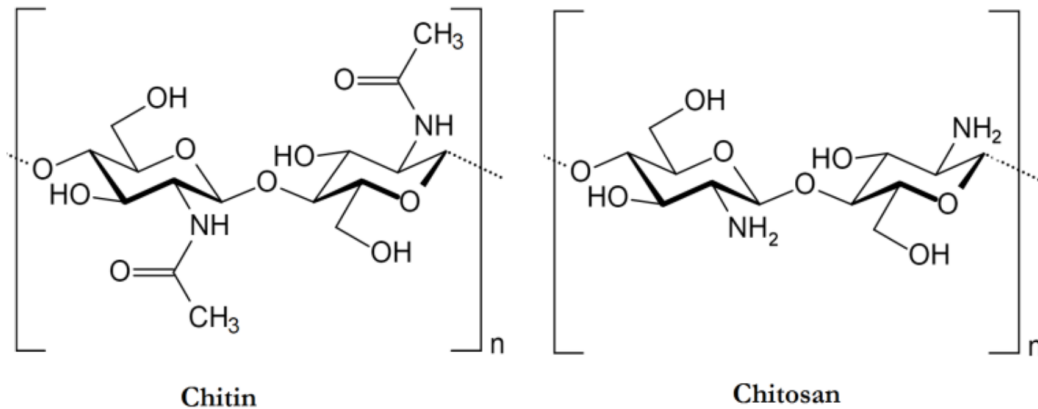


Abb. 1-3 Chemische Struktur von Chitin und Chitosan. [11]

Chitosan ist ein statistisches Copolymer mit einem molaren Anteil an β -(1 \rightarrow 4)-N-Acetyl-D-Glucosamin, der den Acetylierungsgrad angibt und einem Anteil an β -(1 \rightarrow 4)-D-Glucosamin. Der Grad der Acetylierung kann durch den Molanteil der N-acetylierten Einheiten charakterisiert werden. Wenn der Grad der Acetylierung kleiner als 50 mol% ist, wird das Produkt als Chitosan bezeichnet und kann in wässrigen sauren Lösungen gelöst werden. [11]

Chitin lässt sich auf verschiedene Arten zu Chitosan umwandeln. Es ist sowohl eine chemische, als auch eine enzymatische Umwandlung möglich. Bei der enzymatischen Umwandlung katalysiert das Enzym Chitin-Deacetylase die Hydrolyse der N-Acetylgruppen in Chitin und wandelt es in Chitosan [13]. Allerdings sind die Kosten chemischer Extraktionsmethoden niedriger und eignen sich zusätzlich für die Massenproduktion von Chitosan. Daher werden chemische Methoden für die kommerzielle Herstellung von Chitosan bevorzugt. Die chemische Deacetylierung kann grundsätzlich sowohl mit einer Säure, als auch einer Base durchgeführt werden. Allerdings sind die glykosidischen Bindungen des Chitins empfindlich gegenüber Säuren, sodass die Deacetylierung mit Basen häufiger durchgeführt wird. Die Deacetylierung mit einer Base von Chitin wird entweder heterogen oder homogen durchgeführt. Bei der heterogenen Methode wird Chitin üblicherweise einige Stunden lang mit konzentrierter NaOH-Lösung bei Temperaturen von über 100 °C behandelt. Dabei fällt Chitosan als unlöslicher Rückstand aus. Der Grad der Acetylierung kann dabei Werte im Bereich von 1-5 mol% erreichen. Nach der homogenen Methode wird Chitin in konzentrierter NaOH-Lösung bei 25 °C für 3 Stunden oder länger dispergiert und anschließend in zerstoßenem Eis bei 0 °C aufgelöst. Diese Methode ergibt gelöstes Chitosan mit einem durchschnittlichen Acetylierungsgrad von ca. 50 mol%. Chitosan, das durch partielle Deacetylierung von Chitin gewonnen wird, ist durch die freie Amin-Gruppe in wässrigem saurem Medium löslich, wenn der Acetylierungsgrad kleiner als 50 mol% ist. Die Löslichkeit hängt von der Verteilung der

Acetylgruppen entlang der Ketten ab. Die physikalischen Eigenschaften von Chitosan in Lösung hängen stark von dem Grad der Acetylierung und von der Acetylgruppenverteilung entlang der Ketten ab. Sind die Acetylgruppen blockweise verteilt, kann es auch in verdünnten Lösungen zu Kettenbildungen kommen, sodass sich Aggregate bilden. Des Weiteren kann vollständig deacetyliertes Chitosan reacetyliert werden. [11]

Damit aus Chitosan Aerogele hergestellt werden können, sind einige Prozessschritte notwendig, die innerhalb dieser Arbeit durchgeführt werden und in Kapitel 1.2 genauer erläutert werden. Diese Prozessschritte umfassen das Lösen von Chitosan in wässriger Essigsäure, das Herstellen von kugelförmigen Gelkörpern, den Lösungsmittelaustausch, sowie die Trocknung als letzten Schritt.

Bei Biopolymeren wie Chitosan und den daraus hergestellten Produkten variieren die Produkteigenschaften aufgrund vieler Faktoren. Die Eigenschaften der hergestellten Chitosan-Aerogele hängen unter anderem von der Chitosanquelle oder dem Trocknungsverfahren ab. Die strukturellen Eigenschaften der Aerogele werden weitgehend von der Viskosität der Polymerlösung gesteuert, die wiederum vom Molekulargewicht, dem Deacetylierungsgrad und der natürlichen Quelle des Ausgangschitins abhängt. Bei einem bestimmten Deacetylierungsgrad beeinflusst die Art des Chitins die Verteilung der restlichen acetylierten Glucosamine, die Kristallinität des Polymers und seine Geliereigenschaften. Im Allgemeinen weisen Aerogele eine größere Oberfläche aus Chitosan-Hydrogelen auf, die durch Deacetylierung von α -Chitin aus Krabbenschalen gewonnen werden, als durch Deacetylierung von β -Chitin aus Tintenfischen. [14]

Quignard et al. stellten Aerogel-Partikel aus Chitosan, das aus Krabbenschalen gewonnen wurde, her. Die Aerogel-Partikel hatten eine fibrillare Mikrostruktur, wiesen eine mesoporöse Porenverteilung und eine spezifische Oberfläche von $330 \text{ m}^2/\text{g}$ auf [14].

León et al. stellten Chitosan-Nanopartikel mit überkritischer Trocknung her. Der Durchmesser der Nanopartikel lag im Bereich von 70 bis 180 nm. Allerdings wiesen die überkritisch getrockneten Nanopartikel eine geringe spezifische Oberfläche von etwa $11 \text{ m}^2/\text{g}$ auf [15].

Des Weiteren kann die Art der Vernetzung in der Gelbildung die Eigenschaften der Chitosan-Aerogele verändern. Takeshita et al. untersuchen den Einfluss der Vernetzungsart auf die spez. Oberfläche. Chemisch vernetzte Proben, bspw. durch Amid-Brücken, erreichten nach überkritischer Trocknung spez. Oberflächen von bis zu $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Gelpartikel, die durch physikalische Effekte wie bspw. ionische Kräfte vernetzt sind, erreichen eine spez. Oberfläche nach der überkritischen Trocknung von bis zu $500 \text{ m}^2/\text{g}$ [12].

Takeshita und Yoda gelang es ein Chitosan Aerogel mit einer äußerst niedrigen Wärmeleitfähigkeit von $0,022 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})$ herzustellen. Dieses Aerogel wurde mit 4 g/l Chitosan und $7,2 \text{ Gew.-%}$ Formaldehyd hergestellt. Formaldehyd reagiert mit NH_2 -Gruppen und formt eine Schiff Base. Diese wiederum reagiert mit weiteren NH_2 -Gruppen, sodass eine Quervernetzung entsteht. Die so hergestellten Gele wiesen nach der überkritischen Trocknung eine Porosität von 97% und eine spezifische Oberfläche von $545 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.

Allerdings wirkt Formaldehyd toxisch und beeinträchtigt so die Vorteile der Verwendung eines nachhaltigen, biologisch erzeugten Vorprodukts. [16]

Die Eigenschaften von Polysaccharid-Aerogelen variieren in einem weiten Bereich. Eine Übersicht der physikalischen Eigenschaften ist in der Tab. 1-2 gegeben. Die starken Schwankungen der Werte ist in den verschiedenen Biopolymeren begründet. Die Daten umfassen neben Chitosan-basierten Aerogelen auch Aerogele, die aus Stärke, Alginat oder Lignin hergestellt wurden.

Tab. 1-2 Typische Wertebereiche spezifischer Eigenschaften von Polysaccharid-basierten Aerogelen; Daten aus [17] und erweitert durch DLR-interne Daten.

Eigenschaft	Wertebereich	
	Polysaccharid-Aerogele	Chitosan-Aerogele
Dichte / kg/m ³	70-460	80-150
Porosität / %	90-99	90-99
Mittlerer Porendurchmesser / nm	20-70	20-80
Spezifische Oberfläche / m ² /g	70-680	160-300
Thermische Leitfähigkeit / W/(m·K)	0,028-0,050	0,03-0,07

Derzeit wird Chitosan kommerziell vorwiegend in biomedizinischen Produkten verwendet. Aufgrund seiner Biokompatibilität, der Atoxizität, der Nicht-Allergenität und der biologischen Abbaubarkeit im menschlichen Körper wird es als Kapsel für Arzneimittel, als Absorptionsmittel bei Blutungen oder zur Filmbildung und Wundheilung eingesetzt [11]. Chitosan-Aerogele hingegen befinden sich in der Übergangsphase zwischen akademischer Forschung und Kommerzialisierung. Die größten Hindernisse für die Industrialisierung stellen, laut Takeshita et al., die Gewährleistung einer gleichbleibenden Qualität des natürlichen Rohstoffes und der effektive Nutzen der hochporösen Struktur als Rechtfertigung des zeit- und kostenintensiven Herstellungsprozess dar [12].

1.1.3 Hybride Chitosan-Silica-Aerogele

Innerhalb dieser Arbeit wird Chitosan als biologisch abbaubares Matrixmaterial benutzt, um darin ein Silica-Aerogel zu integrieren. Die bisherigen Versuche ein hybrides Aerogel aus Chitosan und Silica herzustellen werden im Folgenden untersucht.

Chitosan-Silica-Aerogele lassen sich mittels Sol-Gel-Verfahren und anschließender Trocknung herstellen. Ma et al. stellten ein Chitosan-Silica-Aerogel mit geringer Dichte und hoher Porosität her [18]. Der hergestellte Verbundwerkstoff sollte als Ölabsorbens eingesetzt werden. Eine Übersicht des Herstellungsverfahrens der Komposit-Aerogele von Ma et al. ist in der Abb. 1-4 illustriert. Zur Herstellung des hybriden Aerogels wurde im ersten Schritt Chitosan in wässriger Essigsäure gelöst. Als Vernetzer wurde Glutaraldehyd unter kräftigem Rühren hinzugegeben. Für die Silica-Komponente wurde Tetraethoxysilan (TEOS) in Ethanol verdünnt und unter Zugabe von Oxalsäure hydrolysiert.

Die Chitosanlösung und die TEOS-Lösung wurden miteinander vermischt. Nach 12 h bildeten sich homogene viskose Gele. Die Komposit-Gele wurden in deionisiertem Wasser gewaschen, um Verunreinigungen zu entfernen. Schließlich wurden die Komposit-Aerogele nach Gefriertrocknung erhalten. Nach der Trocknung wurde die Oberfläche der Aerogele mit Hexamethyldisilazan (HMDS) zur Hydrophobierung behandelt. [18]

Auf diese Weise wurden 5 Proben mit einem Gewichtsanteil von Chitosan zwischen 5 und 30 % hergestellt. Die Schüttdichte und Porosität der hergestellten Aerogele, sowie die BET-Oberfläche der hergestellten Aerogele wurde untersucht. Die Schüttdichte der Komposit-Aerogele nahm mit zunehmendem Chitosangehalt konstant von 0,17 auf 0,06 g/cm³ ab. Die Porosität des Komposit-Aerogels nahm mit steigendem Chitosangehalt zu, bis eine maximale Porosität von 96,7 % bei einem Chitosangehalt von 20 Gew.-% erreicht wurde. Die weitere Zugabe von Chitosan führte zu einer abnehmenden Porosität. Bei einem Chitosan-Anteil von 20 Gew.-% wurde eine große Anzahl von Nanoporen (10-100 nm) in der Aerogel-Verbundprobe beobachtet. Mit einem Massenteil von 20 Gew.-% Chitosan betrug die spezifische Oberfläche 620 m²/g bei einem Porenvolumen von 1,4 cm³/g. [18]

Ayers und Hunt stellten ebenfalls Gele aus Chitosan und Silica her, indem eine saure Lösung von Chitosan die Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilikat katalysiert [19]. Die hergestellten Gele trockneten unter überkritischen Bedingungen mit CO₂. Dabei variierte das Massenverhältnis von Chitosan/ Tetraethylorthosilikat zwischen 0.1-1.1. Die BET-Oberfläche der so hergestellten Hydrate variierte zwischen 470-740 m²/g [19]. Dabei sank die spezifische Oberfläche mit steigendem Anteil an Chitosan.

Ebisikie et al. stellten ein Chitosan-Silica-Aerogel mittels Sol-gel-Prozess und anschließender Trocknung unter Umgebungsdruck und 80 °C her [20].

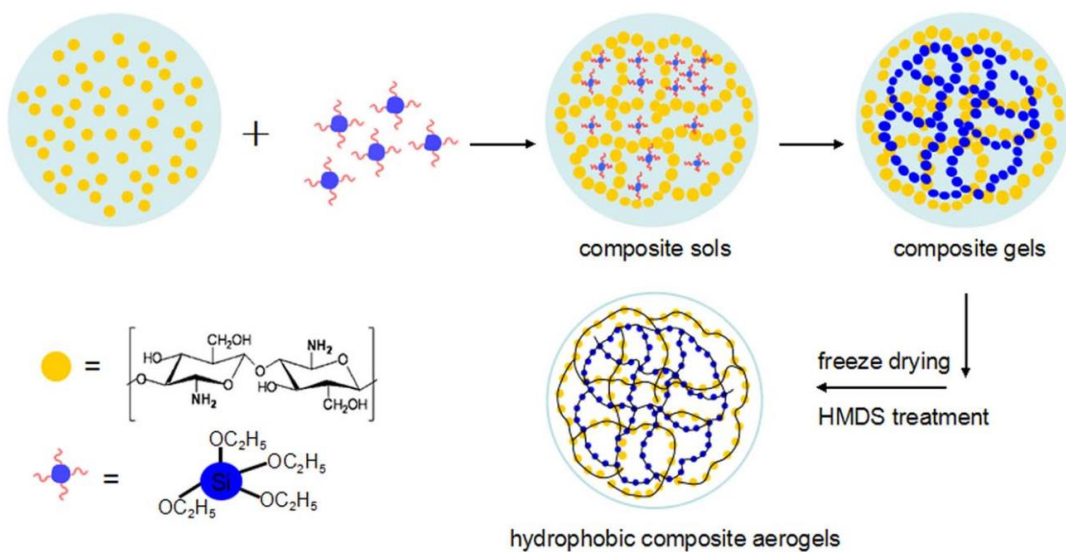


Abb. 1-4 Schematische Darstellung der Bildung von Verbundaerogelen aus Chitosan und Silica mittels Gefriertrocknung und anschließender Oberflächenbehandlung. [18]

Sie haben Bildaufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) aufgezeichnet und die spezifische Oberfläche mit der Sears-Methode berechnet. Des Weiteren wurde die Schüttdichte, das Poren-Volumen und die Porosität bestimmt. Die Aufnahmen des REMs zeigten, dass die Chitosan-Silica-Hybrid-Aerogele eine raue Oberflächentextur aufweisen, die als Agglomerate unterschiedlicher Größe und Form von Mikrofibrillen und blattähnlicher Struktur erscheinen. Die berechnete spezifische Oberfläche ergab $240 \text{ m}^2/\text{g}$. Des Weiteren wiesen die Hybride eine Schüttdichte von $0,4 \text{ g}/\text{cm}^3$, ein kalkuliertes Porenvolumen von $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ und eine Porosität von 13 % auf.

Wang et al. erhielten Chitosan-Silica-Hybride über den Sol-Gel-Prozess und anschließender Trocknung mit überkritischem CO_2 [21]. Um den Einfluss des Silicas und des Chitosan untersuchen zu können, stellten sie jeweils Aerogele aus den beiden Grundkomponenten her. Sie untersuchten ebenfalls die BET-Oberfläche, das Porenvolumen, sowie die Porosität. Wie schon Ayers und Hunt und Ma et al. feststellten, sinkt die spezifische Oberfläche mit wachsendem Anteil an Chitosan. Die reine Chitosan Probe hatte eine spezifische Oberfläche von $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Die reine Silica-Probe hingegen erreichte eine spezifische Oberfläche von $740 \text{ m}^2/\text{g}$. Zum Vergleich erreichte die Probe mit 43 Gew.-% Chitosan einen Wert von $340 \text{ m}^2/\text{g}$. Der zunehmende Chitosangehalt resultierte ebenfalls in einer sinkenden Porosität und einem sinkenden Porenvolumen. [21]

Aus den beschriebenen Veröffentlichungen lässt sich schließen, dass Hybride aus Chitosan und Silica in der Regel über einen gemeinsamen Sol-Gel-Prozess und überkritischer Trocknung hergestellt werden können. In den meisten Veröffentlichungen überwiegt der Silica-Anteil den des Chitosans in den Aerogelen. Des Weiteren führt ein erhöhter Anteil an Chitosan zu kleineren spezifischen Oberflächen und geringerer Porosität. Der Einfluss auf die thermische Leitfähigkeit in den Verbundwerkstoffen wurde bisher nicht untersucht.

1.2 Herstellungsverfahren biobasierter Aerogele

In diesem Kapitel werden die einzelnen Schritte des Herstellungsverfahrens von Aerogelen dargestellt. Darüber hinaus werden im Einzelnen Besonderheiten bei der Herstellung von polysaccharidbasierten Aerogelen, insbesondere auf Basis von Chitosan, aufgezeigt. Der Herstellungsablauf ist als Grundfließbild in Abb. 1-5 dargestellt. Im Rahmen dieser Masterarbeit wird ein Aerogel-Hybrid aus Chitosan und Silica hergestellt. Die Beimischung der Silica-Komponente ist Gegenstand des experimentellen Teils dieser Arbeit (siehe Kap. 2).

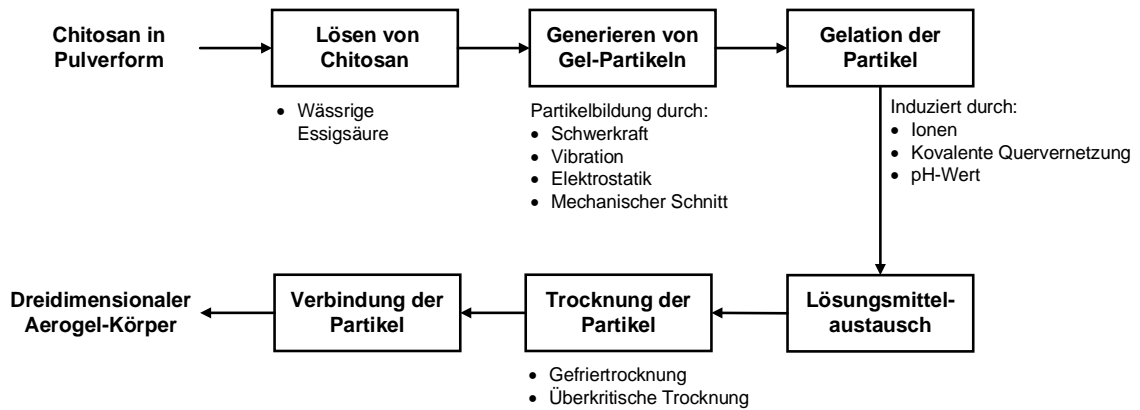


Abb. 1-5 Grundfließbild zur Herstellung chitosanbasierter Aerogele, geltend für den Rahmen dieser Masterarbeit mit dem Ziel einen dreidimensionalen Aerogel-Körper aus Partikeln herzustellen.

Im ersten Schritt wird handelsübliches Chitosan in Pulverform gelöst. Zur Herstellung der Lösung ist eine wässrige saure Lösung notwendig. Anschließend sind aus der Lösung Partikel zu generieren. Die dafür existierenden Technologien werden vorgestellt und verglichen. Nachdem Partikel geformt wurden, gelieren diese unter verschiedenen Einflüssen. Die Gelationsmechanismen für polysaccharidbasierte Gel-Körper werden beschrieben. An die Gelation schließt sich der Lösungsmittelaustausch an. Dabei wird auf die Auswahl von Lösungsmitteln und das Phänomen der Schrumpfung eingegangen. Nachdem das Lösungsmittel ausgetauscht wurde, werden die Gelkörper getrocknet. Dafür stehen grundsätzlich drei verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, die entsprechend beschrieben werden. Zuletzt ist es das Ziel in dieser Masterarbeit aus den getrockneten Aerogel-Partikeln einen dreidimensionalen Körper herzustellen. Dafür wird kurz beschrieben wie Haftungskräfte wirken und welche biobasierten Haftvermittler auf dem Markt existieren. Das konkrete Verfahren zur Formgebung wird innerhalb dieser Arbeit ausgearbeitet und ist Teil der Experimente.

1.2.1 Löslichkeit von Chitosan

Die Wasserlöslichkeit von kristallinen Polysacchariden wie Chitin ist im Allgemeinen schlecht. Chitin ist in den gängigen Lösungsmitteln wie Wasser, milden Säuren oder Laugen und organischen Lösungsmitteln aufgrund des starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungsnetzes unlöslich. [22]

Chitosan hingegen besteht aus N-Acetyl-D-Glucosamin- und D-Glucosamin-Einheiten. Jede D-Glucosamin-Einheit enthält eine primäre Aminogruppe. In sauren Lösungen können diese Gruppen eine positive Ladung annehmen. Durch die Protonierung werden die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amino- und Hydroxylgruppen geschwächt, sodass sich Chitosan lösen lässt. Es ist in den meisten wässrigen Säurelösungen, wie Essig-, Zitronen-, Ameisen-, Oxal- und Milchsäure löslich. Wenn Chitosan in einer sauren Lösung aufgelöst wird, entsteht eine viskose Lösung. Die Viskosität der Lösung ist abhängig von dem Molekulargewicht, dem Deacetylierungsgrad, der Konzentration, der Temperatur und der Art der Säure. Des Weiteren weisen Chitosan-Lösungen ein scher- verdünnendes Verhalten auf. [22]

Mit zunehmendem Molekulargewicht steigt auch die Viskosität von Chitosan in Lösungen [23]. Wird der Deacetylierungsgrad erhöht, verursacht dies ebenfalls eine Erhöhung der Scherviskosität. Wang et al. untersuchten zwei Chitosanlösungen mit verschiedenen Deacetylierungsgraden des Chitosans und konnten einen Anstieg der Scherviskosität bei höheren Deacetylierungsgrad feststellen [24]. Je höher der Deacetylierungsgrad ist, desto mehr Kettenausdehnung ist zu erwarten, da mehr Glucosamineinheiten in der Polymerkette vorhanden sind. Damit lässt sich der Anstieg in der Viskosität erklären [23].

Des Weiteren ist anzuführen, dass Chitosan in sauren Lösungen seine rheologischen Eigenschaften ändert. Laut Mironov et al. kann die Verringerung der Viskosität von Chitosanlösungen während ihrer Lagerung auf den Abbau des Polymers zurückgeführt werden. Mironov et al. konnten feststellen, dass die Viskosität innerhalb eines Zeitraumes von 17 Tagen von 5000 mPa·s auf ca. 800 mPa·s sinken kann. [25]

Diese Aspekte sind bei der Verarbeitung von Chitosan und der Weiterverarbeitung einer Chitosan-Lösung zu beachten. Nachdem eine geeignete Chitosan-Lösung hergestellt wurde, folgt in diesem Fall die Herstellung von kugelförmigen Gel-Partikeln, die auch als „Beads“ bezeichnet werden.

1.2.2 Verfahren zur Herstellung von Beads

Chitosanbasierte Aerogele werden i.d.R. als kugelhähnliche Partikel, oder auch Beads genannt, hergestellt. Die Herstellung dieser Beads kann auf verschiedene Weisen erfolgen, die in Abb. 1-6 dargestellt sind. Die technische Herstellung von Polysaccharid-Beads aus Polysaccharidlösungen wurde bereits von Laborexperimenten bis zum industriellen Maßstab entwickelt.

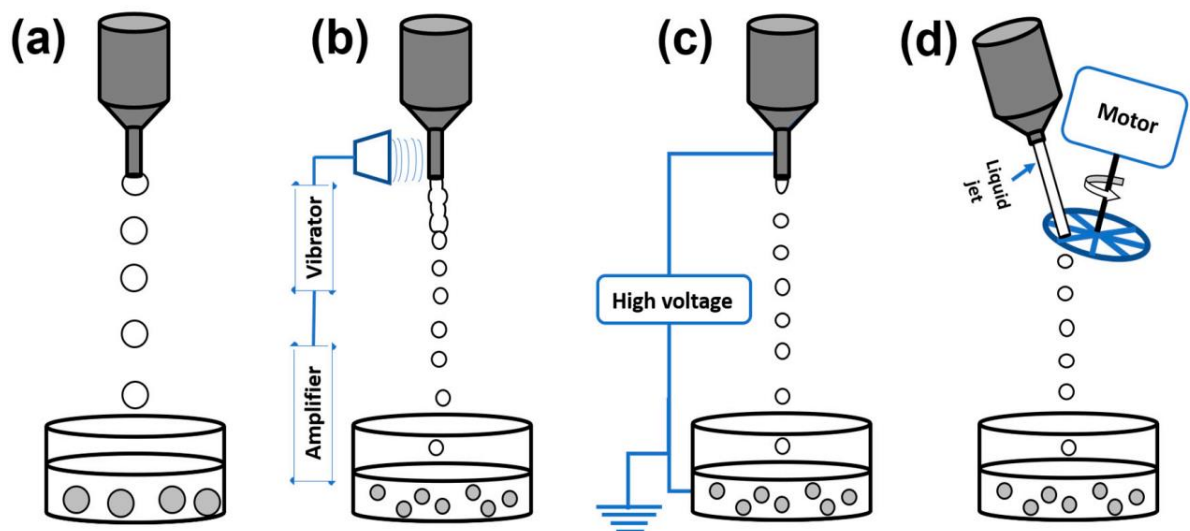


Abb. 1-6 Illustration von Methoden, um Gel-Beads herzustellen: (a) konventionelle Tropfmethode unter dem Einfluss von Schwerkraft, Oberflächenspannung und Viskosität; Aufbrechen von Flüssigkeitsstrahlen in Tröpfchen, angeregt durch (b) vibrierende Düsenmethode, (c) elektrostatische Kräfte und (d) eine mechanische Schneidvorrichtung. [26]

Das Hauptziel der verschiedenen Methoden ist die Fähigkeit, die Größe der Beads, ihre Größenverteilung, Form und Morphologie zu kontrollieren [26]. Bei den hier dargestellten Methoden formt sich ein kugelförmiger Tropfen aufgrund der Schwerkraft und der Oberflächenspannung der Polysaccharidlösung, bevor dieser in ein Gelationsbad fällt. Die illustrierten Methoden werden im Folgenden genauer erläutert.

Im Labor werden zur Herstellung von Gel-Beads häufig Röhrchen verwendet, die eine scharfe Spitze und eine weite Öffnung zur Befüllung der Lösung haben (siehe Abb. 1-6 a). Dafür kommen beispielsweise Pipetten oder Spritzen in Frage. Wenn eine Flüssigkeit aus einer Düse oder einer Kanüle fließt, beginnt sich am Ende der Düse ein Tropfen zu bilden. Der "wachsende Tropfen" bleibt zunächst an der Düse haften. Wenn die Gewichtskraft des wachsenden Tropfens die Adhäsionskraft an der Düse übersteigt, fällt der Tropfen nach unten. Während des Fallens nimmt der Tropfen aufgrund der Oberflächenspannung der Flüssigkeit eine kugelförmige Gestalt an. Anschließend können die entstandenen Einzeltropfen in einem Gelationsbad aufgefangen werden [26]. Bei dieser Methode bestimmen die Eigenschaften der Lösung wie die Viskosität, die Oberflächenspannung und die Dichte, sowie Prozessparameter wie die Abmessung der Düse und die Gravitationskraft die Form und Größe der Tropfen [27]. Der größte Nachteil dieser Methode ist die sehr geringe Produktionsrate. Eine Möglichkeit die Produktionsrate zu erhöhen ist es die Anzahl der Düsen zu erhöhen [26]. Zur Beschleunigung der Tropfenbildung werden destabilisierende Reize an der Düse angelegt, die in Abb. 1-6 b-d dargestellt sind und im Folgenden erläutert werden.

Mit Hilfe einer angelegten Vibration können monodisperse Tropfen aus einem laminaren Strahl gebildet werden (siehe Abb. 1-6 b). Dafür wird die Vibration mit einer optimalen Frequenz entweder auf die Düse oder auf der sich der Düse nähernden Lösung angelegt. Die Vibration kann dabei mit Hilfe von Schallwellen erzeugt werden. Durch einen angelegten Druck mit Luft oder durch eine Pumpe wird ein laminarer Strahl erzeugt, der durch die angelegte Vibration destabilisiert wird. Durch die Destabilisierung bilden sich die monodispersen Tropfen [28]. Der größte Nachteil dieser Technik ist, dass dieses Verfahren nur bei einer Lösungsviskosität von weniger als einigen hundert mPa·s funktioniert. Die Tropfengröße wird auf das Doppelte des Innendurchmessers der Düse geschätzt und kann durch Änderung der Durchflussrate der Flüssigkeit und des Düsendurchmessers beeinflusst werden [26].

Die dritte Methode beinhaltet die Bildung von Tropfen, die durch ein elektrisches Feld begünstigt wird (siehe Abb. 1-6 c). Durch das angelegte elektrische Feld, wird die Polymerlösung geladen. Am Ende der Düse bilden sich Tropfen, die durch die elektrostatische Anziehungskraft zwischen der Düse und der Sammellösung abgezogen werden. Des Weiteren verhindert die Ladung der Tropfen ein Zusammenschließen mehrere Tropfen in der Luft. Auch bei dieser Methode sind die entscheidenden Parameter die Viskosität der Lösung, der Düsendurchmesser und zusätzlich die angelegte Spannung. Es ist möglich die Tropfen im Mikrometerbereich zu generieren, indem der Düsendurchmesser verkleinert und die angelegte Spannung vergrößert wird [29]. Diese Methode ist nur für niederviskose Flüssigkeiten geeignet [26].

Mit den bisher dargestellten Methoden lässt sich nur eine moderate Produktionsrate realisieren. Des Weiteren ist es mit diesen Methoden nicht möglich höher viskose Lösungen zu verarbeiten. Zur Realisierung hoher Produktionsraten gleichförmiger Partikel wurde eine mechanische Schneidvorrichtung entwickelt. Diese Apparatur wurde von Vorlop und Breford entwickelt und patentiert und wird als „JetCutter“ bezeichnet [30]. Eine Bildaufnahme des JetCutters ist in Abb. 1-7 dargestellt.



Abb. 1-7 JetCutter der Firma geniaLab® zur Produktion von polysaccharidbasierter Gel-Beads. [26]

Anders als die vorangegangenen Methoden generiert der JetCutter Gelbeads, indem ein Flüssigkeitsstrahl mechanisch geschnitten wird. Dafür wird die Lösung mit einer hohen Geschwindigkeit aus einer Düse gefördert, sodass sich ein stabiler Strahl bildet. Unterhalb der Düse befindet sich das Schneidelement. Das Schneidelement besteht aus einer Scheibe mit mehreren dünnen Drähten. Die Drähte der Scheibe schneiden unter hohen Rotationsgeschwindigkeiten den Flüssigkeitsstrahl in Zylinder [31]. Der Schneidvorgang ist schematisch in Abb. 1-8 dargestellt. Die zylinderförmigen Elemente verformen sich aufgrund der Oberflächenspannung zu kugelförmigen Beads, bevor sie in das Gelationsbad fallen. Durch das Schneiden entsteht ein Materialverlust. Der Verlust kann als Zylinder mit einer Höhe, die dem Durchmesser des Schneiddrahtes entspricht, verstanden werden. Dieser Zylinder wird aus dem Strahl nach außen geschlagen und wird von einem Schild des JetCutters aufgefangen. Dementsprechend kann der Materialverlust, der durch das Schneiden entsteht, aufgefangen und wiederverwendet werden. Des Weiteren lässt sich mit dem JetCutter die Größe der Gel-Beads in einem Bereich von ca. 200 μm einstellen. Die Modellierung der Gel-Beads hängt von einigen Faktoren ab. Diese Faktoren umfassen den Durchmesser der Düse, die Fließgeschwindigkeit der Lösung, die Anzahl der Schneiddrähte, sowie die Rotationsgeschwindigkeit des Schneidelements. Des Weiteren ist eine konstante und stabile Fließgeschwindigkeit wichtig, um eine enge Größenverteilung der Beads zu erhalten. Aus diesem Grund wird die Lösung mit Hilfe von Luftdruck aus einem Vorlagebehälter durch die Düse befördert. [31]

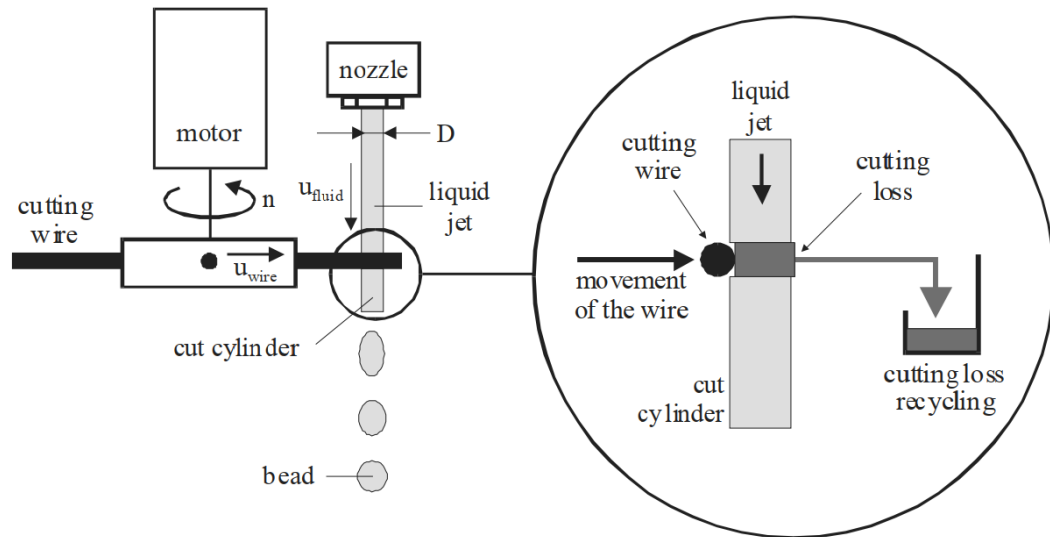


Abb. 1-8 Schemata des Schneideprinzips des JetCutters inkl. Darstellung des Materialverlustes durch das Schneidelement. [31]

Gegenüber den anderen Technologien hat der JetCutter zur Herstellung von Gel-Beads einige Vorteile. Mit dem JetCutter lassen sich viskose Lösungen mit einer Viskosität von über 100 Pa·s verarbeiten. Die untere Viskositätsgrenze liegt ungefähr zwischen 100 und 200 mPa·s [32]. Des Weiteren eröffnen sich für den JetCutter zwei Möglichkeiten das Verfahren zu skalieren. Die erste Möglichkeit beinhaltet die Anzahl der Düsen zu erhöhen. Die zweite Möglichkeit ist die Schneidfrequenz zu erhöhen, um auf diese Weise eine höhere Anzahl an Partikeln herzustellen. Bei der Erhöhung der Schneidfrequenz ist zu beachten, dass die Fließgeschwindigkeit der Lösung angepasst wird, um die gleiche Partikelgröße beizubehalten [33].

