

**Ermittlung des Zusammenhangs
zwischen mechanischer Steifigkeit und
Wärmetransport über das Festkörpergerüst
bei hochporösen Materialien**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von
Lena Weigold
aus Gifhorn

Würzburg 2015

Eingereicht am: 30.09.2015
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
2. Gutachter: Prof. Dr. Jochen Fricke
der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
2. Prüfer: Prof. Dr. Jochen Fricke
3. Prüfer: Prof. Dr. Reiner Kümmel
im Promotionskolloquium.

Tag des Promotionskolloquiums: 17.12.2015
Doktorurkunde ausgehändigt am:

Angefertigt am Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung Bayern e.V.
(ZAE Bayern)
Abteilung Funktionsmaterialien der Energietechnik in Würzburg

Report ZAE 2 - 0715 - 01 (2015)

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, ein verbessertes Verständnis für den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei hochporösen Materialien zu erlangen. Diese beiden Eigenschaften spielen zum Beispiel bei der technischen Optimierung von Wärmedämmmaterialien eine wesentliche Rolle. Es stellt sich die Frage, ob sich mechanische Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei hochporösen Materialien unabhängig voneinander verändert werden können, indem die Geometrie der Mikrostruktur modifiziert wird.

Viele hochporöse Materialien bestehen aus einem Festkörpergerüst, das makroskopisch homogen erscheint, auf mikroskopischer Längenskala aber aus einzelnen, miteinander verknüpften Netzwerkelementen aufgebaut ist. Da es zahlreiche Möglichkeiten für den geometrischen Aufbau des Festkörpergerüsts gibt, kann ein poröses Material auch bei gegebener Porosität und vorgegebenem Festkörpermaterial unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Im Fokus dieser Arbeit steht die Fragestellung, wie mechanische Steifigkeit und Wärmeleitfähigkeit bei hochporösen Materialien miteinander zusammenhängen und ob es möglich ist, diese beiden Eigenschaften durch geometrische Modifikationen der Mikrostruktur unabhängig voneinander zu verändern (siehe Abbildung).

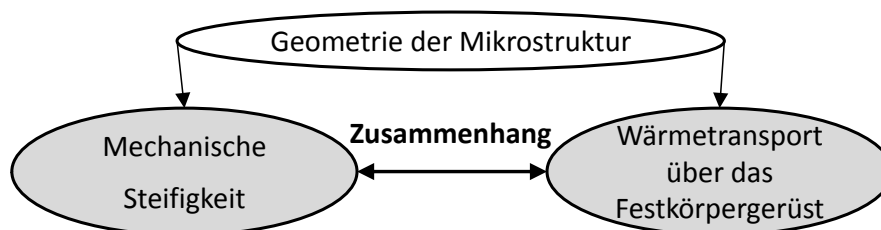


Abbildung: Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei hochporösen Materialien.

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Großteil der mikrostrukturellen Modifikationen beide Materialeigenschaften beeinflussen und die mechanische Steifigkeit in der Regel eng mit dem Wärmetransport über das Festkörpergerüst verknüpft ist. Es konnte jedoch auch nachgewiesen werden, dass die mechanische Steifigkeit bei hochporösen Materialien nicht eindeutig mit dem Wärmetransport über das Festkörpergerüst zusammenhängt und spezifische mikrostrukturelle Modifikationen einen stärkeren Einfluss auf die mechanische Steifigkeit besitzen, als auf den Wärmetransport über das Festkörpergerüst. Umgekehrt ist diese Aussage nicht ganz so eindeutig.

Die Arbeit ist in drei Abschnitte gegliedert. Im ersten Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst theoretisch ermittelt. Hierfür werden Strukturmodelle hochporöser Materialien mit geordneten und statistisch isotropen Mikrostrukturen herangezogen, sowie Modelle bei denen keine Information über den Aufbau der Mikrostruktur benötigt werden.

Die theoretische Betrachtung des Zusammenhangs zeigt, dass in die Berechnung der mechanischen Steifigkeit teils andere geometrische Strukturgrößen einfließen, als in die Berechnung des Wärmetransports über das Festkörpergerüst, so dass die mechanische Steifigkeit unabhängig von der Wärmeleitfähigkeit verändert werden kann. Es zeigt sich jedoch auch, dass die meisten strukturellen Veränderungen beide Eigenschaften beeinflussen und die mechanische Steifigkeit aufgrund der Biegedeformation der Netzwerkelemente systematisch stärker auf strukturelle Veränderungen reagiert als die Wärmeleitfähigkeit der Struktur, so dass die mechanische Steifigkeit in der Regel quadratisch mit der Wärmeleitfähigkeit des Festkörpergerüsts skaliert. Mit den Methoden der *effective-media-theory* lassen sich Grenzen ermitteln, innerhalb derer sich mechanische Steifigkeit und Wärmeleitfähigkeit unabhängig voneinander variieren lassen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird der Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst experimentell untersucht. Hierfür wurden Probenserien von Polyurethan-Schäumen, Polyurea Aerogelen und organisch / anorganischen Hybrid Aerogelen herangezogen, so dass poröse Materialien mit geordneten, voll vernetzten Mikrostrukturen, mit statistisch isotropen, teilvernetzten Mikrostrukturen, sowie Mikrostrukturen mit anisotropen Charakter in die Untersuchung einbezogen werden konnten. Die mechanische Steifigkeit der Proben wurde mit Hilfe quasistatischer Druckversuche und Ultraschallmessungen bestimmt und die Wärmeleitfähigkeit der Proben mit der Plattenapparatur und der Hitzdrahtmethode ermittelt. Geometrische Struktureigenschaften wurden mit der Rasterelektronenmikroskopie, Sorptionsmessungen und Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht.

Trotz der umfangreichen mikrostrukturellen Modifikationen bei den untersuchten Probenserien, skaliert die mechanische Steifigkeit bei einem Großteil der Proben annähernd quadratisch mit der Wärmeleitfähigkeit des Festkörpergerüsts. Als Struktureigenschaften, die die mechanische Steifigkeit ungewöhnlich stark beeinflussen, konnten die Regelmäßigkeit der Struktur und der Krümmungsradius der Netzwerkelemente sicher identifiziert werden. Alle weiteren strukturellen Veränderungen führen zu dem annähernd quadratischen Zusammenhang.

Im dritten Abschnitt dieser Arbeit wird das vereinfachte Phononendiffusionsmodell herangezogen, um den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei Aerogelen grundlagenphysikalisch zu modellieren. Zur Diskussion werden die experimentell ermittelten Eigenschaften der isotropen Polyurea Aerogele herangezogen und eine qualitative Modellierung ihrer Schwingungszustandsdichten durchgeführt.

Es konnte gezeigt werden, dass die Kombination aus Probendichte und Schallgeschwindigkeit, mit der sich die mechanische Steifigkeit berechnen lässt, unter bestimmten Randbedingungen auch die Energie und Transporteigenschaften der Phononen beschreibt, die den Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei Aerogelen bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, wie die mechanische Steifigkeit und der Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei hochporösen Materialien miteinander zusammenhängt. Die Ergebnisse lassen sich zum Beispiel heranziehen, um die Eigenschaften hochporöser Materialien für eine gegebene Anwendung durch mikrostrukturelle Modifikationen optimal zu gestalten.

Abstract

The objective of this thesis is to gain a fundamental understanding for the correlation between mechanical stiffness and heat transport along the solid framework in highly porous materials. In the field of technical application, for instance, mechanical stiffness and thermal conductivity are key quality characteristics of a product. In this context the question arises, whether mechanical stiffness or heat transport along the solid framework can be modified independently by changing the geometrical appearance of the microstructure.

Many porous materials consist of a pore phase and a solid framework that is built from individual, interconnected network-elements, but can be considered as homogeneous on a macroscopic length scale. However, properties of the porous material cannot be calculated from their porosity alone, but furthermore depend on their microstructure and the properties of the non porous material. This study focuses on the question, whether geometrical details exist, which only change either the elastic modulus of the structure or the solid phase thermal conductivity, without affecting the other property (see Figure).

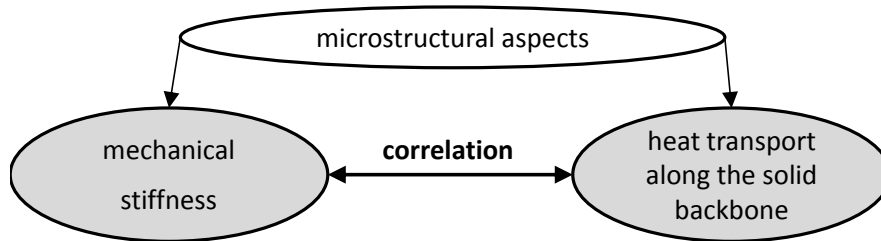


Figure: Correlation between mechanical stiffness and heat transport along the solid backbone in highly porous materials.

The performed investigation has shown that most of the micro-structural modifications have an effect on both, the elastic modulus and the solid phase thermal conductivity, respectively and that these properties are strongly correlated in highly porous materials. However, at the physical level, the elastic modulus is not explicitly correlated to the heat transport along the solid framework. It was possible to identify some individual geometrical aspects that have a superior impact on the elastic modulus but only influence the thermal conductivity in a certain degree. Vice versa, geometrical aspects that only affect the heat transport along the solid phase could not be clearly identified.

Results of this study are presented in three sections: In the first section, the correlation between mechanical stiffness and heat transport along the solid framework is theoretically investigated. Hereby, structural modelling of highly ordered and of statistically isotropic porous materials is considered for correlation. Correlation is furthermore derived without taking into account any structural information. Structural modelling shows that different

structural parameters are required to calculate the mechanical stiffness and the heat transport along the solid framework of a porous material, which allows for a structural decoupling of these two properties. However, most of the time, a quadratical correlation between elastic modulus and solid phase thermal conductivity is found within the models, because structural changes generally affect both properties. Hereby, mechanical stiffness systematically reacts more sensitive to structural changes as the network elements are bended under mechanical load. With the help of the *effective-media-theory* a lower and upper bound can be derived for possible pair-combinations between material stiffness and solid phase thermal conductivity.

In the second section of this study mechanical stiffness and heat transport along the solid framework were experimentally derived for four sample series. Choosing polyurethane foams, polyurea aerogels and organic-anorganic hybrid aerogels, the experimental study includes materials of regular, fully connected microstructures, isotropic, partly connected microstructures and anisotropic microstructures. Mechanical constants were derived from quasi-static compression experiments and sound velocity. To obtain the thermal conductivity values, a guarded hot plate apparatus and a hot-wire-device was used. For structural characterization of the samples, scanning-electron-microscopy, sorption measurements and small-angle x-ray scattering was performed.

Despite substantial structural changes, elastic modulus scales approximately quadratically with the solid phase thermal conductivity in most of the samples series investigated. Merely the overall modification of the structural regularity and the bending of the network elements up to high curvatures verifiably cause a deviation from the quadratic dependency.

In the third section of this investigation, it is discussed, if a simplified model of phonon diffusion process can be used to derive a correlation between mechanical stiffness and heat transport in aerogels. For this study, experimentally derived results of polyurea aerogels and the qualitatively derived vibrational density of states of these materials are taken into account. Results show that the sound velocity and the density of the aerogel can be used to calculate both, mechanical stiffness and, meeting certain boundary conditions, also the energy and transport properties of the phonons that are responsible for the heat transport along the solid framework.

In the framework of this study a fundamental understanding of the correlation between mechanical stiffness and heat transport along the solid framework was derived for highly porous materials. Results may be used to design a porous material with optimal properties which are required for specific technical applications.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Kurzfassung | I |
| Abstract | III |
| Symbolverzeichnis | VII |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Physikalische Eigenschaften hochporöser Materialien | 3 |
| 2.1 Mikrostrukturen hochporöser Materialien | 3 |
| 2.2 Mechanische Steifigkeit | 5 |
| 2.3 Wärmetransport über das Festkörpergerüst | 8 |
| 2.4 Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst | 13 |
| 3 Verwendete Analyseverfahren und Messgeräte | 15 |
| 3.1 Charakterisierung der Mikrostruktur hochporöser Materialien | 15 |
| 3.1.1 Dichtemessung | 16 |
| 3.1.2 Heliumpyknometrie | 16 |
| 3.1.3 Stickstoffsorption | 16 |
| 3.1.4 Quecksilberporosimetrie | 17 |
| 3.1.5 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) | 18 |
| 3.1.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM) | 19 |
| 3.2 Ermittlung der mechanischen Steifigkeit | 20 |
| 3.2.1 Uniaxialer, quasistatischer Druckversuch | 21 |
| 3.2.2 Ultraschallmethode | 22 |
| 3.2.3 Längenänderung während der Stickstoffsorption | 23 |
| 3.3 Ermittlung des Wärmetransports über das Festkörpergerüst | 24 |
| 3.3.1 Hitzdrahtmethode | 25 |
| 3.3.2 Plattenapparatur | 26 |
| 3.3.3 Fourier Transform Infrarotspektrometer (FTIR) | 27 |
| 4 Theoretische Betrachtung des Zusammenhangs: Modellierung und Diskussion | 29 |
| 4.1 Modellierung des Zusammenhangs bei geordneten Mikrostrukturen . . . | 29 |
| 4.2 Modellierung des Zusammenhangs bei statistisch isotropen Mikrostrukturen | 32 |
| 4.2.1 Aerogele | 32 |
| 4.2.2 Strukturen mit fraktaler Dimension | 33 |
| 4.2.3 Computergenerierte Perkolationsmodelle | 34 |
| 4.3 Modellierung des Zusammenhangs ohne Einbezug mikrostruktureller In- formationen (<i>effective-media-theory</i>) | 36 |
| 4.4 Zusammenfassung theoretisch ermittelter Zusammenhänge | 38 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 5 Experimentelle Betrachtung des Zusammenhangs: Messergebnisse und Diskussion | 41 |
| 5.1 Polyurethan-Schäume | 41 |
| 5.1.1 Experimentelles Vorgehen und Messergebnisse | 41 |
| 5.1.2 Diskussion der Messergebnisse | 43 |
| 5.2 Isotrope Polyurea Aerogele | 44 |
| 5.2.1 Experimentelles Vorgehen und Messergebnisse | 45 |
| 5.2.2 Diskussion der Messergebnisse | 48 |
| 5.3 Anisotrope Polyurea Aerogele | 50 |
| 5.3.1 Experimentelles Vorgehen und Messergebnisse | 51 |
| 5.3.2 Diskussion der Messergebnisse | 58 |
| 5.4 Hybrid Aerogele | 60 |
| 5.4.1 Experimentelles Vorgehen und Messergebnisse | 61 |
| 5.4.2 Diskussion der Messergebnisse | 63 |
| 5.5 Vergleich von Proben aus unterschiedlichen Serien | 66 |
| 5.6 Zusammenfassung experimentell ermittelter Zusammenhänge | 69 |
| 6 Modellierung des Zusammenhangs mit dem vereinfachten Phononen- diffusionsmodell: Diskussion anhand von Messwerten | 71 |
| 7 Zusammenfassung der Ergebnisse | 79 |
| Literaturverzeichnis | 81 |
| Danksagung | 91 |
| Selbstständigkeitserklärung | 93 |
| Anhang | i |
| A Messwerte der Polyurethan-Schäume | iii |
| B Messwerte der isotropen Polyurea Aerogele | vii |
| C Messwerte der anisotropen Polyurea Aerogele | xi |
| D Messwerte der Hybrid Aerogele | xvii |