Die Überlegenheit der JetCutter-Methode gegenüber den herkömmlichen Methoden zur Herstellung von Polysaccharid-Beads haben Prüße et al. untersucht. In ihrer Arbeit verglichen sie die herkömmliche Tropfenmethode, bei der zusätzlich ein Luftstrom an der Seite der Düse vorbeigeleitet wird, um die Tropfenbildung zu beschleunigen, beaufschlagt wurde, die Vibrationsmethode und die elektrostatische Methode mit dem JetCutter [34]. Zur Untersuchung wurden fünf Proben Alginat-Lösungen hergestellt, bei denen der Massenanteil des Alginats zwischen 0,5 und 4 % variierte. Durch die verschiedenen Anteile an Alginat, hatten die Lösungen verschiedene dynamische Viskositäten zwischen 30 und 10.000 mPa·s. Bei der Lösung mit einer Viskosität von 30 mPa·s ließen sich mit dem JetCutter keine Beads herstellen, während dies mit den anderen Methoden gelang. Bei der Vibrationsmethode war es bei den Proben mit einem Alginat Anteil von 3 und 4 Gew.-% nicht möglich Beads herzustellen, da die Viskosität zu hoch war. Die Methode mit Luftstrom und Elektrostatik konnte bei allen Proben Beads herstellen. Allerdings sind die Produktionsraten der herkömmlichen Methoden deutlich geringer als die des JetCutters. Dies geht aus Tab. 1-3 hervor.

Tab. 1-3 Produktionsrate der verschiedenen Technologien für Alginat-Lösungen mit verschiedenem Massenanteil; Daten aus [34].

Alginatanteil / Gew.-%	Produktionsrate / g/s			
	Luftstrom	Elektrostatik	Vibration	JetCutter
0,5	0,007	0,008	0,13	-
1,0	0,007	0,004	0,17	2,0
2,0	0,007	0,005	0,18	2,0
3,0	0,0008	0,001	-	2,0
4,0	0,0003	0,0001	-	2,0

Die dargestellten Produktionsraten beziehen sich auf den Massenstrom an Alginat-Beads, die aus einer einzelnen Düse kommen. Dabei fällt auf, dass insbesondere die Luftstrom- und die elektrostatische Methode nur äußerst geringe Produktionsraten aufweisen. Dies betrifft auch die Proben, deren Viskosität sehr gering ist. Konkret benötigt die Elektrostatik-Methode 3 h, um 1 g einer 4 Gew.-%igen Lösung zu verarbeiten. Die Luftdruck-Methode benötigt dafür sogar 4 h. Die Produktionsrate der Vibrations-Methode ist im Vergleich der Luftdruck- und der Elektrostatik-Methode zwar ca. um das 20-fache höher, kann allerdings nur niederviskose Lösungen verarbeiten. Der JetCutter übersteigt die Produktionsraten der anderen Methoden bei Weitem. Darüber hinaus zeigt die Produktionsrate keine Abhängigkeit von der Viskosität der Lösung. Damit die Luftdruck- oder die elektrostatische Methode die Produktionsrate des JetCutters erreichen, wären ca. 2000 Düsen notwendig. Daher bietet der JetCutter als einzige Methode die Möglichkeit in einer industriellen Anwendung eingesetzt zu werden. [34]

1.2.3 Gelierungsmechanismen von Polysaccharidtropfen

Nachdem erfolgreich aus der Lösung Beads geformt wurden, gilt es aus den Beads feste Körper zu generieren. Dieser Prozess wird häufig als Gelation bezeichnet und beinhaltet die Formierung eines stabilen Netzwerkes. Die Gelstruktur wird durch die Vernetzung der Polymerkette über kovalente Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen, van der Waals-Wechselwirkungen, oder physikalische Verflechtungen erhalten. Für polysaccharidbasierte Gelkörper existieren verschiedene Parameter und Mechanismen, die die Bildung eines festen Netzwerkes hervorrufen. Die Netzwerkbildung kann dabei vor allem durch Temperatur, chemische Modifikationen, den pH-Wert und ein Anti-Lösungsmittel induziert werden [26]. Diese Mechanismen sind in Abb. 1-9 dargestellt. Die Gelation von Chitosan kann durch Ionen oder die Änderung des pH-Wertes induziert werden. Des Weiteren lässt sich ein Netzwerk durch Quervernetzungsreagenzien generieren.

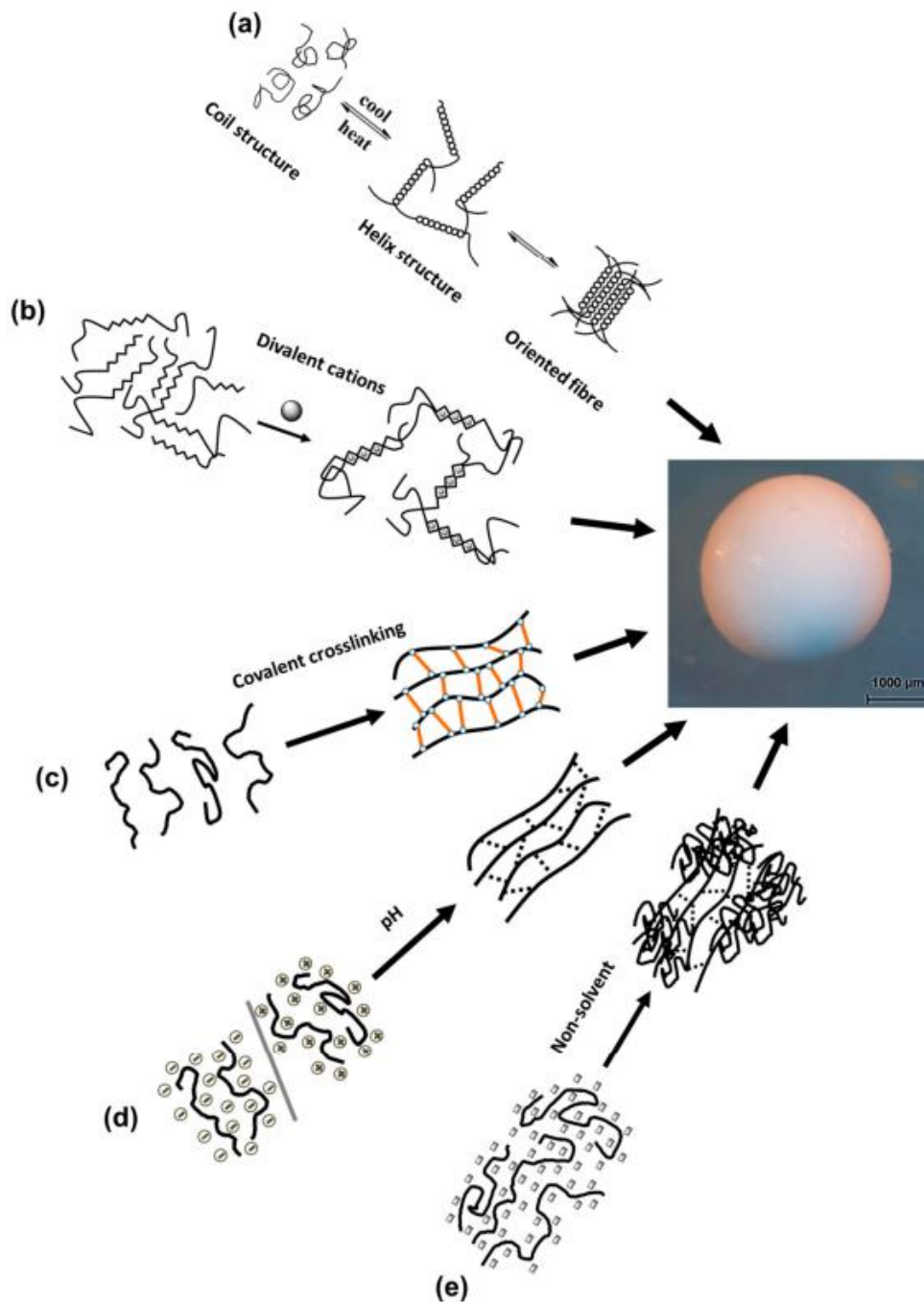


Abb. 1-9 . Veranschaulichung der wichtigsten Mechanismen zur Bildung von Polysaccharidgelpartikeln, a: Gelbildung durch Temperatur, b: Gelbildung durch Ionen-induzierte Quervernetzung, c: Gelbildung durch kovalente Quervernetzung, d: pH-induzierte Gelbildung, e: Gelbildung durch ein Anti-Lösungsmittel. [26]

Chitosan kann durch die funktionelle Aminogruppe eine ionotrope Gelierung durchlaufen. Dies geschieht, wenn anionische Gegenionen wie Tripolyphosphat, Sulfat und Citrat in der Lösung vorhanden sind. Die Bildung elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen kationischem Chitosan und anionischen Gegenionen führt zur Bildung von Gel-Netzwerken [35].

Eine kovalente Quervernetzung führt zu einem irreversiblen Gel-Netzwerk. Für diesen Gelationsprozess werden Quervernetzungsreagenzien eingesetzt. Die meisten dieser Reagenzien sind nicht biokompatibel wie bspw. Formaldehyd und werden daher für die

Herstellung biobasierter Aerogele selten verwendet. Chitosan lässt sich mit Hilfe von Formaldehyd quervernetzen. Dazu reagiert Formaldehyd mit einer Aminogruppe des Chitosans unter Bildung einer vernetzten Methylenbrücke [16].

Polysaccharide können durch die Änderung des pH-Wertes gelieren. Die Gelation kann dabei je nach Polysaccharid in sauren oder alkalischen Medien stattfinden und ist in Abb. 1-9 d dargestellt. Sobald ein Polysaccharid-Bead eine entsprechend saure oder alkalische Lösung berührt, beginnt der Gelierungsprozess und eine Schale bildet sich aus. Anschließend begünstigt die Diffusion der Ionen von außen nach innen die vollständige Gelation. In der Regel wird eine hohe Konzentration an sauren oder basischen Bedingungen im Gelationsbad gewährleistet, damit die vollständige Diffusion der Ionen sichergestellt werden kann. Chitosan wird üblicherweise in milden sauren Bedingungen gelöst, indem die funktionelle Aminogruppe protoniert wird. Zur Lösung von Chitosan wird in der Regel Essigsäure verwendet. Anschließend werden die Gel Partikel in einer alkalischen Lösung generiert. Sobald die Chitosan-Lösung in Kontakt mit dem alkalischen Gelationsbad kommt, beginnt die Gelation. Dazu werden zunächst freie Protonen durch Reaktionen mit Hydroxid-Ionen im Gelationsbad eliminiert. Durch den Konzentrationsgradienten diffundieren Hydroxid-Ionen in den Gelkörper und treffen auf die protonierten Aminogruppen. Dabei deprotonieren sie in einer Säure-Base-Reaktion die Aminogruppe. Durch die Deprotonierung werden neue intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken gebildet. Durch die fortlaufende Verbindung der Polymerketten entsteht so das Netzwerk, das makroskopisch als Gelkörper sichtbar wird. [26]

An die Gelierung der Gelkörper schließt sich der Austausch des Lösungsmittels an, der nachfolgend erläutert wird.

1.2.4 Lösungsmittelaustausch

Der Lösungsmittelaustausch dient als Vorbereitung für die überkritische Trocknung. Bei den noch nassen Gelen sind die Poren mit nicht umgesetzten Edukten, Oligomeren und dem während der Synthese verwendeten Lösungsmittel gefüllt. In polysaccharidbasierten Gelen ist häufig viel Wasser enthalten. Da Wasser erst bei sehr hoher Temperatur (373 °C) und sehr hohem Druck (220 bar) den überkritischen Zustand erreicht, wird das Wasser im Gelsystem durch ein anderes Lösungsmittel mit niedrigerem kritischen Punkt ersetzt [36]. In den meisten Fällen werden Aerogele hergestellt, indem die nassen Gele mit überkritischen CO₂ getrocknet werden. Daher ist die vollständige Mischbarkeit des Lösungsmittels mit Wasser und mit überkritischen CO₂ eine wesentliche Anforderung an das Lösungsmittel. Des Weiteren spielen, für die Anwendung im kommerziellen Maßstab, Faktoren wie Massenverfügbarkeit, Preis, Handhabung, Recycling und Entsorgung des Lösungsmittels eine Rolle [37].

Der Lösungsmittelaustausch erfolgt, wie in Abb. 1-10 dargestellt, indem die nassen Gele in das entsprechende Lösungsmittel gegeben werden und häufig frisches Lösungsmittel das Beladene ersetzt, bis der Austausch abgeschlossen ist.

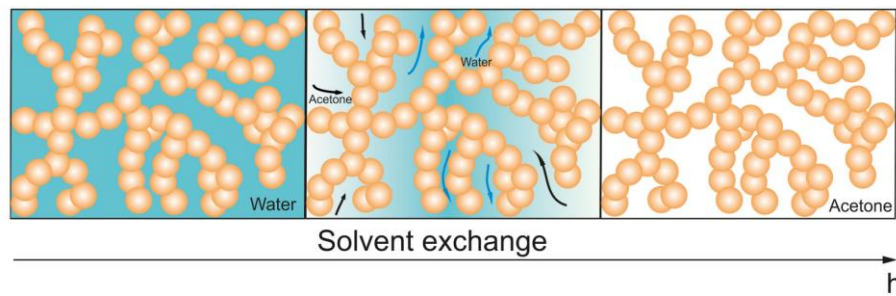


Abb. 1-10 Schema des Lösungsmittelaustauschs von RF-Aerogelen. Links: Nach dem Sol-Gel-Prozess sind die Poren mit Wasser und nicht umgesetzten Chemikalien gefüllt. Mitte: Beim Lösungsmittelaustausch wird das Wasser in den Poren durch Aceton ersetzt. Rechts: Zum Schluss befindet sich nur noch Aceton in den Poren. [37]

Darüber hinaus sollte auch die Kompatibilität zwischen Lösungsmittel und Gel berücksichtigt werden. Bei dem Lösungsmittelaustausch treten in der Regel Schrumpfungseffekte auf. Das Problem der Schrumpfung ist ein unerforschter Schritt des Gesamtprozesses. Diese Faktoren schränken die Auswahl an Lösungsmitteln auf einige empirisch erprobte und in großem Maßstab verfügbare ein, wie z. B. Alkohole mit niedriger Kohlenstoffkette, Ketone und einige andere. [36]

Die Schrumpfung kann als Differenz der Volumina des ursprünglichen Hydrogels V_H und des Lyogels (d. h. des Gels mit organischem Lösungsmittel) V_L im Verhältnis zum Hydrogolvolumen definiert werden. Dieses Verhältnis lässt sich mit (Gl. 1-5) beschreiben [38].

$$S = \frac{V_H - V_L}{V_L} \quad (\text{Gl. 1-5})$$

Die durch (Gl. 1-5) definierte Schrumpfung wird auch als volumetrische Schrumpfung bezeichnet. Somit kann die hier definierte Schrumpfung als Maß für die Effizienz der Volumenerhaltung während des Lösungsmittelaustauschs angesehen werden. [38]

Subrahmanyam et al. untersuchten die Schrumpfung von Alginate-Gelen, die mit verschiedenen Lösungsmitteln gewaschen wurden [36]. Dazu wurde ein einstufiger Lösungsmittelaustausch mit 15 verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die endgültige Lösungsmittelkonzentration betrug bei diesem Verfahren über 95 Gew.-%. Mit 9 der 15 Lösungsmitteln schrumpften die Gele mehr als 90 %. Die erhebliche Schrumpfung beinhaltet den Kollaps der Poren, sodass die Eigenschaften des Aerogels stark beeinträchtigt werden. Neben der Volumenschrumpfung bewirken die Lösungsmittel auch die Veränderung anderer Eigenschaften der Gele wie Form, Textur, Festigkeit, Durchlässigkeit und sogar die Farbe. Die Kompatibilität zwischen der Ursprungslösung und dem neuen Lösungsmittel lässt sich mit Hilfe der Hansenparameter vorhersagen. Die von Charles Hansen 1967 entwickelten Hansen-Löslichkeitsparameter (HSP) sind ein weit hin verwendeter Mechanismus, der auf den Gesamtlöslichkeitsparametern (Hildebrand) zur Bestimmung der Löslichkeit von Polymeren beruht [39]. Die HSP berücksichtigen die Wechselwirkungen Dispersion, Dipol-Dipol und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Molekülen. Bei dem Lösungsmittelaustausch werden die Löslichkeitsparameter nach Hansen stark verändert. Bei Wasser als Ursprungsflüssigkeit dominiert der Polaritäts-

sowie der Wasserstoffbrückenbindungsparameter. Bei den meisten Lösungsmitteln sind diese Parameter nur schwach ausgeprägt. Für eine Kompatibilität des Lösungsmittels bzw. des Gelkörpers und des neuen Lösungsmittels muss idealerweise sowohl die Summe, als auch der Anteil der einzelnen HSP einander entsprechen [39]. Subrahmanyan et al. beobachteten die Inkompatibilität der Lösungsmittel mit den wasserhaltigen Gelkörpern in einer unterschiedlich stark ausgeprägten Schrumpfung. Bei Inkompatibilität des Gelkörpers mit dem Lösungsmittel erscheinen die äußeren funktionellen Gruppen als ungesättigt. Zur Sättigung bieten sich eigene funktionelle Gruppen des Gelkörpers an. Dadurch werden im Gel neue Verbindungen geknüpft, die in Summe eine mechanische Verformung (Schrumpfung) verursachen [36].

Die Schrumpfung kann durch einen schrittweisen Lösungsmittelaustausch überwunden werden. Wenn ein Gel in reines Lösungsmittel getaucht wird, ist das Gel einem anfänglichen Konzentrationsgefälle von 100 % ausgesetzt, was zu einer enormen Antriebskraft führt. Wird der Gradient jedoch durch die Verwendung von Lösungsmittel-Wasser-Gemischen mit steigender Konzentration reduziert, verringert sich die treibende Kraft. Mit der Verringerung des Konzentrationsgradienten reduziert sich die Schrumpfung der Gele. Allerdings erhöht sich dadurch auch die Dauer des Lösungsmittelaustausches. Da die Verringerung der Verarbeitungszeit bei der Aerogelherstellung im Vordergrund steht, wird ein Optimierungsproblem gestellt, bei dem Aerogel-Eigenschaften mit den Produktionszeiten in Einklang gebracht werden müssen. [36]

1.2.5 Trocknungsmethoden

Das maßgebliche Ziel bei der Trocknung von Gelen, ist die Beibehaltung des Porenvolumens und der Matrixstruktur, um die gewünschten Eigenschaften des Aerogels zu erhalten. Es existieren drei gängige Methoden zum Entfernen der Porenflüssigkeit, die in Abb. 1-11 dargestellt sind. [40]

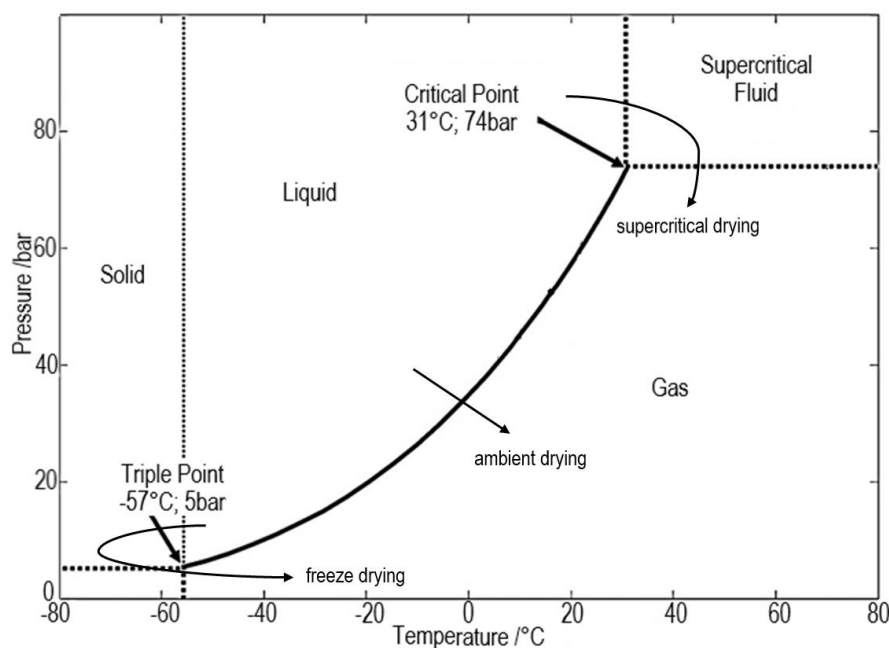


Abb. 1-11 CO₂-Phasendiagramm mit überkritischem Punkt bei $T_c=31$ °C und $P_c=74$ bar; basierend auf [41].

Bei der Trocknung unter Umgebungsdruck werden die nassen Gele durch Verdampfen der Porenflüssigkeit bei Umgebungsdruck und bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 200 °C getrocknet. Wird das nasse Gel unter diesen Bedingungen ohne Verfestigung der Matrix getrocknet, kann es erheblich schrumpfen und seine poröse Struktur verlieren. Der Grund dafür liegt in den wirkenden kapillaren Kräften, die auf die Porenwände einwirken. Wenn das Lösungsmittel aus den Poren des Gel-Netzwerks verdunstet, nimmt der Krümmungsradius der Dampf-Flüssigkeits-Grenzfläche ab und übt einen Druck auf die Gel-Oberfläche aus. [40]

Die mathematische Beschreibung zur Bestimmung der Druckdifferenz zwischen der Flüssig- und der Gasphase in einer Kapillare lieferte erstmals Sir William Thomson im Jahr 1872. Die Druckdifferenz in einer Pore lässt sich für eine beliebig gekrümmte Fläche mit (Gl. 1-6) beschreiben [42].

$$\Delta p = \gamma \cdot \cos(\theta) \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{Gl. 1-6})$$

Dabei ist γ die Oberflächenspannung der Dampf-Flüssigkeits-Grenzfläche und θ entspricht dem Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeitsphase und Festkörper, wie in Abb. 1-12 dargestellt. Für den Fall, dass sich die Flüssigphase vollständig über die Oberfläche spreitet, entspricht θ gleich Null und der Cosinus wird zu 1. In einer zylindrischen Pore sind die aufeinander senkrechten Krümmungsradien r_1 und r_2 äquivalent, sodass sich der kapillare Druck p_c folgendermaßen vereinfacht:

$$p_c = \frac{2\gamma}{r_c} \quad (\text{Gl. 1-7})$$

Wie aus der (Gl. 1-7) hervorgeht, nimmt der Kapillardruck mit kleiner werdenden Porenradius r_c zu. Die zerbrechliche poröse Struktur der nassen Gele kann dem Kapillardruck, der bei der Verdunstung des Lösungsmittels unter Normaldruck entsteht, nicht standhalten, sodass die Gelstruktur kollabiert. Dies ist in einer erheblichen Schrumpfung des Gelkörpers makroskopisch zu beobachten. [40]

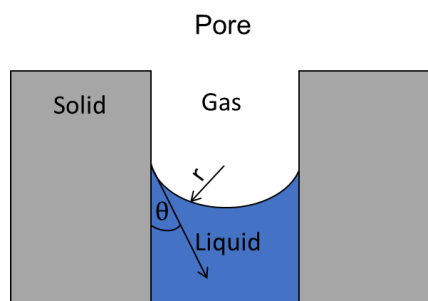


Abb. 1-12 Darstellung einer teilweise gefüllten Pore und der wirkenden Kräfte aus der Oberflächenspannung; basierend auf [8].

Die Gefriertrocknung ist ein weiteres Verfahren, das zur Trocknung von nassen Gelen eingesetzt werden kann. Bei diesem Verfahren wird das Lösungsmittel in den Poren gefroren, indem die Temperatur unter den Gefrierpunkt des Lösungsmittels gesenkt wird. Anschließend wird der Druck unter den Sublimationsdruck bei dieser Temperatur gesenkt. In der Regel wird das System unter Vakuum gesetzt. Dabei sublimiert das

Lösungsmittel und wird aus der Pore entfernt. Es bildet sich keine Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeits- und Dampfphase. Nachdem das Lösungsmittel entfernt ist, wird das System auf Umgebungsdruck und Raumtemperatur gebracht, sodass die Probe entnommen werden kann. Gele, die auf diese Weise getrocknet werden, werden auch als Kryogele bezeichnet. Bei der Gefriertrocknung ist die Bildung von Kristallen effektiv zu verhindern. Das Gefrieren kann zum Wachstum von Kristallen führen, sodass sich Spannungen in den Poren aufbauen, die zu einem Kollaps der Gelstruktur führen können. [40]

Bei der überkritischen Trocknung wird das Lösungsmittel mit Hilfe überkritischer Flüssigkeiten aus den Poren des Gels extrahiert. Für die überkritische Trocknung wird in der Regel CO_2 verwendet. Das überkritische CO_2 ist mit dem Lösungsmittel in den Poren ideal mischbar, sodass der Meniskus verschwindet. Im überkritischen Zustand verschwindet die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gas (siehe Abb. 1-11). Die Grenzfläche zwischen Lösungsmittel und CO_2 lässt sich in diesem Zustand als Konzentrationsgradienten beschreiben. Dadurch verschwindet der Kapillardruck, der durch den Meniskus verursacht wurde. Dementsprechend kommt es nicht zum Kollaps der Porenstruktur und das ursprüngliche poröse Netzwerk bleibt erhalten. [43]

Wie in Abb. 1-11 dargestellt, erreicht ein Fluid seinen überkritischen Zustand, wenn es über seinen kritischen Druck P_{cr} komprimiert und über seine kritische Temperatur T_{cr} erhitzt wird. Überkritische Fluide haben eine flüssigkeitsähnliche Dichte und eine gasähnliche Viskosität. Darüber hinaus haben überkritische Fluide einen höheren Diffusionskoeffizienten als Flüssigkeiten, was in Verbindung mit benannten Eigenschaften zu verbesserten Stoffübertragungseigenschaften führt. Durch diese Eigenschaften und der Abwesenheit einer Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung in den Poren erfolgt die überkritische Trocknung und ursprüngliche Porenstruktur bleibt erhalten. [40]

Die überkritische Trocknung erfolgt in einem Autoklaven. Das Verfahrensfliessbild eines typischen überkritischen Trocknungsprozesses ist vereinfacht in Abb. 1-13 dargestellt.

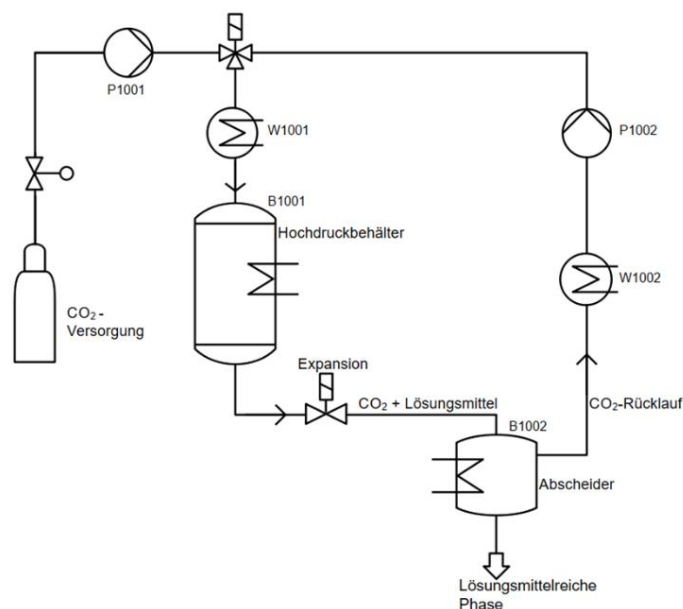


Abb. 1-13 Vereinfachtes Verfahrensfliessbild eines überkritischen CO_2 -Trocknungsprozesses mit Recycling von CO_2 ; basierend auf [40].

Zur überkritischen Trocknung wird im ersten Schritt das Gel in einen Hochdruckbehälter mit einem Überschuss an Lösungsmittel gegeben. Der Behälter wird verschlossen und die Temperatur langsam erhöht. Durch den Anstieg der Temperatur erhöht sich auch der Druck im Behälter. Sowohl der Druck als auch die Temperatur werden auf Werte über den kritischen Punkt des korrespondierenden Lösungsmittel-CO₂-Gemisches eingestellt und für eine gewisse Zeit gehalten. Anschließend wird überkritischer CO₂ kontinuierlich über das Gel geleitet, wodurch die Porenflüssigkeit extrahiert wird. Im Labormaßstab dient eine CO₂-Flasche üblicherweise als Versorgungsquelle. Am Ausgang des Hochdruckbehälters wird das CO₂-Lösungsmittel-Gemisch auf einen niedrigeren Druck entspannt. Dadurch entsteht eine CO₂-reiche Gasphase und eine lösungsmittelreiche Flüssigphase. Die lösungsmittelreiche Phase wird aufgefangen und der CO₂-reiche Strom wird zurückgeführt. Die Rückführung des CO₂-Stroms erfolgt über die Pumpe P1002. Vor der Pumpe muss der CO₂-Strom mit Hilfe des Wärmeübertragers W1002 kondensiert werden und vor dem Hochdruckbehälter B1001 im Wärmeübertrager W1001 wieder erhitzt werden. Die Extraktion wird fortgesetzt, bis das Lösungsmittel in den Poren des Gels vollständig entfernt ist. Anschließend wird der Druck im System langsam gesenkt, bis der Umgebungsdruck erreicht ist. Sobald der Umgebungsdruck erreicht ist, wird der Behälter auf Raumtemperatur abgekühlt. Damit ist die Trocknung abgeschlossen. Die flüssige Ethanol-Phase des Gels wurde durch eine gasförmige CO₂-Phase ohne eine Phasengrenzlinie zu überschreiten ersetzt, sodass ein Aerogel hergestellt wurde. [40]

Das Lösungsmittel, das das Wasser in den Poren des nassen Gels ersetzt, wird unter Berücksichtigung seiner Verfügbarkeit, Toxizität, seines Dampfdrucks, seiner Entflammbarkeit und seiner Mischbarkeit mit überkritischem CO₂ ausgewählt. Außerdem ist zu beachten, dass das Lösungsmittel eine gute Wechselwirkung mit dem Gel während des Lösungsmittelaustauschs hat (siehe Kap. 1.2.4). Die gängigsten Lösungsmittel in der Herstellung von Aerogelen und deren überkritische Daten sind in folgender Tab. 1-4 aufgeführt.

Tab. 1-4 Überkritische Daten für einige häufig verwendete Komponenten, die als überkritische Flüssigkeiten verwendet werden; Daten aus [44].

Lösungsmittel	T _{cr} / °C	P _{cr} / bar
Kohlenstoffdioxid	31	74
Ethanol	241	61
Methanol	239	81
Aceton	235	47

Die aufgeführten Lösungsmittel werden häufig verwendet, da deren kritische Temperaturen für binäre Gemische mit CO₂ niedrig sind. Bei 313,15 K liegen die kritischen Drücke von binären Gemischen aus CO₂-Ethanol, CO₂-Methanol und CO₂-Aceton bei 80, 82 bzw. 75 bar. Aceton ist aufgrund seines niedrigen Flammpunkts von -20 °C hochentzündlich und ist selbst bei geringen Anteilen an der Luft anfällig für Explosionen oder Stichflammen. Obwohl Ethanol und Methanol mit Flammpunkten von 17 bzw. 12 °C

ebenfalls als brennbar gelten, können sie mit Vorsicht verwendet werden. Ethanol wird in der Regel wegen seines niedrigeren Dampfdrucks bevorzugt, während Methanol zusätzlich als giftig gilt, was besonders für Lebensmittel und pharmazeutische Anwendungen berücksichtigt werden muss. [40]

Nach Abschluss der Trocknung ist in der Regel die Herstellung von Aerogelen abgeschlossen. Innerhalb dieser Masterthesis ist allerdings ein weiterer Verarbeitungsschritt notwendig. Im letzten Schritt sollen die getrockneten Aerogels-Beads zu einem dreidimensionalen Körper mit Hilfe eines Haftvermittlers verbunden werden. Daher werden im Folgenden Kapitel die Grundlagen zu Klebverbindungen beschrieben.

1.2.6 Formgebung durch Klebverbindung

Zur Vereinheitlichung des Begriffes „Klebstoff“ definiert die DIN EN 923 Klebstoff als einen „nichtmetallischen Stoff, der Füge­teile durch Flächenhaftung und innere Festigkeit verbinden kann“. Klebstoffe sind demnach Produkte, die gemäß ihrer chemischen Zusammensetzung und dem vorliegenden physikalischen Zustand zum Zeitpunkt der Auf­tragung eine Benetzung der Oberflächen und in der Klebefuge für die Kraftübertragung zwischen den Füge­teilen eine erforderliche Klebschicht ausbilden [45].

Beim Kleben zweier Füge­teile treten in der Klebefuge verschiedene Bindungskräfte auf. Diese Kräfte sind in die Festigkeit der Grenzschicht bestimmenden Adhäsionskräfte (Haftungskräfte) und die Festigkeit der Klebschicht bestimmenden Kohäsionskräfte zu unterscheiden. Demnach beschreibt die Adhäsion die Kräfte zwischen Klebstoff und Werkstoffoberfläche und Kohäsion die intermolekularen Kräfte zwischen den einzelnen Klebstoffmolekülen. Die Theorien der Adhäsionskräfte lassen sich in mechanische und spezifische Adhäsion einteilen. Bei der mechanischen Adhäsion handelt es sich um eine Verankerung der flüssigen Klebschicht in Poren, Kapillaren sowie Hinterschneidungen, wie sie sich durch eine mechanische Oberflächenvorbehandlung ergeben oder als Oberflächenstruktur für das Füge­teil charakteristisch sind. Die spezifische Adhäsion umfasst Haftungskräfte aufgrund chemischer, physikalischer und thermodynamischer Grundlage. Sie stellen die wesentliche Ursache für die Ausbildung der Adhäsionskräfte in Klebungen dar. Der Wirkungsbereich liegt bei ca. 0,2–1 nm. [45]

Kohäsion beschreibt das Wirken von Anziehungskräften zwischen Atomen bzw. Molekülen innerhalb eines Stoffes. Somit unterscheidet sich die Kohäsion von der Adhäsion, bei der Anziehungskräfte zwischen verschiedenen Stoffen wirksam werden. Die Art der Bindungskräfte, die für die Kohäsionsfestigkeit eines Stoffes verantwortlich sind, umfassen ebenfalls chemische sowie zwischenmolekulare Bindungen. Die Kohäsionsenergie wird durch die gegenseitigen Wechselwirkungen der Moleküle untereinander und durch ihren Aufbau bestimmt. Bei den zwischenmolekularen Bindungskräften spielen funktionelle Gruppen, die zu einer Wasserstoffbrückenbindung führen eine besondere Rolle. Wenn derartige Gruppen nicht vorhanden sind, sind sehr viel höhere Molekulargewichte erforderlich, um durch eine Vielzahl schwacher intermolekularer Wechselwirkungen ausreichende Festigkeiten zu erreichen. [45]

Klebstoffe lassen sich nach ihrer chemischen Basis einteilen. Eine derartige Einteilung ist grafisch in Abb. 1-14 dargestellt. Den größten Anteil stellen dabei organische Klebstoffe auf künstlicher Basis dar. Im Rahmen dieser Masterarbeit ist es ein Ziel die biologische Abbaubarkeit des Endproduktes zu gewährleisten, weshalb im Folgenden auf organische Klebstoffe auf natürlicher Basis eingegangen wird. Neben dem natürlichen Vorkommen sind diese Verbindungen zusätzlich biologisch abbaubar. Bei Klebstoffen auf natürlicher Basis erfolgt die Ausbildung der Klebschicht nach dem Prinzip des physikalischen Abbindens unter gleichzeitiger Verdunstung oder Aufsaugung des Wassers durch die Füge-teile. Der Adhäsionsmechanismus wird hierbei in hohem Maße durch die mechanische Verklammerung zwischen Klebschicht und Füge-teiloberfläche bestimmt. Innerhalb der natürlichen Klebstoffe lassen sich die Klebstoffarten anhand ihrer Herkunft in tierische und pflanzliche Klebstoffe gliedern. [45]

Klebstoffe auf tierischer Basis bestehen häufig aus Glutin oder Casein. Glutin wird aus tierischen Körperteilen wie Knochen und Sehnen durch Hydrolyse gewonnen und kommt gewöhnlich in körniger, pulverförmiger oder plattenförmiger Form mit gelblicher Farbe in den Handel. Für den Gebrauch werden diese Produkte mit kaltem Wasser vermengt. Dabei quellen sie zu einer gallertartigen Masse auf. Durch eine anschließende Erwärmung auf ca. 60–70 °C ergibt dann den verarbeitungsfertigen Leim. Casein wird durch Säurefällung aus Milch gewonnen und anschließend gewaschen, getrocknet und gemahlen. Da Casein in kaltem Wasser unlöslich ist, muss es in alkalischem Medium aufgeschlossen werden (Natronlauge, Ammoniak). Casein verfügt über sehr gute Klebeeigenschaften auch auf nassen Oberflächen und wird daher häufig zu Etikettierung von Flaschen verwendet. [45]

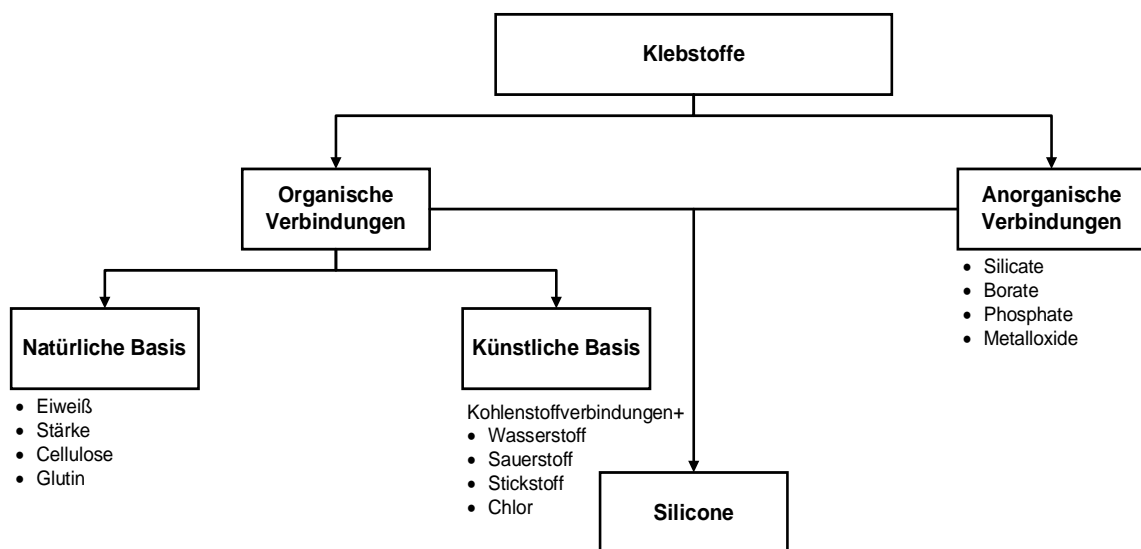


Abb. 1-14 Einteilung von Klebstoffen nach ihrer chemischen Basis; basierend auf [45].

Bei Leimen auf pflanzlicher Basis dienen Stärke und ihre Abbauprodukte, Cellulose und Pflanzensäfte als Ausgangssubstanzen. Bei Stärkeleim handelt es sich um eine wässrige Lösung aus aufgeschlossener Stärke. Dazu wird native Stärke bei erhöhter Temperatur oder durch Alkalieinwirkung in eine wasserlösliche Form überführt. Bei Dextrinleim handelt es sich um eine wässrige Lösung aus dem Stärkeabbauprodukt Dextrin. Der

Abbau der Stärke kann entweder thermisch oder säurehydrolytisch erfolgen. Zur Erhöhung der Klebschichtfestigkeit können Alkali und Borax zugesetzt werden. Celluloseleim besteht aus dem Methylether der Cellulose in wässriger Phase. Der Methoxygehalt liegt zwischen 25 und 35 %. In diesem Bereich ergibt sich ein Maximum an Wasserlöslichkeit. Methylcellulose kommt in feinfaseriger Form in den Handel und ist nach Lösen/Quellen in Wasser als Tapetenkleister bekannt. Bei der Verbindung von Stoffen gilt allgemein, dass Stoffe mit ähnlicher Molekülstruktur sich gut verbinden lassen. Da Chitosan ein Derivat der Cellulose ist und beide Polymere einen ähnlichen Anteil an Hydroxidgruppen aufweisen, ist zu erwarten, dass sich Chitosan-Aerogelbeads gut mit Celluloseleim verbinden lassen. [45]

1.3 Charakterisierungsmethoden für Aerogele

Im Folgenden werden die wesentlichen Methoden zur Charakterisierung von Aerogelen, die im experimentellen Teil angewendet werden, erläutert.

1.3.1 Helium Pycnometrie (Skelettale Dichte)

Die Bestimmung der skelettalen ρ_s Dichte wird mithilfe von pyknometrischen Verfahren durch den Einsatz von porengängigen Gasen oder Flüssigkeiten durchgeführt. Häufig wird dabei Helium, da es inert und durch seine geringe Atomgröße porengängig ist, eingesetzt. Moderne Analysegeräte arbeiten nach dem Prinzip der Gasverdrängung. Diese Geräte verfügen über zwei Kammern (siehe Abb. 1-15). Das skelettale Volumen V_s der Probe wird durch eine Druckmessung bestimmt [46].

Die skelettale Dichte beschreibt die Dichte des festen Aerogelnetzwerks abzüglich der Porenvolumina mit Ausnahme der geschlossenen Poren und ist durch (Gl. 1-8) definiert [47].

$$\rho_s = \frac{m}{V_s} \quad (\text{Gl. 1-8})$$

Das System zur Bestimmung der skelettalen Dichte besteht aus zwei identischen Kammern, die durch ein Ventil voneinander getrennt sind (siehe Abb. 1-15). Zunächst wird die Kammer 1 mit dem Volumen V_1 evakuiert und eine gewisse Zeit später mit Helium bis zu einem Druck p_1 gefüllt. Der Druck wird aufgezeichnet und das Ventil wird geöffnet. Helium fließt in den Behälter 2 mit dem Volumen V_2 . In diesen Behälter wird auch die zu messende Probe eingefüllt. Nach einiger Zeit erreicht der Druck in den beiden verbundenen Kammern einen Wert p_2 . Durch Aufzeichnung dieses Drucks kann das unbekannte skelettale Volumen V_s und daraus die skelettale Dichte berechnet werden. Das skelettale Volumen wird mit den bekannten Volumina V_1 und V_2 und unter Verwendung des idealen Gasgesetzes unter Berücksichtigung isothermer Bedingungen berechnet. Unter der Annahme, dass die Beiden Kammern gleichgroße Volumina haben ($V_2=V_1=V_0$) gilt:

$$\rho_s = \frac{m}{V_s} = \rho_e \frac{V_e}{V_0} \frac{1}{2 - \frac{p_1}{p_2}} \quad (\text{Gl. 1-9})$$

Dabei ist V_e das Volumen, m die Masse und ρ_e die umhüllende Dichte der Probe. Die umhüllende Dichte ist definiert als Quotient der Masse durch das Volumen der Probe [47].

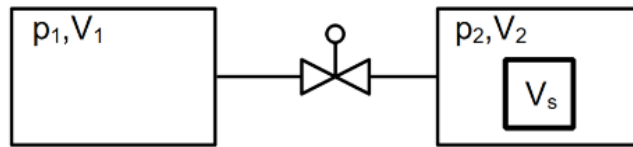


Abb. 1-15 Schematischer Aufbau eines Gas-Pycnometers zur Bestimmung der skelettalen Dichte ρ_s .

1.3.2 Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit λ ist die wesentliche Stoffeigenschaft bei der Betrachtung thermische Dämmmaterialien und wird in $W/(m \cdot K)$ angegeben. Die Messung kann stationär oder instationär erfolgen. Innerhalb dieser Arbeit wird die stationäre Methode nach dem Wärmestrommessplatten-Prinzip, oder auch „*guarded hot plate*“ (GHP)-Method genannt, verwendet. Das Prinzip dieser Methode ist unter anderem in der in DIN EN 12667 festgehalten und wird folgend erläutert. Diese Messmethode basiert auf dem Fourier'schen Gesetz der Wärmeleitung. [48]

$$\dot{Q} = \lambda \cdot \frac{T_{hot} - T_{cold}}{h} \cdot A \quad (\text{Gl. 1-10})$$

Zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit λ wird ein quadratischer Probenkörper mit der Querschnittsfläche A und der Dicke bzw. Höhe h zwischen zwei Platten eingeklemmt. Ein schematischer Aufbau eines typischen GHP-Messgerätes ist in Abb. 1-16 dargestellt. Eine Platte, die "hot plate", wird auf eine bestimmte Temperatur T_{hot} erhitzt und die zweite Platte wird auf eine Temperatur T_{cold} abgekühlt. Um einen stationären Zustand zu erreichen, werden beide Platten überwacht, bis ihre Temperatur konstant ist. Der Wärmestrom \dot{Q} durch die Probe von der heißen zur kalten Platte wird mit einem Wärmestromsensor bestimmt.

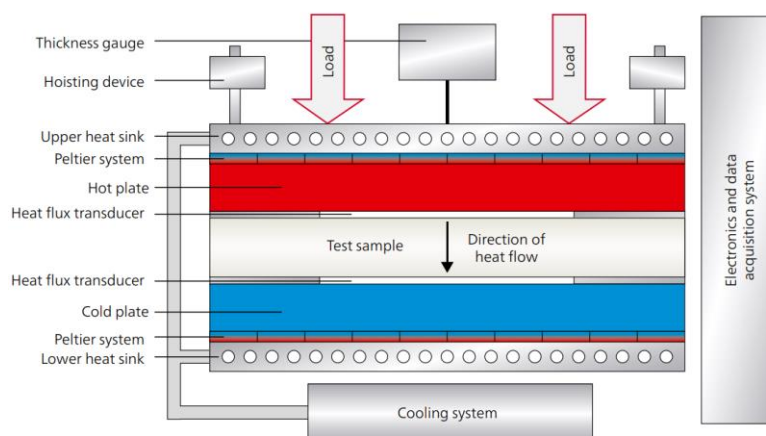


Abb. 1-16 Schematische Darstellung eines Guarded-Hot-Plate Messgerätes. [49]

Die Wärmeleitfähigkeit kann dann wie folgt berechnet werden:

$$\lambda = \frac{\dot{Q} \cdot h}{A \cdot (T_{hot} - T_{cold})} \quad (\text{Gl. 1-11})$$

Der effektive Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{effective}}$ eines Aerogels kann in drei Teile aufgeteilt werden. Diese Teile umfassen die Wärmeleitung der festen Matrix λ_{fest} , die Wärmeleitung in der gasförmigen Phase λ_{gas} innerhalb der porösen Struktur und die durch Strahlung $\lambda_{\text{radiativ}}$. Die Kopplung dieser Anteile lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben [50]:

$$\lambda_{\text{effective}} = \lambda_{\text{solid}} + \lambda_{\text{gas}} + \lambda_{\text{radiative}} \quad (\text{Gl. 1-12})$$

Die Festkörperleitung hängt stark von der Dichte des Materials und seiner Mikrostruktur ab. Um den Festkörperanteil zu verringern ist ein Material mit geringer Dichte erforderlich. In Aerogelen ist der Festkörperanteil aufgrund der großen Anzahl von Poren reduziert, was die Ausbreitung von Phononen im Aerogelskelett einschränkt. Die Wärmeübertragung durch Strahlung wird durch die elektromagnetische Strahlung verursacht, die von allen Oberflächen ausgeht und ist bei Raumtemperatur zu vernachlässigen. In Hinblick auf die Wärmeleitung in der Gasphase ist es notwendig, die Kontakte zwischen den Gasmolekülen zu verringern, um eine verbesserte Dämmwirkung zu erzielen. Um dieses Ziel zu erreichen, ist eine der wirksamsten Methoden die Bildung besonders kleiner Poren. Wenn die Porengröße geringer ist als die freie mittlere Weglänge eines Gasmoleküls, kann davon ausgegangen werden, dass einzelne Gasmoleküle in den Poren eingeschlossen sind und bevorzugt mit Porenwänden kollidieren. Die Übertragung von Wärme durch den Kontakt zweier Gasmoleküle wird auf diese Weise unterbunden. Dieses Phänomen ist als Knudsen-Effekt bekannt. [50]

Durch diese Effekte ist eine äußerst niedrige Wärmeleitfähigkeit für Aerogele charakteristisch. Silica-Aerogel weisen eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit von ca. 0,015 W/(m·K) auf [51]. Die Wärmeleitfähigkeit von Chitosan-Aerogelen liegt in einem Bereich von 0,03 bis 0,07 W/(m·K). Herkömmliches Dämmstoffe aus expandiertem oder extrudiertem Polystyrol weisen eine Wärmeleitfähigkeit von ca. 0,029 bis 0,055 W/(m·K) auf [50].

1.3.3 Gas-Adsorption: BET und BJH

Die Gas-Adsorptions-Methode wird verwendet, um spezifische Oberflächen, Porenstruktur und Porengrößenverteilungen von (porösen) Materialien zu bestimmen. Die adsorbierte Gasmenge als Funktion des Gasdrucks bei konstanter Temperatur lässt sich als Adsorptions-Isotherme darstellen. Die Isotherme erlaubt Rückschlüsse auf die Porenstruktur der Probe. [52]

In Abb. 1-17 ist die Klassifizierung typischer Isothermen der IUPAC dargestellt. Dabei ist der Typ IV charakteristisch für Aerogele [46]. Isothermen des Typs IV werden von mesoporösen Adsorbentien geliefert. Dabei sind Mesoporen in einem Größenbereich von 2 bis 50 nm definiert.

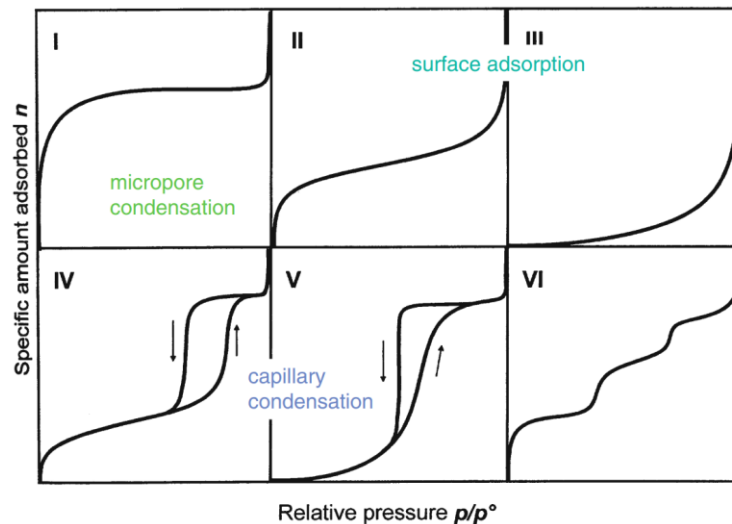


Abb. 1-17 Klassifizierung der Standard Sorptions-Isothermen. [46]

Zur Untersuchung der Oberfläche von Materialien (Adsorbens), befindet sich die Probe zunächst in einem luftleeren Raum. Anschließend strömt das Messgas (Adsorptiv) in die Probenkammer ein und der Partialdruck über der Oberfläche erhöht sich. Es kommt zu statistischen Stößen zwischen Gas und der Oberfläche. Jede Adsorptionsstelle der Oberfläche kann mit einem Gasmolekül wechselwirken. Dabei kann ein Gasmolekül an der Oberfläche auftreffen und entweder reflektiert oder adsorbiert werden. Bei der Adsorption wird das Gasmolekül dann zum Adsorbat.

Die Physisorption in Mesoporen erfolgt in drei mehr oder weniger ausgeprägten Phasen. Dabei handelt es sich um die Monolayer-, die Multilayer-Adsorption und die Porenkondensation. Bei der Monolayer-Adsorption sind alle adsorbierten Moleküle in Kontakt mit der Oberflächenschicht des Adsorptionsmittels. Bei der Multilayer-Adsorption nimmt der Adsorptionsraum mehr als eine Schicht von Molekülen auf, sodass nicht alle adsorbierten Moleküle in direktem Kontakt mit der Adsorptionsmitteloberfläche stehen. In Mesoporen folgt darauf gegen Sättigungsdampfdruck die Porenkondensation. Die Porenkondensation ist das Phänomen, bei dem ein Gas in einer Pore bei einem Druck p , der unter dem Sättigungsdruck p° der Flüssigkeit liegt, zu einer flüssigkeitsähnlichen Phase kondensiert. Im Fall einer Isothermen des Typs IV folgt auf die anfängliche Monolayer-Multilayer-Adsorption an den Mesoporenwänden eine Porenkondensation. Die Porenkondensation tritt bei Erniedrigung des Relativdrucks auf. Durch den Meniskus, der sich durch die Verflüssigung des Messgases nahe des Relativdrucks 1 gebildet hat, existiert eine zurückhaltende Kraft, die bei der Adsorption nicht vorlag. Daher liegt der Desorptionsweg nicht auf dem Adsorptionsweg, sodass die Desorption von einer Hysterese begleitet ist. Die Hysterese schließt sich bei niedrigen Relativdrücken wieder. Die Hysterese tritt auf, wenn die Porenbreite eine bestimmte kritische Breite überschreitet, die vom Adsorptionssystem und der Temperatur abhängt. Bei Stickstoff tritt dies in zylindrischen Poren, die breiter als ca. 4 nm sind, bei 77 K auf. [52]

Zur Messung der Isothermen müssen die Proben vorbereitet werden. Dazu werden physisorbierte Verunreinigungen wie z.B. Wasser oder Lösungsmittel durch Erhitzen unter

Vakuum aus der Probe entfernt. Anschließend wird Stickstoff in einem volumetrischen Sorptionsaufbau schrittweise in den Probenhalter dosiert, der die zu untersuchende poröse Probe enthält. Die Probe wird dabei mit Hilfe eines Flüssigstickstoffbades bei dem Siedepunkt von Stickstoff (77 K) gehalten. Bei jedem Dosierschritt wird der Gasdruck im Probenhalter überwacht, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Aufgrund der Adsorption von Stickstoff in der Probe ist der Druckabfall im Probenhalter bei jedem Dosierschritt größer als im Probenhalter ohne Probe. Aus dieser Gasdruckdifferenz wird die Menge des adsorbierten Gases pro Masse der Probe berechnet. Dazu muss das Volumen des freien Raums im Probenhalter bekannt sein. [52]

Die BET-Methode ist ein Analyseverfahren zur Bestimmung von Oberflächen poröser Materialien mit Hilfe der Gasadsorption. Diese Methode beinhaltet die Linearisierung der Adsorptionsisothermen für einen definierten Relativdruckbereich von 0,05 bis 0,3.

BET steht für die Namen der Erfinder S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller [53]. Im Gegensatz zu der Methode nach Langmuir, berücksichtigt die BET-Methode die parallele Ausbildung der Mono- und Multilayer. Unter dieser Annahme ergibt sich das Verhältnis zwischen der adsorbierten Gasmenge V und dem relativen p/p_0 Gasdruck [47]:

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{c \cdot v_m} + \frac{(c-1)}{c \cdot v_m} \frac{p}{p_0} \quad (\text{Gl. 1-13})$$

Darin beschreibt v_m die spezifische Monolayer-Kapazität. Die ist definiert als die notwendige Gasmenge, um die Monolayer der Probe zu bedecken. C beschreibt einen Parameter, der die Intensität der Wechselwirkung zwischen der Adsorbens/Adsorbat- Grenzfläche angibt. [47]

Wird $(p/p_0)/(V(1-p/p_0))$ gegen p/p_0 aufgetragen, entspricht der Achsenabschnitt $b = 1/cv_m$ und die Steigung $m=(c-1)/cv_m$. Die Konstante c berechnet sich aus dem Quotienten der Steigung und des Achsenabschnittes summiert mit eins: $c = (b/m) + 1$. Aus diesen Angaben kann $v_m = 1/(m + b)$ ermittelt werden. In Abb. 1-18 ist die Geradengleichung schematisch dargestellt. [47]

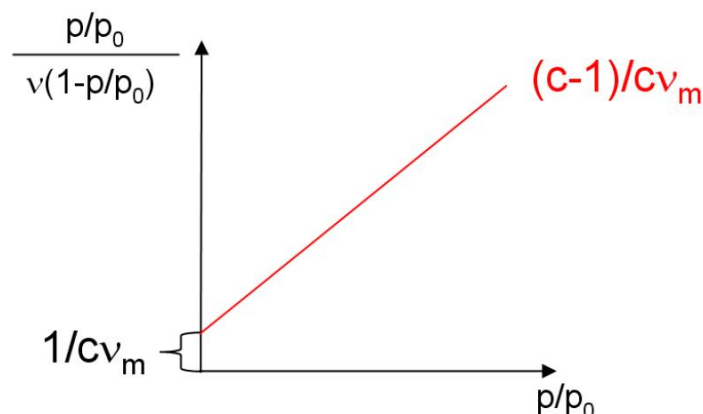


Abb. 1-18 Schematische Darstellung des BET-Pots. [54]

Die spezifische Oberfläche S_s kann mit v_m durch (Gl. 1-14) ermittelt werden:

$$S_s = a_m \frac{v_m}{V_m} N_a \quad (\text{Gl. 1-14})$$

Darin ist N_a die Avogadrozahl, V_m das molare Volumen eines idealen Gases bei Standardbedingungen und a_m die Fläche, die ein einzelnes Stickstoffmolekül einnimmt. Diese Fläche beträgt $0,16 \text{ nm}^2$. [47]

Zur Ermittlung der Porengrößenverteilung poröser Materialien kann die BJH-Methode verwendet werden. BJH steht für die Erfinder Barret, Joyner und Halenda. Dieser Ansatz beruht auf der Kelvin-Gleichung, die die Porengröße mit dem relativen Druck der Hysterese in dem Desorptionsast in Beziehung setzt. Bei hohen Relativdrücken liegt kondensierter Stickstoff in den Poren vor. Wird der Druck erniedrigt, beginnt die Desorption des Stickstoffes und der Meniskus beginnt in die Pore einzutreten. Dabei muss Oberflächenarbeit verrichtet werden. Das kann nur durch äußeren Zwang erfolgen, der durch den niedrigeren Gasdruck ausgeübt wird. Wenn Desorption bei gegebenem Gasdruck und Temperatur eintritt, kann die Porengröße über die Kelvingleichung ermittelt werden. Der Sättigungsdampfdruck p einer Flüssigkeit hängt von der Oberflächenkrümmung ab. Der gesättigte Dampfdruck mit Oberflächenradius r bei Druck p ist durch (Gl. 1-15) gegeben. [47]

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \cdot \cos(\theta) \quad (\text{Gl. 1-15})$$

Dabei entspricht V_m dem molaren Volumen von Stickstoff, R der idealen Gaskonstante, T der absoluten Temperatur des Stickstoffes, γ der Oberflächenspannung und p_0 dem Sättigungsdampfdruck über einer ebenen Fläche.

Die Schwachstelle der BJH-Methode beruht auf der idealisierten Annahme der Kelvin-Gleichung, dass in dem Material nur zylindrische Poren vorliegen. Wie bereits gezeigt, wiesen Chitosan-Aerogele ein fibrilläres Netzwerk auf, in dem keine zylindrische Pore vorliegt. Allerdings konnten Rege et al. die Anwendbarkeit der BJH-Methode für polysaccharidbasierte Aerogele beweisen [55]. Dazu wurde auf Basis der BJH-Methode eine Porenstruktur für Cellulose-Aerogele simuliert und das mechanische Verhalten vorhergesagt. Die Überprüfung der Simulation erfolgte durch einen mechanischen Test der Probe und war deckungsgleich mit den Ergebnissen aus der Simulation. Damit hat die Methode zwar begründete Einschränkungen, erscheint aber als nutzbar.

1.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Eine der wichtigsten mikroskopischen Methoden zur Untersuchung von Aerogelen ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Die REM wird eingesetzt, um das dreidimensional vernetzte Aerogel-Grundgerüst zu verbildlichen. Die maximale Auflösung dieser Methode liegt im Bereich von etwa einem Nanometer. Ein Strahl von Primärelektronen wird, wie es in Abb. 1-15 dargestellt ist, auf die Oberfläche der Probe fokussiert. Dazu wird eine Spannung angelegt, um die Elektronen auf Energien bis zu 30 kV zu beschleunigen. Der Elektronenstrahl rastert die Oberfläche der Probe zeilenweise ab. Trifft der

Elektronenstrahl auf die Probe, sind verschiedene Wechselwirkungen möglich, deren Detektion Informationen über die Beschaffenheit des Objekts geben. Die Intensität des Signals wird ausgewertet. [46]

Die Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probe führt zur Emission von Sekundärelektronen (SE). Bei diesen Elektronen handelt es sich um inelastisch gestreute Elektronen, die aus der Probe austreten und den jeweiligen Detektor erreichen. Sie stammen aus den obersten 50 nm der Probenoberfläche und bilden dementsprechend die Topografie der Probe ab. Ein weiteres Abbildungsverfahren ist die Detektion von Rückgestreute Elektronen (BSE). Dabei handelt es sich um elastisch gestreute Elektronen, die aus tieferen Schichten der Probe stammen. Ihre Energie ist höher als die der SE. Durch das Ablegen einer Abbremsspannung, kann zwischen SE und BSE unterschieden werden. BSE werden durch einen ringförmigen Detektor mit einem Loch in der Mitte, das den Primärstrahl durchlässt, abgeschirmt. [46]

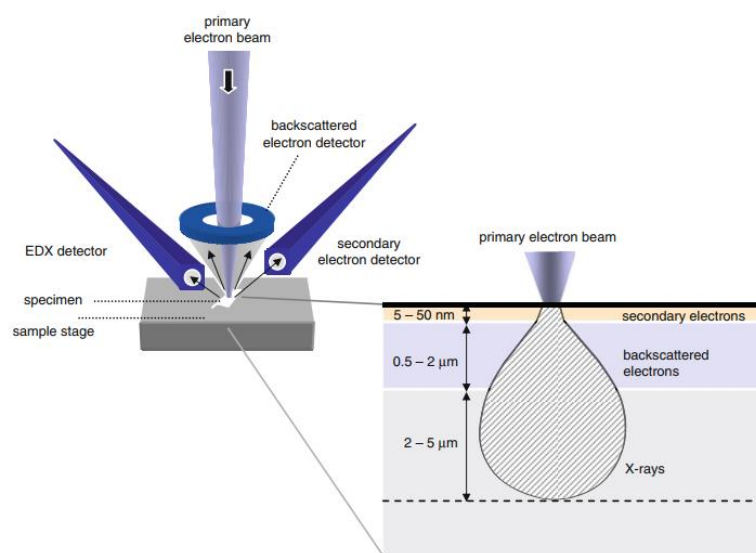


Abb. 1-19 Typischer REM-Aufbau mit Sekundärelektronen (SE), ringförmiger Rückstreuung (ESB = energy selective backscattering) und EDX-Detektor (energy dispersive X-ray). [46]

Die Intensität des Signals ist von der mittleren Ordnungszahl des Materials abhängig. Dabei sorgen „schwere“ Elemente für eine starke Rückstreuung, die in hellen Bereichen der Bildaufnahme resultieren. Dementsprechend erscheinen Bereiche mit „leichteren“ Elementen dunkler. Daher kann das BSE-Signal verwendet werden, um die lokale Verteilung verschiedener Elemente in der Probe abzubilden und verbildlicht so z.B. hybride Aerogelen mit zwei festen Phasen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. [46]

Die inelastische Wechselwirkung der Elektronen der äußeren Schale in der Probe mit dem Primär- und dem SE-Element führt zur Emission von Röntgenstrahlen. Die Energie der Röntgenstrahlen hängt von der Probendichte und den vorhandenen chemischen Elementen ab. Mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgendetektor (EDX) wird die Energie der emittierten Röntgenstrahlung aufgelöst und erlaubt eine Aussage der Elementarzusammensetzung der Probe. [46]

2 Experimente

Im Folgenden werden die verwendeten Materialien und die durchgeführten Experimente beschrieben. Zunächst wird dargestellt wie sich das Silica-Aerogel in die Chitosan-Lösung integrieren lässt. Anschließend wird schrittweise das Herstellungsverfahren der Aerogel-Beads, sowie die Versuche der Formgebung dargestellt. Zuletzt wird die Anwendung der Charakterisierungsmethoden beschrieben.

2.1 Materialien

Die verwendeten Chemikalien, die CAS-Nr., Summenformeln, Reinheit und die Hersteller bzw. Lieferanten sind in der Tab. 2-1 aufgeführt.

Tab. 2-1 Spezifikation der verwendeten Chemikalien.

Stoff	CAS-Nr.	Summenformel	Reinheit	Hersteller/Lieferant
Chitosan	9012-76-4	$[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4]_n$	k.A.	Glentham Life Sciences
Cabot P300	102262-30-6	SiO_2	k.A.	Cabot Corporation
Essigsäure (glazial)	64-19-7	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	100 %	VWR
Natriumhydroxid	1310-73-2	NaOH	>98 %	Carl Roth
Ethanol	64-17-5	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	99,9 %	ChemSolute

Bei Cabot P300 handelt es sich um ein hydrophobes Silica-Aerogel, das als durchsichtiges Granulat geliefert wird. Das verwendete Chitosan lag als Pulver vor. Für die Herstellung der Proben wurde stets Chitosan des gleichen Batches mit der Nummer 975QJC verwendet. Der Deacetylierungsgrad beträgt, laut Hersteller, über 90 %.