Symbolverzeichnis

Griechische Symbole

| | |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| α | Skalierungsexponent für die Dichteabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} |
| β | Überhöhung der massenspezifischen Wärmekapazität bei Aerogelen |
| χ | Koordinationszahl |
| δ | Skalierungsexponent für die Dichteabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit |
| $\Delta\Pi$ | Änderung der Oberflächenspannung |
| ϵ | Dehnung, Emissivität einer Oberfläche |
| η | Strukturfaktor |
| γ | Umwegfaktor (englisch: <i>tortuosity</i>) |
| κ | Effektiver Adiabatenexponent |
| λ | Wärmeleitfähigkeit, Wellenlänge |
| Λ | Mittlere freie Weglänge |
| μ | Poissonzahl |
| Φ | Porosität |
| ω | Frequenz |
| $\langle n(\omega, T) \rangle$ | Mittlere Besetzungszahl der Phononen |
| ρ | Dichte |
| Σ | Makroskopische Kraftkonstante |
| σ | Mechanische Spannung, mikroskopische Kraftkonstante |
| $d\sigma/d\Omega$ | Massenspezifischer differentieller Streuwirkungsquerschnitt |
| τ | Skalierungsexponent für die Dichteabhängigkeit der mechanischen Steifigkeit |
| ξ | Clusterkorrelationslänge |

Lateinische Symbole

| | |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------|
| $1 - A$ | Anteil von <i>dangling bonds</i> am Festkörpergerüst |
| N | Anzahl der Massen im System, Anzahl möglicher Schwingungszustände ($3N$) |
| A | Fläche, Proportionalitätskonstante |
| c | Massenspezifische Wärmekapazität |
| c_{11} | Steifigkeitskonstante |
| C | Konstante zur Ermittlung der Elektronendichte |
| \mathbf{C} | Elastizitätstensor |

| | |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------|
| CV_{40} | Druckspannungswert nach DIN ISO 3386 |
| d | Durchmesser eines Netzwerkelements, euklidische Dimension |
| D | Fraktale Dimension |
| \mathbf{D} | Materialkennwert |
| e^* | Massenspezifischer Extinktionskoeffizient |
| E | E-Modul |
| \mathbf{E} | Intensitätsfeld |
| f | Strukturfaktor |
| F | Kraft, Proportionalitätskonstante |
| G | Schubmodul |
| h | Höhe einer zylindrischen Probe, Vergrößerungsfaktor im hierarchischen System |
| I | Massenspezifischer Streuwirkungsquerschnitt |
| \vec{I} | Einheitsvektor |
| \mathbf{I} | Einheitsmatrix |
| \mathbf{J} | Strom |
| K | Kompressionsmodul, Porodkonstante, Proportionalitätsfaktor |
| k | Wärmedurchlasskoeffizient |
| l | Länge |
| L | Distanz |
| L_1 | Anzahl von <i>links</i> |
| m | Masse |
| p | Gasdruck, Platzperkolation |
| p_c | Perkolationsschwelle |
| \dot{q} | Wärmestromdichte |
| \vec{q} | Streuvektor |
| r | Radius |
| R | Widerstand |
| s | Längenskala |
| S | Massenspezifische Oberfläche |
| t | Dicke |
| T | Absolute Temperatur |
| ∇T | Temperaturfeld |
| U | innere Energie |
| v | Ausbreitungsgeschwindigkeit |
| V | Volumen |
| $Z(\omega)$ | frequenzabhängige Schwingungszustandsdichte |

Konstanten

| | |
|----------|-----------------------------------------|
| \hbar | Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum |
| σ | Stefan-Boltzman-Konstante |
| k_B | Boltzman-Konstante |

Akronyme

| | |
|------|-----------------------------------------------------|
| BET | Brunauer, Emmet und Teller |
| DLA | <i>Diffusion limited aggregation</i> |
| EsB | <i>Energy selective backscattering</i> |
| FK | Festkörpergerüst |
| FTIR | Fourier Transform Infrarotspektrometer |
| Lola | <i>Low lambda</i> - Plattenapparatur |
| LVDT | <i>Linear displacement differential transformer</i> |
| MDSC | <i>Modulated differential scanning calorimeter</i> |
| PU | Polyurethan |
| PUA | Polyurea |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| SAXS | <i>Small angle x-ray scattering</i> |
| STP | <i>Standard temperature and pressure</i> |

Indices

| | |
|-----------|-----------------------------------------------|
| 0 | Eigenschaft des unporösen Festkörpermaterials |
| <i>EZ</i> | Einheitszellenmodell |
| <i>FK</i> | Festkörpergerüst |
| <i>l</i> | Longitudinal |
| <i>PD</i> | Phononendiffusionsmodell |
| <i>t</i> | Transversal |
| ini | Ausgangszustand |

1 Einleitung

In der Anwendung besitzen poröse Materialien einen großen Vorteil gegenüber unporösen Materialien: ihre physikalischen Eigenschaften lassen sich über weite Bereiche gezielt einstellen^[1,2]. Mögliche Parameter, die zur Veränderung der Materialeigenschaften herangezogen werden, sind hierbei die Porosität, die Zusammensetzung des Festkörpermateri- als, die Art des Porengases und die Geometrie der Mikrostruktur.

Da die unterschiedlichen Eigenschaften eines porösen Materials jedoch nur teilweise unabhängig voneinander variiert werden können, kommt es in der Anwendung häufig zu Interessenskonflikten. Wird ein poröses Material als Wärmedämmmaterial eingesetzt, stellt sich zum Beispiel die Frage, ob die mechanische Steifigkeit bei gleichbleibender Wärmedämmwirkung erhöht werden kann. Damit könnte eine bessere Handhabung des Dämmmaterials erzielt und auf Stütz – oder Befestigungsstrukturen verzichtet werden.

In nanoporösen Aerogelen, die als Hochleistungswerkstoffe im Bereich der Wärmedämmung eingesetzt werden und bei Raumtemperatur in Luft eine Wärmeleitfähigkeit von nur $14 \times 10^{-3} \text{ W}/(\text{mK})$ aufweisen können, wird ein großer Teil der Wärme über das Festkörpergerüst transportiert^[3,4]. Ein weiterer Teil des Wärmetransports erfolgt über das Gas in den Poren und über Strahlung, wobei diese Wärmeübertragungsmechanismen im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet werden, da sie in keinem direkten Zusammenhang zu den mechanischen Eigenschaften stehen.

Der Wärmetransport über das Festkörpergerüst hängt wie die mechanische Steifigkeit maßgeblich von der Struktur und der Dichte des porösen Materials und von den Materialkennwerten des unporösen Festkörpermateri- als ab (siehe Abbildung 1). Im Rahmen dieser Arbeit wird untersucht, wie weit geometrische Strukturparameter den Zusammenhang zwischen der mechanischen Steifigkeit und dem Wärmetransport über das Festkörpergerüst beeinflussen.

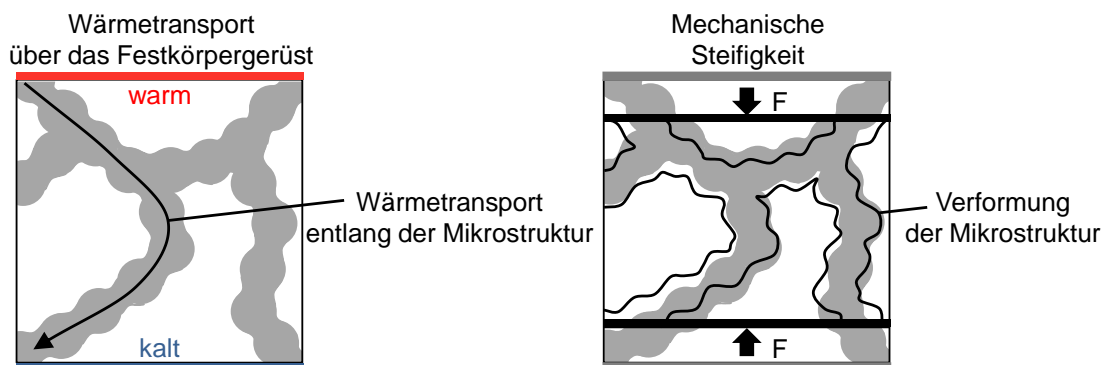


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Wärmetransports entlang des Festkörpergerüsts hochporöser Materialien und der mechanischen Verformung in Richtung einer von außen angelegten Kraft F ^[5].

Während Gibson und Ashby^[1] für Schäume und Emmerling und Fricke^[6] für Aerogele einen quadratischen Zusammenhang zwischen E-Modul und Wärmetransport über das Festkörpergerüst hochporöser Materialien herleiten und mit experimentellen Daten hinterlegen konnten, zeigt Torquato^[7] im Rahmen der *effective-media-theory*, dass es physikalisch möglich ist, die mechanische Steifigkeit eines porösen Materials durch mikrostrukturelle Modifikationen vom Wärmetransport über das Festkörpergerüst zu entkoppeln.

Anschauliche Beispiele, bei denen sich die mechanische Steifigkeit verändern lässt, ohne dass die Wärmeleitung beeinflusst wird, finden sich im Baubereich (außerhalb von porösen Materialien): So erhöht sich zum Beispiel die Biegesteifigkeit eines Balkens, wenn er als T-Träger ausgeführt wird, während die Wärmeleitung entlang des Balkens bei gleichbleibender Querschnittsfläche nicht von der Geometrie des Balkenquerschnitts beeinflusst wird. Auch lassen sich in ein Fachwerkgerüst Streben einbauen, die keine mechanische Last tragen, wohl aber thermische Pfade für den Wärmetransport darstellen.

In wie weit lassen sich diese Beispiele auf die Mikrostruktur poröser Materialien übertragen?

Anhand einer detaillierten Betrachtungen der mikroskopischen Verformungsmechanismen und des Wärmetransports in porösen Strukturen wird im ersten Teil dieser Arbeit untersucht, worauf der quadratische Zusammenhang zwischen der mechanischen Steifigkeit und dem Wärmetransport über das Festkörpergerüst in hochporösen Materialien beruht. Im Rahmen der theoretischen Betrachtungen werden Struktureigenschaften identifiziert, die sich auf nur eine der beiden Materialeigenschaften maßgeblich auswirken. Im zweiten Teil der Arbeit wird mit Hilfe von Schäumen, Aerogelen auf Polyurea-Basis und neuartigen organisch/ anorganischen Hybrid Aerogelen bewertet, wie weit sich typische mikrostrukturelle Veränderungen bei hochporösen Materialien auf den Zusammenhang auswirken.

Im dritten Teil dieser Arbeit wird der Ansatz von Nilsson und Fricke^[8] aufgegriffen, den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst mit der Phononendiffusionsgleichung herzuleiten. Anhand experimentell ermittelter Eigenschaften der PUA Aerogele und einer qualitativen Modellierung der Schwingungszustandsdichte wird diskutiert, in welchem Zusammenhang die Schallgeschwindigkeit mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Phononen steht, die für den Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei Aerogelen verantwortlich ist. Anhand der Messwerte lassen sich Randbedingungen ableiten, unter denen das vereinfachte Phononendiffusionsmodell gültig ist.

2 Physikalische Eigenschaften hochporöser Materialien

In Abschnitt 2.1 werden typische Mikrostrukturen hochporöser Materialien vorgestellt. In Abschnitt 2.2 und 2.3 werden physikalische Hintergründe zur mechanischen Steifigkeit und der Festkörperwärmeleitfähigkeit dargestellt, sowie Möglichkeiten aufgezeigt, wie die makroskopischen Eigenschaften hochporöser Materialien berechnet werden können. In Abschnitt 2.4 wird beschrieben, in welcher Form sich der Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst darstellen lässt.

2.1 Mikrostrukturen hochporöser Materialien

Bei hochporösen Materialien ist der Volumenanteil der Poren deutlich größer als der Volumenanteil des Festkörpermaterials^[1]. Ein hochporöses Material wird als makroskopisch homogen bezeichnet, wenn die Abmessungen der betrachteten Probe deutlich größer sind, als die größten Poren der Struktur^[9]. In hochporösen Materialien bildet das Festkörpermaterial eine Gerüststruktur aus, die entweder hoch geordnet ist oder eine statistisch isotrope Unordnung aufweist. Besitzt die Ausrichtung der Gerüstelemente eine Vorzugsrichtung wird diese Struktur als anisotrop bezeichnet.

Schäume und Aerogele Schäume (englisch: *cellular-solids*) werden in einem Schäumungsprozess hergestellt und besitzen typischerweise Poren im Millimeterbereich. Schäume können offenzellig oder geschlossenzellig sein. Die Gerüstelemente der Mikrostruktur werden als Streben und Membranen bezeichnet. Die Streben eines offenzelligen Schaums sind aufgrund des Entstehungsprozesses stets beidseitig in die Struktur eingebunden (siehe Abbildung 2.1 (a)). Bei einem kontrolliertem Herstellungsprozess können alle Poren einer Schaumstruktur einen vergleichbaren Durchmesser aufweisen^[10].

Aerogele werden in einem Sol-Gel Prozess hergestellt und besitzen typischerweise Poren im Mikrometer- bis Nanometerbereich, die statistisch isotrop angeordnet sind. Die Netzwerkelemente der Aerogele sind aus miteinander verknüpften Primärpartikeln aufgebaut, so dass ihre Netzwerkelemente in der Regel ein perlenkettenartiges Erscheinungsbild aufweisen (siehe Abbildung 2.1 (b)). Die Primärpartikel können hierbei auch selber porös sein (Mikroporosität). Die 3-dimensionale Netzwerkstruktur eines Aerogels lässt sich als parallele Verschaltung der perlenkettenartigen Netzwerkelemente (*blobs*) betrachten, die sich über einzelne Elemente (*links*) zu Clustern unterschiedlicher Größe in einem perkolierenden Netzwerk verbinden^[11] (*nodes-links-blobs*-Modell). Die räumliche Ausdehnung der größten Cluster wird mit der Clusterkorrelationslänge ξ bezeichnet. Vereinzelt Cluster oder Netzwerkelemente können auch nur einseitig an das Gerüst angebunden sein (*dangling bonds*).

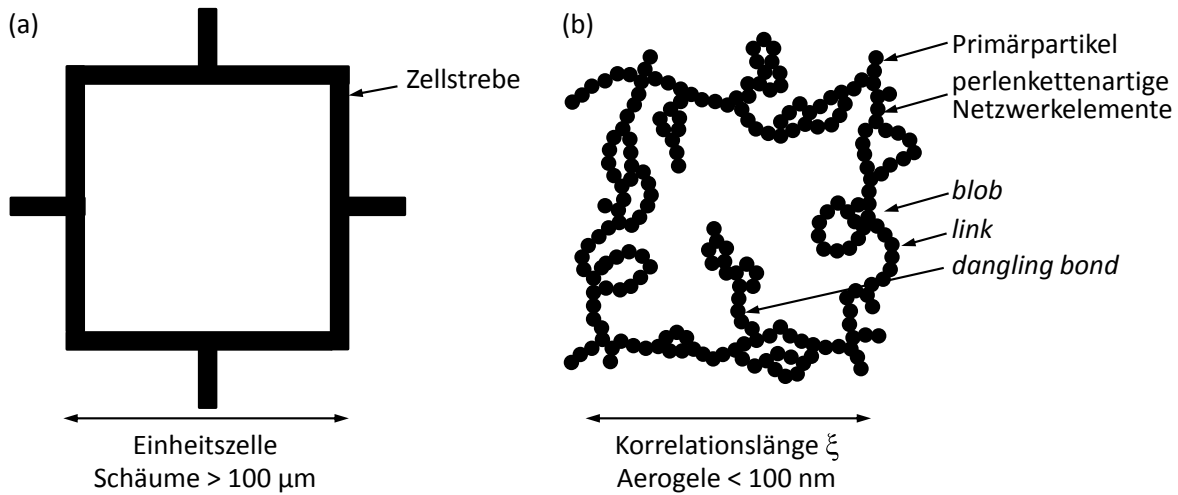


Abbildung 2.1: (a) Schematische Darstellung der Streben eines Schaums (nach Gibson und Ashby^[1]) und (b) schematische Darstellung der Netzwerkelemente eines Aerogels (*nodes-links-blobs*-Modell nach Skal und Shklowski^[11]) mit einer Angabe der typischen Größenskalen.