2.2 Untersuchung der Integration von Cabot in Chitosan

Damit sich das hydrophobe Silica-Aerogel in der Chitosan-Lösung integrieren lässt, muss es mit Ethanol benetzt werden. Allerdings lässt sich nur ein bestimmter Volumenanteil Ethanol in einer Chitosan-Lösung lösen [56]. Die Löslichkeitsgrenze wird durch auftretende Koagulation sichtbar und wurde untersucht. Des Weiteren wurde die Möglichkeit untersucht das Silica-Aerogel bestmöglich in die Chitosan-Lösung zu integrieren.

Zur Untersuchung der Mischbarkeit von Ethanol und Chitosan wurde eine 3 Gew.-%ige Chitosan Lösung mit 3 Gew.-% Essigsäure hergestellt. Anschließend wurden verschiedene Massenanteile Ethanol der Chitosanlösung zugesetzt. Die Lösungen wurden optisch beurteilt. Die Ergebnisse des Mischversuches sind Abb. 2-1 dargestellt. In der Aufnahme ist eine deutliche Koagulation bei einem Gewichtsanteil von 70 % Ethanol erkennbar. Bei 40 Gew.-% ließen sich Schlieren am Becherrand erkennen, die auf eine Koagulation hinweisen.

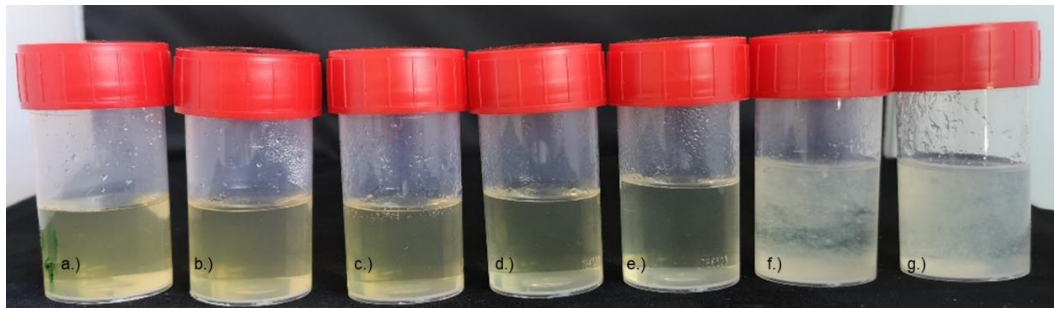


Abb. 2-1 Untersuchung der Mischbarkeit einer 3%-igen Chitosan-Lösung mit Ethanol; Gew.-% EtOH: a.) 5%, b.) 10%, c.) 20%, d.) 40 %, e.) 50 %, f.) 70 %, g.) 80 %.

Sano et al. untersuchten ebenfalls die Löslichkeit und Gelierung von Chitosan in wässrigen Lösungen, die Ethanol enthalten [56]. Zur Untersuchung der Löslichkeit fügten Sano et al. verschiedene Mengen Chitosan gemischten, sauren Lösungen aus Ethanol und Wasser hinzu. Das Ergebnis der Untersuchung ist in Abb. 2-2 aufgeführt. Sie untersuchten die Lösungen optisch und definierten die maximale Chitosankonzentration, bei der die Homogenität der Lösung gegeben war als „*Chitosan-Solubility*“ [56].

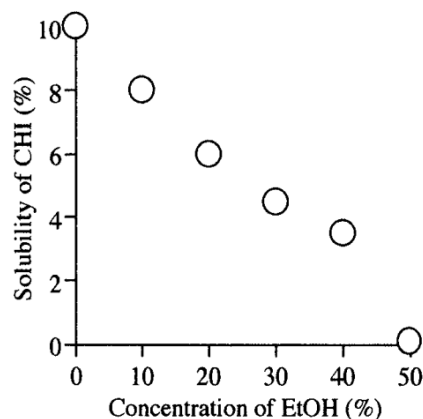


Abb. 2-2 Löslichkeit von Chitosan in Gemischen aus Ethanol und Wasser. [56]

Aus der Abb. 2-2 geht eine maximale Löslichkeit von Chitosan in Wasser von 10 % hervor. Mit steigendem Anteil an Ethanol nimmt die Löslichkeit fast linear ab und fällt rapide zwischen 40 und 50 Gew.-% Ethanol. Des Weiteren kann aus der Grafik entnommen werden, dass eine 3 Gew.-%ige Chitosanlösung mit ca. maximal 40 Gew.-% Ethanol gemischt werden kann, bevor Inhomogenitäten in Form von Koagulationen auftreten. Damit stimmen die Untersuchungen von Sano et al. mit den vorliegenden Ergebnissen überein. In dieser Versuchsreihe wurde Koagulation in Form von Schlieren am Becherrand bei einem Massenanteil von 40 % Ethanol festgestellt.

Als Basis zur Herstellung der Hybrid-Aerogele wurde eine 3 Gew.-%ige Chitosanlösung verwendet. Daher wurde, basierend auf den gezeigten Ergebnissen, die maximale Beladung der Hybridlösungen mit dem in Ethanol integrierten Cabot P300 auf 30 Gew.-% festgelegt.

Die Partikel des verwendeten Cabot P300 weisen einen Größenbereich von 1,2 bis 4 µm auf. Zur Herstellung der Beads wurde der JetCutter mit einer Düse, dessen

Durchmesser 600 µm beträgt, verwendet. Das Cabot weist somit einen zu großen Korn-durchmesser auf, um durch die Düse des JetCutters befördert zu werden. Aus diesem Grund wurden die Cabot-Partikel drastisch zerkleinert. Dazu wurde der Dispergierer „Ultra Turrax T50“ (UT) mit dem Dispergierwerkzeug S50N-G45F der Firma IKA® genutzt. Eine Abbildung des UT und die Funktionsweise ist im Anhang A1 zu finden. Der UT arbeitet nach dem Rotor-Stator-Prinzip. Durch hohe Geschwindigkeit und einen minimalen Abstand zwischen Rotor und Stator werden hohe Scherkräfte erzeugt, die zu einer Zerkleinerung der Partikel führen. Die Zerkleinerung des Cabots erfolgte in Ethanol. Dazu wurden insgesamt 4 L Schüttung schrittweise in 8 L Ethanol gegeben. Mit Zugabe des Cabots wurde die Drehzahl des UTs erhöht. Nach vollständiger Zugabe wurde die Drehzahl auf 10.000 U/min erhöht und es wurde für 10 min dispergiert. Im Anschluss wurde das überschüssige Ethanol mit einem Sieb abfiltriert. Das Ergebnis war eine bläuliche, silberne Paste, in der sich keine festen Partikel erfühlen ließen. Das mit dem Ultra Turrax zerkleinerte Cabot wird folgend als „UTC“ bezeichnet und ist in Abb. 2-3 aufgeführt.



Abb. 2-3 Cabot P300, das mit dem Ultra Turrax in Ethanol für 10 min bei 10.000 U/min zerkleinert wurde.

Die Lagerung des UTCs erfolgte in luftdichten Schraubdeckelbechern. Des Weiteren wurde der Feststoffgehalt des UTCs bestimmt. Dazu wurden 3 Proben entnommen und abgewogen. Das enthaltene Ethanol wurde im Ofen bei 110°C für 4 h verdampft. Aus dem Trockengewicht ließ sich der Feststoffanteil berechnen. Das Ergebnis ist in der Tab. 2-2 aufgeführt. Aus der Dreifachbestimmung geht hervor, dass in dem UTC 7,7 Gew.-% reines Cabot enthalten sind.

Tab. 2-2 Bestimmung des Feststoffgehaltes von UTC.

Bechergewicht / g	Gefüllt / g	Trockenmasse / g	Feststoffanteil / Gew.-%
7,1	25,4	1,4	7,7
6,9	25,8	1,5	7,7
6,9	29,4	1,7	7,6

2.3 Probenherstellung

Die Probenherstellung erfolgte in 5 Schritten. Diese Schritte umfassen die Herstellung der Lösungen, die Anwendung des JetCutters inkl. der Gelation kugelförmiger Gel-Beads, die Nachbehandlung in Form von Neutralisation der Lösung und Lösungsmittelaustausch, sowie die anschließende überkritische Trocknung der Beads und abschließend die Formgebung der Beads zu einem Formkörper.

Die Nomenklatur der Proben und deren Zusammensetzung ist in Tab. 2-3 enthalten. Die Gesamtmasse der Lösungen betrug jeweils 7,5 kg. Bei der Herstellung der Lösung ist die Rezeptur der Chitosan-Lösung über die verschiedenen Proben konstant geblieben. Die Chitosan-Lösung bestand jeweils zu 94 Gew.-% aus Wasser, zu 3 Gew.-% aus Chitosan und zu 3 Gew.-% aus glazialer Essigsäure. Zur Herstellung der Mischlösung wurde der Anteil des UTCs variiert. Die Proben A, B und C wiesen einen Anteil von 10, 20 und 30 Gew.-% UTC auf.

Tab. 2-3 Rezepturen zur Herstellung der Lösungen.

Probe	Masse der Komponente /g			
	Wasser	Chitosan	Essigsäure	UT-Cabot (Massenanteil / %)
Referenz	7050	225	225	-
A	6345	202,5	202,5	750 (10)
B	5640	180	180	1500 (20)
C	4935	157,5	157,5	2250 (30)

2.3.1 Herstellen der Lösungen

Zur Herstellung der Mischlösungen aus Chitosan und UTC wurden sowohl der ViscoJet[®] als auch ein Dissolver-Rührer verwendet. Die verwendeten Rührelemente sind im Anhang A1 hinterlegt. Die Herstellung erfolgte an zwei aufeinanderfolgenden Tagen.

Am ersten Tag wurde die reine Chitosan-Lösung, gemäß der entsprechenden Rezeptur in Tab. 2-3 hergestellt. Dazu wurde die benötigte Menge deionisiertes Wasser in einen Eimer gefüllt. Der Dissolver-Rührer wurde zentral in dem Eimer platziert und eine Drehzahl zwischen 400 und 500 U/min wurde eingestellt. Anschließend wurde die gesamte Menge Chitosan vorsichtig unter permanentem Rühren mit dem Dissolver-Rührer zugegeben. Sobald das Chitosan sich in dem Wasser verteilt hat, wurde die gesamte Menge Essigsäure schlagartig der Mischung zugegeben. Die Lösung wurde für 2 bis 3 h bei einer Drehzahl von 650 U/min gerührt. Die Chitosan-Lösung wurde über Nacht zugedeckt gelagert, damit eingetragene Luftblasen entweichen konnten.

Am Folgetag wurde die benötigte Menge UTC der Chitosan-Lösung hinzugegeben. Entsprechend des Massenanteils an UTC wurden mehrere verschließbare Behälter mit jeweils ca. 200 bis 400 g befüllt und verschlossen. Der ViscoJet[®] wurde zentral in der Chitosan-Lösung platziert und mit ca. 400 U/min eingeschaltet. Bei der Einstellung der Drehzahl war es entscheidend, einen nach unten gerichteten Sog in der Lösung zu erzeugen. Das UTC wurde schrittweise in die Lösung gegeben. Dazu wurde jeweils einer der vorher

abgewogenen Behälter geöffnet und das UTC unverzüglich und vollständig zu der Lösung gegeben. Zwischen den Zugaben des UTCs musste die Drehzahl des Rührers erhöht werden, um den Sog aufrecht zu erhalten. Die Drehzahl sollte dabei 750 U/min nicht überschreiten. Es ist darauf zu achten, dass das UTC nicht zu lange der Umgebungsluft ausgesetzt wird, da ansonsten das Ethanol verdampft und die Cabot-Partikel exponiert werden. Mit fortschreitender Zugabe des UTCs stieg der Füllstand der Lösung im Eimer, sodass der Sog abgeschwächt wurde. Der Sog konnte aufrechterhalten werden, indem das Rührelement wieder zentral im Volumen platziert wurde. Nachdem das gesamte UTC hinzugegeben wurde, wurde die Mischung für 10 min bei einer Drehzahl von ca. 650 U/min umgewälzt. Anschließend wurde das Rührelement durch den Dissolver-Rührer ausgetauscht. Die Mischung wurde erneut für ca. 60 min bei einer Drehzahl von ca. 650 U/min durchmengt, um eingetragene Luftblase auszutreiben. In der Mischlösung traten vereinzelt weiße Partikel auf. Dabei handelte es sich um Cabot-Partikel, die durch Verdampfen des Ethanols freigelegt wurden. Mit Hilfe eines Siebes mit einer Maschenweite von 500 μm wurden die Partikel aus der Lösung entfernt.

Am Tag der Cabot-Zugabe wurden die Lösungen mit Hilfe des JetCutters zu Beads verarbeitet.

2.3.2 Anwendung des JetCutters

Zur Überführung der Lösung in Beads wurde der JetCutter der Firma geniaLab[®] verwendet. Im ersten Schritt wurde der Versuchsaufbau gemäß der Abb. 2-4 aufgebaut. Das Fassungsvermögen des Vorlagebehälters betrug 1 L. Der Abstand zwischen Düse und dem Gelationsbad betrug 82 cm. Für die Herstellung der Beads wurden wesentliche Parameter für die verschiedenen Lösungen konstant gehalten, damit möglichst gleichförmige Partikel aus den verschiedenen Lösungen hergestellt werden. Der Massenstrom betrug ca. 2 g/s, die Fluidgeschwindigkeit ca. 7 m/s, das Zylinderverhältnis 4 und der Düsendurchmesser 600 μm . Die restlichen Parameter, die sich unter anderem aus diesen Vorgaben errechnen lassen sind für jede Probe im Anhang A2 in der Tab. A 1 aufgeführt. Die Gelbildung erfolgte, wie in Kap. 1.2.3 erläutert, durch die pH-Wert Änderung zwischen Lösung und Gelationsbad. Das Gelationsbad bestand aus 10 L einer 2,5 Gew.-%igen NaOH-Lösung.

Der Massenstrom wurde über den angelegten Luftdruck gesteuert. Der Luftdruck wurde über den Druckminderer eingestellt. Zur Bestimmung des Massenstromes wurde für ein Zeitintervall von 10 s Probenmaterial in einen Becher ohne Schneidwerkzeug extrudiert. Die Masse des ausgetragenen Materials wurde gewogen und so der Massenstrom bestimmt. Nachdem der Massenstrom eingestellt wurde, passte die Software des JetCutters die Drehzahl des Schneidwerkzeuges an.

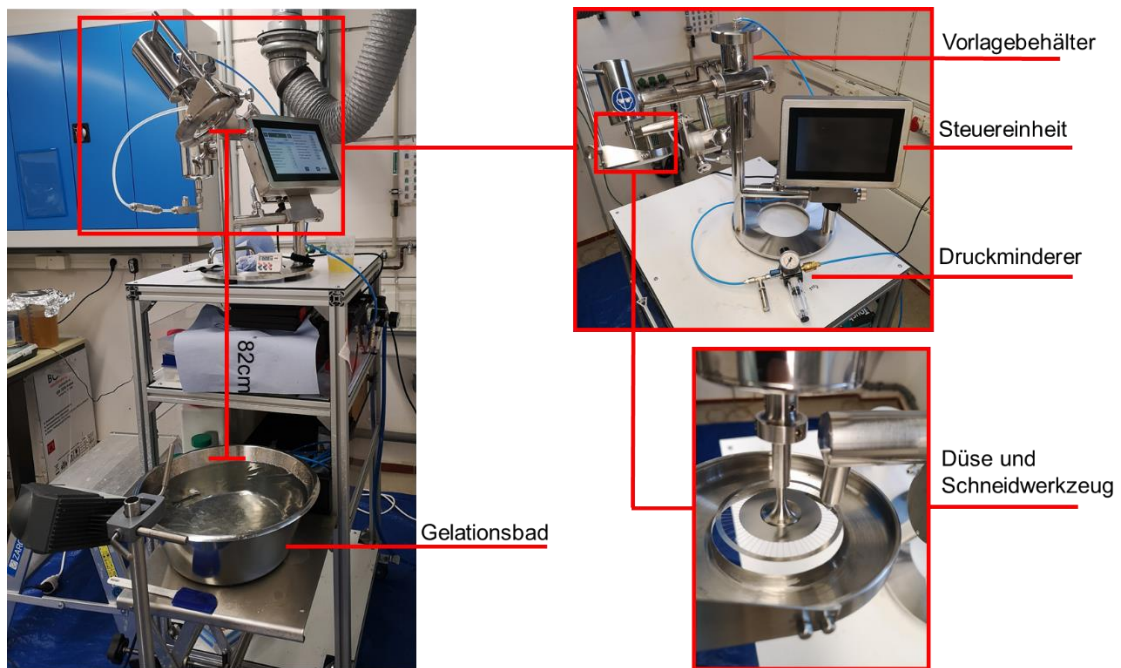


Abb. 2-4 Versuchsaufbau zur Herstellung von Gel Beads unter Anwendung des JetCutters.

Anschließend wurde die NaOH-Lösung in die Metallwanne gegossen und auf den Tisch gestellt. Der Rührer wurde eingeschaltet. Es wurde darauf geachtet, dass sich eine kontrollierte kreisförmige Strömung mit einer weitgehend glatten Oberfläche ausbildet. Im Zentrum der Strömung sollte sich ein Strudel ausbilden, der die Beads unter die Badoberfläche zieht. Dafür wurde der Propeller-Rührer möglichst tief und in einem flachen Winkel in das Bad eingetaucht und die Drehzahl zwischen 750-950 U/min eingestellt. Die Düse des JetCutters wurde mittig über dem Gelationsbad ausgerichtet. Zur Herstellung der Beads wurde zunächst nur eine geringe Menge in das Gelationsbad geschossen, um die Qualität der Beads beurteilen zu können. Die Beads sollten möglichst kugelförmig erscheinen. Wenn es zum Aufschwimmen einiger Beads kam, wurden ein paar Tropfen Seife hinzugegeben, damit die Beads vollständig eintauchten. Die ersten Beads, die evtl. unzureichend aussahen wurden abgeschöpft und entsorgt.

Es wurde nach jedem Liter Lösung eine definierte Menge NaOH zugegeben. Die Gelation erfolgte in einem Überschuss von NaOH. Die Zugabe erfolgte für eine konstante Konzentration von NaOH. Die zugegebene Masse NaOH pro Liter Lösung ist in der Tab. 2-4 aufgeführt.

Tab. 2-4 Zugegebene Masse NaOH zum Ausgleich des pH-Wertes des Gelationsbades pro Liter Lösungsvolumen.

Probe	Zugabe NaOH je Liter Lösung / g
Referenz	20
A	18
B	16
C	14

Des Weiteren wurde nach jedem Liter Lösung das Schild des JetCutters demontiert und der Schnittverlust zurück in den Behälter gefüllt. Nachdem die gesamte Lösungsmenge in das Gelationsbad geschossen wurde, wurde das Bad für weitere 20 min gerührt, um die Gelation abzuschließen. Die Beads wurden anschließend mit einem Sieb abgeschöpft und in einem Eimer umgefüllt. Die Beads wurden verschlossen gelagert. Die Neutralisation und der Lösungsmittelaustausch erfolgten am Folgetag.

2.3.3 Neutralisation und Lösungsmittelaustausch

Nach der Herstellung der Beads wurde die Lösung neutralisiert und das Lösungsmittel mit Ethanol ausgetauscht. Die Proben mussten folgende Bedingungen erfüllen, bevor sie in dem Autoklaven überkritisch getrocknet werden durften:

- pH-Wert < 9
- elektrische Leitfähigkeit $\sigma < 50 \mu\text{S}/\text{cm}$
- Wassergehalt < 5 Vol.-%

Im ersten Schritt wurde die gesamte Menge einer Probe unter kontinuierlichem Rühren mit Essigsäure neutralisiert. Dazu wurden ca. 5 L deionisiertes Wasser zu den Beads gegeben, um sie für das Rühren ausreichend zu fluidisieren. Der Aufbau der Neutralisation ist im Anhang A3 unter Abb. A 4 dargestellt. Dazu wurde der pH-Wert kontinuierlich mit einem pH-Meter gemessen, während vorsichtig die Essigsäure titriert wurde. Sobald der pH-Wert dauerhaft 9 unterschritt, war die Neutralisation abgeschlossen.

Im nächsten Schritt wurde das Lösungsmittel mit Ethanol ausgetauscht. Dazu wurden die neutralisierten Beads abgesiebt und in einen Eimer gefüllt. Auf die Beads wurden 5 L Ethanol mit einer Reinheit von 99,9 % gegeben. Die Beads wurden zusammen mit dem Ethanol durch den ViskoJet[®] bei niedriger Drehzahl (ca. 200-250 U/min) für 10 min gerührt. Anschließend wurde das Ethanol abgesiebt. Nachdem das gesamte Ethanol abgetrennt wurde, wurden erneut 5 L frisches Ethanol zu den Beads gegeben. Es wurde erneut für 10 min gerührt. Auf diese Weise wurden je Probe insgesamt 5 Austauschvorgänge durchgeführt.

Im Anschluss an den 5. Austauschvorgang wurde die elektrische Leitfähigkeit, sowie der Wassergehalt der Lösung gemessen. Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde das Konduktometer Lab 960 von SI Analytics verwendet. Die Messung des Wassergehaltes erfolgte mit dem Karl Fischer-Titrator TitroLine[®] 7500KF von SI Analytics. Wenn die oben genannten Vorgaben erfüllt wurden, konnten die Proben getrocknet werden.

2.3.4 Trocknung

Für die überkritische Trocknung der Beads wurde ein Autoklav mit einem Fassungsvermögen von 12 L verwendet. Das Fließbild der Extraktionsanlage ist im Anhang A4 unter Abb. A 9 hinterlegt. Die Extraktionsanlage entspricht dem prinzipiellen Aufbau, der bereits in Kap. 1.2.5 beschrieben wurde und verfügt über eine Rückführung des CO₂-Stromes.

Zur Trocknung wurden die Probenmengen in zwei Hälften aufgeteilt. Es wurde stets eine Hälfte einer Probe zusammen mit der Hälfte einer anderen Probe getrocknet. Zur Vorbereitung der Trocknung wurden entsprechend des halben Probenvolumens je ca. 3,5 L Schüttvolumen Beads in einen Mikrofasersack gepackt. Der Sack hatte eine Maschenweite von 50 μm , sodass keine Beads während der Trocknung verloren gehen konnten. Die Säcke wurden zugeknötet und mit Ethanol aus einer Spritzflasche benetzt.

Die Trocknung der Proben erfolgte stets nach dem gleichen Ablauf, der grafisch in Abb. 2-5 dargestellt ist. In dem aufgeführten Trocknungsdiagramm ist der Trocknungsablauf jeweils einer Hälfte der Referenz und der Probe A abgebildet. Die übrigen Trocknungsdiagramme sind im Anhang A4 hinterlegt. In dem Diagramm ist der relative Druck (blau) und der Massenstrom von CO_2 (rot) über die Betriebszeit dargestellt. Im ersten Schritt der Trocknung wurde der Deckel des Extraktors geöffnet und die Proben hineingegeben. Dementsprechend wurde kein Massenstrom und kein rel. Druck verzeichnet. Zwischen der Position 1 und 2 wurde die Temperatur im Extraktor auf 40 °C erhöht und der Druck auf Flaschendruck erhöht. Der Flaschendruck betrug zwischen 55 und 60 bar. Sobald der Flaschendruck erreicht wurde, wurde dieser für 60 min gehalten, sodass zwischen Position 2 und 3 kein Massenstrom zu verzeichnen war und der Druck konstant blieb. Zwischen der Position 3 und 4 wurde das CO_2 im Extraktor in den überkritischen Zustand überführt. Dazu wurde der Temperatur-Setpoint des Thermostaten auf 60 °C gestellt und die Pumpe eingeschaltet. Der Massenstrom der Pumpe wurde manuell zwischen 12 und 15 kg/h eingestellt. Der Druck wurde dadurch auf 115 bar erhöht, sodass über dem überkritischen Punkt hinaus extrahiert wurde.

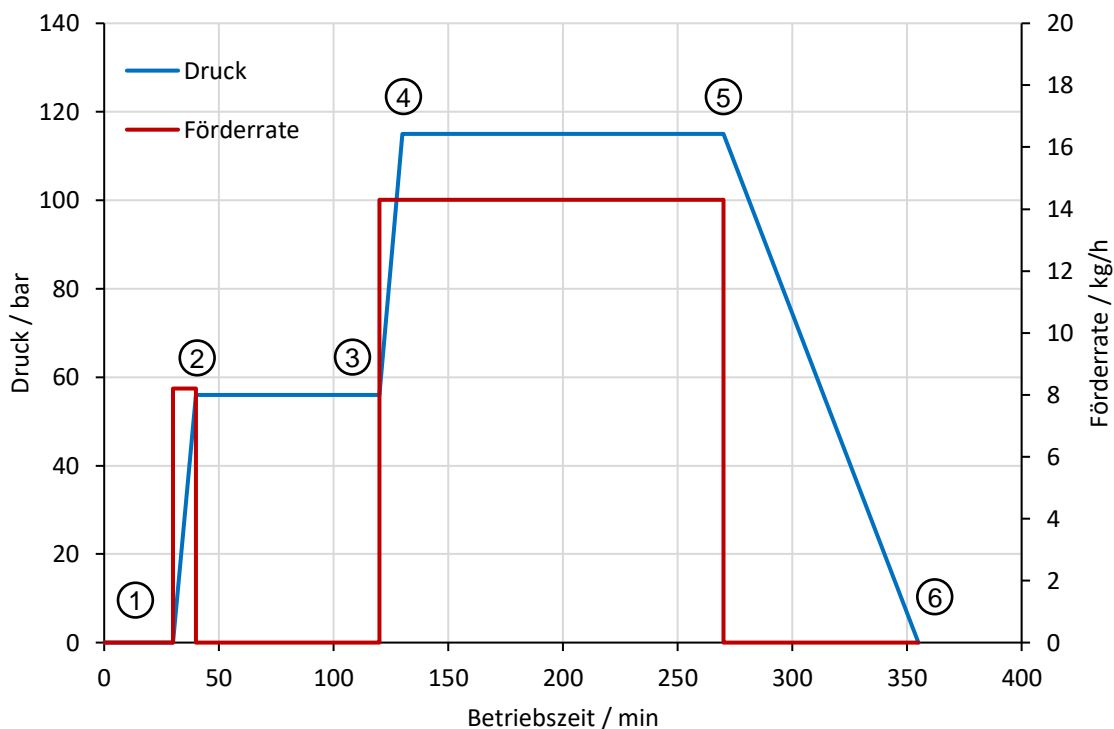


Abb. 2-5 Trocknungsdiagramm der überkritischen Trocknung der Referenz und Probe A, exemplarisch für alle Proben.

Der Druck im Extraktor wurde über ein automatisches nachgeschaltetes Regelventil gesteuert. Der CO₂-Strom wurde nach dem Extraktor in einem beheizten Abscheider in eine ethanolreiche Flüssigphase und eine CO₂-reiche Gasphase aufgetrennt. Zwischen Punkt 4 und 5 erfolgte die Trocknung. Bei dem eingestellten Massenstrom ergibt sich alle 20 min ein vollständiger CO₂-Austausch des Extraktors. Dementsprechend wurde nach je 20 min abgeschiedenes flüssiges Ethanol über ein Bodenventil des Abscheiders entnommen. Nach dem Abscheider wurde der CO₂-Gasstrom in einem gekühlten Wärmetauscher kondensiert und in einem nachgeschalteten Puffer zwischengespeichert. Anschließend wurde das CO₂ über die Pumpe P1 erneut bedrückt und durch den Wärmeübertrager WT1 von der flüssigen in die überkritische Phase überführt. Die dynamische Trocknung wurde für 140 min durchgeführt. In Position 5 ist die überkritische Trocknung damit abgeschlossen, sodass der Druck zwischen Position 5 und 6 auf Umgebungsdruck reduziert werden konnte. Die Entgasung erfolgte mit ca. 2 bar/min bis der Umgebungsdruck erreicht wurde und die trockenen Aerogel-Beads entnommen werden konnten.

Nach der Trocknung wurden die Proben im Vakuum-Schrank bei 50 °C und 50 mbar über Nacht nachgetrocknet, um physisorbierten Ethanol zu desorbieren.

2.3.5 Formgebungsversuche

Das Ziel im letzten Verarbeitungsschritt war es, eine Methode zu entwickeln, mit der sich aus den einzelnen Aerogel-Beads ein Formkörper herstellen lässt. Es wurden zwei Ansätze verfolgt. Der erste Ansatz umfasst die Formgebung durch reine Kompression. Dabei wurden die Proben in verschiedenen Formen um 50 bzw. 75 % komprimiert. Mit Kompression ist in diesem Fall das Zusammendrücken der Beads in einem definierten Raum, wodurch das Volumen um 50 bzw. 75 % verringert wird, gemeint. Der zweite Ansatz beinhaltete zusätzlich zur Kompression die Verwendung eines Haftvermittlers. Der Haftvermittler sollte die Verbindung der Beads gewährleisten, falls die Formgebung durch mechanische Kompression nicht ausreicht.

2.3.5.1 Formgebung durch Kompression und Aufnahme der verwendeten Druckkraft

In diesem Versuch wurden mit Hilfe des Prüfsystems 5566A von Instron® die Aerogel-Beads um 50 bzw. 75 % komprimiert. Das Prüfsystem wurde genutzt, um sowohl eine möglichst gleichmäßige Kompression, als auch eine Dokumentation der notwendigen Kraft zu erhalten. Des Weiteren wurde die Stabilität gegenüber Druck untersucht, nachdem die Kompression abgeschlossen war.

Damit eine Kompression mit dem Prüfsystem möglich war, wurde eine Führung hergestellt, die die Beads in einer vorgegebenen Form komprimierte. Als Kompressionsform diente hier ein gedrucktes Rohr, das sich über Scharniere öffnen und schließen ließ. Das Modell der Kompressionsform ist in Abb. 2-6 gezeigt. Die Scharniere sollten eine zerstörungsfreie Entformung des Probenkörpers gewährleisten. Der Versuchsaufbau des Prüfsystems ist in Abb. 2-7 dargestellt.

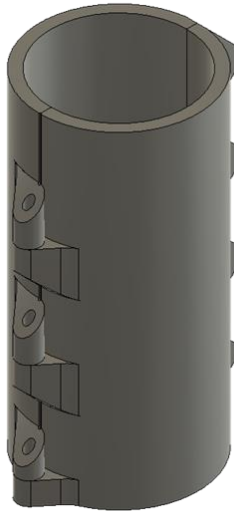


Abb. 2-6 Modell des Rohres zur Kompression der Beads.

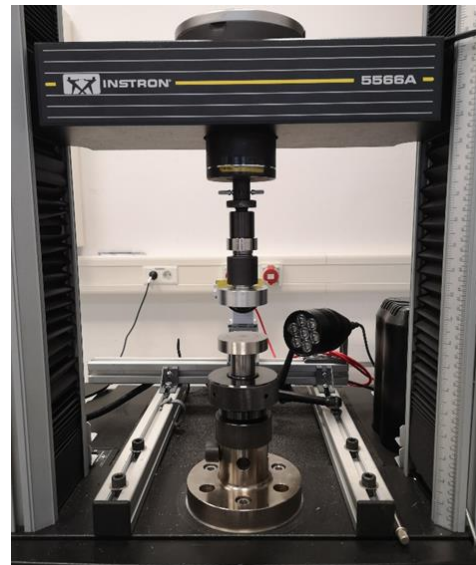


Abb. 2-7 Universalprüfmaschine Instron® 5566A zur Kompression der Beads und anschließender Druckprüfung der Formkörper.

Für die Formgebung wurden die Proben Referenz, A, B und C je zweimal um 50 und 75 % komprimiert. Der Stempel des Prüfsystems gibt den Durchmesser des Probenkörpers vor und betrug ca. 60 mm. Die Höhe des finalen Formkörpers betrug 20 mm. Damit ergab sich, für eine Kompression um 50 bzw. 75 %, eine Füllhöhe der Kompressionsform von 40 bzw. 80 mm. Aus den Dimensionen und den Schüttdichten der Proben wurde die benötigte Probenmasse je Versuch berechnet. Die Kompression wurde mit 3 mm/min durchgeführt.

Im Anschluss an die Kompression wurden die Probenkörper entformt und ohne die Kompressionsform einer Druckprüfung unterzogen. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 1 mm/min.

2.3.5.2 Formgebung durch Kompression mit Form ohne Haftvermittler

In diesem Versuch wurden Beads durch mechanische Krafteinwirkung in einer Form zu einer Platte verpresst. Die verwendete Form ist 21,5 cm lang und breit und 5 cm hoch. Ein Foto der Form ist im Anhang A5 unter Abb. A 10 hinterlegt. Damit die Beads nach der Kompression in Form blieben, wurden sie in einen Umschlag aus der polyesterbasierten Bügelfolie *ORACOVER*® eingebügelt. Die Folie verfügte über eine Schutzschicht unter der sich eine klebende Schicht befand, dessen Klebewirkung durch Aufbringung von Hitze eintrat. Aus der Folie wurde ein passender Zuschnitt für die Form herausgeschnitten. Die Vorlage des Zuschnittes ist im Anhang A5 unter Abb. A 11 hinterlegt. Aufgrund der vergleichsweise großen Grundfläche war nur eine Kompression um 50 % mit den verfügbaren Mitteln möglich.