Strukturmodelle Die voll vernetzte Mikrostruktur von Schäumen lässt sich als eine geometrisch hoch geordnete Verknüpfung der länglichen und geraden Zellstreben betrachten. Für die geometrische Form der kleinsten sich wiederholenden Einheit (Einheitszellen) existieren hierbei verschiedene Vorschläge^[1,12–16].

Bei der Modellierung statistisch isotroper Strukturen wird auf andere Strukturparameter zurückgegriffen, als beim Einheitszellenmodell. Theoretische Kennwerte einer statistisch isotropen Struktur sind zum Beispiel die Koordinationszahl χ , die die mittlere Anzahl der Verknüpfungen pro Knotenpunkt beschreibt, oder der Umwegfaktor γ (englisch: *tortuosity*), der das Verhältnis von der Länge eines gekrümmten Netzwerkelementes zum direkten Abstand zwischen zwei Punkten bezeichnet^[6,17,18]. Zahlreiche Strukturparameter lassen sich aus Sorptions- und Streumessungen ableiten. Häufig verwendete Strukturparameter sind hierbei die massenspezifische Oberfläche, die Porengrößenverteilung oder die mittlere Sehnenlänge des Festkörpergerüsts^[19]. Einen hohen Informationsgehalt zum mikrostrukturellen Aufbau liefert auch die *radial-distribution-function*, die aus Streudaten ermittelt werden kann und die Wahrscheinlichkeit beschreibt, ausgehend vom Mittelpunkt eines Partikels in gegebenem Abstand ein weiteres Partikel zu finden^[7,20,21]. Aus Streudaten lässt sich auch die fraktale Dimension D einer Struktur ableiten, die die Dichte des porösen Materials als Funktion der Längenskala beschreibt^[7,22]. Die theoretischen und experimentell ermittelten Strukturinformationen lassen sich zum Beispiel mit Hilfe der Reverse-Monte-Carlo Technik in eine 3-dimensionale Struktur umsetzen^[23–25]. Alternativ können auch hierarchische Strukturmodelle oder stochastische Perkolationsstrukturen generiert werden, um die Mikrostruktur statistisch isotroper Systeme zu modellieren^[26–28]. Diskrete Perkolationsstrukturen werden erzeugt, indem Bindungselemente aus einem Gitter entfernt werden^[22,29] oder indem Partikel auf den Plätzen eines Gitters wandern, bis sie ein Nukleationszentrum berühren und daran haften (*diffusion-limited-aggregation* (DLA-Modell)^[30]). Wird eine Bewegung der entstandenen Cluster zugelassen und die Entstehung einer Netzwerkverknüpfung reglementiert, um zum Beispiel energetisch günstige Aggregation nachzustellen, lassen sich zum Beispiel die Mechanismen eines Sol-Gel-Prozesses mit Cluster-Aggregationsmodellen rea-

litätsnah abbilden^[6,31–34]. Spezifische, experimentell ermittelte Eigenschaften können durch das nachträgliche Entfernen oder Verschieben von Massen in die Modellierung einfließen^[35]. Kontinuierliche Perkulationsstrukturen lassen sich erzeugen, indem Löcher in ein Kontinuum eingebracht werden (*swiss-cheese-Modell*). Die Struktur eines *swiss-cheese-Modells* hängt vom Radius der eingebrachten Löcher ab und davon, ob die Löcher überlappen dürfen oder nicht^[36,37].

2.2 Mechanische Steifigkeit

Die mechanische Steifigkeit bezeichnet den Widerstand gegen Verformung bei einer definierten mechanischen Krafteinwirkung. Die Steifigkeit eines Materials lässt sich für linear-elastische Verformungen mit dem Elastizitätstensor \mathbf{C} beschreiben, der den materialspezifischen, linear-elastischen Zusammenhang zwischen einem Spannungsfeld $\boldsymbol{\sigma}$ und Dehnungsfeld $\boldsymbol{\epsilon}$ beschreibt (Hooksches Gesetz):

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} : \boldsymbol{\epsilon} . \quad (2.1)$$

Der Elastizitätstensor \mathbf{C} ergibt sich zu einem Tensor 4-ter Stufe mit 81 Elementen^[38]. Unter Berücksichtigung der Symmetrien des Spannungs- und Dehnungstensors lässt sich der Elastizitätstensor auch in Form einer Steifigkeitsmatrix $c_{i,j}$ mit $i, j = 1 - 6$ darstellen, wobei die Zahlen 1 bis 3 die Normalkomponenten und die Zahlen 4 bis 6 die Schubkomponenten der Spannungs- und Dehnungstensoren bezeichnen (Voigtsche Notation)^[38,39].

Die Steifigkeitskonstante c_{11} lässt auf die Dehnung entlang der x-Achse schließen, die durch eine Normalspannung entlang der x-Achse hervorgerufen wird. Ein solches Deformationsverhalten liegt zum Beispiel bei der Anregung einer longitudinalen Schallwelle vor, die sich entlang der x-Achse ausbreitet^[40]. Die Steifigkeitskonstante c_{11} lässt sich aus der Ausbreitungsgeschwindigkeit der longitudinalen Schallwelle v_l und der Dichte ρ des Materials berechnen^[41,42]:

$$c_{11} = \rho \cdot v_l^2 . \quad (2.2)$$

Die mechanische Steifigkeit eines isotropen Materials ist richtungsunabhängig und lässt sich mit zwei Materialkonstanten beschreiben. In der Praxis werden häufig die Lamé-Konstanten oder experimentell zugängliche Ingenieurskonstanten (E-Modul E , Poissonzahl μ , Kompressionsmodul K oder Schubmodul G) zur mechanischen Charakterisierung isotroper Materialien herangezogen^[38]. Der E-Modul E beschreibt zum Beispiel den mechanischen Widerstand, den ein isotropes Material einem einachsigen Spannungszustand entgegensetzt und die Poissonzahl μ beschreibt die Verformung quer zur Belastungsrichtung, also die Veränderung im Durchmesser Δd wenn eine zylindrische Probe entlang ihrer Länge l belastet wird:

$$\mu = \frac{\Delta d / d_{ini}}{\Delta l / l_{ini}} . \quad (2.3)$$

Δl bezeichnet hierin die Längenänderung, d_{ini} den Durchmesser der Probe und l_{ini} die Länge der Probe im Ausgangszustand.

Läuft eine mechanische Deformation wie beim Durchgang einer Schallwelle sehr schnell ab, ruft sie eine innere Reibung hervor, die sich zum Beispiel in einer Temperaturerhöhung (adiabatische Deformation) oder zeitabhängigen, elastischen Verformung äußert

(anelastisches Verhalten)^[40]. Steifigkeitskonstanten, die aus adiabatischen Verformungen ermittelt werden, werden als *unrelaxierter* oder *dynamischer* Modul bezeichnet^[40].

Mechanische Steifigkeit hochporöser Materialien Die mechanische Steifigkeit hochporöser Materialien hängt vom atomaren Aufbau des Festkörpermaterials und vom geometrischen Aufbau der Gerüststruktur ab^[1].

Ein von außen angelegtes Spannungsfeld verteilt sich in porösen Materialien mikroskopisch inhomogen auf die Netzwerkelemente. In porösen Materialien mit statistisch isotroper Mikrostruktur werden einzelne Netzwerkelemente hierbei deutlich stärker belastet, als andere. Die computertechnischen Modellierungen von Ma^[43] veranschaulichen, dass sich besonders in Regionen mit einer niedrigen lokalen Dichte Spannungsspitzen ergeben und die lasttragenden Eigenschaften des porösen Material von einigen wenigen Netzwerkelementen der Struktur bestimmt wird.

Da sich die mikroskopischen Spannungszustände von den makroskopischen Spannungszuständen unterscheiden, unterscheidet sich auch die Druckspannungs-Dehnungs-Kurve (σ - ϵ -Kurve), eines hochporösen Materials von der σ - ϵ -Kurve unporöser Materialien. Die σ - ϵ -Kurve hochporöser Materialien weist drei charakteristische Dehnungsbereiche auf, die sich auf mikroskopische Verformungsmechanismen zurückführen lassen (siehe Abbildung 2.2):

- Der linear-elastische Anstieg bei geringen Kompressionen lässt sich auf eine Biegeverformung der Netzwerkelemente zurückführen und kann wie auch bei unporösen Materialien herangezogen werden, um den E-Modul zu bestimmen^[1,9].
- Bei stärkeren Kompressionen weist die σ - ϵ -Kurve einen Plateau-Bereich auf, der den Verlust lasttragender Eigenschaften beschreibt. Der schlagartige Verlust der Stabilität lässt sich auf die mikroskopischen Biegemomente zurückführen, die ein Abknicken der Netzwerkelemente hervorrufen (Eulersches Knicken).
- In der anschließende Verdichtungsphase steigt der Widerstand gegen Verformung des porösen Materials merklich an, was sich auf neu entstandene Kontaktpunkte zurückführen lässt, die aufgrund der starken Verformung im Netzwerk entstehen. Der Punkt, an dem die Porosität der Probe verschwunden ist, wird als Kompressionspunkt bezeichnet.

Bilden sich bei der mechanischen Deformation von hochporösen Materialien neue, feste Netzwerkverbindungen oder werden bestehende Netzwerkverbindungen aufgebrochen, stellt sich der Ausgangszustand des Materials nach der Entlastung der Probe nicht mehr ein und das poröse Material bleibt irreversibel (plastisch) verformt^[44–47]. Reibungseffekte zwischen den Netzwerkelementen können ein zeitabhängiges Verformungsverhalten hervorrufen und zu einer Hysteres in der σ - ϵ -Kurve führen^[44] (anelastisches Verhalten, siehe Abbildung 2.2). Bei schnellen mechanischen Deformationen treten relevante Reibungseffekte auch zwischen Festkörpermateriale und Gas in den Poren auf^[40,46].

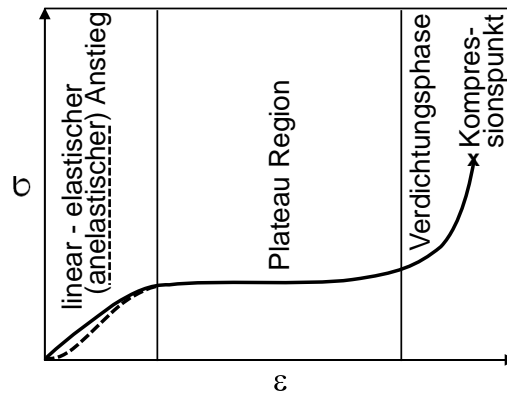


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der typischen Spannungs-Dehnungs-Kurve eines druckbelasteten hochporösen Materials.

Methoden zur Berechnung der mechanischen Steifigkeit hochporöser Materialien Die mechanische Steifigkeit eines porösen Materials lässt sich aus den mikroskopischen Verformungen berechnen, die durch eine mechanische Belastung hervorgerufen werden. Sind nur wenige Strukturmerkmale bekannt oder die Mikrostrukturen stark ungeordnet, können die Methoden der *effective-media-theory* herangezogen werden. Für poröse Materialien komplexer Mikrostruktur lassen sich auch numerische Berechnungsverfahren (Finite-Elemente-Methoden (FEM)) verwenden, um die mechanische Steifigkeit zu berechnen^[43,48].

Berechnung mikroskopischer Verformungen aus mechanischen Belastungssituationen
Sind der geometrische Aufbau der Mikrostruktur und die Eigenschaften des Festkörpermaterials bekannt, lässt sich der Zusammenhang zwischen einer von außen aufgebrachten mechanischen Last und der mikroskopischen Verformung nach den Prinzipien der Mechanik berechnen und die Steifigkeitskonstante \mathbf{C} des porösen Materials aus dem Hookschen Gesetz (Gleichung (2.1)) ableiten^[1].

effective-media-theory

Der Steifigkeitstensor \mathbf{C} eines porösen Materials wird im Rahmen der *effective-media-theory* als Proportionalitätskonstante zwischen den volumengewichteten Mittelwerten (Klammersymbol $\langle \cdot \rangle$) der mikroskopischen Spannungstensoren $\boldsymbol{\sigma}$ und Dehnungstensoren $\boldsymbol{\epsilon}$ betrachtet^[7,49] (Hooksches Gesetz, Gleichung (2.1)):

$$\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle = \mathbf{C} \cdot \langle \boldsymbol{\epsilon} \rangle . \quad (2.4)$$

Der lokale Dehnungstensor $\boldsymbol{\epsilon}$ ist hierbei nach den Grundlagen der höheren Festigkeitslehre als Funktion des Verzerrungstensors \mathbf{u} definiert ($\boldsymbol{\epsilon} = 1/2(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)$). Das Spannungsfeld ist symmetrisch ($\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^T$) und quellenfrei ($\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0$)^[38,49].

Die Berechnung des Steifigkeitstensors \mathbf{C} beruht auf dem Prinzip der minimalen Energie und der Annahme, dass die wahren mikroskopischen Felder (unter allen zulässigen Feldern) die Gesamtenergie zu einem Minimum machen^[50].

Für die Mittelung lässt sich zum Beispiel das Variationsprinzip verwenden^[7,49–54]. Wird hierbei das Spannungsfeld $\boldsymbol{\sigma}$ als konstant angenommen (Voigt-Mittelung) ergibt sich ein maximal möglicher Wert für die mechanische Steifigkeit des porösen Materials (Parallelschaltung von Festkörper und Poren). Wird der Dehnungstensor $\boldsymbol{\epsilon}$ als konstant

angenommen (Reuss-Mittelung), ergibt sich ein minimal möglicher Wert für die Steifigkeitstensor \mathbf{C} des porösen Materials (Reihenschaltung von Festkörper und Poren). Da das Porengas keinen Beitrag zur mechanischen Steifigkeit liefert, ergibt sich der minimal mögliche Wert bei porösen Materialien stets zu 0^[55].

Um den Bereich der möglichen mechanischen Steifigkeit bei einer gegebenen Porosität weiter einzugrenzen, können auch bekannte Struktureigenschaften in Form von Korrelationsfunktionen bei der Mittelung berücksichtigt werden^[7]. Hashin-Shtrikman berücksichtigt zum Beispiel, dass eine Phase eines zweiphasigen Verbundmaterials stets von der anderen Phase des Verbundmaterials umschlossen wird^[56].

Während Mikrostrukturen mit hoher geometrischer Ordnung die ermittelten Grenzwerte exakt annehmen können, liegen die makroskopischen Eigenschaften anderer Mikrostrukturen zwischen diesen beiden Grenzwerten.

2.3 Wärmetransport über das Festkörpergerüst

Liegen in einem System unterschiedliche Temperaturen vor, so kommt es zum Transport von Wärme (Energie). Die Wärmestromdichte $\dot{\mathbf{q}}$, die sich aufgrund eines Temperaturfeldes ∇T ergibt, hängt von der Wärmeleitfähigkeit $\boldsymbol{\lambda}$ des Systems ab^[41,57] (Fouriersches Gesetz):

$$\dot{\mathbf{q}} = -\boldsymbol{\lambda} \cdot \nabla T . \quad (2.5)$$

In kristallinen Festkörpermaterialien basiert der Transport von Wärme auf fortlaufenden Gitterschwingungen. Gitterschwingungen sind Eigenschwingungen des Festkörpers, die sich aus dem atomaren Aufbau des Festkörpermaterials und dem geometrischen Aufbau der Mikrostruktur ergeben. Gitterschwingungen niedriger Frequenz hängen zudem von den Abmessungen der Probe ab.