Im ersten Schritt wurde der Folienzuschnitt ausgebreitet und die Schutzfolie abgezogen. Anschließend wurde die Grundfläche mit einem 21,5 x 21,5 cm Zuschnitt aus herkömmlichem Papier ausgelegt. Das Papier wurde mit einer Temperatur von 120 °C auf der Grundfläche fixiert. Das Papier verhinderte das Verkleben der Beads mit der Folie. Im

nächsten Schritt wurde die Folie mit dem fixierten Papier in die Form für die Kompression gelegt. Die überstehenden Seiten der Folie wurden außen am Rahmen mit Klebeband fixiert, damit die Beads nicht an den Seiten der Folie verklebten. Anschließend wurde mit Hilfe der Schüttdichte die Masse der benötigten Beads berechnet, um die Form auf eine Höhe von 2 cm aufzufüllen. Die Beads wurden gleichmäßig in der Form verteilt und zu einer planaren Oberfläche gestrichen. Die befüllte Form ist in Abb. 2-8 gezeigt. Auf die Beads wurde ein weiterer 21,5 x 21,5 cm Zuschnitt aus Papier gelegt. Auf das Papier wurde der Deckel der Kompressionsform platziert. Damit eine Kompression um 50 % sichergestellt werden konnte, wurden zwei Holzleisten mit einer Höhe von 1 cm als Abstandshalter platziert. Die notwendige Kraft zur Kompression wurde mit vier Schraubzwingen aufgewendet. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 2-9 dargestellt. Der Holzblock diente der gleichmäßigen Kraftverteilung. Zur Kompression wurden die Schraubzwingen soweit zugezogen, bis die Abstandshalter aus Holz fixiert wurden. Dadurch wurde die 2 cm hohe Schüttung aus Beads um 50 % auf 1 cm komprimiert. Diese Position wurde für ca. 5 min gehalten. Anschließend wurden die Schraubzwingen gelöst und der Deckel der Form abgehoben. Das nun wieder freigelegte Papier wurde mit der Folie verbunden. Dazu wurden je zwei gegenüberliegende Seiten der Folie von dem Rahmen gelöst und auf das Papier gefaltet. Durch Bügeln mit einer Temperatur von 120 °C wurde die Folie mit dem Papier verklebt. Nachdem die vier überstehenden Folienseiten auf der Oberseite der Probe mit dem Papier verbunden wurden, war die Probe erfolgreich in einem Umschlag aus der Bügelfolie eingeschlossen. Zuletzt wurde die Probe vorsichtig entformt.



Abb. 2-8 Rahmen zur Kompression zu einer Höhe von 2 cm mit Aerogel-Beads gefüllt.

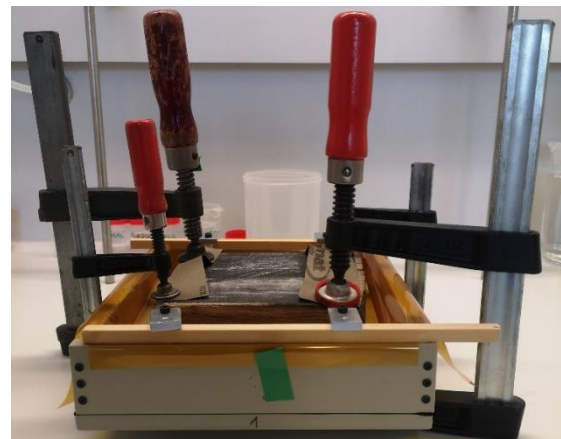


Abb. 2-9 Versuchsaufbau zur Kompression von Aerogelbeads ohne Haftvermittler unter Einsatz der klebenden ORACOVER®-Folie; Abstandshalter aus Holz mit einer Höhe von 1cm zur Sicherstellung einer Kompression um 50 %.

2.3.5.3 Formgebung durch Kompression und Haftvermittler

In diesem Versuch wurden zylindrische Formkörper durch Kompression und einen Haftvermittler hergestellt. Dabei wurde der Einfluss der Menge an Haftvermittler und der Einfluss der Kompression untersucht. In Kap. 1.2.6 wurde darauf hingewiesen, dass Celluloseleim aufgrund seiner ähnlichen Molekularstruktur zu Chitosan sich besonders gut als

Haftvermittler zwischen den Beads eignet. Unter der Erkenntnis, dass Adhäsionskräfte zwischen gleichartigen Molekülstrukturen gut wirken wurde daher eine Chitosanlösung ausgewählt. Die verwendete Lösung bestand zu 1 Gew.-% aus Chitosan. Als Kompressionsform dienten Probenbecher mit einem Durchmesser von 5 cm. Die Höhe der Probe im komprimierten Zustand wurde auf 2 cm festgelegt. Zur Untersuchung der Kompression wurden die Proben um 50 und 75 % komprimiert. Dies entsprach einer Füllhöhe der Beads in der Kompressionsform von 4 bzw. 8 cm. Zur Untersuchung des Massenanteils des Haftvermittlers wurden die Beads mit 5, 10 und 20 Gew.-% der Chitosanlösung beschichtet. Die Beschichtung erfolgte mit einer Airbrush-Pistole. Zusammen mit der Kompression ergeben sich 6 verschiedene Versuche, die jeweils doppelt durchgeführt wurden. Als Probenmaterial wurden die Referenz-Beads verwendet.

Im ersten Schritt wurden 12 Probenbecher präpariert, indem sie in einer Höhe von 2 cm markiert wurden. Bis zu dieser Markierung wurde die Kompression durchgeführt. Anschließend wurde anhand der Schüttdichte der Probe die benötigte Masse berechnet, um einen Zylinder mit dem Durchmesser von 5 cm und einer Höhe von 4 bzw. 8 cm auszufüllen. Daran anknüpfend wurde die benötigte Masse abgewogen und in die Beschichtungskammer gefüllt. Dafür diente ein Schnappdeckelbecher. Der Deckel des Bechers wurde mit zwei Öffnungen präpariert, die mit *Micropore Tape* zugeklebt wurden. Das Tape diente dem Druckausgleich der eingetragenen Luft durch die Airbrush-Pistole und hielt gleichzeitig die Beads zurück. In der Mitte des Deckels war ein weiteres Loch, in das die Airbrush-Pistole zur Beschichtung eingesteckt wurde. Der Aufbau der Beschichtungskammer mit der Airbrush-Pistole ist in Abb. 2-10 demonstriert. Die Pistole wurde über einen Druckminderer an die Druckluftleitung angeschlossen. Am Druckminderer wurde ein Druck von 1,5 bar eingestellt. Vor der Beschichtung wurde der Massenstrom der Beschichtungslösung bestimmt. Dazu wurde Lösung für 10 s in einen Becher gesprüht. Die Masse der Lösung wurde abgewogen und daraus der Massenstrom bestimmt. Auf diese Weise wurde der Massenstrom dreifach bestimmt. Aus dem Massenstrom mit der benötigten Menge an Beschichtungslösung wurde die Sprühzeit für jeden Versuch berechnet.

Zur Beschichtung wurde die berechnete Menge Beads je Versuch in die Beschichtungskammer gefüllt und der Deckel verschlossen. Anschließend wurde mit der Airbrush-Pistole die Lösung auf die Beads aufgetragen. Die Beads wurden durch den Luftstrom verwirbelt, sodass die Beads gleichmäßig mit Lösung benetzt wurden. Die Beschichtungszeit wurde gestoppt und bei Erreichen der errechneten Zeit, ist die Beschichtung abgeschlossen. Nachfolgend wurden die beschichteten Beads in die Probenbecher mit Markierungslinie umgefüllt. Darauf folgte die Kompression. Dazu wurde ein Kunststoffbecherglas in den Probenbecher gesteckt und manuell bis zur Markierungslinie gepresst. Im letzten Schritt wurden die Proben im Ofen bei 50 °C für 1 h getrocknet.

Die Beurteilung der Proben erfolgte nach optischen Kriterien.

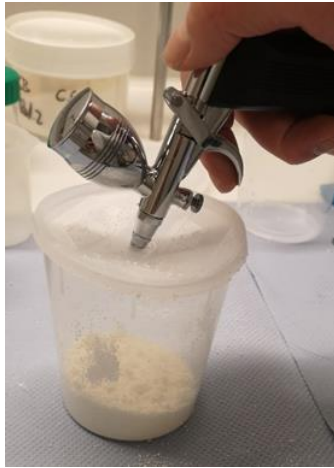


Abb. 2-10 Versuchsaufbau zur Beschichtung von Aerogel-Beads mit 1 Gew.-%-iger Chitosanlösung.



Abb. 2-11 Kompression der beschichteten Beads bis zu einer Endhöhe von 2 cm.

2.4 Analyse der Aerogelstruktur

Die Theorien der Messmethoden wurden vorher in dem Kapitel 1.3 erläutert. Zur Analyse der Aerogelstruktur wurden die getrockneten Aerogel-Beads herangezogen.

2.4.1 Schüttdichte, skelettale Dichte und Porosität

Die Bestimmung der Schüttdichte erfolgte nach der Norm DIN/EN ISO 60. Dazu wurde ein Stativ mit einem Schütttrichter verwendet, das in Abb. 2-12 dargestellt ist. Der Auffangbecher wurde zentriert auf die vorgesehene Markierung gestellt. Mit Hilfe einer 25 mm Abstandslehre wurde der Abstand zwischen der Oberkante des Auffangbechers und der Unterkante des Trichterauslaufes eingestellt. Anschließend wurde der Trichter mit einem Schieber verschlossen. Im ersten Schritt wurde das Leergewicht des Messbechers gemessen. Der Messbecher wurde anschließend wieder unterhalb des Auslauftrichters platziert. Mit Hilfe einer Kunststoffschaufel wurden ca. 120 ml Probe entnommen und vorsichtig in den verschlossenen Trichter gefüllt. Der Schieber wurde ruckartig entfernt, sodass die Probenmenge in den Auffangbecher stürzte. Mit Hilfe einer Abstreifklinge wurde die häufende Probenmenge oberhalb der Becherkante entfernt. Zuletzt wurde das Gewicht der Probe gemessen.



Abb. 2-12 Apparatur zur Bestimmung der Schüttdichte gemäß DIN /EN ISO 60.

Der Auffangbecher hat ein definiertes Volumen von 100 ml, sodass sich für die Ermittlung der Schüttdichte folgende Gleichung ergibt:

$$\rho_{Sch} = \frac{m_{Probe}}{V_{Becher}} \quad (\text{Gl. 2-1})$$

Die Messung der skelettalen Dichte erfolgte an dem Gaspyknometer AccuPyc II® 1340 von Micromeritics. Zur Vorbereitung wurde die Probe in den dafür vorgesehenen Probenbehälter gefüllt. Die Masse der Probe wurde gewogen. Die Proben wurden in dem Probenbehälter komprimiert. Die Kompression dient der Erhöhung des Volumens im Probenbehälter. Zur Messung wurde Helium verwendet. Die Messung des verdrängten Volumens zur Bestimmung der skelettalen Dichte aus der Masse der Probe erfolgte zehnfach. Auf diese Weise wurde jede Probe dreifach gemessen.

Die skelettale Dichte wurde zur Berechnung der Porosität ϕ benötigt, die sich folgendermaßen ermitteln lässt [47]:

$$\phi = \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_s}\right) \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 2-2})$$

Dabei ist ρ_e als umhüllende und ρ_s als skelettale Dichte definiert. Die umhüllende Dichte beschreibt die Dichte eines porösen Festkörpers einschließlich der Porenräume [56]. Die Schüttdichte der Proben beinhaltet zusätzlich zu der umhüllenden Dichte das Zwickelvolumen zwischen den einzelnen Beads in der Schüttung. Das Zwickelvolumen besteht aus Umgebungsluft mit einer vernachlässigbaren geringen Dichte, sodass sich die umhüllende Dichte aus der Schüttdichte mit der Packungsdichte P wie folgt berechnen lässt:

$$\rho_e = \frac{\rho_{Schütt}}{P} \quad (\text{Gl. 2-3})$$

Die Packungsdichte von sphärischen Körpern wurde von Scott & Kilgour untersucht [57]. Sie stellten fest, dass für monodisperse Kugel in einer zufälligen, dichten Packung die Packungsdichte ca. 64 % beträgt. In einer zufälligen, lockeren Packung beträgt die Packungsdichte ca. 60 % [57]. Zur Untersuchung der Packungsdichte wurden Gel-Beads in einen Messzylinder mit Wasser gefüllt. Nachdem die Beads sich gesetzt haben, wurde das Volumen der Beads in der Lösung abgelesen. Anschließend wurde das Wasser dekantiert und die Beads wurden gewogen. Die Beads füllten im Messzylinder ein Volumen von 2 L aus und wogen nach dem Abtrennen des Wassers ca. 1200 g. Daraus ergibt sich eine Packungsdichte P von ca. 60 %. Das Ergebnis deckt sich mit den Untersuchungen von Scott & Kilgour für zufällige, lockere Packungen. Unter der Annahme, dass die Gel-Beads nach der überkritischen Trocknung ihre Schütteeigenschaften nicht ändern, wurde eine Packungsdichte von 60 % zur Berechnung der umhüllenden Dichte ρ_e verwendet.

2.4.2 Partikelgrößenverteilung

Mit Hilfe des LS 13 320 XR von Beckman Coulter wurde die Partikelgrößenverteilung der Proben bestimmt. Die Funktionsweise des Gerätes beruht auf der Laserbeugung, bei der die Partikelgrößenverteilung anhand der Ablenkung eines definierten

Laserstrahles berechnet wird. Zur Messung der Partikelgrößenverteilung wurden 15 ml der getrockneten Aerogel-Beads je Probe verwendet.

2.4.3 Thermische Leitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit der Proben wurde mit dem HFM 436 von Netzsch gemessen. Dieses Modell basiert auf der GHP-Methode.

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen standen dafür vorgesehen Rahmen zur Verfügung. Der verwendete Rahmen bestand aus Styropor, einer dünnen Aluminiumschicht auf der Unterseite und ist in Abb. 2-13 dargestellt. Die Innenabmessungen des Rahmens betragen 16 x 16 cm.

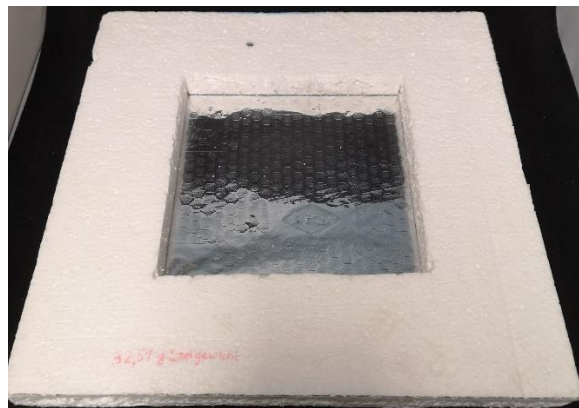


Abb. 2-13 Rahmen zur Messung der thermischen Leitfähigkeit von Schüttungen.

Zur Vorbereitung der Messung wurde das Leergewicht des Rahmens gemessen. Anschließend wurde der Rahmen mit der Probe gefüllt. Dazu wurden die Aerogel-Beads vorsichtig in den Rahmen geschüttet und gleichmäßig mit einem Lineal glattgestrichen, um den Rahmen auszufüllen. Sobald der Rahmen bis zur Oberkante gefüllt ist, wurde weiteres Material bis zu einer Höhe von ca. 5 mm zugeschüttet und gleichmäßig verteilt. Anschließend wurde ein Mikrofaserpapiertuch auf die Schüttung gelegt.

Für die Messung wurden die Proben mit einem Druck von 2 kPa komprimiert. Der Druck wurde durch die Kraft, die der verfahrbare Stempel auf den Probenquerschnitt ausübt, verursacht. Die Messung erfolgte bei einer gemittelten Temperatur von 25 °C. Dabei betrug die Temperatur der unteren Platte T_u 15 °C und die Temperatur der oberen Platte T_o 35 °C. Die Messungen der thermischen Leitfähigkeiten erfolgten einfach.

2.4.4 Gas-Adsorption: BET und BJH

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, sowie die Untersuchung der Porengrößenverteilung erfolgte mittels des Messgeräts TriStar II des Herstellers Micromeritics. Zur Vorbereitung wurden die Proben bei einer Temperatur von 110 °C unter Vakuum ($p=0,2$ mbar) über Nacht ausgeheizt. Dadurch wurde physisorbiertes Wasser aus den Proben ausgetrieben. Zusätzlich wurde die Probenmasse gemessen. Für die Messung wurden die Proben in einem Bad aus flüssigen Stickstoff bei 77 K gekühlt. Als Adsorptiv wurde Stickstoff verwendet. Zur Bestimmung der inneren Oberfläche wurden die

ermittelten Adsorptionsisothermen nach der BET-Methode ausgewertet. Das Auswerteverfahren ist gültig in einem relativen Druckbereich (p/p_0) zwischen 0,05 und 0,3. Im BET-Bereich wurden 21 Datenpunkte aufgenommen. Die Porengrößenverteilung im Meso- und Makroporenbereich (2-100 nm) wurde durch Auswertung nach der BJH-Methode bestimmt. Im BJH-Bereich wurden 25 Datenpunkte aufgenommen. Die Bestimmung erfolgte für jede Probe dreifach.

2.4.5 REM-Aufnahmen und EDX-Analyse

Die Mikrostruktur der hergestellten Proben wurde mittels rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen analysiert. Dafür wurde das Rasterelektronenmikroskop Ultra 55 der Firma Zeiss verwendet. Für die Probenvorbereitung wurden die Proben mit einem Spatel auf einem Kohlenstoff-Klebepad platziert, das sich auf einem Stifthalter befand. Einige Beads je Probenträger wurden mit einem Skalpell zerschnitten, um die innere Struktur abbilden zu können. Anschließend wurden die Proben mit der Sputteranlage SCD 500 von der Firma BALTEC bei einer Stromstärke von 21 mA und einem Betriebsdruck von $4 \cdot 10^{-2}$ mbar für 90 s mit Platin beschichtet. Die aufgetragene leitfähige Platinschicht verhinderte die Aufladung der Probenoberfläche, während der Bestrahlung mit Elektronen. Die Proben wurden in einem Arbeitsabstand von 6-8 mm zu dem Primärelektronenstrahl platziert und mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV untersucht. Zur Identifizierung der enthaltenen Elemente, wurden die Proben mit Hilfe einer EDX-Analyse untersucht. Dafür wurde das INCA Energy 350 EDX/EDS System der Firma Oxford verwendet. Der Arbeitsabstand betrug 8 mm und die Anregungsenergie 6 kV.

2.4.6 Thermisch-gravimetrische Analyse (TGA)

Zur Aufklärung der Massenanteile an Silica wurden die Proben im Aerogel-Zustand mit Hilfe einer thermisch-gravimetrischen Analyse (TGA) untersucht. Dafür wurde das TG 209 F1 Iris[®] von Netzsch verwendet. Die Proben wurden unter Umgebungsluft von 35 °C auf 600 °C mit einer Aufheizrate von 5 K/min aufgeheizt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungen der Proben deuteten auf den Verlust der Silica-Komponente hin. Dementsprechend werden die Ergebnisse dahingehend diskutiert.

Während des Lösungsmittelaustausches konnte eine Trübung des filtrierten Lösungsmittels festgestellt werden. Daher wurde bei der Nachbehandlung der Probe C nach jedem Austauschvorgang 100 ml des ausgetauschten Lösungsmittels entnommen. Nach einiger Zeit sedimentierten Feststoffe in den entnommenen Proben. Anschließend wurden die Proben im Ofen getrocknet, sodass das gesamte Ethanol verdampfte und ein weißer Rückstand übrigblieb. Bei dem Rückstand handelte es sich um Silica-Partikel. Die Masse der Silica-Partikel wurde gewogen und summiert über die Anzahl der Austauschvorgänge in Abb. 3-1 dargestellt.

Des Weiteren wurde über den absoluten Masseverlust der relative Verlust an Silica berechnet. Aus Abb. 3-1 geht ein Verlust von ca. 60 g der Silica-Komponenten über 5 Austauschvorgänge hervor. Unter der Berücksichtigung, dass im UTC ein Feststoffanteil von 7,7 Gew.-% (siehe Tab. 2-2) enthalten ist, entspricht dieser Verlust ca. 33 % der ursprünglichen Masse an verwendetem Silica. Außerdem ist aus dem Kurvenverlauf erkennbar, dass der Massenverlust mit fortschreitenden Austauschvorgängen abnimmt. Zum einen kann das Abflachen der Kurven darauf hindeuten, dass kein weiteres Silica nach dem 5. Austauschvorgang verloren gehen würde. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass bereits in vorherigen Prozessschritten wie Gelation oder Neutralisation große Mengen an Silica aus den Beads ausgetreten sind. Dementsprechend geht nach dem 5. Austauschvorgang kaum weiteres Silica verloren, da bereits ein Großteil in vorherigen Schritten ausgetragen wurde.

Die Ursache für den Verlust der Silica-Komponente kann die Schrumpfung des Chitosan-Netzwerkes sein. Dabei wird angenommen, dass die Silica-Partikel nicht schrumpfen. Dadurch werden die Silica-Partikel, während des Lösungsmittelaustausches, aus dem sich zusammenziehenden Chitosan-Netzwerk herausgedrückt.

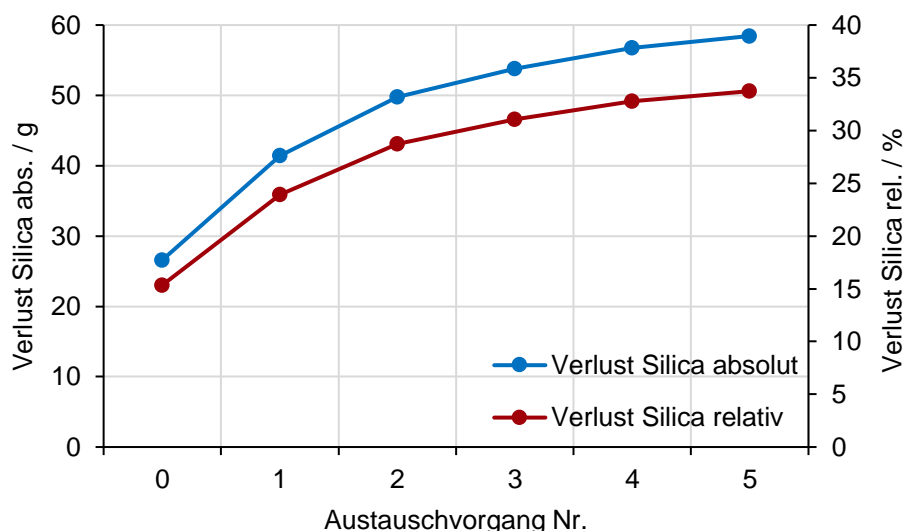


Abb. 3-1 Verlust von Silica, während des Lösungsmittelaustausches der Probe C.

Wie bereits in Kap.1.2.4 erläutert, kann der Austausch mit reinem Lösungsmittel mit einer hohen Schrumpfung von über 90 % des Gelkörpers einhergehen [36]. Die Schrumpfung geht auf eine starke Differenz der Polaritäten von Festphase und Waschlösung zurück. Die Kompatibilität der Festphase und der Waschlösung lässt sich mit den Hansen-Parametern (HSP) beschreiben, die die Wechselwirkungen Dispersion δ_d , Dipol-Dipol δ_p und Wasserstoffbrückenbindungen δ_h zwischen Molekülen beschreiben. Für eine Kompatibilität des Lösungsmittels bzw. des Gelkörpers und des neuen Lösungsmittels muss idealerweise sowohl der totale HSP δ_t , als auch der Anteil der einzelnen HSP einander entsprechen. Aus der Tab. 3-1 geht hervor, dass bei Wasser der Dipol-Dipol- sowie der Wasserstoffbrückenbindungsparameter dominiert. Diese Anteile sind beim Ethanol nur schwach ausgeprägt, sodass sich die Unterschiede der Lösungsmittel auch im totalen HSP widerspiegelt.

Tab. 3-1 Hansen-Löslichkeitsparameter von Wasser und Ethanol, aufgeteilt in Art der Wechselwirkungen [36].

Lösungsmittel	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t
Wasser	15,6	16,0	42,3	47,8
Ethanol	15,8	8,8	19,4	26,5

Aus den HSP und dem totalen HSP kann daher auf eine Inkompatibilität zwischen Wasser und Ethanol geschlossen werden. Subrahmanyam et al. konnten ebenfalls eine Inkompatibilität der beiden Lösungsmittel in Form einer hohen Schrumpfung der Gelkörper nachweisen [36].

Die Silica-Partikel wurden in Ethanol integriert, um sie mit der Chitosan-Lösung mischen zu können. Daher ist ein Verlust der Silica-Phase in vorherigen Prozessschritten wie der Gelation oder der Neutralisation denkbar. Der Kurvenverlauf in Abb. 3-1 deutet dementsprechend daraufhin, dass mit fortschreitender Austauschvorgängen weniger Silica verloren geht, da der Großteil bereits in vorherigen Schritten aus dem Gelkörper ausgetreten ist.

3.1 Aerogel-Beads

Zur Charakterisierung der hergestellten Aerogel-Proben wurden die Beads der jeweiligen Probe herangezogen. Des Weiteren wurde UTC separat überkritisch getrocknet, um den Zustand der Silica-Phase in den Hybridproben nachzustellen.

3.1.1 Schüttdichte, skelettale Dichte, Porosität

In der aufgeführten Tab. 3-2 ist die gemessene Schüttdichte und die skelettale Dichte der Proben enthalten. Mit Hilfe der Packungsdichte $P=0,6$ wurde aus diesen Daten die Porosität berechnet. Aus den Messergebnissen geht hervor, dass die Schüttdichten der Hybridproben außerhalb des Größenbereiches liegen, der durch die Schüttdichte der Referenz und des getrockneten Silicas definiert wird.

Tab. 3-2 Messergebnisse der Schüttdichte, der skelettalen Dichte, sowie die resultierende Porosität.

Probe	$\rho_{\text{Sch}} / \text{kg/m}^3$	$\rho_{\text{s}} / \text{g/m}^3$	$\phi / \%$
Referenz	41	1,52	96
A	37	1,50	97
B	32	1,49	97
C	30	1,51	97
UTC	53	1,71	95

Es wurde eine größer werdende Schüttdichte mit steigendem Silica-Anteil für die Hybridproben erwartet. Allerdings liegen die Messergebnisse unterhalb der Schüttdichte der Referenz von 41 kg/m³. Des Weiteren ist ein abnehmender Trend mit steigendem Anteil an Silica in den Hybridproben festzustellen. Wie bereits in Abb. 3-1 bewiesen wurde, wurde ein Teil der Silica-Phase zumindest durch den Lösungsmittelaustausch aus den Gel-Beads gewaschen. Daher ist es naheliegend, dass die zunächst eingelagerten Silica-Partikel durch das Waschen aus der Gel-Struktur getrieben wurden. Beim Heraus-treten hinterlassen die Partikel Leerstellen, in denen sie vorher eingebettet waren. Nach der überkritischen Trocknung verbleiben diese Leerstellen als luftgefüllter Raum. Dem-entsprechend enthält das gleiche Volumen weniger Masse, wodurch die Schüttdichten der Hybridproben unterhalb der Schüttdichte der Referenz liegen.

Die sinkende Schüttdichte mit steigendem Silica-Anteil in den Hybridproben lässt sich ebenfalls mit den Leerstellen erläutern. Je mehr Silica-Partikel initial in der Probe enthalten war, desto mehr Leerstellen werden hinterlassen. Dadurch sinkt die Schüttdichte von Probe A mit 37 kg/m³ zu Probe C mit nur noch 30 kg/m³. Die skelettale Dichte der Hybridproben weist keinen Unterschied zu der Referenz auf, sodass durch die geringere Schüttdichte die Hybridproben poröser sind als die Referenz.

3.1.2 Partikelgrößenverteilung

Die Ergebnisse aus der Messung der Partikelgrößenverteilung sind in Abb. 3-2 dargestellt. Aus der Verteilung geht hervor, dass die Cabot-Partikel unter Anwendung des UT stark zerkleinert wurden. Im Produktzustand sind die Partikel zwischen 1 und 4 mm groß. Durch das Dispergieren konnten die Partikel auf eine Größe um 100 µm zerkleinert werden. Des Weiteren ist die Verteilung des UTCs sehr eng, sodass die Partikel durch das Dispergieren gleichmäßig zerkleinert wurden.

Die Beads der Referenz zeigen eine breitere Größenverteilung mit dem größten Anteil von Partikeln mit einer Größe von ca. 800 µm. Eine ähnliche Verteilung wurde von den Hybridproben erwartet. Allerdings ist zu erkennen, dass mit einem steigenden Anteil an Silica die Verteilungen breiter und die Beads zusätzlich größer werden.

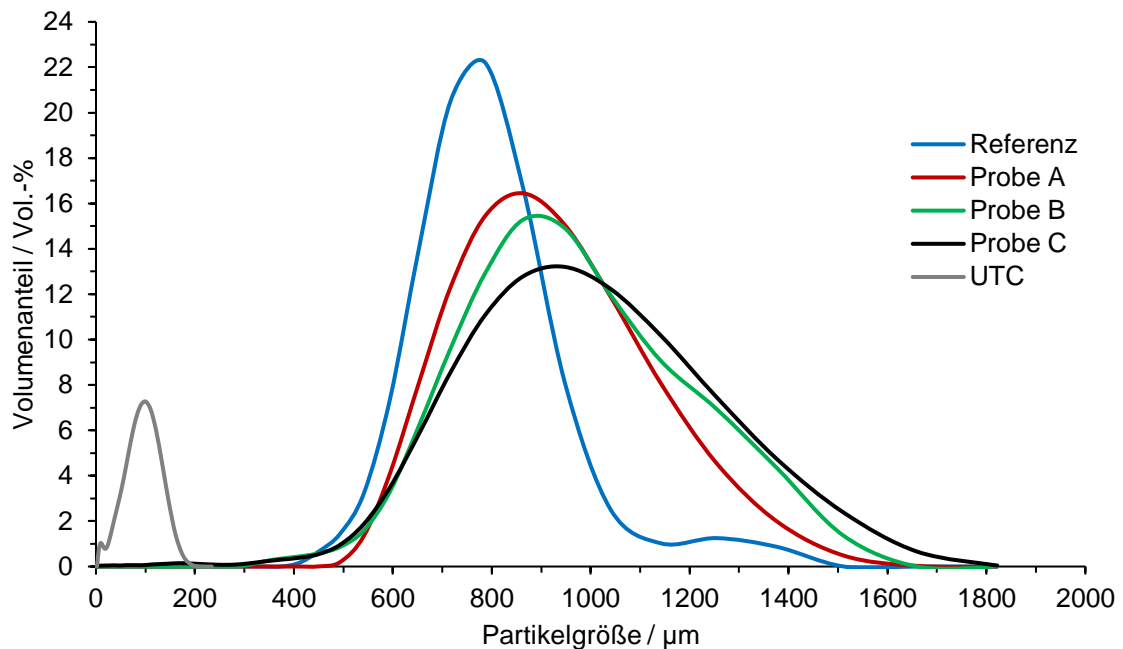


Abb. 3-2 Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung aller Proben.

Für die breiter werdende Verteilung und die größeren Partikel der Hybridproben ergeben sich zwei mögliche Erklärungen. Zunächst ist bekannt, dass das Chitosan-Netzwerk über den Herstellungsprozess schrumpft. Die Silica-Partikel hingegen schrumpfen nicht. Durch die Einlagerung des Cabots im Chitosan-Netzwerk wird somit die Schrumpfung des Chitosan-Netzwerkes gehemmt und die Beads bleiben größer.

Eine weitere mögliche Ursache der verschobenen Partikelgrößenverteilung geht auf den Verlust der Silica-Phase ein, der bereits zu Beginn des Kap. 3 gezeigt wurde. Beim Heraustreten der Silica-Partikel wird der einzelne Bead aufgerissen, sodass die Grundfläche des Partikels sich vergrößert. Da es sich bei dem hier angewendeten Messverfahren um eine optische Analyse handelt, erscheinen aufgerissene Partikel größer. Vor diesem Hintergrund lässt sich sowohl die größer werdenden Partikel, als auch die breiter werdende Verteilung erklären. Je mehr Silica in den Proben enthalten war, desto größer ist die Beschädigung der Beads durch heraustretende Partikel. Dadurch erscheinen die Partikel größer und durch die unregelmäßige Beschädigung der Beads, wird auch die Größenverteilung breiter.

3.1.3 Thermische Leitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeiten der Proben, sowie der Silica-Komponente sind in Abb. 3-3 dargestellt. Darüber hinaus wurden Erwartungswerte für die Hybridproben berechnet. Laut Hashin können zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit eines Körpers, der aus zwei Phasen besteht, die Wärmeleitfähigkeiten der Reinkomponenten in Abhängigkeit ihres Volumenanteils v berechnet werden [58]:

$$\lambda_{i,j} = v_i \cdot \lambda_i + v_j \cdot \lambda_j \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Zur Berechnung der Volumenanteile der Silica- und der Chitosan-Phase im Aerogelzustand wurde angenommen, dass die Chitosan-Phase eine Volumenschrumpfung erfährt

und die Silica-Phase ihr Volumen behält. Die Schrumpfung des Chitosans wurde über den Herstellungsprozess dokumentiert. Die Berechnung ist im Anhang A6 hinterlegt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Messwerten in Abb. 3-3 dargestellt.