Da sich die Energie einer Gitterschwingung durch ihre Frequenz ω , dem Planckschen Wirkungsquantum \hbar und der mittleren Besetzungszahl $\langle n(\omega, T) \rangle$ beschreiben lässt, kann der Wärmetransport auch als Diffusionsprozess von Teilchen (Phononen) betrachtet werden^[41].

Ist die Schwingungszustandsdichte $Z(\omega)$ eines Materials bekannt, lässt sich die innere Energie U eines Festkörpers aus dem Integral der Energien aller angeregten Gitterschwingungen berechnen^[41]:

$$U = \int_0^{\omega_{\text{grenz}}(T)} Z(\omega) \cdot \langle n(\omega, T) \rangle \cdot \hbar\omega \, d\omega . \quad (2.6)$$

$\omega_{\text{grenz}}(T)$ bezeichnet hierin die höchste angeregte Schwingung bei einer gegebenen Temperatur (Grenzfrequenz).

Wird weiterhin berücksichtigt, dass sich Phononen mit der Geschwindigkeit $v_{\text{Phonon}}(\omega)$ ausbreiten und die Ausbreitung der Phononen durch Streuprozesse (Phonon-Phonon-Streuung oder Streuung an Probengrenzen und strukturellen Inhomogenitäten) auf eine mittlere freie Weglänge $\Lambda(\omega)$ begrenzt ist, lässt sich der temperaturabhängige Wärme-

transport im Festkörpermaterial $\lambda_0(T)$ als Funktion der Frequenz ω berechnen^[58]:

$$\lambda_0(T) = 1/3 \int_0^{\omega_{\text{grenz}}(T)} c(\omega) \cdot v_{\text{Phonon}}(\omega) \cdot \Lambda(\omega) d\omega . \quad (2.7)$$

Die Wärmekapazität c beschreibt die Änderung der inneren Energie pro Temperatureinheit:

$$c = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.8)$$

und $c(\omega)$ somit die Energie, die die Phononen der Frequenz ω zur spezifischen Wärmekapazität des Festkörpermaterials beitragen.

Diese Beschreibung der Phononendiffusion wurde für unporöse, nicht-metallische und kristalline Materialien hergeleitet^[41]. Für einfache Kristallstrukturen lassen sich die Schwingungszustandsdichte $Z(\omega)$, die Ausbreitungsgeschwindigkeit $v_{\text{Phonon}}(\omega)$ und die freie Weglänge der Phononen $\Lambda(\omega)$ analytisch herleiten.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Schwingungszustandsdichte zahlreicher Festkörpermaterialien bei niedriger Frequenz mit dem Modell der Debyeschen Zustandsdichte abbilden lässt^[41]. Die Debyesche Zustandsdichte ergibt sich aus einer linearen Dispersionsrelation, bei der die Frequenz ω linear mit dem Wellenvektor ansteigt und die Ausbreitungsgeschwindigkeit v der Phononen frequenzunabhängig ist. Für eine würfelförmige Probe der Kantenlänge L berechnet sich die Debyesche Schwingungszustandsdichte Z_{Debye} zu^[41]:

$$Z_{\text{Debye}}(\omega) = \frac{L^3 \cdot \omega^3}{6\pi \cdot v^3} . \quad (2.9)$$

Wird die Debyesche Zustandsdichte (2.9) zur Berechnung der inneren Energie U (Gleichung 2.6), Wärmekapazität c (Gleichung 2.8) und Phononendiffusion (Gleichung 2.7) eingesetzt und angenommen, dass auch die mittlere freie Weglänge Λ der Phononen frequenzunabhängig ist, dominieren bei einer gegebenen Temperatur die Gitterschwingungen einer bestimmten Frequenz $\omega(T)$ den Wärmetransport^[59]. Die Phononendiffusionsgleichung (2.7) vereinfacht sich damit zu^[60]:

$$\lambda_0(T) = 1/3 \cdot \rho \cdot c(T) \cdot v(T) \cdot \Lambda(T) . \quad (2.10)$$

ρ bezeichnet hierin die Probendichte und $c(T)$ die massenspezifische Wärmekapazität.

Bei amorphen Materialien, wie zum Beispiel Glas oder Polymeren, gestaltet sich die Beschreibung der Energie- und Transportprozesse aufgrund struktureller Unregelmäßigkeiten komplizierter. Einstein und Pohl^[41] gehen davon aus, dass Einheiten phasengleich oszillierender Atome oder Moleküle ihre Energie an nächste Nachbarn abgeben. Nach Anderson^[58] lässt sich Transport von Wärme aber auch in amorphen, nicht-metallischen Materialien mit dem Phononendiffusionsmodell beschreiben. Hierbei wird angenommen, dass die freie Weglänge der Phononen in amorphen Materialien von Streuprozessen an strukturellen Inhomogenitäten im atomaren Größenbereich und an Zwei-Niveau-Systemen beeinflusst wird. Zwei-Niveau Systeme bezeichnen zusätzliche Schwingungsmoden, die in amorphen Materialien bei niedrigen Frequenzen vorliegen^[58,61,62].

Wärmetransport über das Festkörpergerüst poröser Materialien Bei porösen Materialien ist die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} , die den Wärmetransport über das Festkörpergerüst beschreibt, kleiner als bei einer unporösen Probe gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen Volumens, da weniger Festkörpermateriale für den Transport von Wärme zur Verfügung steht.

Bei offenzelligen Schäumen mit einer vollständig vernetzten Mikrostruktur lässt sich die Reduktion der relativen Wärmeleitfähigkeit λ_{FK}/λ_0 in guter Näherung aus dem Dichteverhältnis ρ/ρ_0 vom porösen zum unporösen Festkörpermateriale und dem Anteil des Festkörpermateriale in Richtung des Wärmeflusses ableiten^[1,60,63]:

$$\frac{\lambda_{FK}}{\lambda_0} \approx \frac{1}{3} \cdot \frac{\rho}{\rho_0} . \quad (2.11)$$

Bei Aerogelen hängt die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} zusätzlich von den geometrischen Eigenschaften der Mikrostruktur ab, was sowohl mit den nicht vollständig vernetzten, gekrümmten Netzwerkelementen, als auch mit den Abmessungen der Netzwerkelemente zusammenhängt.

Anhand temperaturabhängiger Wärmeleitfähigkeitsmessungen, konnten Scheuerpflug^[60], Morper^[64] und Bernasconi^[65] zeigen, dass der Wärmetransport bei Aerogelen bei Raumtemperatur von den hochfrequenten, energiereichen Phononen der Struktur bestimmt wird. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass zahlreiche Partikel- und Netzwerkmoden der Struktur lokalisiert sind und die niederfrequenten Eigenschwingungen, die das poröse Material als homogene Struktur übersteigen, im Vergleich zu den hochfrequenten Eigenschwingungen nur geringe Energie und Transporteigenschaften aufweisen^[22,60,64-67].

Da die Energie und Transporteigenschaften der hochfrequenten Phononen bei Aerogelen von den geometrischen Eigenschaften der Primärpartikel beeinflusst werden, unterscheiden sie sich von den hochfrequenten Phononen, die in einem unporösen Festkörpermateriale mit gleicher chemischen Zusammensetzung vorliegen^[58,68].

Die Schwingungszustände eines Aerogels lässt sich über vier charakteristische Frequenzbereiche modellieren^[65-67] (siehe Abbildung 2.3):

1. Langwellige Moden mit Wellenlängen größer als die Inhomogenitäten der Struktur, die sich mit der Debyeschen Zustandsdichte (Gleichung 2.9) beschreiben lassen^[60,62,66].
2. Netzwerkmoden im mittleren Frequenzbereich, die als System schwingender Balken betrachtet oder aus der fraktalen Dimension der Struktur abgeleitet werden können und stark von den geometrischen Eigenschaften der Netzwerkelemente abhängen.
3. Oberflächen- und Volumenschwingungen (Partikelmoden) der sphärischen Primärpartikel^[66] :

$$Z(\omega) = \frac{2}{3\pi} \left(\frac{r}{v}\right)^3 \cdot \omega^2 + \frac{3^{2/3}}{2} \left(\frac{r}{v}\right)^2 \cdot \omega + \frac{2}{3^{2/3}\pi} \left(\frac{r}{v}\right) . \quad (2.12)$$

r bezeichnet hierin den Radius des Partikels und v die Schallgeschwindigkeit des Partikelmaterials.

4. Hochfrequente, molekulare Schwingungen des unporösen Festkörpermateriale.

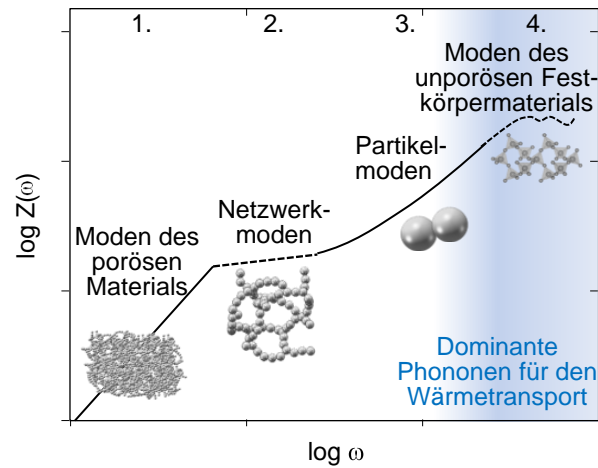


Abbildung 2.3: (a) Schematische Darstellung der normierten Schwingungszustandsdichte eines Aerogels^[65–67]. Der mögliche Bereich hochfrequenter Gitterschwingungen, die zum Wärmetransport bei Aerogelen bei Raumtemperatur beitragen (dominante Phononen), ist farblich markiert.

Die *cross-over*-Frequenzen, die den Übergang von den Netzwerkmoden zu den niederfrequenten Debye-Moden und den hochfrequenten Partikelmoden bezeichnen, lassen sich aus der Länge der Netzwerkelemente und der Größe der Partikel ableiten^[65–67].

Methoden zur Berechnung des Wärmetransportes über das Festkörpergerüst poröser Materialien Der Wärmetransport über das Festkörpergerüst eines porösen Materials lässt sich berechnen, indem die Netzwerkelemente der Mikrostruktur als Wärmewiderstände interpretiert werden, die Diffusion der Phononen entlang der Netzwerkstruktur betrachtet oder die Methoden der *effective-media-theory* herangezogen werden.

Verschaltung von Wärmewiderständen

Der Wärmewiderstand R ist umgekehrt proportional zur Wärmeleitfähigkeit λ_0 eines Materials und ein Maß für den Wärmestrom, der sich bei einer vorliegenden Temperaturdifferenz in einem Körper einstellt. Der Wärmewiderstand R ergibt sich aus der Länge l und Querschnittsfläche A des Körpers:

$$R = \frac{l}{\lambda_0 \cdot A} \quad (2.13)$$

Ist die Geometrie der Netzwerkelemente eines porösen Materials und die Wärmeleitfähigkeit des unporösen Festkörpermaterials bekannt, lässt sich ihr Wärmewiderstand nach Gleichung (2.13) berechnen. Ist zudem die Anordnung der Netzwerkelemente im Netzwerk bekannt und wird sie als Serien- oder Parallelschaltung von Wärmewiderständen interpretiert, lässt sich der Gesamtwärmewiderstand der Gerüststruktur nach Gleichung (2.13) ableiten und die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} des porösen Körpers berechnen^[16,63,69].

Phononendiffusionsmodell

Unter der Voraussetzung, dass der Wärmetransport bei Raumtemperatur von hochfrequenten Phononen einer definierten Frequenz dominiert wird, lässt sich die vereinfachte Phononendiffusionsgleichung (2.10) heranziehen, um den Wärmetransport über das Festkörpergerüst von Aerogelen zu berechnen^[60]. Um die Phononendiffusion mit den Struktureigenschaften der Aerogele zu korrelieren, können verschiedene Eigenschaften eines Aerogels berücksichtigt werden: Bernasconi^[65] schlägt vor, die Dichte $\rho_{Aerogel}$ und die massenspezifische Wärmekapazität $c_{Aerogel}$ des Aerogels in der vereinfachten Phononendiffusionsgleichung zu verwenden. Weiterhin zieht er die geometrische Ausdehnung der Netzwerkelemente $d_{Partikel}$ als mittlere freie Weglänge Λ für die dominanten Phononen heran und multipliziert die Geschwindigkeit $v_{dominantePhononen}$ der dominanten Phononen mit einem Strukturfaktor γ , der den Umwegfaktor der gekrümmten Netzwerkelemente beschreibt. Emmerling und Fricke^[6] berücksichtigen zusätzlich, dass nur der Anteil A des Festkörpergerüsts, ohne die *dangling bonds*, zum Wärmetransport über das Festkörpergerüst beiträgt:

$$\lambda_{Aerogel} = 1/3 \cdot (\rho_{Aerogel} \cdot A) \cdot c_{Aerogel} \cdot (v_{dominantePhononen} \cdot \gamma) \cdot d_{Partikel} . \quad (2.14)$$

Nilsson et al.^[8] vermuten, dass sich ein Großteil der strukturellen Eigenschaften, die den Wärmetransport über das Festkörpergerüst eines Aerogels beeinflussen, mit der Schallgeschwindigkeit v_{Schall} des Aerogels erfassen lässt. Sie nehmen weiterhin an, dass sich das Produkt aus mittlerer freier Weglänge Λ und massenspezifischer Wärmekapazität c beim Aerogel nur unwesentlich von dem des unporösen Festkörpermaterials (Index 0) mit gleicher chemischen Zusammensetzung unterscheidet, solange die Primärpartikel der Struktur einen Durchmesser > 10 nm besitzen:

$$\lambda_{Aerogel} = 1/3 \cdot \rho_{Aerogel} \cdot c_0 \cdot v_{Schall} \cdot \Lambda_0 . \quad (2.15)$$

Bei Silica-basierten Pulvern stimmt die mit Gleichung (2.15) modellierte Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{Aerogel}$ gut mit Messwerten überein^[8,70,71].

effective-media-theory

Die Wärmeleitfähigkeit $\boldsymbol{\lambda}$ eines isotropen Materials wird im Rahmen der *effective-media-theory* als Proportionalitätskonstante zwischen den volumengewichteten Mittelwerten (Klammersymbol $\langle \rangle$) der mikroskopischen Wärmestromdichte $\dot{\boldsymbol{q}}$ und der Temperaturfelder ∇T betrachtet^[7,49] (Fouriersches Gesetz, Gleichung (2.5)):

$$\langle \dot{\boldsymbol{q}} \rangle = -\boldsymbol{\lambda} \cdot \nabla \langle T \rangle . \quad (2.16)$$

Der Wärmeleitfähigkeitstensor lässt sich für isotrope Materialien aus der Einheitsmatrix \mathbf{I} ($\boldsymbol{\lambda} = \lambda \mathbf{I}$) berechnen. Die lokale Wärmestromdichte wird als quellenfrei ($\nabla \cdot \dot{\boldsymbol{q}} = 0$) betrachtet^[49].

Die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit beruht auf dem Prinzip der minimalen Energie und der Annahme, dass die wahren mikroskopischen Felder (unter allen zulässigen Feldern) die Gesamtenergie zu einem Minimum machen^[50].

Für die Mittelung lässt sich zum Beispiel das Variationsprinzip verwenden^[7,49-54]. Wird hierbei der Wärmestrom $\dot{\boldsymbol{q}}$ als konstant angenommen (Voigt-Mittelung) ergibt sich ein maximal möglicher Wert für die Wärmeleitfähigkeit λ des porösen Materials als

Funktion der Porosität (Parallelschaltung von Festkörper und Poren). Wird das Temperaturfeld ∇T als konstant angenommen (Reuss-Mittelung), ergibt sich ein minimal möglicher Wert für die Wärmeleitfähigkeit λ des porösen Materials als Funktion der Porosität (Reihenschaltung von Festkörper und Poren). Wird angenommen, dass das Porengas keinen Beitrag zur Wärmeleitung liefert, ergibt sich die minimal mögliche Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} zu 0^[55].

2.4 Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst

Um den Zusammenhang zwischen der mechanischen Steifigkeit und dem Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei porösen Materialien zu untersuchen, kann die mechanische Eigenschaft als Funktion der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} , die den Wärmetransport über das Festkörpergerüst poröser Materialien beschreibt, dargestellt werden^[6].

In der doppel-logarithmischen Darstellung dieses Zusammenhangs zeigt sich ein Zusammenhang der Funktion $Y = A \cdot \rho^B$ als eine Gerade mit der Steigung B und der Lage $lg A$. Die Lage $lg A$ der Geraden hängt von den Eigenschaften des unporösen Festkörpermaterials und von der Geometrie der Mikrostruktur ab. Die Steigung B quantifiziert den Einfluss den die geometrischen Veränderungen der Mikrostruktur auf die makroskopischen Materialeigenschaften besitzen, wenn die Proben einer Serie aus dem gleichen unporösen Festkörpermaterial aufgebaut sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Korrelationsexponent B , der den strukturellen Einfluss auf den Zusammenhang quantifiziert mit dem Symbol τ/α bezeichnet:

$$c_{11}, E, K \propto \lambda^{\tau/\alpha} . \quad (2.17)$$

Die Bezeichnung leitet sich aus der Dichteabhängigkeiten der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} und der mechanischen Steifigkeit ab, die in der Literatur typischerweise mit den griechischen Buchstaben α und τ bezeichnet werden^[72]:

$$\lambda_{FK} \propto \rho^\alpha , \quad (2.18)$$

$$c_{11}, E, K \propto \rho^\tau . \quad (2.19)$$

c_{11} bezeichnet hierin eine Steifigkeitskonstante, E den E-Modul und K den Kompressionsmodul. Solange die Poissonzahl μ dichteunabhängig ist, skalieren diese drei mechanischen Konstanten gleichermaßen mit der Dichte.

Zur Beschreibung der Dichteabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit v wird der Buchstabe δ verwendet:

$$v \propto \rho^\delta . \quad (2.20)$$

3 Verwendete Analyseverfahren und Messgeräte

In diesem Abschnitt werden die Messverfahren und Analysevorschriften vorgestellt, mit denen die Mikrostruktur, die mechanischen Steifigkeit und die Wärmeleitfähigkeit der Modellmaterialien charakterisiert wurde.

3.1 Charakterisierung der Mikrostruktur hochporöser Materialien

Um die Mikrostruktur der Modellmaterialien zu charakterisieren, wurden Dichtemessungen, porosimetrische Messungen, Rasterelektronenaufnahmen, Sorptions- und Streumessungen durchgeführt.

Zur Charakterisierung der Modellmaterialien wurde die Dichte und die Porosität herangezogen. Die Porosität Φ lässt sich aus der makroskopischen Dichte ρ des porösen Materials und der Dichte ρ_0 des unporösen Festkörpermaterials berechnen:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} . \quad (3.1)$$

Weiterhin wurden geometrische Eigenschaften der Poren und Netzwerkelemente in die mikrostrukturelle Charakterisierung einbezogen. Diese Strukturmerkmale lassen sich entweder direkt ermitteln oder mit Hilfe geometrischer Strukturmodelle abschätzen. Wird angenommen, dass die Mikrostruktur eines porösen Materials aus kugelförmigen Partikeln mit einheitlichem Durchmesser $d_{Partikel}$ besteht, lässt sich der Durchmesser der Partikel aus der massenspezifischen Oberfläche S des Materials und der Dichte des unporösen Festkörpermaterials ρ_0 ermitteln^[73]:

$$d_{Partikel} = \frac{6}{\rho_0 \cdot S} . \quad (3.2)$$

Für ein System aus zylindrischen Streben ergibt sich der Durchmesser d_{Strebe} zu:

$$d_{Strebe} = \frac{2}{\rho_0 \cdot S} . \quad (3.3)$$

Die massenspezifische Oberfläche S eines porösen Materials kann zum Beispiel mit Stickstoffsorption (S_{BET}) oder Röntgenkleinwinkelstreuung (S_{SAXS}) ermittelt werden.

Weiterhin lässt sich die Porengröße d_{Pore} abschätzen, wenn die Mikrostruktur als ein System zylindrischer Poren mit einheitlicher Größe betrachtet wird:

$$d_{Pore} = \frac{4 \cdot V_{Pore}}{S} . \quad (3.4)$$

S bezeichnet hierbei die massenspezifische Oberfläche und V_{Pore} das massenspezifische Gesamtporenvolumen, dass sich aus der makroskopischen Dichte ρ des porösen Materials und der Dichte ρ_0 des unporösen Festkörpermaterials berechnen lässt:

$$V_{Pore} = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} . \quad (3.5)$$

Das massenspezifische Gesamtporenvolumen V_{Pore} kann auch mit der Quecksilberporosimetrie oder Stickstoffsorption gemessen werden, wenn die Poren des porösen Materials im jeweils erfassbaren Größenbereich liegen.

3.1.1 Dichtemessung

Die makroskopische Dichte ρ der Modellmaterialien wurde an Proben mit definierter Geometrie aus dem Verhältnis der Probenmasse zum Probenvolumen bestimmt.

Das Probenvolumen wurde mit Hilfe einer Schieblehre mit einer Ablesegenauigkeit von 0,1 mm oder mit Hilfe einer Messuhr mit einer Anzeigegenauigkeit von 0,01 mm ermittelt. Das Probengewicht wurde mit einer Analysewaage der Systemgenauigkeit von 0,001 g gemessen.

Die Dichte der Materialien wurde entweder direkt nach der überkritischen Trocknung der Proben bestimmt oder nachdem die Probe bei 50 °C im Vakuum über mehrere Stunden ausgeheizt wurde.

3.1.2 Heliumpyknometrie

Bei der Pyknometrie wird das für Helium unzugängliche Volumen einer porösen Probe ermittelt, so dass in Kombination mit einer Wägung der Probe die Dichte ρ_0 des unporösen Festkörpermaterials ermittelt werden kann^[74].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen der Heliumpyknometrie wurde am Institut für Chemische Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) in Zusammenarbeit mit der Firma Micromeritics an einem Pyknometer vom Typ AccuPyc II 1340[®] durchgeführt. Die Probenkammer des Pyknometers besitzt ein Volumen von 10 cm³ und die Gleichgewichtsbedingung der Messungen wurde zu 0,35 (mbar g)/min gewählt. Die Masse der Proben betrug mindestens 0,2 g und wurde mittels einer Analysewaage mit einer Messunsicherheit von 0,01 g bestimmt. Das Festkörpervolumen einer Probe wurde aus dem Mittelwert und der Standardabweichung von jeweils 10 Messwerten berechnet. Die Proben wurden vor der Messung bei 50 °C und unter Vakuum über mehrere Stunden ausgeheizt, sowie unmittelbar vor der Messung 10 Mal evakuiert und mit Inertgas gespült, um eventuell adsorbierte Moleküle von der Oberfläche der porösen Struktur zu entfernen.

3.1.3 Stickstoffsorption

Die Stickstoffsorption ist ein volumetrisches Analyseverfahren, bei dem Sorptionsisothermen von Stickstoff bei 77 K aufgenommen werden, um die massenspezifische Oberfläche, das Porenvolumen der Mikro- und Mesoporen sowie die Porengrößenverteilung der Poren zwischen 0,3 und 100 nm von einem porösen Material zu bestimmen^[19].

Nach Brunauer – Emmet – Teller (BET)^[75] lässt sich aus der Monolagenadsorption von Stickstoffmolekülen eine massenspezifische Oberfläche S_{BET} ermitteln, welche die für Stickstoffmoleküle zugängliche Oberfläche der Struktur quantifiziert. Die Porenvolumenverteilung lässt sich nach Barrett-Joyner-Halenda (BJH)^[76] aus dem Adsorptions- oder Desorptionsast der Sorptionsisothermen berechnen. Hierbei lässt sich die Verteilungsfunktion der Poren bis zu einem Durchmesser von 100 nm erfassen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Sorptionsmessungen wurden mit einer Analyseapparatur ASAP 2020[®] der Firma Micromeritics durchgeführt. Die Apparatur wurde um ein zusätzliches Feature erweitert, das ein Monitoring der Sorptionskinetik erlaubt, um das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes während der Messung zu kontrollieren. Der für die Ermittlung der massenspezifischen Oberfläche S_{BET} auszuwertende Druckbereich wurde nach den Vorschriften in DIN ISO 9277^[77] gewählt und die Porenvolumenverteilung aus dem Adsorptionsast ermittelt.

Die Messunsicherheiten der massenspezifischen Oberfläche S_{BET} und der Porenvolumenverteilung ergeben sich maßgeblich aus der jeweiligen Wahl des Druckbereiches und werden für die vorliegenden Proben zu weniger als 10 % geschätzt.

Für die Messung uniaxial komprimierter Proben wurde ein spezieller Probenhalter konstruiert^[78] (siehe Abbildung 3.1). Die Länge der eingespannten Probe wird über die Umdrehungen der Schraube mit einer Genauigkeit von 0,1 mm bestimmt.

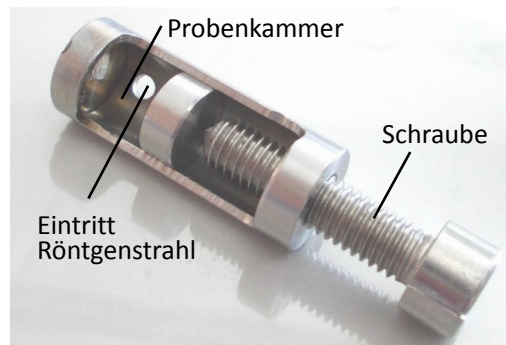


Abbildung 3.1: Probenhalter zur Messung der Stickstoffsorption und Röntgenstreuung uniaxial komprimierter Proben.

3.1.4 Quecksilberporosimetrie

Bei der Quecksilberporosimetrie werden die Poren eines offenporösen Materials mit Quecksilber gefüllt, wobei das Quecksilber mit steigendem Druck in immer kleinere Poren eindringt. Die Druck, der benötigt wird, um Poren des Durchmessers d_{Pore} zu füllen, lässt sich nach Washburn^[79] aus dem Benetzungswinkel und der Oberflächenspannung des Quecksilbers berechnen (DIN EN ISO 66133^[80]).

Bei manchen hochporösen Materialien, dringt das Quecksilber zu Beginn der Messung nicht sofort in das Porenvolumen der Probe ein, sondern führt zunächst zu einer isostatischen Verformung der Probe, aus der sich der Kompressionsmodul des Materials bestimmen lässt^[81–83].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Quecksilberporosimetrie wurde mit einer AutoPore IV 9500 der Firma Micromeritics am Institut für Chemie an der Wissenschaftlichen und Technischen Universität Missouri (Rolla, USA) in der Arbeitsgruppe von Prof. Leventis durchgeführt.

Vor jeder Messung wurden die Proben für 5 min in der Messzelle evakuiert und vor jedem Messpunkt eine Gleichgewichtszeit von 10 s eingehalten. Mit einem maximalen Fülldruck von $2,2 \times 10^3$ bar lässt sich die Porenvolumenverteilung im Bereich von 5 nm bis 0,3 mm erfassen.

3.1.5 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung ist eine etablierte Methode zur Untersuchung von Strukturen im Bereich von 1 bis zu 100 nm, die auch zur Untersuchung nanoporöser Materialien herangezogen wird^[19].

Die 2-dimensionalen Streubilder (bei Punkt-Kollimation) zeigen, ob die Mikrostruktur eines Materials im erfassbaren Größenbereich isotrop aufgebaut ist oder eine strukturelle Anisotropie besitzt. Eine strukturelle Anisotropie äußert sich im Streubild in Form elliptischer Linien konstanter Streuintensität. Die einem Radius r im Streubild zugehörigen Strukturgröße s des Materials, lässt sich hierbei dem Streuwinkel q zuordnen^[84] (Braggsches Gesetz):

$$s = 2\pi/q . \quad (3.6)$$

Der Streuvektor q berechnet sich aus dem Streuwinkel θ und der Wellenlänge $\lambda_{x\text{-ray}}$ des Röntgenstrahls^[19,84]:

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi \cdot \sin(\theta)}{\lambda_{x\text{-ray}}} . \quad (3.7)$$

Der Wert q des Streuvektors lässt sich bei bekannter der Distanz L zwischen Probe und Detektor näherungsweise einem Radius r im Streubild zuordnen ($\tan(2\theta) = r/L$, siehe Abbildung 3.2).

Typischerweise wird aus den Streudaten der massenspezifische differentielle Streuwirkungsquerschnitt $1/m(d\sigma/d\Omega)$ berechnet und als Funktion des Streuvektors q dargestellt. Die Messkurve weist bei porösen Materialien mit glatter Festkörperoberfläche abschnittsweise einen Verlauf auf, der mit sich mit einer Funktion $1/m(d\sigma/d\Omega) = K \cdot q^{-4}$ fitten lässt (Porod Bereich). Aus der Porodkonstanten K lässt sich die massenspezifische Oberfläche des porösen Materials S_{SAXS} ermitteln^[19]:

$$S_{SAXS} = \frac{K}{2\pi \cdot \rho_0^2 \cdot C^2} . \quad (3.8)$$

ρ_0 bezeichnet hierin die Dichte unporösen Festkörpermaterials und C die Konstante, die die Elektronendichte mit der Dichte ρ_0 verknüpft.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Röntgenkleinwinkelstreuemessungen wurde an der Strahllinie B1-DORIS im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) im Deutschen Elektronen Synchrotron (Desy) durchgeführt. Die Messwerte wurden bei einer Photonenenergie von 12 keV mit dem 2D-SAXS Detektor Pilatus bei 300 K im Vakuum aufgenommen. Die Umrechnung der Zählrate im Streuwirkungsquerschnitt

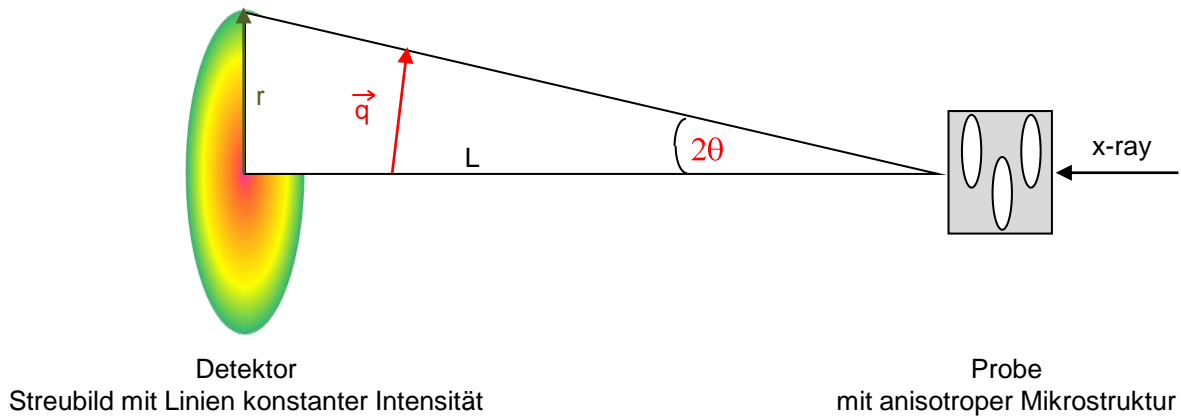


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Streumessung mit Bezeichnung des Streuvektors \vec{q} und des Streuwinkels θ .