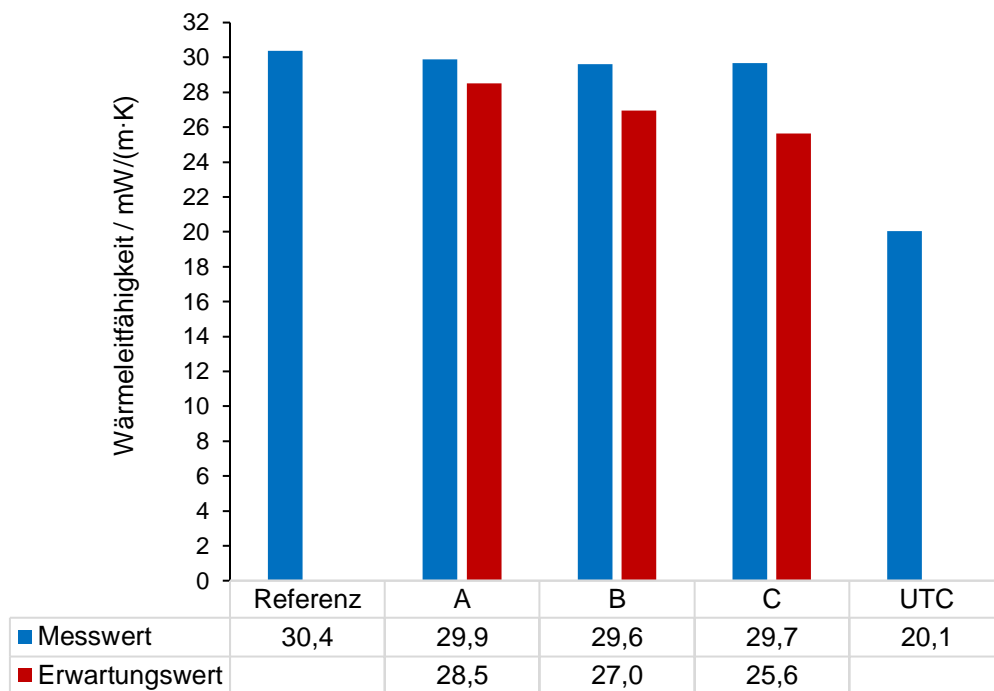


Abb. 3-3 Mess- und Erwartungswerte der Wärmeleitfähigkeiten der verschiedenen Hybridproben und der Reinkomponenten.

Aus den Messwerten geht eine Verbesserung der Dämmwirkung gegenüber der Referenz hervor. Des Weiteren wurde das Ziel einer Wärmeleitfähigkeit $<30 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ erreicht. Allerdings ist keine Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit zu dem Silica-Anteil in den Hybridproben zu erkennen. Die Probe B hat mit $29,6 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ den niedrigsten Messwert, wobei der Unterschied zwischen den Hybridproben nicht signifikant ist. Aus den berechneten Erwartungswerten geht erwartungsgemäß eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Silica-Anteil hervor. Der Unterschied zwischen Mess- und Erwartungswerten deutet auf einen Verlust der Silica-Phase über den Herstellungsprozess hin. Dennoch ist die Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit gegenüber der Referenz ein Indikator für den Erhalt einiger Silica-Partikel in den Hybridproben. Die Erwartungswerte lassen sich als Potenzial für das Hybridmaterial verstehen, sofern der gesamte Silica-Anteil in den Proben erhalten bleiben kann. Nichtsdestotrotz unterschreiten die Hybridproben mit $<30 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ die Wärmeleitfähigkeit von herkömmlichen EPS. Das als Dämmstoff eingesetzte Polystyrol weist eine Wärmeleitfähigkeit von ca. 35 bis $40 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ auf [59]. Damit ist trotz des Verlustes einiger Silica-Anteile die thermische Dämmwirkung der hergestellten Hybride gegenüber dem herkömmlichen Material deutlich verbessert.

3.1.4 Gas-Adsorption: BET und BJH

Die Oberflächeneigenschaften wurden dreifach bestimmt. Die Ergebnisse der Sorptionisothermen waren deckungsgleich, sodass hier jeweils eine repräsentative Messung

vorgestellt wird. Die aufgenommenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen sind in Abb. 3-4 dargestellt.

Die Isothermen aller Proben lassen sich als Typ IV-Isothermen, gemäß IUPAC-Klassifikation [52], einordnen. Dieser Typ ist charakteristisch für mesoporöse Materialien. Dennoch werden Unterschiede im Verlauf der Isothermen zwischen UTC und der Referenz und den Hybridproben deutlich. Der sehr steile Anstieg der Adsorptionsisothermen in einem hohen Relativdruckbereich bei UTC deutet auf eine enge Porengrößenverteilung hin. Außerdem weist die Hysterese des UTC-Desorptionsisothermen einen erneuten steilen Abfall („Knie“) bei einem Relativdruck von ca. 0,75 auf. Das „Knie“ in diesem Relativdruckbereich deutet auf sehr kleine Poren hin. Die Isothermen der Referenz und der Hybridproben verlaufen gleich. Der einzige Unterschied liegt in der maximal adsorbierten Menge an N_2 . Die Hysterese ist bei diesen Proben in der Länge gezerrt, was auf eine breit verteilte Porengrößenverteilung hindeutet. Des Weiteren ist kein tiefliegendes „Knie“ in den Hysteresen der Desorptionsisothermen vorhanden, sodass die Poren im oberen mesoporösem Bereich liegen.

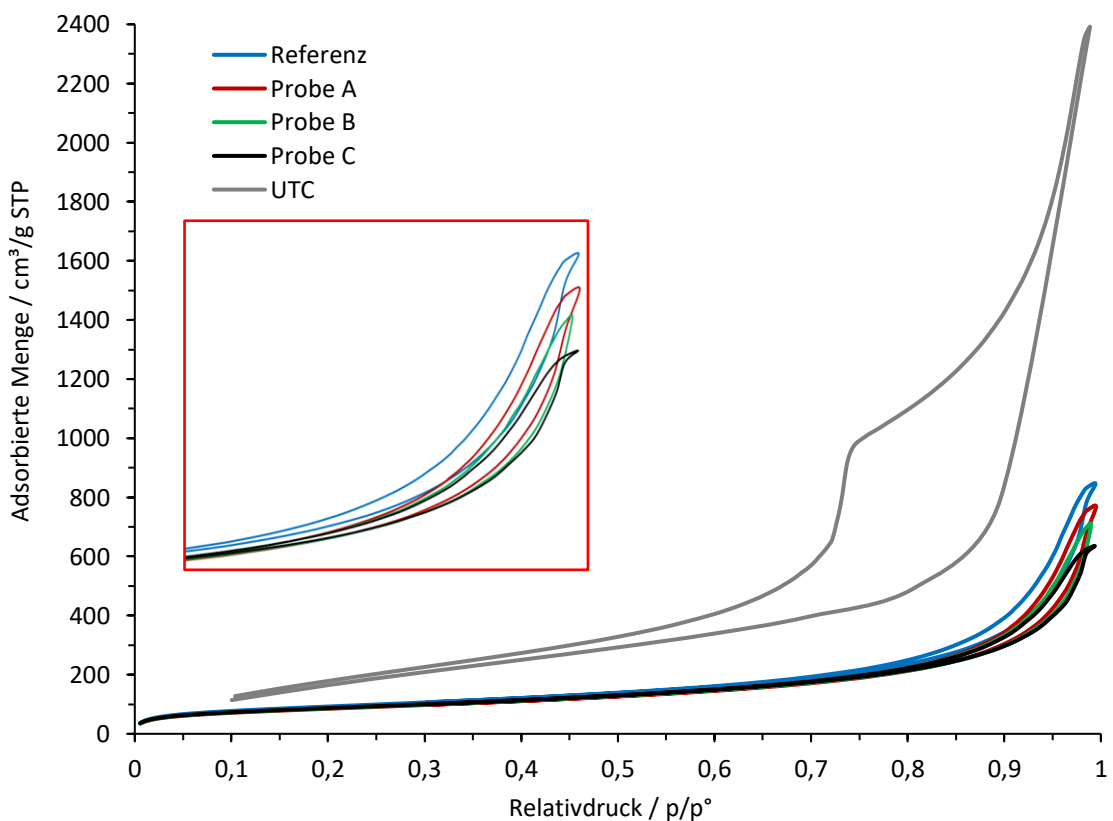


Abb. 3-4 N_2 Physisorptions-Isothermen der Referenz, Hybridproben und des getrockneten UTC, inkl. einer Vergrößerung der Hysteresen der Referenz und Hybridproben (roter Rahmen).

Der Verlauf der Isothermen der Hybridproben weicht somit von den Erwartungen ab. Durch den Anteil an Silica-Phase in den Hybriden wäre eine Zunahme der maximal adsorbierten Menge N_2 zu erwarten. In der Realität sinkt jedoch der Wert mit Zunahme der Silica-Phase, was auf ein abnehmendes Porenvolumen hindeutet. Des Weiteren wurde der signifikante Verlauf des Desorptionsastes des UTCs in den Hybridproben erwartet. Allerdings sind die Hysteresen der Hybridproben mit der der Referenz deckungsgleich,

sodass bei den Hybridproben große Poren mit einer weiten Porengrößenverteilung vorliegen.

Eine genauere Aussage über die Porengrößenverteilung lässt sich mit der BJH-Auswertung treffen. Die Ergebnisse sind in Abb. 3-5 dargestellt sind. In der Abb. 3-5 ist zusätzlich eine Vergrößerung der Porengrößenverteilung der Referenz und der Hybridproben (roter Rahmen) dargestellt. Der Vergleich der Referenz und des UTCs zeigt, dass das Silica-Aerogel eine deutlich engere Porengrößenverteilung aufweist, als das Chitosan-Aerogel. Des Weiteren liegt der Großteil der Poren des UTCs in einem Größenbereich <10 nm. Dabei ist anzumerken, dass bei Porengrößen <10 nm die Kelvingleichung, auf der die BJH-Methode beruht, die Ergebnisse um 20 bis 30 % unterschätzt werden [52]. Die Porengröße der Referenz liegt in einem Bereich von ca. 20 bis 50 nm, wobei ein Plateau zwischen 20 und 30 nm erkennbar ist. Bei Betrachtung der Hybridproben lassen sich keine Poren in einem Größenbereich <10 nm erkennen. Daher ist es naheliegend, dass kaum bis keine Silica-Partikel im Chitosan-Netzwerk eingebettet wurden. Die Hybridproben weisen eine ähnliche Porengrößenverteilung wie die Referenz auf. Allerdings lässt sich bei den Hybridproben kein Plateau im Bereich von 20 bis 30 nm feststellen. Die Poren der Hybridproben liegen größtenteils in einem Größenbereich von 20 bis 50 nm.

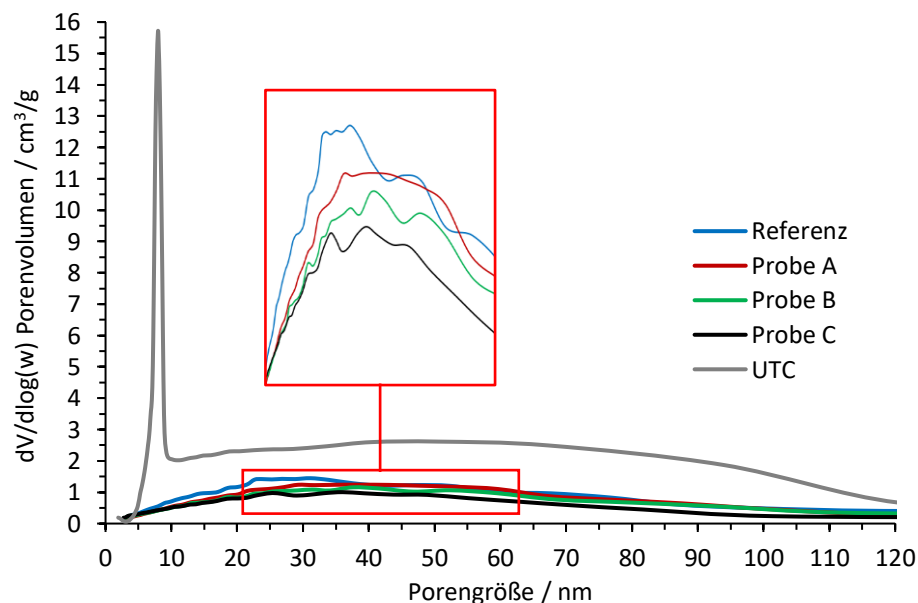


Abb. 3-5 BJH-Porengrößenverteilung aller Proben, Vergrößerung der Verteilung der Referenzen und Hybridproben im mesoporösen Bereich (roter Rahmen).

Zur Überprüfung der Erwartungen wurden synthetische Hybride der Proben A, B und C hergestellt und untersucht. Dazu wurden die entsprechenden Mengen von getrocknetem UTC mit der Referenz-Probe gemischt und mit Hilfe der N_2 -Physisorption untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 3-6 dargestellt.

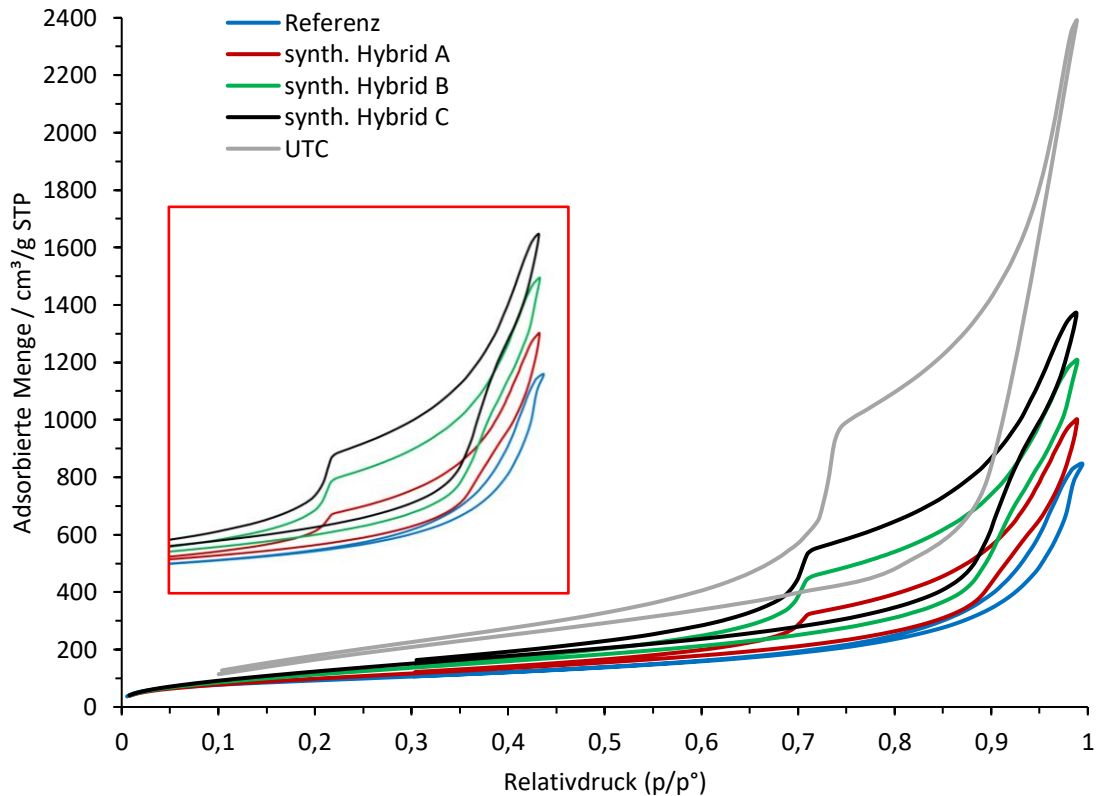


Abb. 3-6 N_2 Physisorptions-Isothermen der Referenz, synth. Hybridproben und des getrockneten UTC, inkl. einer Vergrößerung der Hysteresen der Referenz und synth. Hybridproben (roter Rahmen).

Der Einfluss der Silica-Phase wird im Verlauf der Isothermen der synthetischen Hybriden deutlich. Mit steigendem Anteil an UTC steigt auch die adsorbierte Menge an N_2 . Daraus lässt sich schließen, dass mit dem eingebrachten UTC die spezifische Oberfläche vergrößert wurde. Des Weiteren beeinflusst das UTC den Verlauf des Desorptionsastes. Auch hier lässt sich erkennen, dass mit steigendem Anteil an UTC sich der Verlauf des Desorptionsastes an den des reinen UTC annähert. Daher ist mit steigendem Anteil an Silica sowohl eine engere Porengrößenverteilung, als auch ein steigender Anteil an kleineren Poren zu erwarten.

Die Porengrößenverteilung in Abb. 3-7 bestätigt die Erkenntnisse aus den Isothermen-Verläufen. Durch die Zugabe des UTCs wurden große Anteile an Poren <10 nm in den synthetischen Hybriden gemessen. Des Weiteren steigt der Anteil dieser Poren mit dem Anteil an zugegebener Silica-Phase.

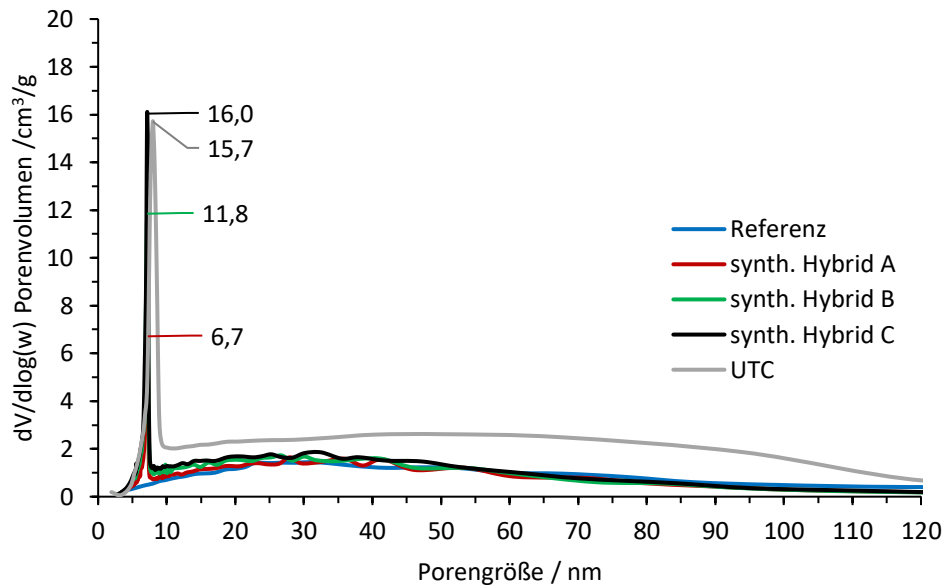


Abb. 3-7 BJH-Porengrößenverteilung der synth. Hybride, Referenz und des UTCs.

Zuletzt sind die spezifischen Oberflächen und die totalen Porenvolumina aller Proben, sowie der synthetischen Hybridproben in der Tab. 3-3 aufgeführt. Die spezifische Oberfläche des UTCs ist mit $720 \text{ m}^2/\text{g}$ deutlich größer als die der Referenz. Des Weiteren ist das totale Porenvolumen des UTCs mit $3,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ um ein Vielfaches größer als das des reinen Chitosan-Aerogels. Bei Betrachtung der synthetischen Hybriden lässt sich in logischer Konsequenz ein Anstieg sowohl der spezifischen Oberfläche, als auch des totalen Porenvolumens mit steigendem Silica-Anteil feststellen. Die Hybridproben hingegen weisen spezifische Oberflächen um $300 \text{ m}^2/\text{g}$ auf und liegen damit im Bereich der Referenz. Es ist kein Einfluss der Silica-Phase in den Oberflächen zu erkennen. Allerdings ist ein Einfluss des Silicas auf das Porenvolumen festzustellen. Im Gegensatz zu den synthetischen Hybriden, scheint die Silica-Phase in den Hybridproben eine Verringerung des Porenvolumens zu verursachen. Zwischen der Probe A und der Probe C sinkt das Porenvolumen von $1,2$ auf $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Es ist denkbar, dass äußerst feine Silica-Partikel die Poren des Chitosan-Netzwerkes besetzen oder füllen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Partikel selbst ein sehr großes Porenvolumen mitbringen oder nicht. In diesem Fall füllt ein Festkörper ein sonst freies Volumen aus. Dadurch sinkt das totale Porenvolumen trotz Zugabe extrem poröser Körper.

Tab. 3-3 Spezifische Oberflächen nach BET und totalen Porenvolumina der Proben, sowie der synth. Hybridproben.

Probe	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{pore,tot}} / \text{cm}^3/\text{g}$
Referenz	331	1,3
A / synth.	305 / 377	1,2 / 1,5
B / synth.	315 / 451	1,1 / 1,9
C / synth.	315 / 507	1,0 / 2,1
UTC	720	3,7

3.1.5 REM-Aufnahmen und EDX-Analyse

Zur Aufklärung der Aerogel-Struktur, sowie um Silica in den Hybridproben nachzuweisen, wurden REM-Aufnahmen analysiert und eine EDX-Analyse durchgeführt.

Die Oberfläche und die innere Mikrostruktur der Referenz ist in Abb. 3-8 und Abb. 3-9 dargestellt. Die Referenz zeigt, die für Chitosan-Aerogele typische, fibrillare Netzwerkstruktur. In den Abb. 3-10 und Abb. 3-11 ist die Oberfläche, sowie die Mikrostruktur des UTC abgebildet. Im Vergleich zur Referenz erscheint die Oberfläche des UTC deutlich glatter und an Randstellen eckiger. Des Weiteren wird, wie aus der Partikelgrößenverteilung in Kap. 3.1.2, deutlich, dass der Großteil der Partikel ca. 100 μm groß ist. Außerdem sind deutlich kleinere Partikel sichtbar, die <10 μm groß sind. Die REM-Aufnahme in Abb. 3-11 zeigt die Mikrostruktur des UTC bei der gleichen Vergrößerung wie die Referenz dargestellt ist. Aus dem Vergleich wird der strukturelle Unterschied zwischen dem Chitosan- und dem Silica-Aerogel deutlich. Das Silica-Aerogel entsteht aus der Verknüpfung kolloidaler Teilchen in einem Sol, sodass die typische Struktur als verknüpfte Perlenschnur beschrieben werden kann. In Abb. 3-11 ist diese Struktur erkennbar. Außerdem wird deutlich, dass das Silica-Aerogel eine deutlich dichter gepackt ist als das Chitosan-Aerogel. In den folgenden Abb. 3-12 bis Abb. 3-14 sind die Hybridproben A, B und C dargestellt. Außerdem sind die Ergebnisse der EDX-Analyse in Tab. 3-4 beigefügt.

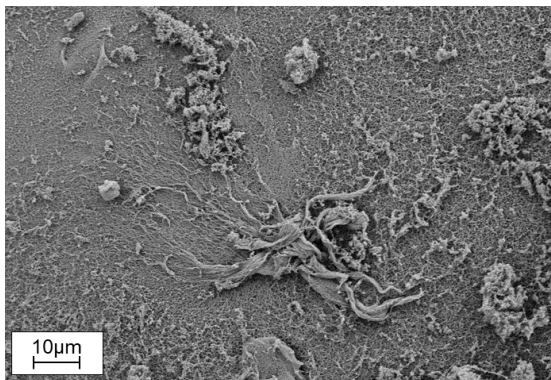


Abb. 3-8 REM-Aufnahme der Oberflächenstruktur der Referenz.

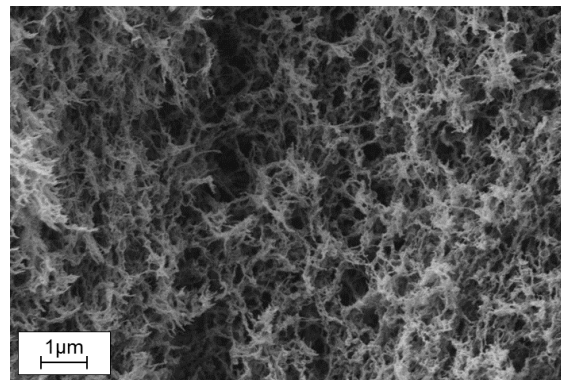


Abb. 3-9 REM-Aufnahme der inneren Mikrostruktur der Referenz.

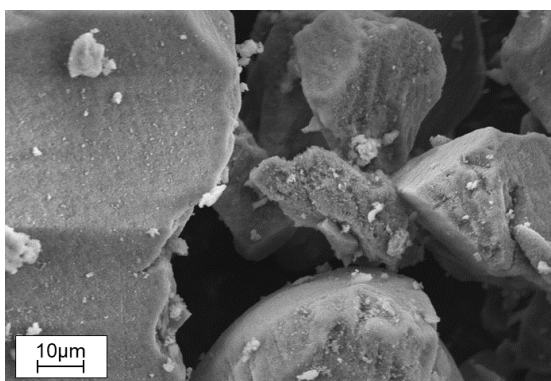


Abb. 3-10 REM-Aufnahme der Oberflächenstruktur Oberfläche des UTCs.

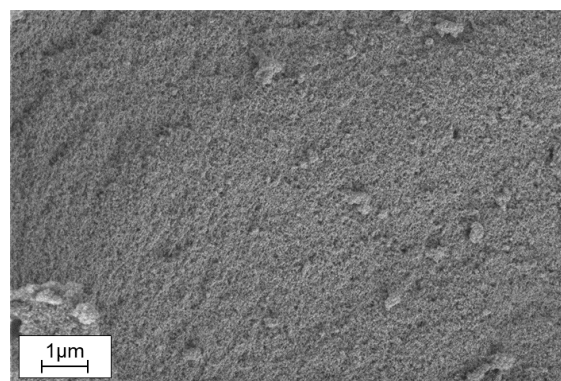


Abb. 3-11 REM-Aufnahme der inneren Mikrostruktur des UTCs.

Die Aufnahmen der Hybridproben beweisen die Integration von Silica-Partikeln in dem Chitosan-Aerogel. In den Hybridproben sind deutlich weiße, knäuelartige Strukturen zu erkennen, die sich optisch stark von dem Chitosan-Netzwerk unterscheiden. Mit Hilfe der EDX-Analyse wurde bewiesen, dass sich dabei um Silica-Partikel handelt. Das aufgenommene Spektrum jeder Probe ist als roter Rahmen in den REM-Aufnahmen markiert. Die Ergebnisse der EDX-Analyse sind in Tab. 3-4 aufgeführt. In den Proben konnte mit einem Massenanteil zwischen 10 bis 20 Gew.-% eindeutig Silicium nachgewiesen werden. Außerdem wurde Natrium in den Hybriden gefunden, dass sich als Waschrest in Form von Natrium-Acetat in den Proben befindet. In den Aufnahmen ist zu erkennen, dass sich die Silica-Partikel in und auf dem Chitosan-Netzwerk angelagert haben. Des Weiteren lassen sich in Abb. 3-13 Chitosan-Stränge erkennen, die mit Silica-Partikeln umhüllt zu sein scheinen. Die Umhüllung kann als Einlagerung der feinen Silica-Partikeln in den Chitosan-Poren verstanden werden und bekräftigt die These über die Ursache des kleiner werdenden Porenvolumens in Kap. 3.1.4. Die Partikel aus Silica sind im gesamten Netzwerk der Hybridproben sehr fein verteilt und sind zum Großteil $<2\ \mu\text{m}$. Aus der Partikelgrößenverteilung ist bekannt, dass die meisten Silica-Partikel ca. $100\ \mu\text{m}$ groß sind. In den Hybridproben konnten keine Partikel in diesem Größenbereich entdeckt werden.

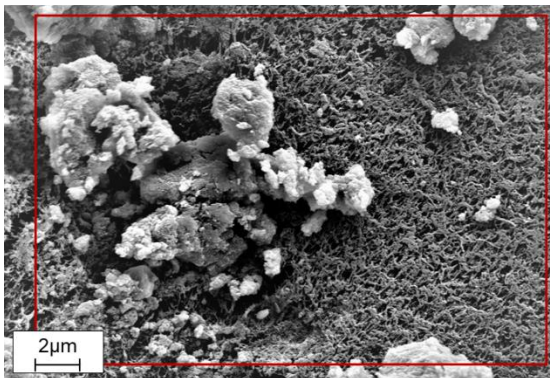


Abb. 3-12 Probe A mit Silica im Chitosan-Netzwerk, EDX-Spektrum (roter Rahmen).

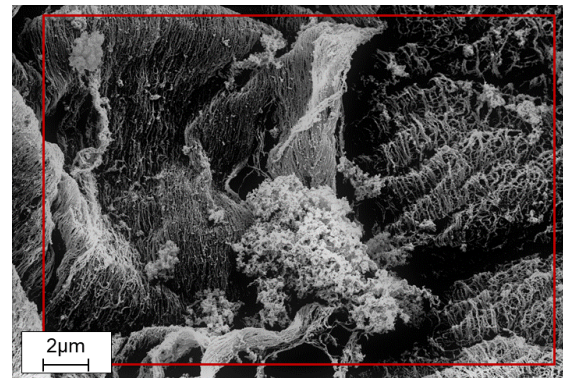


Abb. 3-13 Probe B mit Silica im Chitosan-Netzwerk, EDX-Spektrum (roter Rahmen).

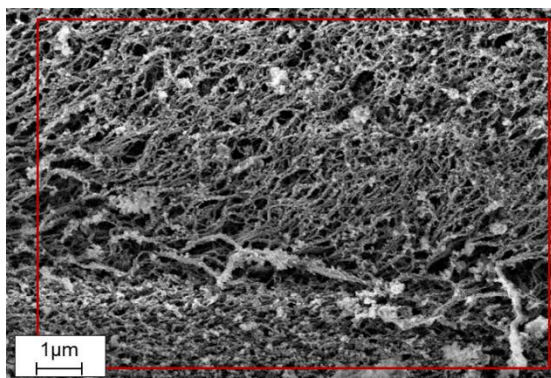


Abb. 3-14 Probe C mit Silica im Chitosan-Netzwerk, EDX-Spektrum (roter Rahmen).

Tab. 3-4 Ergebnisse der EDX-Analysen der Hybridproben A, B und C.

Probe	Massenanteil je Element im EDX-Spektrum / Gew.-%			
	C	O	Si	Na
A	63	25	10	2
B	48	31	19	2
C	41	37	20	2

In der Abb. 3-15 und Abb. 3-16 sind strukturelle Auffälligkeiten dargestellt. Auf der Oberfläche der Probe B wurde ein einzelner Silica-Partikel mit einer Größe von ca. 30 μm gefunden. Ein Partikel dieser Größe wurde kein weiteres Mal in den Hybridproben entdeckt. Somit ist deutlich, dass die Mehrheit der Silica-Phase als feine Partikel $<2 \mu\text{m}$ im Chitosan-Netzwerk integriert ist. In Abb. 3-16 ist die Oberfläche der Probe C zu sehen. Auf der Oberfläche lassen sich Krater feststellen, die auf der Oberfläche der Referenz nicht vorgekommen sind. Diese Krater können durch die Desintegration von Silica-Partikeln, während bspw. des Lösungsmittelaustausches entstehen. Derartige Krater bzw. Leerstellen (siehe Kap. 3.1.1) können die geringe Schüttdichte der Proben erklären.

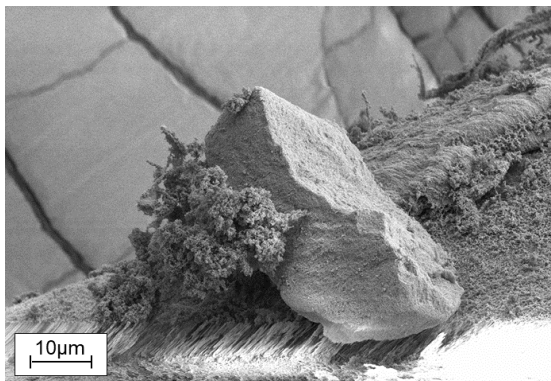


Abb. 3-15 Probe B: Ein einzelner Silica-Partikel einer Größe von ca. 30 μm auf der Oberfläche eines Hybrid-Beads.

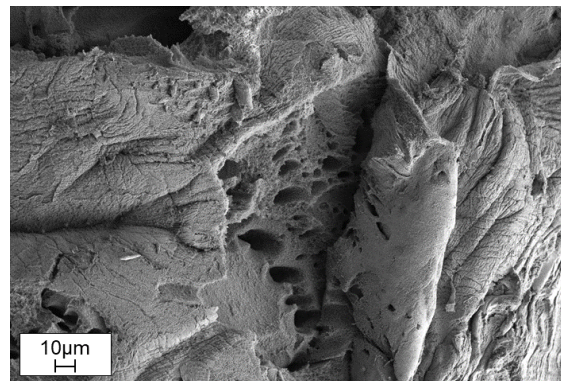


Abb. 3-16 Probe C: Beispiel für beschädigte Oberfläche eines Beads, vermutlich verursacht durch Heraustreten von Silica-Partikeln.

3.1.6 Thermisch-gravimetrische Analyse (TGA)

Das in den Proben enthaltene Cabot P300 besteht zum Größten Teil aus Siliciumdioxid, das einen Schmelzpunkt bei ca. 1700 $^{\circ}\text{C}$ hat [60]. Chitosan hingegen zersetzt sich bei ca. 330 $^{\circ}\text{C}$ [61]. Damit ist zu erwarten, dass bis zu einer Temperatur von 600 $^{\circ}\text{C}$ das gesamte Chitosan in den Hybriden zersetzt wird und die übrige Restmasse dem Anteil an Silica-Phase im Aerogel entspricht. Zur Überprüfung wurden neben den Hybridproben sowohl die Referenz, als auch das UTC analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 3-17 dargestellt.

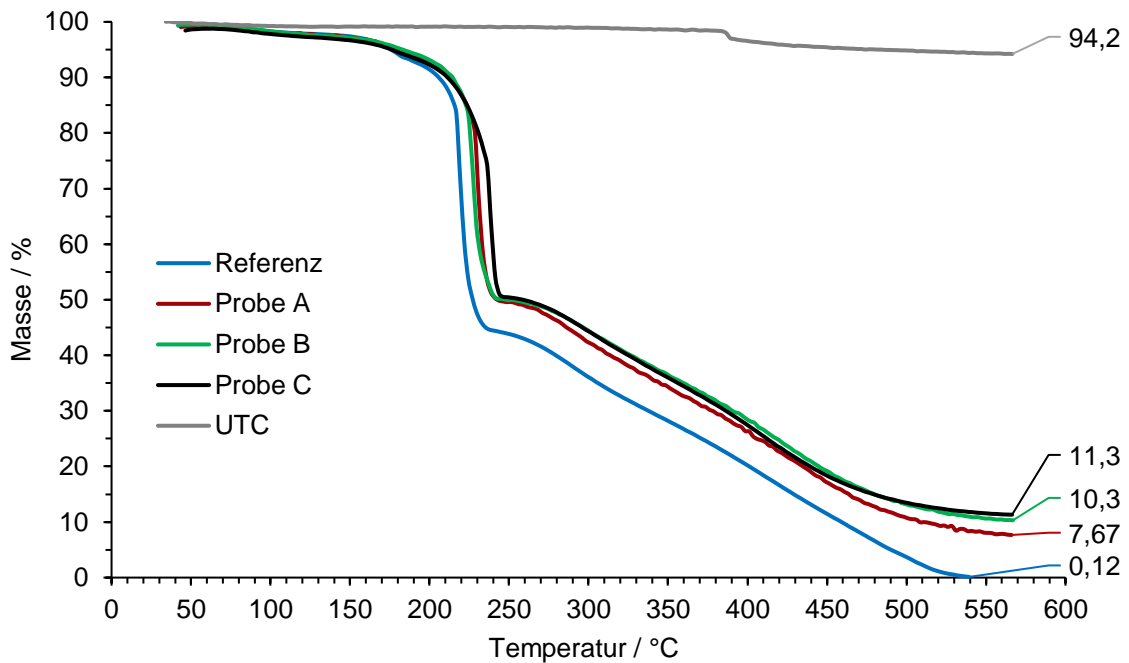


Abb. 3-17 Thermogravimetrische Messung (20–600°C) der Hybridproben, Referenz und des UTCs.