(Normierung der Streuintensität auf absolute Einheiten) erfolgte über die automatische Messung einer fest installierten Glassy-Carbon Referenzprobe. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug für eine Messung jeweils 0,935 m und 3,635 m und die Wellenlänge des Röntgenstrahls 1,035 Å.

Die Proben für die Röntgenkleinwinkelstreuung wurden mit einer Diamantsäge in dünne Plättchen geschnitten und auf ein perforiertes Metallplättchen aufgeklebt, welches wiederum am Probenhalter der Messapparatur befestigt wurde. Um das Streubild einer mechanisch belasteten Probe aufnehmen zu können, wurde der für die Sorptionsmessung angefertigte Probenhalter (siehe Abbildung 3.1) mit einem Durchbruch ergänzt und auf dem Probenhalter der Röntgenkleinwinkelstreuung befestigt.

Vor der SAXS-Messung wurden alle Proben bei 50 °C im Vakuum über mehrere Stunden ausgeheizt.

3.1.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie können die Mikrostrukturen poröser Materialien bildlich dargestellt werden. Mit Hilfe des Rückstreudetektors (EsB), der Unterschiede in den Ordnungszahlen chemischer Elemente erkennt, lässt sich die lokale Verteilung von verschiedenen Festkörpermaterialien erfassen.

Die REM-Messungen wurden am ZAE Bayern mit einem Mikroskop ULTRA Plus[®] der Firma Zeiss und einem InLens[®] Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 2 keV und einem Arbeitsabstand von etwa 3 mm aufgenommen. Die Rückstreuaufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 0,6 keV und einem Arbeitsabstand von etwa 1,4 mm aufgenommen.

Für die mikroskopische Untersuchung der uniaxial deformierten Aerogele wurden die Proben entweder in einem speziell angefertigten Probenhalter (siehe Abbildung 3.3) komprimiert oder mit Hilfe eines für Rasterelektronenmikroskope ausgelegten Mikro-Druckmodul während der REM-Messungen verformt (*in-situ* REM). Die *in-situ* Mikroskopie der mechanisch deformierten Proben wurde von Mitarbeitern der Firma

Kammrath und Weiss GmbH mit einem NVision 40 der Firma Zeiss mit einem Sekundärelektronendetektor bei einer Beschleunigungsspannung von 4 keV und einem Arbeitsabstand von 15 mm durchgeführt. Das verwendete Mikro-Druckmodul MZ0-00® der Firma Kammrath und Weiss GmbH war mit einem Motor, einer Kraftmesszelle von 200 N und einem Differentialtransformators (LVDT) ausgestattet.

Da mit der Rasterelektronenmikroskopie nur oberflächennahe Strukturen erfasst werden und die Oberfläche der Proben beim Zuschnitt mit einer Säge oder einem Cutter modifiziert wird, werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich gebrochene Oberflächen betrachtet.

Teilweise wurden die Proben mit Gold-Palladium besputtert, um die elektrostatische Aufladung während der Mikroskopie zu reduzieren.



Abbildung 3.3: Probenhalter für das Rasterelektronenmikroskop zur uniaxialen mechanischen Deformation der Proben mit angedeuteter Draufsicht.

3.2 Ermittlung der mechanischen Steifigkeit

Um die mechanische Steifigkeit der Proben zu bestimmen, wurden quasistatische Druckversuche und Ultraschallmessungen durchgeführt. Die mechanische Steifigkeit des unporösen Festkörpermateriale, aus dem die Aerogele aufgebaut sind, lässt sich aus der Längenänderung der Proben während der Stickstoffsorption abschätzen.

Bei den Aerogelen wird die Steifigkeitskonstante c_{11} , der E-Modul und der Differentialquotienten $d\sigma/d\epsilon$ der Spannungs-Dehnungs-Kurve (σ - ϵ -Kurve) herangezogen, um die makroskopische mechanische Steifigkeit der Materialien zu charakterisieren. Der E-Modul E lässt sich bei isotropen Aerogelen mit der Steifigkeitskonstanten c_{11} in Verbindung bringen, wenn die Poissonzahl μ bekannt ist^[85]:

$$E = c_{11} \left(1 - \frac{2 \cdot \mu^2}{1 - \mu} \right) . \quad (3.9)$$

Da die Poissonzahl bei Aerogelen häufig den Wert 0,2 annimmt, ist die Steifigkeitskonstante c_{11} bei Aerogelen in der Regel um den Faktor 1,1 größer als der E-Modul^[46,48].

Bei den Schäumen wurde der E-Modul und der Kennwert CV_{40} herangezogen, um die makroskopische mechanische Steifigkeit der Materialien zu charakterisieren. Der Kennwert CV_{40} beschreibt die Druckspannung, die notwendig ist, um das Material um 40 % zu stauchen^[86].

3.2.1 Uniaxialer, quasistatischer Druckversuch

Im uniaxialen Druckversuch wird die Längenänderung einer uniaxial belasteten Probe mit kräftefreien Seitenflächen gemessen. Aus der aufgebrachten Kraft F und der gemessenen Verformung Δl , sowie der Probenfläche A_{ini} und Länge l_{ini} der Probe im Ausgangszustand lässt sich eine materialspezifische Spannungs-Dehnungs-Kurve (σ - ϵ -Kurve) ermitteln, die zur Charakterisierung der mechanischen Steifigkeit herangezogen wird^[40]:

$$\sigma = \frac{F}{A_{ini}}, \quad (3.10)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_{ini}}. \quad (3.11)$$

Da sich die tatsächliche Querschnittsfläche der verformten Probe aufgrund von Querdehnungen von der Fläche A_{ini} der Ausgangsprobe unterscheiden kann, wird die Spannung σ häufig als „technische Spannung“ bezeichnet^[40].

Mit der σ - ϵ -Kurve wird die mechanische Drucksteifigkeit eines Materials in Richtung der Verformung charakterisiert: Aus der Steigung im linear-elastischen Anfangsbereich lässt sich der E-Modul ableiten und im nicht-linearen Abschnitt kann der Differentialquotient $d\sigma/d\epsilon$ als Kennwert für den Widerstand gegen Verformung herangezogen werden^[1,19,81,87].

Aus der σ - ϵ -Kurve kann eine dichteabhängige mechanische Steifigkeit ermittelt werden, wenn der Differentialquotient $d\sigma/d\epsilon$ als Funktion der aktuellen Probendichte ρ aufgetragen wird. Die Dichte ρ des uniaxial komprimierten Materials berechnet sich aus der Volumenänderung der Probe:

$$\rho(A, l) = \rho_{ini} \cdot \frac{A \cdot l}{A_{ini} \cdot l_{ini}}. \quad (3.12)$$

ρ_{ini} bezeichnet hierbei die Dichte der Probe im Ausgangszustand und A die Querschnittsfläche der verformten Probe. Bei zylindrischen Proben berechnet sich die Querschnittsfläche A aus der aktuellen Probenlänge l , der Poissonzahl μ und den ursprünglichen Werten der Probenlänge l_{ini} und des Probendurchmessers d_{ini} . Aus der Definition der Poissonzahl nach Gleichung (2.3) ergibt sich:

$$A = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 = \pi \left(\frac{d_{ini}}{2} \cdot \left(\frac{l}{l_{ini}} \cdot \mu + \mu + 1 \right) \right)^2. \quad (3.13)$$

Um den E-Modul eines uniaxial komprimierten Materials als Funktion der Dichte zu bestimmen, müssen mehrere Be- und Entlastungszyklen gefahren werden^[19]. Wird der Differentialquotient $d\sigma/d\epsilon$ einer zyklischen σ - ϵ -Kurve ermittelt, ist die Angabe des verwendeten 0-Punkts erforderlich, da der Differentialquotient $d\sigma/d\epsilon$ davon abhängt, ob die Dehnung auf die Ausgangslänge der Probe zu Beginn der Messung oder auf die Ausgangslänge der Probe zu Beginn eines Zyklus bezogen wird.

Bei weich-elastischen Schaumstoffen werden die tragenden Eigenschaften im Bereich der nicht-linearen Verformung mit dem CV_{40} -Wert beschrieben. Der CV_{40} -Wert beschreibt

die Druckspannung die notwendig ist, um das Material um 40 % zu stauchen und wird nach DIN ISO 3386^[86] mit einer zyklischen Belastung des Materials und einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von (100 ± 20) mm/min im vierten Belastungszyklus ermittelt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten uniaxialen Druckversuche wurden an einer Universal Prüfmaschine Z020[®] der Firma Zwick durchgeführt. Die Probenaufnahme besteht aus zwei parallelen Stahlplatten, die senkrecht zur aufgetragten Kraft angebracht sind und über eine Traversenführung zusammen gefahren werden. Für die nach DIN ISO 3386 durchgeführten Messungen wurden zwei parallele Aluminiumplatten mit einer Querschnittsfläche von $(0,3 \times 0,3)$ m² verwendet. Für die Messungen der Aerogele werden Stahlplatten mit einem Durchmesser von 10 cm verwendet. Eine der beiden Platten war hierbei gelenkig gelagert.

Die Verformung einer Probe kann über den Verfahrensweg der Traverse mit einer Genauigkeit von 100 µm bestimmt werden. Die aufgetragte Kraft wird bei den Aerogelen mit einer 2 kN Kraftmessdose und bei den Messungen nach DIN ISO 3386 mit einer 20 kN Kraftmessdose bei einer jeweiligen Messgenauigkeit von 1 % ermittelt.

Um quasistatische Druckversuche durchzuführen, wurde eine langsame Kompressionsgeschwindigkeit von 1 mm/min oder 2 mm/min und eine geringe Vorkraft von 2 N gewählt.

3.2.2 Ultraschallmethode

Die aus der Schallgeschwindigkeit und Probendichte nach Gleichung (2.2) berechnete Steifigkeitskonstante c_{11} beschreibt die mechanische Steifigkeit eines Materials in Richtung der gemessenen Schallausbreitung (siehe Abschnitt 2.2). Da die Schallwelle eine adiabatischen Verformung hervorruft, wird die daraus abgeleitete Steifigkeitskonstante c_{11} als dynamischer Modul bezeichnet.

Auch poröse Materialien stellen für Schallwellen ein makroskopisch homogenes Material dar, solange die Wellenlänge der Schallwelle um ein Vielfaches größer ist, als die Poren des Materials. Besitzt die Schallwelle beispielsweise eine Frequenz von 0,5 MHz und das Material eine Schallgeschwindigkeit von 100 m/s, beträgt die Wellenlänge der Schallwelle 200 µm.

Für den Fall, dass die Abmessungen der Probe und die Wellenlänge der Schallwelle einen vergleichbaren Wert besitzen, entspricht die Messung einer uniaxialen, mechanischen Druckprüfung mit hoher Längenänderungsgeschwindigkeit. Der ermittelte Wert für die mechanische Steifigkeit liegt in diesem Fall zwischen der Steifigkeitskonstante c_{11} und dem dynamischen E-Modul.

Bei hochporösen Materialien kann die Luft in den Poren einen merklichen Beitrag zur Schallausbreitung liefern, der bei der experimentellen Ermittlung von c_{11} berücksichtigt werden muss^[88]:

$$c_{11} = (\rho + \Phi \cdot \rho_{Luft}) \cdot v_l^2 - \kappa \cdot p_{Luft} \cdot \Phi . \quad (3.14)$$

ρ bezeichnet hierin die Probendichte, v_l die longitudinale Schallgeschwindigkeit, Φ die Porosität des Materials und κ den effektiven Adiabatenexponent. Bei Normaldruck und

Raumtemperatur beträgt die Dichte der Luft $1,29 \text{ kg/m}^3$. Für den effektiven Adiabatenexponent κ kann ein Wert von 1 angenommen werden, wenn die Wärmekapazität des Materials pro Volumeneinheit deutlich größer ist, als die der Luft^[89].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen der Schallgeschwindigkeit wurden mit der Ultraschallapparatur des ZAE Bayern durchgeführt^[90]. Die Apparatur besteht aus zwei Piezokristallen, die als Sender und Empfänger dienen und zwischen denen die Probe eingespannt wird. Durch einen Hochfrequenzimpuls wird eine der beiden Piezokristalle zu longitudinalen Schwingungen angeregt, während der zweite Kristall die Ankunft dieser Anregung detektiert, so dass die Schallgeschwindigkeit aus dem Quotienten von Laufzeit und Distanz berechnet werden kann^[91]. Der Empfänger ist auf einer Schiene montiert, so dass die Distanz zwischen Sender und Empfänger entsprechend der Probengröße variabel eingestellt werden kann. An die Geometrie der Proben werden bei dieser Messmethode keine speziellen Anforderungen gestellt.

Die Laufzeit des Ultraschallimpulses lässt sich mit einem Oszilloskop und einer relativen Messgenauigkeit von 5% bestimmen. Die Länge der Probe wird mit einer Messuhr der Messgenauigkeit von 0,2 mm ermittelt, die zwischen Sender und Empfänger angebracht ist. Die Frequenz der Schallwellen beträgt 0,5 MHz.

Die Proben werden mit einer möglichst geringen Anpresskraft zwischen Sender und Empfänger eingespannt. Eine homogene Anpresskraft lässt sich über die Schwerkraft und das Schrägstellen der Apparatur erreichen.

3.2.3 Längenänderung während der Stickstoffsorption

Die Längenänderung einer Probe während der Stickstoffsorption lässt auf den E-Modul E_0 des unporösen Festkörpermateri- als schließen.

Durch die Anlagerung von Stickstoffmolekülen an der Oberfläche des Festkörpermateri- als wird die Oberflächenspannung Π des Materials herabgesetzt, so dass es sich abhängig von der mechanischen Steifigkeit des Festkörpermateri- als ausdehnt^[92]:

$$\frac{\Delta l}{l_{ini}} \left(\frac{p}{p_0} \right) = \left(\frac{S_{BET} \cdot \rho_0}{E_0} \cdot f \right) \cdot \Delta \Pi(p/p_0) . \quad (3.15)$$

$\Delta l/l_{ini}$ bezeichnet hierin die Längenänderung der Probe und $\Delta \Pi$ die Veränderung der Oberflächenspannung, die sich aus der Sorptionsisothermen als Funktion des relativen Gasdruckes p/p_0 berechnen lässt^[93,94]. Neben der Dichte ρ_0 des unporösen Festkörpermateri- als und der massenspezifischen Oberfläche S_{BET} des Aerogels wird in der Berechnung ein Strukturfaktor f berücksichtigt, der die mikroskopischen Effekte mit der makroskopischen Längenänderung korreliert^[17]. Der Strukturfaktor f wird für die vorliegenden Proben zu 0,7 gewählt^[17,94].

Die Änderung der Probenlänge wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einem Differentialtransformators (LVDT) gemessen, der als Messerweiterung an die Sorptionsapparatur ASAP 2020 der Firma Micromeritics angebracht wurde^[94]. Die Sorptionsmessungen wurden mit Stickstoff durchgeführt.

Für die Messungen der sorptionsinduzierten Längenänderung wurden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge > 30 mm hergestellt. Alle Proben wurden vor den Sorptionsmessungen bei 50°C und unter Vakuum über mehrere Stunden ausgeheizt.

3.3 Ermittlung des Wärmetransports über das Festkörpergerüst

In porösen Materialien wird Wärme über das Festkörpergerüst (FK), das Gas in den Poren, über Strahlung und in Form von Kopplungseffekten übertragen:

$$\lambda(T, p) = \lambda_{FK}(T) + \lambda_{Gas}(T, p) + \lambda_{Strahlung}(T) + \lambda_{Kopplung}(T, p) . \quad (3.16)$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ des porösen Materials hängt hierbei von der Temperatur T und dem Gasdruck p ab.

Um die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} zu ermitteln, die den Wärmetransport über das Festkörpergerüst beschreibt, muss bekannt sein, wie viel Wärme über die anderen Wärmeübertragungsmechanismen transportiert wird, so dass die jeweiligen Anteile vom Messwert abgezogen werden können.

Die über Strahlung transportierte Wärme kann als materialspezifischer Kennwert betrachtet werden, solange sich die Wärmestrahlung über einen Diffusionsprozess beschreiben lässt^[95]. Die über Strahlung transportierte Wärme berechnet sich dann bei einer gegebenen Temperatur T aus der Stefan-Boltzman-Konstante σ und dem massenspezifischen Extinktionskoeffizienten e^* des Materials (siehe Abschnitt 3.3.3)^[95]:

$$\lambda_{Strahlung} = \frac{16 \cdot \sigma \cdot T^3}{3 \cdot \rho \cdot e^*(T)} . \quad (3.17)$$

Lässt die Probe zu, dass Strahlung durch die Probe hindurchtritt ohne signifikant gestreut oder absorbiert zu werden (optisch dünne Probe), hängt der Anteil der über Strahlung übertragenen Wärme am Messwert von den Randbedingungen der Messung ab^[96] (zum Beispiel vom Messverfahren, den vorliegenden Berandungsemissivitäten und der Probengröße).

Die Wärmeübertragung über Strahlung lässt sich alternativ aus der Veränderung der Wärmeleitfähigkeit evakuierter Proben bei einer Variation der Messtemperatur T bestimmen:

$$\lambda_{evakuiert} = \lambda_{FK} + \lambda_{Strahlung} = \lambda_{FK} + K_1 \cdot T^3 . \quad (3.18)$$

Hierbei wird angenommen, dass sich die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} und der massenspezifische Abschwächungskoeffizient e^* im betrachteten Temperaturbereich mit der Temperatur nicht ändern (graue Medien).

Die Wärmeleitfähigkeit einer evakuierten Probe lässt sich mit einer hohen Messgenauigkeit bestimmen, wenn an Stelle eines einzelnen Messpunktes, gasdruckabhängige Messungen durchgeführt und mit dem Modell von Knudsen ausgewertet werden^[97]. Die Proben dürfen hierbei keine Konvektion zulassen und sollten eine schmale Porengrößenverteilung aufweisen. Das Modell von Knudsen beschreibt die Veränderung von der Wärmeleitung eines Gases als Funktion des Gasdruckes p und kann bei offen-porösen Materialien angewendet werden, um die Wärmeleitung über das Porengas zu bestimmen.

Bei porösen Materialien wird die Porosität Φ und die Begrenzung der freien Weglänge der Gasmoleküle Λ auf die Größe der Poren d_{pore} berücksichtigt^[97]:

$$\lambda_{Gas} = \frac{\lambda_{STP,N_2} \cdot \Phi}{1 + 2\beta \cdot \frac{\Lambda_{N_2}}{d_{Pore}} \cdot \frac{p_{STP}}{p}} \quad (3.19)$$

Bei Normaldruck und Raumtemperatur (STP) kann für Stickstoff (N_2) eine Wärmeleitfähigkeit λ_{STP,N_2} von 0,0256 W/(mK), eine mittlere freie Weglänge Λ_{STP,N_2} von 61,8 nm^[98] und ein Gasparameter β von 1,63^[99] angenommen werden.

Werden gasdruckabhängige Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit Gleichung (3.19) ausgewertet, lassen sich Hinweise auf die mittlere Porengröße d_{pore} der Mikrostruktur und die Existenz von Kopplungseffekten ableiten: Kopplungseffekte sind dafür verantwortlich, dass die Differenz der Wärmeleitfähigkeit zwischen einer mit Normaldruck belüfteten und evakuierten Probe größer ist, als die Wärmeleitfähigkeit des freien Gases. Eine breite Porengrößenverteilung führt dazu, dass die Messwerte vom typischen S-kurvenförmigen Verlauf der Gleichung (3.19) in der einfach logarithmischen Darstellung abweichen^[97,100–102].

3.3.1 Hitzdrahtmethode

Die Hitzdrahtmethode ist ein transientes Verfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Materialien. In der verwendeten Ausführung wird der Hitzdraht radialsymmetrisch zwischen zwei Hälften einer zylindrischen Probe eingebracht und sprungartig mit konstanter Leistung geheizt. Die Temperatur im Draht wird als Funktion der Zeit aufgezeichnet und aus dem gemessenen Temperaturanstieg die Wärmeleitfähigkeit des Materials bestimmt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Hitzdrahtmessungen wurden an der Messapparatur HW2 des ZAE Bayern bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Hitzdraht wird ein etwa 50 mm langer und 100 μm oder 50 μm dicker Platindraht verwendet und mittig zwischen die zwei Hälften der zylindrischen Proben gelegt. Um einen guten thermischen Kontakt zwischen Draht und Probe zu gewährleisten, werden die Probenhälften während der Messung leicht aneinander gedrückt.

Die Wärmeleitfähigkeit des Materials wird anhand der zeitlichen Veränderung des elektrischen Widerstandes des geheizten Drahtes und über einen automatisierten Fit an die analytisch hergeleitete Lösung der instationären Wärmeleitungsgleichung berechnet^[103]. Für den Fit ist die Angabe der massenspezifischen Wärmekapazität des Probenmaterials erforderlich, welche im Rahmen dieser Arbeit mit einem MDSC (*Modulated differential scanning calorimeter*) Q2000 der Firma TA Instrument ermittelt wurde.

Die Messunsicherheit der ermittelten Wärmeleitfähigkeit ergibt sich aus den Messunsicherheiten der elektrischen Leistung, des elektrischen Widerstands des Drahtes und der Zeit zu 5 %.

Zur Ermittlung der gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeit wurden die Messung in einen Vakuumtopf durchgeführt. Die Proben wurden hierbei bis auf 1 mbar evakuiert und anschließend mit Hilfe einer Drehschieber-Vakuumpumpe stufenweise wieder bis 1000 mbar mit Stickstoff belüftet. Der Gasdruck wurde mit einem MKS Baratron© kontrolliert. Um temperaturabhängige Messungen zwischen 20 °C und 70 °C durchzuführen,

wurde der Messaufbau in einen Klimaschrank gestellt.

Nimmt das Produkt $e^* \cdot \rho$ einer Probe einen Wert $< 4 \times 10^3 \text{ 1/m}$ an, basiert zumindest ein Teil des mit der Hitzdrahtmethode gemessenen Wärmetransports auf dem direkten Strahlungsaustausch zwischen dem geheizten Draht und der Umgebung^[103,104].

3.3.2 Plattenapparatur

Plattenapparaturen basieren auf einem stationären Verfahren zur Bestimmung des Wärmedurchlasskoeffizienten eines Materials. Die Wärmeleitfähigkeit λ einer Probe ergibt sich aus dem Wärmedurchlasskoeffizient k und der Höhe h der Probe parallel zum Wärmefluss:

$$\lambda = k \cdot h . \quad (3.20)$$

Der Anteil des direkten und diffusiven Strahlungswärmetransportes $k_{\text{Strahlung}}$ am gemessenen Wärmedurchlasskoeffizient lässt sich bei dieser Messmethode analytisch berechnen^[95,105]:

$$k_{\text{Strahlung}} = \frac{4 \cdot \sigma \cdot T^3}{(2/\epsilon - 1) + 3/4 \cdot e^*(T) \cdot \rho \cdot h} . \quad (3.21)$$

σ bezeichnet hierin die Stefan-Boltzman-Konstante, T die mittlere Temperatur, h die Dicke der Probe und ϵ die Emissivität der Oberflächen der beiden Platten.

Ist die optische Dicke $e^* \cdot \rho \cdot d$ einer Probe deutlich größer als 1,6 lässt die Probe keinen direkten Strahlungstransport zu. In diesem Fall lässt sich der Wärmetransport über Strahlung mit Gleichung (3.17) berechnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wärmeleitfähigkeit der Proben an der Plattenapparatur Lola 3 (*low lambda*) des ZAE Bayerns gemessen. Lola 3 ist eine Zweiplattenapparatur mit integriertem Schutzring^[106], die im Rahmen dieser Arbeit als Einplattenapparatur betrieben wurde. Sie ermöglicht es, den Durchlasskoeffizient von scheibenförmigen Proben mit einem Durchmesser von 120 mm und einer maximalen Höhe von 30 mm zu bestimmen. Lola 3 bietet zudem die Möglichkeit, die Proben während der Messung zu evakuieren und mechanisch zu belasten. Die mechanische Belastung der Probe erfolgt hierbei in Richtung des Wärmestroms über den seitlich geführten Apparaturdeckel. Der Apparaturdeckel besitzt ein Eigengewicht von 39,3 kg, das durch die Anbringung von Massen an einer Hebelkonstruktion erhöht werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Deckel mit einer 7,2 kg schweren Aufnahmevorrichtung und mehreren, jeweils 11 kg schweren Bleiziegeln mit einem Hebelmoment von 5 belastet. Bei der mechanischen Belastung einer evakuierten Probe muss zudem der Saugdruck von 172 mbar berücksichtigt werden, der sich aus dem Druckunterschied zwischen der evakuierten Messkammer und der Umgebung für eine Probe mit einem Durchmesser von 120 mm ergibt.

In die Messunsicherheit der Wärmeleitfähigkeit fließen die Unsicherheiten der Temperaturmessung, elektrischen Leistung, Emissivität der Platten und Probenhöhe ein.

Die Emissivität ϵ der Platten von Lola 3 wurde durch eine Messung mit dem Probenleeren und evakuiertem Probenraum zu $0,57 \pm 0,03$ bestimmt.

Die Höhe der Probe lässt sich im eingebauten Zustand mit Hilfe von drei Messschiebern bestimmen, die im Winkel von 120° am Rand der Platten angebracht sind.

3.3.3 Fourier Transform Infrarotspektrometer (FTIR)

Mit einem Fourier Transform Infrarotspektrometer (FTIR) lässt sich der spektrale Reflexions- und Transmissionsgrad einer Probe bestimmen. Ist die Massenbelegung (Masse pro Fläche) der Probe bekannt, lässt sich mit Hilfe des Drei-Flussmodells der spektrale massenspezifische Extinktionskoeffizient des Materials ermitteln, der die Abschwächung der Strahlung durch das Material charakterisiert^[107]. Mit Hilfe der Rosselandmittelung lässt sich ein massenspezifischer, temperaturabhängiger Gesamttextinktionskoeffizient für das Material berechnen^[95].

Die Reflexions- und Transmissionsmessungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einem Bruker FTIR Spektrometer IFS 66v in einem Wellenlängenbereich von 1,4 bis 18 μm und bei Raumtemperatur durchgeführt.

Für die Messungen wurden mehrere Probenscheibchen eines Materials mit Dicken zwischen 0,1 bis 4 mm präpariert.

4 Theoretische Betrachtung des Zusammenhangs: Modellierung und Diskussion

In diesem Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst theoretisch hergeleitet, indem die in Kapitel 2 vorgestellten Strukturmodelle und Methoden zur Berechnung makroskopischer Materialeigenschaften herangezogen werden.

In Abschnitt 4.1 wird der Zusammenhng für hochporöse Materialien mit geordneten Mikrostrukturen und in Abschnitt 4.2 für hochporöse Materialien mit statistisch isotropen Mikrostrukturen hergeleitet. In Abschnitt 4.3 wird der Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst vorgestellt, der für hochporöse Materialien ergibt, wenn keine mikrostrukturellen Informationen bei der Modellierung berücksichtigt werden.

Auszüge zur theoretischen Betrachtung des Zusammenhangs zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst wurden in Weigold und Reichenauer^[108] veröffentlicht.

4.1 Modellierung des Zusammenhangs bei geordneten Mikrostrukturen

Die Eigenschaften geordneter Mikrostrukturen lassen sich mit dem Einheitszellenmodell beschreiben, wenn die Dichte ρ_0 , der E-Modul E_0 und die Wärmeleitfähigkeit λ_0 des unporösen Festkörpermaterials bekannt sind^[1]. Eine Einheitszelle ist ein geometrisches Konstrukt aus Zellstreben und repräsentiert die kleinste strukturelle Einheit, die sich in der geordneten Mikrostruktur des porösen Materials periodisch wiederholt.

Mechanische Steifigkeit Die mechanische Steifigkeit der Einheitszelle wird mit einer von außen angelegten mechanischen Spannung $\sigma = F/A$ und der daraus resultierenden Dehnung $\epsilon = \Delta l/l$ berechnet. Nach dem Hookschen Gesetz (Gleichung (2.1)) ergibt sich der E-Modul des porösen Materials zu:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} . \quad (4.1)$$

Die Dehnung ϵ der Einheitszelle lässt sich aus der Summe der Verformungen aller Zellstreben berechnen. Zur Berechnung der Verformung muss der Betrag und die Richtung einer von außen aufgebracht Kraft, die Zellgeometrie, die Länge l , die Dicke d und die Querschnittsgeometrie der Zellstreben bekannt sein (siehe Beispiele in Tabelle A.2).

Bei den Zellgeometrien, die in der Literatur vorgeschlagen werden, ergibt sich der E-Modul jeweils als Funktion der Dicke d und Länge l der Zellstreben. Bei den vorgeschlagenen Modellen hängt er quadratisch von der Dichte ab, die sich quadratisch zum Dicken- zu Längenverhältnis der Zellstreben verhält^[1,13-15]:

$$\frac{E}{E_0} \propto \left(\frac{d}{l}\right)^4 = C_1 \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2. \quad (4.2)$$

Die Proportionalitätskonstante C_1 ergibt sich aus der Geometrie der Einheitszelle und der Querschnittsgeometrie der Zellstreben.

Die quadratische Dichteabhängigkeit der mechanischen Steifigkeit ($\tau_{EZ} = 2$) lässt sich auf die Biegedeformation der Zellstreben zurückführen und gilt, solange sich die Zellgeometrie und die Anordnung der Einheitszellen innerhalb einer Serie von Proben nicht verändern. Unter diesen Randbedingungen ist auch die Poissonzahl konstant^[1].

Werden die Zellstreben exakt entlang ihrer Achse belastet oder liegt ein poröses Material mit geringer Porosität vor, ergibt sich an Stelle der mikrostrukturellen Biegedeformation eine Stauchung der Zellstreben. Werden die Zellstreben einer porösen Struktur ausschließlich gestaucht, skaliert der E-Modul linear mit der Probendichte^[1] und der Exponent $\tau_{EZ,Stauchung}$ nimmt den Wert 1 an:

$$\frac{E}{E_0} \propto \frac{\rho}{\rho_0}. \quad (4.3)$$

Treten beide mikrostrukturellen Verformungseffekte auf, hängt der Exponent τ davon ab, zu welchen Anteilen die Streben einer Probenserie gebogen oder gestaucht werden^[14,15].

Das Einheitsmodell zeigt, dass sich bei porösen Mikrostrukturen anders als bei unporösen Festkörpermaterialien, keine einachsigen Spannungszustände ausbilden, wenn die Probe uniaxial belastet wird. Der E-Modul hängt bei Mikrostrukturen mit hoher geometrischer Ordnung von der Richtung der von außen angelegten Kraft ab (anisotropes Materialverhalten).