Aus der thermisch-gravimetrischen Analyse wird deutlich, dass die Zersetzung des Chitosan-Aerogels ab einer Temperatur von ca. 200 °C einsetzt und bei Erreichen von ca. 530 °C vollständig abgeschlossen ist, sodass keine Masse übrigbleibt. Bei Analyse des UTCs konnte ein Masseverlust von 4 % bei ca. 380 °C festgestellt werden. Dabei kann es sich um Methylengruppen handeln, die zur Hydrophobierung des Silica-Aerogels dienen. Bei Erreichen der Endtemperatur bleiben von dem UTC noch ca. 94 Gew.-% übrig.

Die Hybridproben weisen ein ähnliches Verhalten wie die Referenz auf. Allerdings bleiben Restmassen übrig, was einen Restgehalt von Silica in den Proben nachweist. Des Weiteren ist ein Trend zu erkennen, dass mit ursprünglich höherem Gehalt an UTC auch die Restmasse in den Proben höher ist. Bei der Probe A bleiben ca. 8 Gew.-% übrig, während Probe C eine Restmasse von ca. 11 Gew.-% aufweist. Unter der Berücksichtigung der Zersetzung einiger Komponenten im UTC, kann von höheren Massenanteilen an Silica vor der thermischen Zersetzung in den Hybridproben ausgegangen werden. Es ergibt sich ein Restmassengehalt von ca. 8, 11 und 12 Gew.-% für die Hybridproben A, B und C. Somit liefert die TGA zum einen die weitere Bestätigung einer Silica-Phase in den Hybriden und zum anderen eine quantitative Aussage über den tatsächlichen Gehalt an Silica in den Proben. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Zersetzung der Hybridproben bei ca. 215 °C einsetzt. Daraus lässt sich schließen, dass die enthaltene Silica-Phase zur thermischen Stabilität des Hybriden beiträgt.

3.2 Formgebungsergebnisse

In den Formgebungsversuchen wurde sowohl mit einem Haftvermittler, als auch durch reine mechanische Krafteinwirkung versucht Formkörper herzustellen. Die Verbindungswirkung von Haftvermittlern wurde bereits in Kap. 1.2.6 erläutert. Die Verbindung durch

eine äußere Krafteinwirkung wird auch als Pressagglomeration bezeichnet. Dabei werden Partikel unter anderem durch Formschlüsse verbunden. Ein Formschluss kann als ineinander Verzahnen von rauen Oberflächen verstanden werden [62].

3.2.1 Kompression und Druckprüfung

In diesem Versuch wurde das Druckprüfsystem genutzt, um sowohl eine möglichst gleichmäßige Kompression, als auch eine Dokumentation der notwendigen Kraft zu erhalten. Im Anschluss an die Kompression wurde die Stabilität der hergestellten Formkörper gegen Druckbeanspruchung getestet. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe gliedern sich somit in einen Kompressionsteil und einen Druckversuchsteil. Die Ergebnisse der Kompression sind in Abb. 3-18 aufgeführt. Darin ist der notwendige Kraftaufwand über den zurückgelegten Weg des Stempels dargestellt.

Aus der Abb. 3-18 wird ersichtlich, dass der notwendige Kraftaufwand mit zurückgelegtem Weg bei allen Proben stark ansteigt. Besonders der Kraftaufwand für die Proben, die um 75 % komprimiert wurden, scheint für weitere Kompression exponentiell zu steigen. Des Weiteren geht aus den beiden Versuchsreihen hervor, dass mit steigendem Silica-Anteil eine geringere Kraft notwendig ist. Damit die Referenz um 75 % komprimiert werden kann, sind ca. 2600 N notwendig. Für die Probe C hingegen sind nur ca. 1300 N erforderlich. Der Kraftaufwand für die Proben A und B befindet sich zwischen diesen Werten. Dies gilt ebenso für die Proben, die um 50 % komprimiert wurden. Hier eröffnen sich zwei mögliche Ursachen, die ihren Effekt gegenseitig verstärken. Die Gründe für den geringeren Kraftaufwand können sowohl die Beschädigung der Hybridproben durch ausgetretene Silica-Partikel, als auch der restliche Gehalt an Silica in den Proben sein.

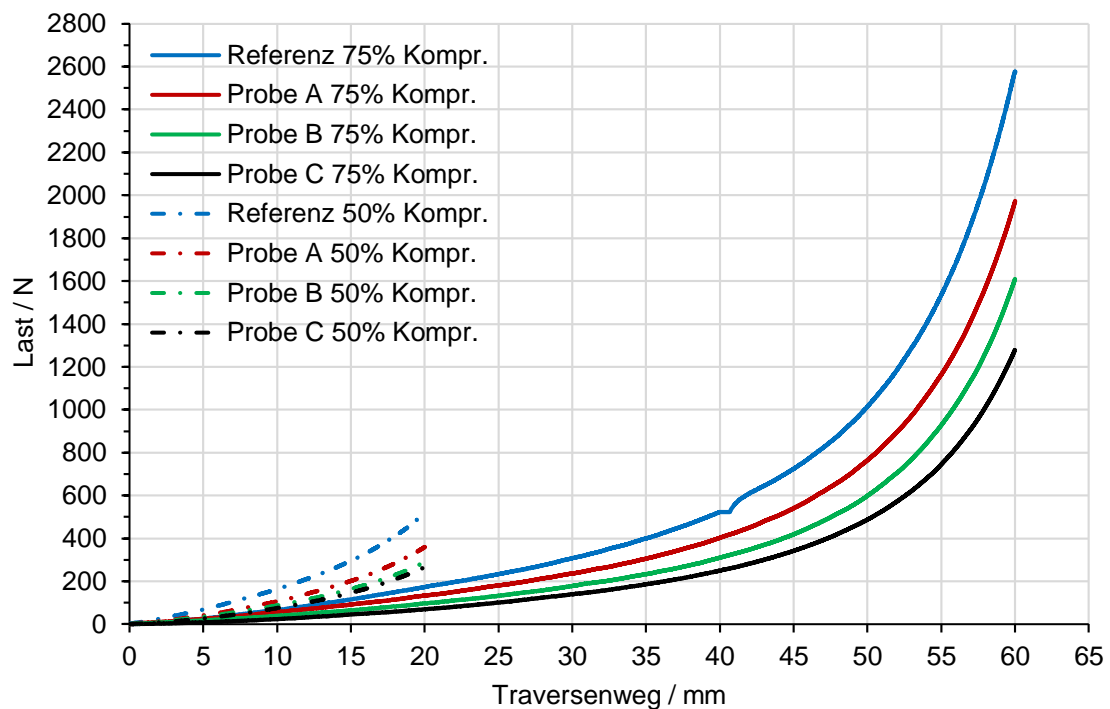


Abb. 3-18 Auftragung der notwendigen Last, um die Proben um 50 bzw. 75 % zu komprimieren.

Wie bereits aus der Partikelgrößenverteilung (siehe Kap. 3.1.2) und in den REM-Aufnahmen (siehe Kap. 3.1.5) gezeigt werden konnte, wurden die Beads der Hybridproben durch ausgetretene Silica-Partikel beschädigt. Die Hybridproben weisen durch den Verlust der Silica-Phase Leerräume auf, in denen vorher die Silica-Partikel waren. In diesen Leerräumen befindet sich Umgebungsluft, die keinen Widerstand gegen die Kompression leistet, sodass weniger Kraft notwendig ist. Je mehr Silica in der ursprünglichen Probe war, desto mehr Leerräume liegen vor, sodass von Probe A zu Probe C der Kraftaufwand sinkt. Die restlichen Silica-Partikel in den Hybridproben fungieren als Feststoffschmiermittel. In den REM-Aufnahmen wurde gezeigt, dass die Partikel eine glatte Oberfläche aufweisen, die aus verbundenen, kugelförmigen Teilchen bestehen. Durch die glatte Oberfläche können die Partikel durch die aufgetragene Druckkraft aneinander gleiten und vermindern so den Widerstand. Die Silica-Partikel vermindern die Haftreibung im Gefüge der Hybridproben. Somit tragen Leerräume und Silica-Partikel in den Hybridproben dazu bei, dass für die Kompression eine geringere Kraft notwendig ist.

Des Weiteren konnten durch eine Kompression um 50 % die Hybridproben B und C nicht zu einem Formkörper gepresst werden. Dazu ist beispielhaft die Probe C in Abb. 3-19 um 50 % und in Abb. 3-20 um 75 % komprimiert dargestellt. Aus dem Vergleich wird ersichtlich, dass eine Kompression um 50 % nicht ausreicht, um einen Formschluss zu erreichen, sodass die einzelnen Beads nicht miteinander verbunden sind. Allerdings konnte ein Formschluss der Referenz und der Probe A durch eine Kompression um 50 % erreicht werden. Dies kann ebenfalls auf die Schmierwirkung der Silica-Partikel zurückgeführt werden. In den Proben B und C war der Silica-Gehalt höher als in der Probe A, sodass auch die Schmierwirkung einen größeren Einfluss hat. Anstatt einen Formschluss durch Kompression zu erreichen, gleiten die Chitosan-Strukturen, die mit Silica behaftet sind aneinander ab, sodass keine Verbindung der Partikel erfolgt. Bei einer Kompression um 75 % wird der Einfluss der Gleitwirkung durch den größeren Kraftaufwand überwunden, sodass sich ein Formkörper wie in Abb. 3-20 ergibt. Die restlichen Formkörper aus der Kompression sind im Anhang A7 hinterlegt.



Abb. 3-19 Beispiel eines zerbrochenen Formkörper; Hier: Probe C wurde um 50 % komprimiert.



Abb. 3-20 Beispiel für einen intakten Formkörper; Hier: Probe C wurde um 75 % komprimiert.

Genauere Erkenntnisse über die Qualität der Partikelverbindung liefern die Ergebnisse der Druckprüfung. Die Referenz und die Probe A, die um 50 % komprimiert wurden, hielten keiner Belastung stand und brachen. Aufnahmen der zerbrochenen Referenz und Probe A sind im Anhang A7 hinterlegt. Die Proben, die um 75 % komprimiert wurden, brachen nicht. Während der Druckversuche konnte beobachtet werden, dass ab einer gewissen Beanspruchung einzelne Beads von dem Formkörper abplatzten. Bei fortgesetzter Beanspruchung platzten kaum noch Beads ab und der Körper wurde verdichtet. Das Resultat ist am Beispiel der Probe C in Abb. 3-21 dargestellt. Einige Beads sind zwar aus der Form ausgetreten, dennoch ist der Körper auch nach dem Druckversuch intakt. Der Druckversuch brach bei einer Belastung von 1,8 MPa oder bei einer Höhe des Probenkörpers von 10 mm ab.



Abb. 3-21 Probe C 75 % komprimiert; Während des Druckversuches sind einige Beads abgeplatzt. Nach weiterer Beanspruchung wurde der Formkörper weiter verdichtet.

Ruiz et al. untersuchten das mechanische Verhalten von geschlossenzellige Materialien [63]. Dabei stellten sie fest, dass unter Druckbeanspruchung sich das Spannungs-Stauchungs-Diagramm in drei Bereiche einteilen lässt. Diese drei Bereiche sind beschrieben durch einen linearen Bereich, ein Plateau und einen Verdichtungsbereich. In der Abb. 3-22 sind die Ergebnisse der Druckprüfung aufgeführt und die drei Bereiche beispielhaft für Probe A, die um 75 % komprimiert wurde, eingezeichnet. Der lineare Bereich liegt zwischen ϵ_0 und ϵ_1 . Der Übergang vom linearen zum Plateau-Bereich beschreibt den Übergang von reversibler zu irreversibler Verformung. Der Plateau-Bereich liegt zwischen ϵ_1 und ϵ_2 . Die Verformung geht mit dem Porenkollaps einher, sodass kein signifikanter Anstieg der Spannung gemessen wird. Das Porenvolumen wird konsumiert. Durch Verdrängen der Luft in den Poren, wird die Luft nach außen getrieben, sodass Beads von dem Körper abplatzen. Nach ϵ_2 beginnt die Verdichtung. In diesem Bereich steigt die Spannung stark an, da das übrige Skelett gegen die Druckkraft wirkt. Die Proben werden unter Verlust der gesamten Porosität weiter komprimiert, wie es in Abb. 3-21 zu sehen ist. Damit deckt sich die Beobachtung mit dem typischen Spannungs-Stauchungs-Verlauf geschlossenzelliger Materialien von Ruiz et al. Zum Vergleich der Proben wurde der Punkt ϵ_1 jeder Kurve abgeschätzt und verglichen, da nach ϵ_1 der Körper irreversible verformt wird.

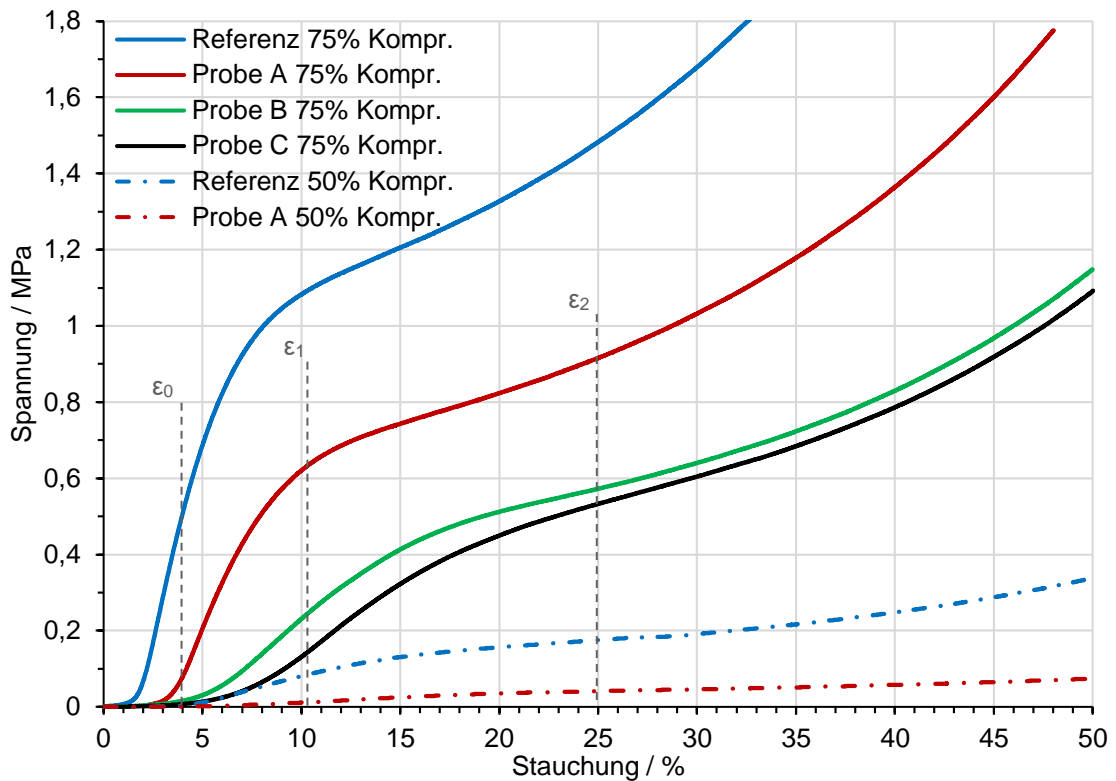


Abb. 3-22 Ergebnisse der Druckprüfung der komprimierten Formkörper. Für die Probe A, die um 75 % komprimiert wurde, ist der lineare Bereich von ε_0 bis ε_1 , der Plateau-Bereich von ε_1 bis ε_2 , und der Verdichtungsbereich ab ε_2 , eingetragen. Die Stabilität der Proben wird anhand der Spannung im Punkt ε_1 definiert.

Es wird ersichtlich, dass Proben, die um 75 % komprimiert wurden, eine deutliche höhere Last aushalten als die Proben, die um 50 % komprimiert wurden. Die Referenz und die Probe A, die um 50 % komprimiert wurden brachen unmittelbar durch die Druckbeanspruchung, sodass die aufgezeichnete Spannung lediglich durch den Widerstand der einzelnen Formteile und Beads zwischen den Stempeln verursacht wird. Dementsprechend führt erst eine Kompression um 75 % zu stabilen Formkörpern.

Die Kurvenverläufe der Proben, die um 75 % komprimiert wurden, zeigen einen abnehmenden Widerstand gegen Druckbelastung mit steigendem Anteil an Silica. Die Referenz hält einer Spannung von ca. 1 MPa stand, bevor der Bereich der irreversiblen Verformung beginnt. Bei den Hybridproben sinkt die Spannung von 0,63 über 0,43 bis 0,4 MPa für die Proben A, B und C. Daraus kann geschlossen werden, dass die Silica-Phase in den Hybriden das Gefüge stört und so den Formkörper destabilisiert. Wie bereits aus den Daten des Kompressionsversuches hervorging, fungieren die Silica-Partikel als Schmiermittel und sorgen dafür, dass die benetzten Chitosan-Strukturen aneinander abgleiten und sich damit keine formschlüssige Verbindung an den benetzten Stellen bildet.

3.2.2 Formgebung durch Kompression mit Form

Aus den Daten des Kompressionsversuches lässt sich mit (Gl. 3-2) die Kraft berechnen, die theoretisch zur Kompression von Beads zu einer Platte von 21,5 x 21,5 cm notwendig ist.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{Gl. 3-2})$$

Die Fläche der zylindrischen Proben des Kompressionsversuche ist bekannt. Die notwendige Kraft für die jeweilige Kompression wurde gemessen und für jede Probe gemittelt. Daraus konnte die Spannung berechnet werden. Mit Hilfe der Spannung und der bekannten Fläche der zu komprimierenden Platte wurde die aufzuwendende Kraft ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3-5 aufgeführt. Die Ergebnisse für Probe B und C bei einer Kompression um 50 % sind nicht enthalten, da kein Formkörper im Kompressionsversuch hergestellt werden konnte.

Tab. 3-5 Theoretische Kraft zur Kompression der Proben um 50 bzw. 75% zur Herstellung einer Platte mit einer Fläche von 21,5 x 21,5 cm.

Probe	Notwendige Kraft / kN	
	50% Kompression	75% Kompression
Referenz	8,3	43
A	5,2	31
B	-	25
C	-	22

Zur Herstellung der Platte wurde die Referenz verwendet. Eine Kompression um 50 % konnte mit Hilfe der Schraubzwingen erreicht werden. Eine weitere Kompression war nicht möglich. Aus der Hochrechnung ergibt sich eine theoretisch notwendige Kraft von 43 kN, die manuell nicht aufzubringen war. Dennoch konnte mit Hilfe der in Kap. 2.3.5.2 beschriebenen Methode eine Platte hergestellt werden. Die Platte ist in Abb. 3-23 dargestellt.



Abb. 3-23 Erfolgreiches Herstellen einer Platte aus Aerogel-Beads, die um 50 % komprimiert wurden. Die komprimierten Beads wurden in einer Bügelfolie eingeschlossen.

Die Beads konnten erfolgreich komprimiert und in der Bügelfolie eingeschlossen werden. Des Weiteren wurde die Wärmeleitfähigkeit der Platte gemessen. Die Wärmeleitfähigkeit betrug 29,98 mW/(m·K). Daraus kann geschlossen werden, dass eine Kompression um 50 % keinen Einfluss auf die thermische Dämmwirkung des Aerogels hat.

3.2.3 Formgebung durch Kompression und Haftvermittler

In diesem Versuch wurden zylindrische Formkörper durch Kompression und einen Haftvermittler hergestellt. Das Ziel war die Untersuchung des Einflusses des Haftvermittlers und der Kompression. Die Beurteilung der Formkörper erfolgte anhand drei verschiedener optischer Merkmale. Diese umfassten die Beurteilung der Kompaktheit, der Oberflächen und das Auftreten von lokalen Überladungen des Haftvermittlers. Mit Kompaktheit ist an dieser Stelle gemeint, wie dicht die einzelnen Beads gepackt waren. Bei einer losen Packung entsteht kein Formschluss und Material liegt lose im Becher vor. Die Oberflächen des Formkörpers sind durch die Kompression idealerweise möglichst glatt. In Abb. 3-24 ist ein Beispiel eines Formkörpers dargestellt, der lose gepackt ist und raue Oberflächen aufweist, sodass 2 Kriterien nicht erfüllt wurden. Das dritte Kriterium beurteilt das Auftreten von lokalen Überladungen, die zu sehen sind, wenn zu viel Haftvermittler auf die Beads gesprüht wurde. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 3-25 dargestellt. Lokale Überladungen sind durch gelbliche Verfärbungen zu erkennen. Ein Formkörper wurde als „ideal“ (✓) bewertet, wenn alle drei Kriterien erfüllt wurden. In Abb. 3-26 ist ein Beispiel eines idealen Formkörpers dargestellt. Bei zwei erfüllten Kriterien erfolgte die Bewertung mit „gut“ (O) und bei nur einem erfüllten Kriterium wurde der Formkörper als „schlecht“ (X) bewertet.

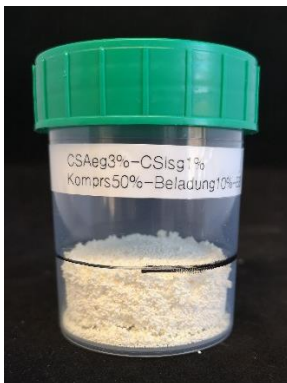


Abb. 3-24 Beispiel eines lose gepackten Formkörpers mit rauhen Oberflächen.



Abb. 3-25 Beispiel für lokale Überladungen mit Haftvermittler

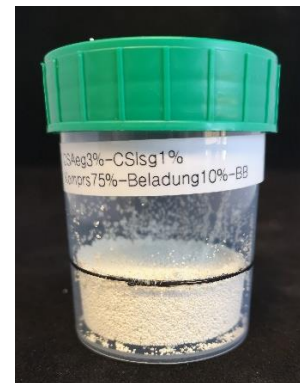


Abb. 3-26 Beispiel eines Formkörpers, der als ideal bewertet wurde.

Die Ergebnisse der optischen Beurteilung sind in Tab. 3-6 aufgeführt. Keine der Proben, die um 50 % komprimiert wurden, wurden als ideal bewertet. Diese Proben wiesen raue Oberflächen auf und schienen lose gepackt. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass eine Kompression um 50 % nicht ausreicht, um einen idealen Formkörper zu erhalten. Des Weiteren traten bei der Verwendung von 20 Gew.-% Haftvermittler lokale Überladungen auf. Die Proben mit einer Beladung von 10 Gew.-% wiesen keine Überladungen auf und die einzelnen Beads schienen besser verbunden als die Proben mit 5 Gew.-% Beladung. Die Proben mit einer Beladung von 5 Gew.-% waren sehr lose gepackt und an den rauhen Oberflächen sind viele Beads einzeln abgefallen.

Die Proben, die um 75 % komprimiert wurden, wurden fast ausschließlich als ideal bewertet. Lediglich bei einer Beladung mit 20 Gew.-% traten lokale Überladungen auf. Ein

Unterschied zwischen einer Beladung von 5 und 10 Gew.-% wurde nicht festgestellt. Der Einfluss der Kompression überwiegt scheinbar den Einfluss des Haftvermittlers.

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass eine Kompression von 75 % notwendig ist, um einen stabilen Formkörper zu generieren. Damit bestätigen sich die Ergebnisse aus dem Kompressionsversuch. Des Weiteren sollte der Haftvermittler nicht mehr als 10 Gew.-% der Probenmasse betragen, um lokale Überladungen zu vermeiden.

Tab. 3-6 Auswertung des Formgebungsversuches mit Kompression und Haftvermittler

Kompression / %	Beladung mit Haftvermittler / Gew.-%					
	5		10		20	
50	X	X	○	○	X	○
75	✓	✓	✓	✓	○	✓

4 Fazit und Ausblick

Innerhalb dieser Arbeit ist es gelungen ein Hybrid-Aerogel aus Chitosan und Silica herzustellen. Die Integration der Silica-Phase in das fibrillare Chitosan-Netzwerk konnte auf verschiedene Arten bewiesen werden. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die eingebrachte Silica-Phase die thermische Dämmwirkung des Materials verbessert und den Zielwert von $<30 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ erreicht. Allerdings wurde ein Großteil des Silicas über den Herstellungsprozess aus dem Chitosan-Netzwerk ausgetrieben. Die berechneten Erwartungswerte der thermischen Leitfähigkeit zeigen das Potenzial der möglichen Dämmwirkung auf, sofern das Silica in den Proben erhalten bleibt. Damit eine Wärmeleitfähigkeit von $26 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ erreicht werden kann, muss die Desintegration des Silicas verhindert werden.

Die kritischen Prozessschritte sind dabei die Gelation, die Neutralisation und insbesondere der Lösungsmittelaustausch. Die Ursache der Desintegration ist vermutlich die große Differenz der HSP zwischen Wasser und Ethanol. Die daraus resultierende Inkompatibilität der Lösungsmittel bewirkt eine enorme Schrumpfung des Chitosan-Netzwerkes, durch die die Silica-Partikel ausgetrieben werden. Da die Silica-Phase schon vor der Gelation mit Ethanol benetzt wurde, ist es eine Desintegration während der Gelation denkbar. Zur Verbesserung der Kompatibilität zwischen Hybrid-Lösung und Gelationsbad kann dementsprechend das Beimischen von Ethanol beitragen. Wenn Ethanol dem Gelationsbad zugefügt wird, ergeben sich zwei wesentliche Vorteile. Zum einen werden dadurch die HSP der Hybridlösung und des Gelationsbades angeglichen, wodurch die Desintegration möglicherweise vermindert oder verhindert wird. Zum anderen wird durch die Zugabe von Ethanol sowohl die Dichte, als auch die Oberflächenspannung des Gelationsbades verringert. Dadurch können die Beads leichter eintauchen und auf die Verwendung von Seife könnte verzichtet werden.

Die gleiche Strategie lässt sich auf die Neutralisation und den Lösungsmittelaustausch anwenden. Die Neutralisation sollte dementsprechend in einem Wasser-Ethanol-Gemisch stattfinden, anstatt in reinem Wasser. Zur Vermeidung großer Konzentrationsgradienten während des Lösungsmittelaustausches, wird ein schrittweiser Austausch des Lösungsmittels empfohlen. Durch den graduierten Austausch mit steigender Ethanol-Konzentration von Wasser-Ethanol-Gemischen wird ein Konzentrationsgefälle von 100 % vermieden und so die Triebkraft für die Schrumpfung reduziert. Mit einer geringeren Schrumpfung sollte auch ein größerer Anteil der Silica-Phase im Chitosan-Netzwerk erhalten bleiben.

Eine weitere mögliche Ursache für den Verlust der Silica-Phase sind mechanische Kräfte, die auf die Gel-Beads während der Neutralisation und des Lösungsmittelaustausches wirken. Beide Prozessschritte fanden unter Rühren statt. Auch bei niedrigen Drehzahlen erfahren die Beads eine Zentrifugalkraft. Es ist möglich, dass die nach außen gerichtete Kraft das Austreten der Silica-Partikel erzwingt. Damit dieser Einfluss unterbunden wird, sollte die Neutralisation und der Lösungsmittelaustausch in stehenden Bädern durchgeführt werden. Zusammenfassend sollte daher die Hybridlösung bzw. die

Hybrid-Beads nur in Kontakt mit Wasser-Ethanol-Gemischen kommen und möglichst wenig mechanischer Belastung ausgesetzt werden.

Anhand der Formgebungsversuche wurde gezeigt, dass eine Kompression um 75 % des Volumens notwendig ist, um einen Formschluss zu erreichen. Die Verwendung eines Haftvermittlers begünstigt die Verbindung der Beads. Allerdings sollte der Anteil des Haftvermittlers nicht über 10 Gew.-% betragen, da ansonsten die Aerogel-Struktur beschädigt wird. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die integrierte Silica-Phase die Stabilität der Formkörper beeinträchtigt. Es ergibt sich ein Optimierungsproblem, da mit steigendem Silica-Anteil die thermische Dämmwirkung verbessert wird, aber die Stabilität des Formkörpers sich verringert. Dementsprechend sind mechanische Prüfungen erforderlich, sobald ein Weg gefunden wurde die gesamte Menge Silica in den Hybriden integrieren zu können. Des Weiteren kann an dieser Stelle der Einfluss des Haftvermittlers genauer untersucht werden. Wenn es gelingt höhere Anteile an Silica in dem Netzwerk zu integrieren, kann die Verwendung eines Haftvermittlers zur Stabilität des Formkörpers beitragen.

Zusätzlich konnte aus den Formgebungsversuchen eine Aussage über den Kraftaufwand zur Herstellung einer Platte getroffen werden. Je nach Probe sind zur Kompression einer 21,5 x 21,5 cm Platte zwischen 20 und 45 kN notwendig. Die notwendige Technologie ist am Markt verfügbar. Für das Kompaktieren von Polystyrol wird eine Kombination aus Zerkleinerungsanlage und Presse verwendet. Eine beispielhafte Anlage, die sogenannte „Styropress“, bietet die Firma Strautmann Umweltechnik an. In der „Styropress“ werden recycelte Styropor-Teile zunächst geschreddert und anschließend in einer Presskammer mit bis zu 250 kN zu Briketts verpresst. Laut Hersteller läuft die Anlage kontinuierlich und kann 30 kg/h Material verarbeiten. Durch die ausreichende Presskraft und die kontinuierliche Prozessführung ermöglicht ein solches Konzept die Herstellung von thermischen Dämmplatten auf Basis von Aerogel-Beads.

Das weiterführende Ziel des Projektes beinhaltet den Bau einer Box aus der hergestellten Plattenware. Die mechanische Stabilität einer einzelnen Platte, sowie die Verbindungsmöglichkeiten einzelner Platten sind zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt. Daher kann es zielführend sein, einzelne Platten einzurahmen und anschließend zu verbinden. Die Herstellung einer folierten Platte ist bereits innerhalb dieser Arbeit gelungen. Zur Verbesserung der mechanischen Stabilität und unter Wahrung des Nachhaltigkeitsaspektes sind allerdings Anpassungen notwendig. Die Kompression von Beads zu einer Platte wird mit der notwendigen Kraft sehr wahrscheinlich gelingen. Anschließend kann die Platte in einem Holzrahmen eingesetzt werden, um auf diese Weise die Kanten zu stabilisieren. Die Seiten des Rahmens können mit biologisch abbaubarem Holzleim verbunden werden. Damit die Flächen aus Aerogel geschützt sind, kann eine biobasierte und abbaubare Folie über die Flächen gespannt werden. Idealerweise ist die verwendete Folie zusätzlich hydrophob, um das Aerogel vor Feuchtigkeit zu schützen. Der Rahmen aus Holz kann zusätzlich genutzt werden, um die einzelnen Platten zu einer Box zu verbinden. Auf diese Weise kann es gelingen, die Anforderungen als Anwendung einer nachhaltigen Thermo-Isolierbox zu erfüllen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Alemán *et al.*, "Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 79, no. 10, pp. 1801-1829, 2007.
- [2] J. P. Vareda, A. Lamy-Mendes, and L. Durães, "A reconsideration on the definition of the term aerogel based on current drying trends," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 258, pp. 211-216, 2018.
- [3] S. S. Kistler, "Coherent expanded aerogels," *Rubber Chemistry Technology*, vol. 5, no. 4, pp. 600-603, 1932.
- [4] N. Hüsing and U. Schubert, "Aerogels—airy materials: chemistry, structure, and properties," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 37, no. 1-2, pp. 22-45, 1998.
- [5] N. Leventis, A. Sadekar, N. Chandrasekaran, and C. Sotiriou-Leventis, "Click synthesis of monolithic silicon carbide aerogels from polyacrylonitrile-coated 3D silica networks," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 9, pp. 2790-2803, 2010.
- [6] M. Schwan, "Synthese und Eigenschaften flexibler Resorcin-Formaldehyd- und Kohlenstoffaerogele," Dissertation, RWTH Aachen, 2018.
- [7] B. Schulz, "Cellulose-Aerogelfasern," Dissertation, RWTH Aachen, 2016.
- [8] S. M. Montes, Hajar, "Aerogels and their applications," *Colloidal Metal Oxide Nanoparticles*, pp. 337-399, 2020.
- [9] R. P. Patel, N. S. Purohit, and A. M. Suthar, "An overview of silica aerogels," *International Journal of ChemTech Research*, vol. 1, no. 4, pp. 1052-1057, 2009.
- [10] A. C. Pierre and A. Rigacci, "SiO₂ Aerogels," in *Aerogels Handbook*. New York: Springer, 2011, ch. 2, pp. 21-45.
- [11] I. Younes and M. Rinaudo, "Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications," *Marine drugs*, vol. 13, no. 3, pp. 1133-1174, 2015.
- [12] S. Takeshita, S. Zhao, W. J. Malfait, and M. M. Koebel, "Chemistry of Chitosan Aerogels: Three-Dimensional Pore Control for Tailored Applications," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, no. 18, pp. 9828-9851, 2021.
- [13] D. Kafetzopoulos, A. Martinou, and V. Bouriotis, "Bioconversion of chitin to chitosan: purification and characterization of chitin deacetylase from *Mucor rouxii*," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 90, no. 7, pp. 2564-2568, 1993.
- [14] F. Quignard, R. Valentin, and F. Di Renzo, "Aerogel materials from marine polysaccharides," *New journal of chemistry*, vol. 32, no. 8, pp. 1300-1310, 2008.
- [15] F. J. C. León, J. Lizardi-Mendoza, W. Argüelles-Monal, E. Carvajal-Millan, Y. L. López Franco, and F. M. Goycoolea, "Supercritical CO₂ dried chitosan nanoparticles: production and characterization," *RSC Advances*, vol. 7, no. 49, pp. 30879-30885, 2017.
- [16] S. Takeshita and S. Yoda, "Chitosan Aerogels: Transparent, Flexible Thermal Insulators," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 22, pp. 7569-7572, 2015.
- [17] S. Thomas, L. A. Pothan, and R. Mavelil-Sam, *Biobased Aerogels: Polysaccharide and Protein-based Materials*. London: Royal Society of Chemistry, 2018.
- [18] Q. Ma, Y. Liu, Z. Dong, J. Wang, and X. Hou, "Hydrophobic and nanoporous chitosan-silica composite aerogels for oil absorption," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 15, 2015.
- [19] M. R. Ayers and A. J. Hunt, "Synthesis and properties of chitosan-silica hybrid aerogels," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 285, no. 1-3, pp. 123-127, 2001.
- [20] K. Ebisike, A. E. Okoronkwo, and K. K. Alaneme, "Synthesis and characterization of Chitosan-silica hybrid aerogel using sol-gel method," *Journal of King Saud University-Science*, vol. 32, no. 1, pp. 550-554, 2020.

- [21] J. Wang *et al.*, "Chitosan–silica composite aerogels: preparation, characterization and Congo red adsorption," *Journal of Sol-Gel Science Technology*, vol. 76, no. 3, pp. 501-509, 2015.
- [22] S. Gopi, S. Thomas, and A. Pius, *Handbook of Chitin and Chitosan, Preparation and Properties*. Amsterdam: Elsevier, 2020.
- [23] I. Aranaz *et al.*, "Chitosan: An Overview of Its Properties and Applications," *Polymers*, vol. 13, no. 19, p. 3256, 2021.
- [24] W. Wang and D. Xu, "Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degrees of deacetylation," *International journal of biological macromolecules*, vol. 16, no. 3, pp. 149-152, 1994.
- [25] A. Mironov, G. Vikhoreva, N. Kil'deeva, and S. Uspenskii, "Reasons for unstable viscous properties of chitosan solutions in acetic acid," *Polymer Science Series B*, vol. 49, no. 1, pp. 15-17, 2007.
- [26] K. Ganesan *et al.*, "Review on the production of polysaccharide aerogel particles," *Materials*, vol. 11, no. 11, p. 2144, 2018.
- [27] E.-S. Chan, B.-B. Lee, P. Ravindra, and D. Poncelet, "Prediction models for shape and size of ca-alginate macrobeads produced through extrusion–dripping method," *Journal of colloid interface science*, vol. 338, no. 1, pp. 63-72, 2009.
- [28] S. K. Ghosal, P. Talukdar, and T. K. Pal, "Standardization of a newly designed vibrating capillary apparatus for the preparation of microcapsules," *Chemical Engineering Technology: Industrial Chemistry Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, vol. 16, no. 6, pp. 395-398, 1993.
- [29] B. Bugarski, Q. Li, M. F. Goosen, D. Poncelet, R. J. Neufeld, and G. Vunjak, "Electrostatic droplet generation: mechanism of polymer droplet formation," *AIChE Journal*, vol. 40, no. 6, pp. 1026-1031, 1994.
- [30] K.-D. Vorlop and J. Breford, "Verfahren zur Herstellung von Teilchen aus einem flüssigen Medium," Germany Patent DE 4424998 C2, 1996.
- [31] U. Prüße, U. Jahnz, P. Wittlich, J. Breford, and K.-D. Vorlop, "Bead production with JetCutting and rotating disc/nozzle technologies," *Landbauforschung Völkenrode*, vol. 2014, pp. 1-10, 2002.
- [32] geniaLab. "<https://www.genialab.com/>." Online verfügbar: <https://www.genialab.com/home/technology/>. Letzter Zugriff: 17.12.2021.
- [33] I. Preibisch, P. Niemeyer, Y. Yusufoglu, P. Gurikov, B. Milow, and I. Smirnova, "Polysaccharide-based aerogel bead production via jet cutting method," *Materials*, vol. 11, no. 8, p. 1287, 2018.
- [34] U. Prüße *et al.*, "Comparison of different technologies for alginate beads production," *Chemical Papers*, vol. 62, no. 4, pp. 364-374, 2008.
- [35] X. Z. Shu and K. J. Zhu, "Chitosan/gelatin microspheres prepared by modified emulsification and ionotropic gelation," *Journal of microencapsulatio*, vol. 18, no. 2, pp. 237-245, 2001.
- [36] R. Subrahmanyam, P. Gurikov, P. Dieringer, M. Sun, and I. Smirnova, "On the road to biopolymer aerogels—Dealing with the solvent," *Gels*, vol. 1, no. 2, pp. 291-313, 2015.
- [37] M. Schwan, S. Nefzger, B. Zoghi, C. Oligschleger, and B. Milow, "Improvement of solvent exchange for supercritical dried aerogels," *Frontiers in Materials*, vol. 8, p. 102, 2021.
- [38] P. Gurikov, R. SP, J. S. Griffin, S. A. Steiner III, and I. Smirnova, "110th anniversary: solvent exchange in the processing of biopolymer aerogels: current status and open questions," *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 40, pp. 18590-18600, 2019.
- [39] C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. Boca Raton: CRC press, 2007.
- [40] İ. Şahin, Y. Özbakır, Z. İnönü, Z. Ulker, and C. Erkey, "Kinetics of supercritical drying of gels," *Gels*, vol. 4, no. 1, p. 3, 2018.

- [41] E. E. Nunez, K. Polychronopoulou, and A. A. Polycarpou, "Lubricity effect of carbon dioxide used as an environmentally friendly refrigerant in air-conditioning and refrigeration compressors," *Wear*, vol. 270, no. 1-2, pp. 46-56, 2010.
- [42] W. Thomson, "4. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid," *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, vol. 7, pp. 63-68, 1872.
- [43] A. Bisson, A. Rigacci, D. Lecomte, E. Rodier, and P. Achard, "Drying of silica gels to obtain aerogels: phenomenology and basic techniques," *Drying technology*, vol. 21, no. 4, pp. 593-628, 2003.
- [44] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'connell, *The properties of gases and liquids*. New York: McGraw-Hill 2001.
- [45] G. Habenicht, *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. Berlin: Springer-Verlag, 2009.
- [46] G. Reichenauer, "Structural characterization of aerogels," in *Aerogels handbook*. New York: Springer, 2011, ch. 21, pp. 449-498.
- [47] P. Webb and C. Orr, *Analytical methods in fine particle technology*. Norcross: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- [48] P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind, D. Mewes, K. Schaber, and T. Wetzel, *VDI-Wärmeatlas: Fachlicher Träger VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*. Berlin: Springer-Verlag, 2019.
- [49] Netzsch. "<https://www.netzsch.com>." Online verfügbar: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/thermal-conductivity/hfm-446-lambda-eco-line/>. Letzter Zugriff: 06.12.2021.
- [50] R. Muthuraj, C. Jimenez-Saelices, Y. Grohens, and B. Seantier, "Applications of polysaccharide and protein based aerogels in thermal insulation," *Biobased Aerogels Polysacch. Protein-Based Mater*, pp. 261-294, 2018.
- [51] M. Heyer, A. Berkefeld, P. Voepel, and B. Milow, "Advanced Opacified Fiber-Reinforced Silica-Based Aerogel Composites for Superinsulation of Exhaust Tubing Systems in Semi-Stationary Motors," *Materials*, vol. 13, no. 12, p. 2677, 2020.
- [52] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure applied chemistry*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [53] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American chemical society*, vol. 60, no. 2, pp. 309-319, 1938.
- [54] S. Lisinski, "Synthese und Charakterisierung von ferroelektrischen Xerogelen," Dissertation, RWTH Aachen, 2008.
- [55] A. Rege *et al.*, "Correlating synthesis parameters to morphological entities: predictive modeling of biopolymer aerogels," *Materials*, vol. 11, no. 9, p. 1670, 2018.
- [56] M. Sano *et al.*, "Relationship between solubility of chitosan in alcoholic solution and its gelation," *Chemical pharmaceutical bulletin*, vol. 47, no. 7, pp. 1044-1046, 1999.
- [57] G. Scott and D. Kilgour, "The density of random close packing of spheres," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 2, no. 6, p. 863, 1969.
- [58] Z. Hashin, "Assessment of the self consistent scheme approximation: conductivity of particulate composites," *Journal of Composite Materials*, vol. 2, no. 3, pp. 284-300, 1968.
- [59] M. Pfundstein, A. Rodolphi, M. H. Spitzner, and R. Gellert, *Dämmstoffe: Grundlagen, Materialien, Anwendungen*. München: Walter de Gruyter, 2012.
- [60] Sigma-Aldrich. "Sicherheitsdatenblatt, Siliciumdioxis (kollodial)." Online verfügbar: https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/msds/MDA_CHEM-113126?Origin=PDP. Letzter Zugriff: 29.01.2021.
- [61] P. H. Sette-de-Souza *et al.*, "Thermal decomposition profile of chitosan microparticles produced with Schinopsis brasiliensis Engler extract," *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, vol. 131, no. 1, pp. 829-834, 2018.

- [62] W. B. Pietsch, *Agglomeration processes: phenomena, technologies, equipment*. Weinheim: Wiley, 2008.
- [63] J. A. R. Ruiz, P. Viot, and M. Dumon, "Foaming behaviour and compressive properties of microcellular nanostructured polystyrene," *Cellular Polymers*, vol. 28, no. 6, pp. 363-385, 2009.
- [64] IKA. Online verfügbar: <https://www.ika.com/de>. Letzter Zugriff: 05.02.2022.
- [65] ViscoJet. Online verfügbar: <https://www.viscojet.com/en/innovations/>. Letzter Zugriff: 05.02.2022.

Anhang

A1 Rührelemente

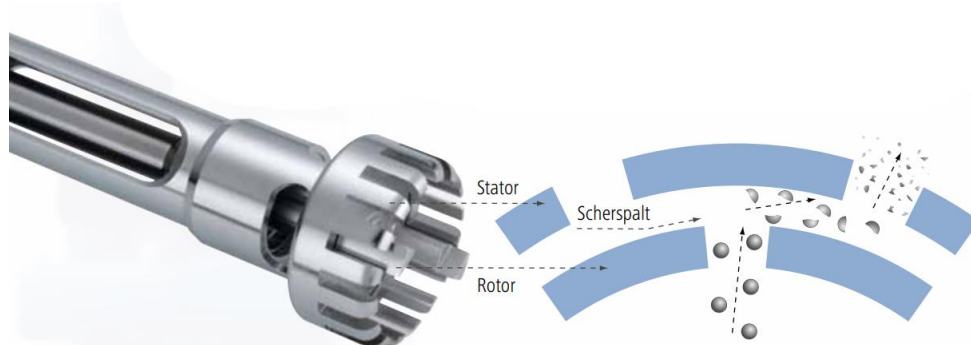


Abb. A 1 Darstellung des Dispergierers „Ultra Turrax T50 der Firma IKA und dessen Funktionsweise. [64]



Abb. A 2 Darstellung des Dissolverührers R 1302 der Firma IKA. [64]



Abb. A 3 Darstellung des ViscoJet- Rührelement der Firma VISCO JET®. [65]

A2 Parameter des JetCutters

Tab. A 1 Übersicht der eingestellten und berechneten Parameter des JetCutters zur Beadherstellung der verschiedenen Proben.

Ausgewählte Werte					errechnete Werte				
Parameter	Ref	A	B	C	Parameter	Ref	A	B	C
Durchsatz / g/s	2,29	2,01	2,16	2,03	Motorfrequenz / Hz	53,7	47,1	50,7	47,6
Geschw.verh.fluid:Draht	0,8	0,8	0,8	0,8	Drehzahl / U/min	3223	2829	3040	2857
Düsendurchmesser / μm	600	600	600	600	Fluidgeschw. / m/s	8,1	7,1	7,6	7,2
Anzahl der Drähte	60	60	60	60	Zylinderverhältnis h:D	4	4	4	4
Drahtdurchmesser / μm	100	100	100	100	optimale Düsenneigung	53	53	53	53
Fluiddichte / g/L	1	1	1	1	Durchsatz / g/s	2,29	2,01	2,16	2,03
schrumpft auf / Gew.-%	85	85	85	85	theoretischer Verlust / %	5	5	5	5
Neigung der Düse / °	0	0	0	0	Durchmesser, Tropfen ungeliert / μm	1088	1088	1088	1088
Luftdruck / bar	3,6	2,9	2,9	3,1	Durchmesser, Tropfen geliert / μm	1031	1031	1031	1031

A3 Neutralisation und Lösungsmittelaustausch



Abb. A 4 Aufbau der Neutralisation der Beads unter kontinuierlichem Rühren und Zugabe von Essigsäure.

A4Trocknung

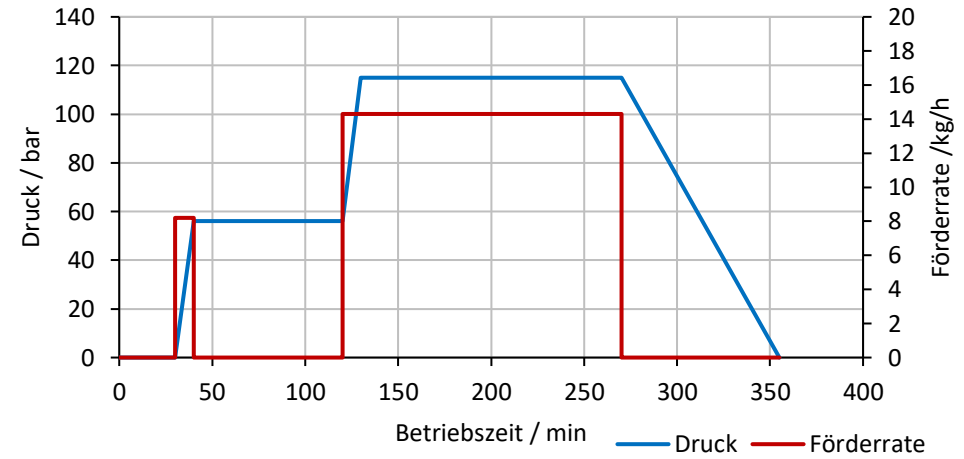
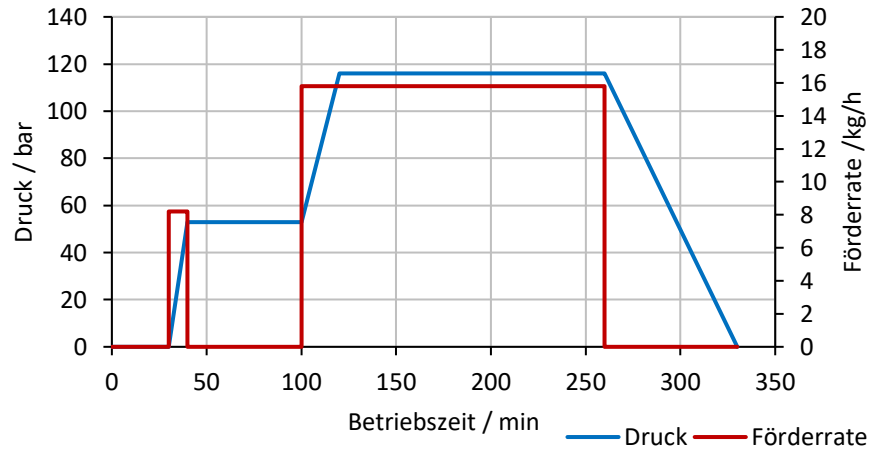


Abb. A 5 Trocknungsdiagramm Referenz und Probe A 1. Durchgang.

Abb. A 6 Trocknungsdiagramm Referenz und Probe A 2. Durchgang.

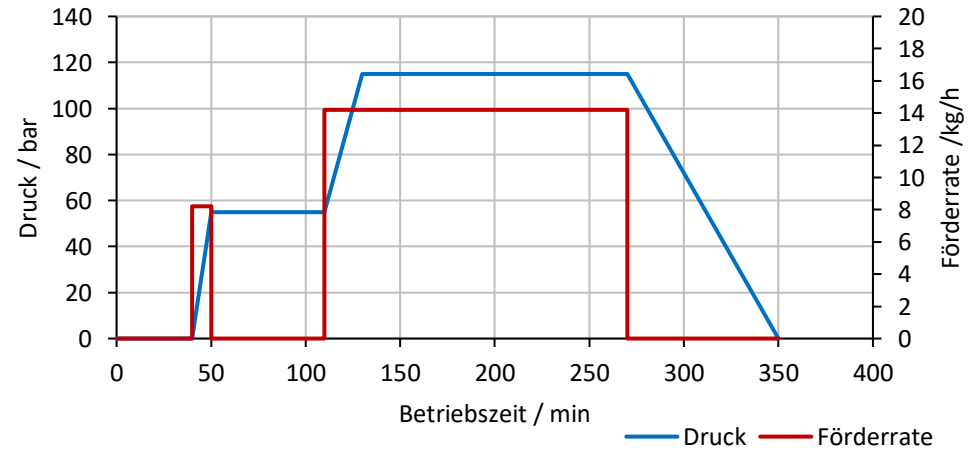
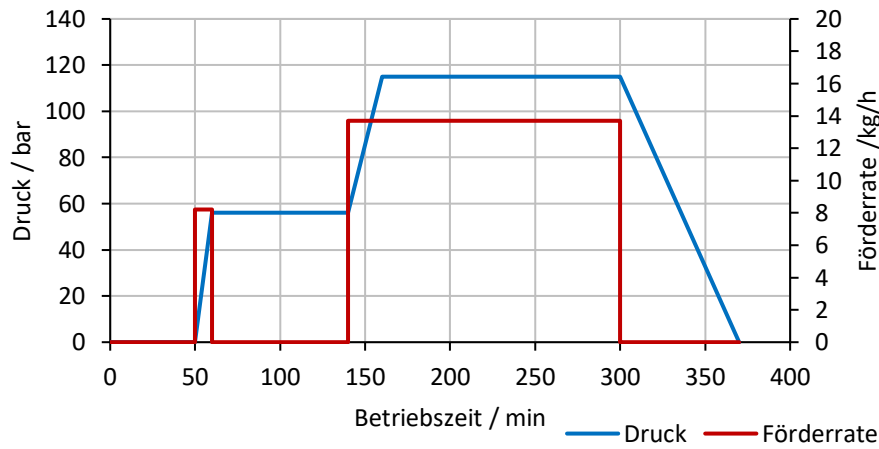


Abb. A 7 Trocknungsdiagramm Probe B und Probe C 1. Durchgang.

Abb. A 8 Trocknungsdiagramm Probe B und Probe C 2. Durchgang.

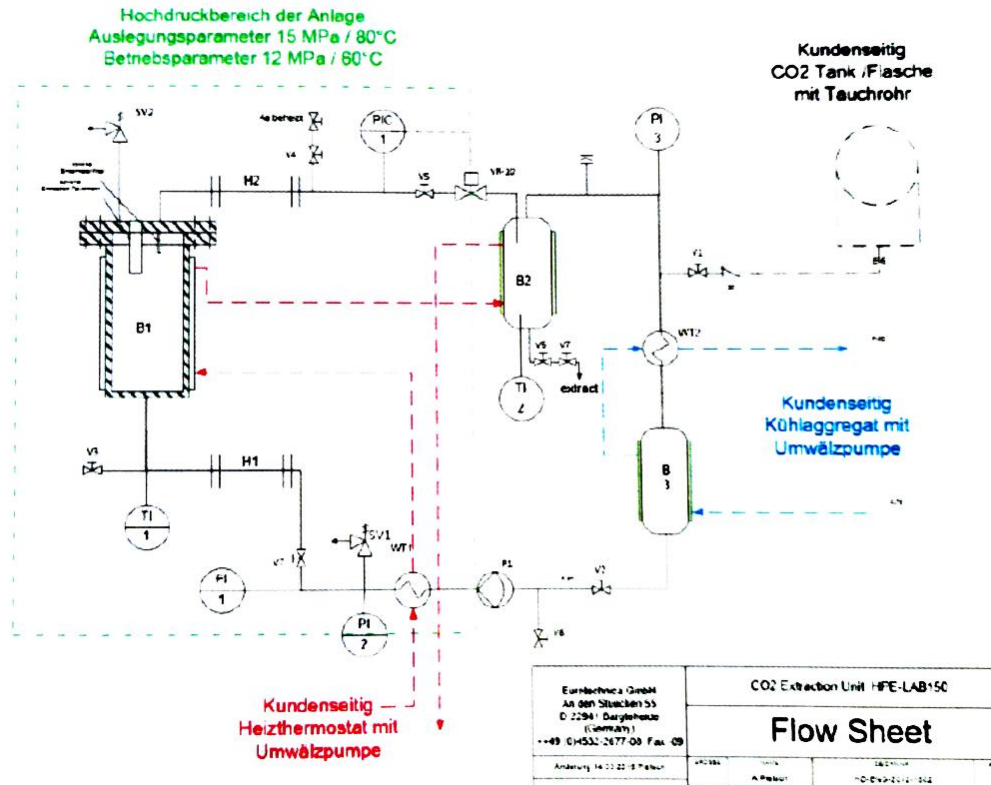


Abb. A 9 Verfahrensfließbild der Hochdruckextraktionsanlage, Extraktor mit einem Fassungsvermögen von 12L, die Extraktion erfolgte bei 115bar und 60°C.

A5 Formgebungsversuche

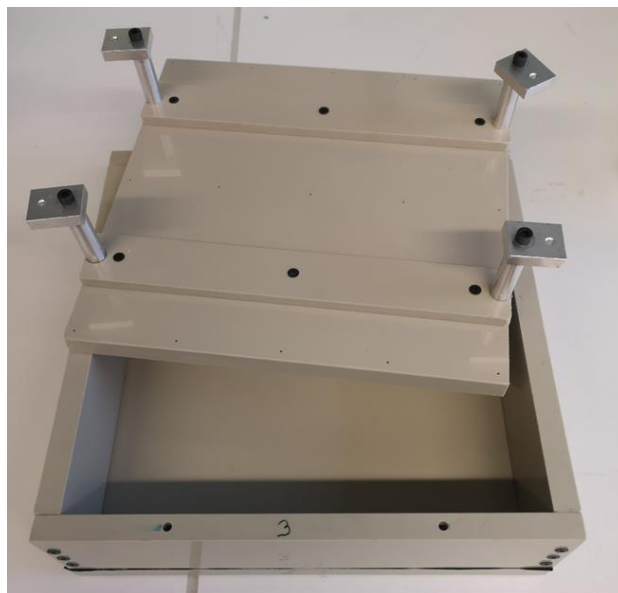


Abb. A 10 Rahmen zur Kompression der Aerogelbeads.

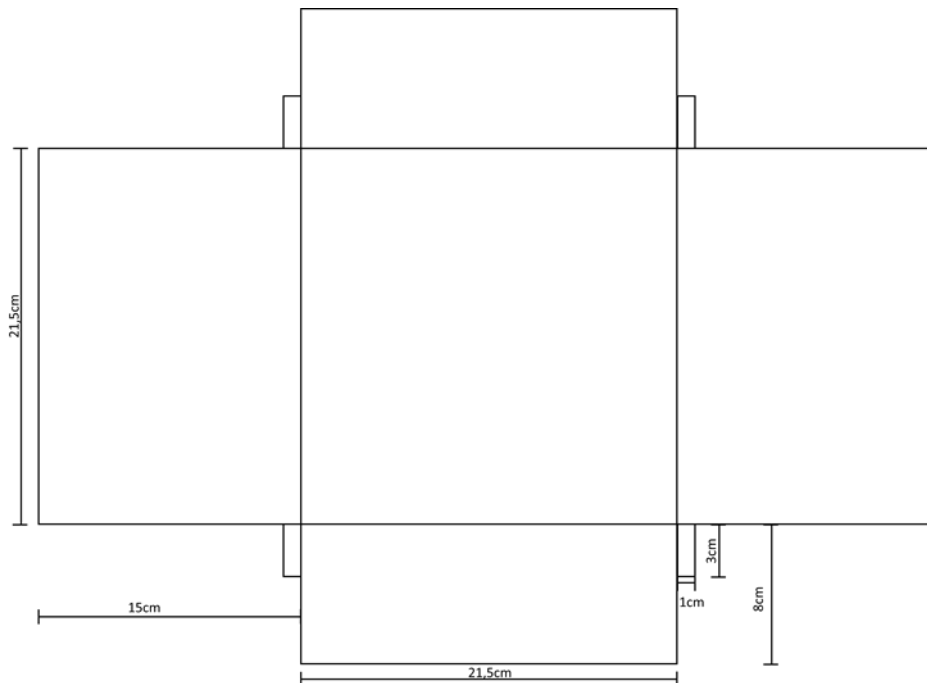


Abb. A 11 Vorlage für den Folienzuschnitt, in der die komprimierten Proben eingeschlossen wurden.

A6 Berechnung der Erwartungswerte der Wärmeleitfähigkeit

Laut Hashin können zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit eines Körpers, der aus zwei Phasen besteht, die Wärmeleitfähigkeiten der Reinkomponenten in Abhängigkeit ihres Volumenanteils v berechnet werden [58]:

$$\lambda_{i,j} = v_i \cdot \lambda_i + v_j \cdot \lambda_j \quad (\text{Gl. 4-1})$$

In diesem Fall handelt es sich um ein 2-Phasen-Material aus Silica und Chitosan. Die Wärmeleitfähigkeit eines reinen Chitosan-Aerogels wurde gemessen und beträgt, wie in Abb. 3-3 gezeigt, $30,4 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Das hier verwendete Silica-Aerogel Cabot P300 weist eine gemessene Wärmeleitfähigkeit von $20,1 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ auf. Die Berechnung der Volumenanteile an Chitosans und Silica-Phase in den Hybridproben A, B und C erfolgte unter Annahmen und wird folgend anhand der Probe A erläutert.

Im ersten Schritt wurde das Volumen an Chitosan für das Ansetzen der Lösungen berechnet. Dazu wurden die Massen aus Tab. 2-3 des verwendeten Chitosans je Probe herangezogen. Über die Konzentration von 3 %, was 30 g/L entspricht, konnte das Volumen V an Chitosan der Probe A bestimmt werden:

$$V_{CS,A} = \frac{m_{CS,A}}{c_{CS,A}} = \frac{202,5 \text{ g}}{30 \text{ g/L}} = 6,75 \text{ L} \quad (\text{Gl. 4-2})$$

Über den Herstellungsprozess wird das Chitosan von dem Lösungszustand in den Aerogelzustand versetzt, der mit einer Volumenverringern einhergeht. Die Volumenverringern muss für das Chitosan berücksichtigt werden. Dazu wurde die Schrumpfung der reinen Chitosan-Probe über den Herstellungsprozess berücksichtigt. Des Weiteren wird angenommen, dass die Silica-Komponente über den Herstellungsprozess keine Volumenverringern durchläuft, da es an keinen Reaktionen, die eine

Strukturveränderung bedeuten, beteiligt ist. Ursprünglich lagen 7,5 L einer 3 Gew.-%-igen Chitosan-Lösung (Referenz) vor. Nach der Trocknung wurde die Masse und die Schüttdichte der getrocknete Aerogel-Beads bestimmt. Damit wurde das Volumen der Chitosan-Aerogel-Schüttung berechnet und betrug 4,6 L. Aus der Annahme von einer Packungsdichte $P=60\%$ wurde das reine Aerogel-Volumen bestimmt und betrug 2,76 L. Damit ließ sich die totale Schrumpfung $S_{tot.}$ für die Chitosan-Komponente bestimmen:

$$S_{tot.,CS} = \left(1 - \frac{V_{CS,Lsg.}}{V_{CS, AEG}}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{7,5 \text{ L}}{2,76 \text{ L}}\right) \cdot 100\% = 63,2\% \quad (\text{Gl. 4-3})$$

Mit Hilfe der totalen Schrumpfung des Chitosans $S_{tot.,CS}$ und dem Volumen $V_{CS,A}$ lässt sich das Volumen an Chitosan im Aerogelzustand der Probe A berechnen:

$$V_{CS, AEG, A} = V_{CS, A} \cdot \left(1 - \frac{S_{tot.,CS}}{100\%}\right) = 6,75 \text{ L} \cdot \left(1 - \frac{63,2\%}{100\%}\right) = 2,48 \text{ L} \quad (\text{Gl. 4-4})$$

Zur Berechnung des Volumenanteils wird noch das Volumen der Silica-Komponente benötigt. Zur Berechnung des Volumens des Silicas in einer Hybridprobe wird die gemessene Dichte des UTCs herangezogen. Des Weiteren wurde die Annahme einer zufälligen, lockeren Packung der Silica-Partikel getroffen, sodass die Packungsdichte $P=60\%$ beträgt:

$$V_{Si, A} = \frac{m_{UTC, A}}{\rho_{UTC}} \cdot P_{UTC} = \frac{750 \text{ g}}{825 \frac{\text{g}}{\text{L}}} \cdot \frac{60\%}{100\%} = 0,55 \text{ L} \quad (\text{Gl. 4-5})$$

Aus den Volumina der Komponenten lasse sich die Volumenanteile berechnen:

$$v_{CS, A} = \frac{V_{CS, A}}{V_{CS, A} + V_{Si, A}} = \frac{2,48 \text{ L}}{2,48 \text{ L} + 0,55 \text{ L}} = 0,82 \quad (\text{Gl. 4-6})$$

Der Volumenanteil der Silica-Komponenten $v_{Si, A}$ wurde analog der (Gl. 4-6) berechnet. Mit (Gl. 3-1) und den ermittelten Volumenanteilen der Komponenten wurde der Erwartungswert der Hybridproben berechnet:

$$\lambda_A = 0,82 \cdot 30,4 \frac{\text{mW}}{\text{m} \cdot \text{K}} + 0,18 \cdot 20,1 \frac{\text{mW}}{\text{m} \cdot \text{K}} = 28,5 \frac{\text{mW}}{\text{m} \cdot \text{K}} \quad (\text{Gl. 4-7})$$

Auf diese Weise wurden analog zu der Probe A die Volumenanteile der Chitosan- und der Silica-Phase, sowie die Erwartungswerte der Proben B und C berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. A 2 aufgeführt.

Tab. A 2 Berechnete Volumenanteile der Chitosan- und der Silica-Phase, sowie die resultierende Erwartungswerte der Wärmeleitfähigkeit.

Probe	$v_{CS} / -$	$v_{Si} / -$	$\lambda / \text{mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$
A	0,82	0,18	28,5
B	0,67	0,33	27,0
C	0,54	0,46	25,6

A7 Kompression und Druckprüfung

Kompression:



Abb. A 12 Referenz um
50% komprimiert, Nr. 1.



Abb. A 13 Referenz um
50% komprimiert, Nr. 2.



Abb. A 14 Probe A um
50% komprimiert, Nr. 1.



Abb. A 15 Probe A um
50% komprimiert, Nr. 2.



Abb. A 16 Probe B um
50% komprimiert, Nr. 1.



Abb. A 17 Probe B um
50% komprimiert, Nr. 2.



Abb. A 18 Probe C um
50% komprimiert, Nr. 1.



Abb. A 19 Probe C um
50% komprimiert, Nr. 2.



Abb. A 20 Referenz um
75% komprimiert, Nr. 1.



Abb. A 21 Referenz um
75% komprimiert, Nr. 2.



Abb. A 22 Probe A um
75% komprimiert, Nr. 1.



Abb. A 23 Probe A um
75% komprimiert, Nr. 2.



Abb. A 24 Probe B um
75% komprimiert, Nr. 1.



Abb. A 25 Probe B um
75% komprimiert, Nr. 2.



Abb. A 26 Probe C um
75% komprimiert, Nr. 1.



Abb. A 27 Probe C um
75% komprimiert, Nr. 2.

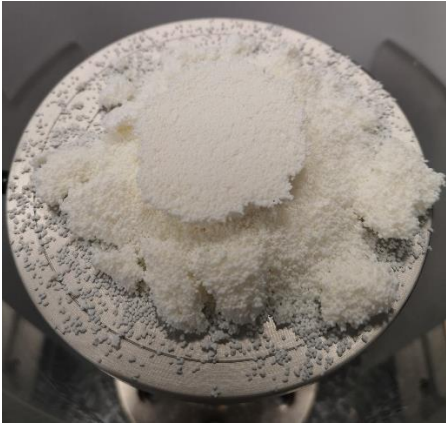
Druckprüfung:

Abb. A 28 Probe A, die um 50% komprimiert wurde zerbrach bei dem Druckversuch.

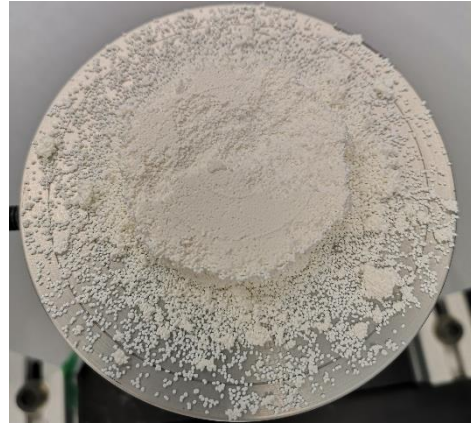


Abb. A 29 Referenz, die um 50% komprimiert wurde zerbrach bei dem Druckversuch.