Wärmetransport über das Festkörpergerüst Die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} , die den Wärmetransport über das Festkörpergerüst beschreibt, lässt sich im Rahmen des Einheitszellenmodells aus dem Kehrwert des Wärmewiderstandes ermitteln, der sich aus Mikrostruktur des Materials berechnen lässt. Die Zellstreben werden hierbei als Wärmeleitungswiderstände betrachtet, die sich aus ihrer Länge und Querschnittsfläche ergeben und entsprechend ihrer Anordnung in der Einheitszelle miteinander verschaltet werden^[16,63,109] (siehe Gleichung (2.13)).

Bei den in der Literatur vorgeschlagenen Modellen ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} und der Probendichte^[1,16,63,69]:

$$\frac{\lambda_{FK}}{\lambda_0} = C_2 \cdot \frac{\rho}{\rho_0}. \quad (4.4)$$

Die Proportionalitätskonstante C_2 hängt von der geometrischen Anordnung der Zellstreben ab und ergibt sich maßgeblich aus dem Anteil des Materials, das in Richtung des Temperaturgradienten liegt (bei offenporösen, komplett vernetzten Materialien $\approx 1/3$ ^[16]).

Die Proportionalität zwischen der Dichte und der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} ($\alpha_{EZ}=1$) gilt, solange sich der geometrische Aufbau der Einheitszelle oder die Anordnung der Zellen zueinander bei der porösen Struktur nicht verändern^[16].

Korrelation von mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst Der E-Modul (Gleichung (4.2) und (4.3)) und die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} (Gleichung (4.4)) können über die Dichte des porösen Materials korreliert werden. Für biegedeformierte Zellstreben ergibt sich ein quadratischer Zusammenhang zwischen E-Modul und Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} :

$$\frac{E}{E_0} = \frac{C_1}{C_2^2} \cdot \left(\frac{\lambda_{FK}}{\lambda_0} \right)^2. \quad (4.5)$$

Der nach Gleichung (2.17) ($E \propto \lambda^{\tau/\alpha}$) definierte Korrelationsexponent τ_{EZ}/α_{EZ} nimmt den Wert 2 an, so lange die Proportionalitätskonstante C_1/C_2^2 konstant ist. Eine Abweichung von der quadratischen Korrelation ergibt sich, wenn sich die Querschnittsgeometrie der Zellstreben innerhalb einer Probenserie verändert, da diese Struktureigenschaft die Konstante C_1 (den E-Modul) jedoch nicht die Konstante C_2 (die Wärmeleitfähigkeit) beeinflusst. Auch wenn sich durch die strukturellen Veränderungen innerhalb einer Probenserie der Anteil der Stauchung an der Verformung der Netzwerkelemente verschiebt, ergibt sich ein Korrelationsexponent $\tau_{EZ}/\alpha_{EZ} \neq 2$: Werden zum Beispiel die Eigenschaften von zwei kubischen Einheitszellen miteinander verglichen, wobei die Einheitszellen einmal versetzt und einmal in Linie zueinander angeordnet sind (siehe Abbildung 4.1), ist der E-Modul der zueinander versetzten Zellen um ein Vielfaches kleiner als der E-Modul der in Linie angeordneten Zellen, während sich die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} in diesem Fall um nur 20 % erhöht^[16].

Wie Gibson und Ashby^[1] anhand experimenteller Untersuchungen zeigen, lässt sich die Dichteabhängigkeit bei Schäumen mit den Skalierungsexponenten $\tau_{EZ} = 2$ und $\alpha_{EZ} = 1$ beschreiben, so dass sich das Einheitszellenmodell mit einem Korrelationsexponenten $\tau/\alpha = 2$ für Schäume heranziehen lässt.

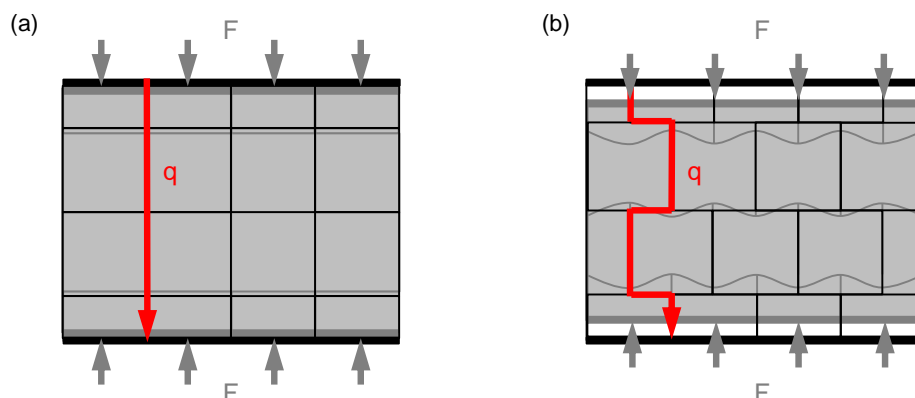


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Wärmestroms q entlang des Festkörpergerüsts (rot) und der Verformung bei mechanischer Belastung mit der Kraft F (grau) bei kubischen Einheitszellen, die (a) in Linie und (b) versetzt zueinander (b) angeordnet sind^[16].

4.2 Modellierung des Zusammenhangs bei statistisch isotropen Mikrostrukturen

Um die makroskopischen Eigenschaften statistisch isotroper Mikrostrukturen zu modellieren, müssen andere Strukturmerkmale als beim Einheitszellenmodell herangezogen werden.

4.2.1 Aerogele

Bei Aerogelen verändern sich die makroskopischen Eigenschaften in der Regel deutlich stärker mit der Dichte als bei hochporösen Materialien mit regelmäßiger Mikrostruktur. Für die Dichteabhängigkeit der mechanischen Steifigkeit ergeben sich typischerweise Exponenten $2, 4 < \tau < 4$ ^[48,110] und für die Dichteabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} Exponenten $1, 2 < \alpha < 1, 5$ ^[4]. Die starke Dichteabhängigkeit lässt sich darauf zurückführen, dass bei den Aerogelen nur ein Teil des Festkörpermateriale mechanische Last aufnimmt bzw. am Wärmetransport beteiligt ist und sich der Anteil dieser „effektiven Masse“ mit der Dichte erhöht^[6,43,110].

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass die Skalierungsexponenten τ und α bei Aerogelen vom Syntheseprozess^[89], den Trocknungsbedingungen^[111], der Alterungszeit der Gele^[112] und dem Dichtebereich der Probenserie^[88,110] abhängen. Ebenso zeigt sich ein Unterschied, wenn die Dichte über einen nachgestellten mechanischen oder thermischen Prozess eingestellt wird^[44,113].

Nach Gross und Fricke^[110] und Emmerling und Fricke^[6] lässt sich die Dichteabhängigkeit der makroskopischen Eigenschaften von Aerogelen modellieren, wenn der mittlere Umwegfaktor der gekrümmten Netzwerkelemente γ (*tortuosity*) und der Anteil an *dangling bonds* $(1 - A)$ am Netzwerkgerüst berücksichtigt wird.

Mechanische Steifigkeit In der Annahme, dass die Netzwerkelemente der Aerogele, wie auch beim Einheitszellenmodell (Abschnitt 4.1), auf Biegung belastet werden, ergibt sich die Dichteabhängigkeit des E-Modul aus dem Anteil der *dangling bonds* $(1 - A)$ am Netzwerkgerüst und dem Durchmesser- zu Längenverhältnis der Netzwerkelemente^[6]:

$$\frac{E}{E_0} \propto A(\rho) \cdot \gamma(\rho) \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2. \quad (4.6)$$

Da der Strukturfaktor $A(\rho) \cdot \gamma(\rho)$ mit der Dichte ansteigt, nimmt der in Gleichung 2.19 definierte Exponent $\tau_{Aerogel}$ Werte > 2 an^[6,110].

Wärmetransport über das Festkörpergerüst Die Dichteabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} lässt sich bei Aerogelen modellieren, wenn das vereinfachte Phonondiffusionsmodell (2.10) herangezogen wird. Emmerling und Fricke^[6] nehmen hierbei an, dass die Transportgeschwindigkeit v der Wärme um den Umwegfaktor γ kleiner und die massenspezifische Wärmekapazität c_p aufgrund des größeren Anteils der Oberfläche um den Faktor β größer ist, als bei einem unporösen Materials mit gleicher chemischen Zusammensetzung (siehe Abschnitt 2.3). Weiterhin berücksichtigen sie, dass allein das

perkolierende Festkörpergerüst (ohne den Anteil der dangling-bonds $(1 - A)$) für den Wärmetransport zur Verfügung steht und nehmen an, dass die mittlere freie Weglänge der Phononen Λ unabhängig von der Probendichte ist:

$$\frac{\lambda_{FK}}{\lambda_0} \propto \frac{A(\rho) \cdot \gamma(\rho) \cdot \beta}{3} \cdot \frac{\rho}{\rho_0} . \quad (4.7)$$

Da der Strukturfaktor $A(\rho) \cdot \gamma(\rho)$ mit der Dichte ansteigt, nimmt der in Gleichung 2.18 definierte Exponent $\alpha_{Aerogel}$ Werte > 1 an.

Korrelation von mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst Wird der E-Modul (Gleichung (4.6)) mit der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} (Gleichung (4.7)) über die Dichte korreliert, ergibt sich für die Aerogele, wie bereits beim Einheitszellenmodell, eine quadratische Korrelation $\tau_{Aerogel}/\alpha_{Aerogel} = 2^{[6]}$:

$$\frac{E}{E_0} \propto \left(\frac{3}{\beta} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 . \quad (4.8)$$

Allein wenn sich der Faktor β (die Überhöhung der massenspezifischen Wärmekapazität) innerhalb einer Probenserie verändert, so weicht der Korrelationsexponent $\tau_{Aerogel}/\alpha_{Aerogel}$ vom Wert 2 ab. Experimentelle Untersuchungen an Silica Aerogelen haben gezeigt, dass die Wärmekapazität bei Raumtemperatur bis zu 1,7 mal größer sein kann als bei einer unporösen Probe mit gleicher chemischen Zusammensetzung, was sich auf die hohe, massenspezifische Oberfläche des Aerogels und die Oberflächenchemie des Festkörpermateri als zurückführen lässt^[6,60,65,114].

4.2.2 Strukturen mit fraktaler Dimension

Ein Strukturmerkmal, das zur Beschreibung der makroskopischen Eigenschaften poröser Materialien mit fraktaler Struktur herangezogen werden kann, ist die fraktale Dimension D ^[22].

Maynard^[27] zeigt am Beispiel einer hierarchischen Struktur, dass sich die fraktale Dimension D als Funktion des Vergrößerungsfaktors zwischen zwei hierarchischen Ebenen, dem Dicken- zu Längenverhältnis der Strukturelemente und der Koordinationszahl der Struktur berechnen lässt. Ein Teil dieser Struktureigenschaften beeinflusst ebenfalls die Dichteabhängigkeit des E-Moduls und den Wärmetransport über das Festkörpergerüst der hierarchischen Struktur. Da der Vergrößerungsfaktor nur den Skalierungsexponenten $\alpha_{Hierarch}$, aber nicht den Skalierungsexponenten $\tau_{Hierarch}$ beeinflusst^[27,110], stellt dieser eine Möglichkeit dar, den Korrelationsexponenten $\tau_{Hierarch}/\alpha_{Hierarch}$ zu beeinflussen. Da der Exponent $\alpha_{Hierarch}$ analytisch nicht hergeleitet werden kann, lässt sich jedoch nicht klären, in welcher Höhe der Vergrößerungsfaktor bzw. die fraktale Dimension D den Korrelationsexponenten $\tau_{Hierarch}/\alpha_{Hierarch}$ beeinflusst. Emmerling^[6] konnte jedoch anhand einer halbanalytischer Betrachtungen experimentell ermittelter Daten und computergenerierten Perkolationsstrukturen zeigen, dass die fraktale Dimension D bei Silica Aerogelen keinen Einfluss auf den Korrelationsexponenten $\tau_{Aerogel}/\alpha_{Aerogel} = 2$ besitzt^[6]. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Korrelationsexponenten $\tau_{Hierarch}/\alpha_{Hierarch}$ und der fraktalen Dimension D ist nach dem Modell von Maynard grundsätzlich nicht

möglich, da die Exponenten $\tau_{Hierarch}$ und $\alpha_{Hierarch}$ im Gegensatz zur fraktalen Dimension D vom Anteil der *dangling bonds* am Festkörpergerüst und dem Anteil der auf Biegung belasteten Strukturelemente abhängen.

4.2.3 Computergenerierte Perkulationsmodelle

Computergenerierte Perkulationsmodelle stellen zusammenhängende und überwiegend zufallsgenerierte Strukturen dar, die sich als poröse Materialien interpretieren lassen. Sie bieten die Möglichkeit geometrische Strukturmerkmale statistisch isotroper Systeme zu modellieren und mathematisch zu beschreiben. Die makroskopischen Eigenschaften computergenerierter Strukturen lassen sich mit Finite-Elemente-Simulationen oder über halb-analytische Betrachtungen mit Hilfe des *nodes-links-blobs*-Modells berechnen.

Die Ergebnisse computergenerierter Perkulationsmodelle werden typischerweise auf die Besetzungswahrscheinlichkeit möglicher Plätze (Platzperkolation) und die Perkulationsschwelle p_c des Systems bezogen. Die Abhängigkeit der mechanischen Steifigkeit und der Wärmeleitfähigkeit von der Platzperkolation ($p - p_c$) wird im Rahmen dieser Arbeit in Anlehnung an die Dichteabhängigkeit der Eigenschaften poröser Materialien mit den Exponenten τ und α bezeichnet.

Die im folgenden abgeleitete mathematische Korrelation zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmeleitfähigkeit ist nur möglich, wenn die Perkulationsschwelle p_c deutlich kleiner ist, als die vorliegende Anzahl der Bindungen ($p_c \ll p$), da sich die thermische Perkulationsschwelle und die mechanische Perkulationsschwelle unterscheiden^[29].

Modell von deGennes (skalares Modell) DeGennes^[115] stellt basierend auf dem Prinzip der minimalen Energie einen allgemeingültigen Zusammenhang zwischen der makroskopischen Kraftkonstante Σ , die entweder den makroskopischen E-Modul der Struktur oder Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} bezeichnet, und der mikroskopischen Kraftkonstante σ_ξ eines perkolierenden Netzwerkelementes der Länge ξ (Clusterkorrelationslänge) her:

$$\Sigma \propto \xi^{2-d} \cdot \sigma_\xi . \quad (4.9)$$

d bezeichnet hierbei die euklidische Dimension der Struktur.

Die Kraftkonstante σ_ξ des perkolierenden Netzwerkelementes wird wiederum von der Kraftkonstanten der einzelnen Bindungen $\sigma_{Bindung}$ und von der Anzahl der *links* L_1 im Netzwerk bestimmt (*links* = Stellen, an denen keine Parallelschaltung von Bindungen vorliegt, siehe Abschnitt 2.1). Die computergenerierten Perkulationssysteme zeigen, dass die *links* in der Regel regelmäßig im Netzwerk verteilt sind und die mittlere Anzahl der *links* umgekehrt proportional mit der Platzperkolation ($p - p_c$) skaliert^[36,116,117]:

$$L_1 \propto (p - p_c)^{-1} . \quad (4.10)$$

Die Clusterkorrelationslänge ξ skaliert hingegen mit dem Exponenten ν mit der Platzperkolation ($p - p_c$):

$$\xi \propto (p - p_c)^{-\nu} . \quad (4.11)$$

Wenn, wie DeGennes^[115] in seinem skalaren Modell vorschlägt, die Kraftkonstante der Bindung $\sigma_{Bindung}$ wie bei einer linearen Feder behandelt wird, hängt die Kraftkonstante eines Netzwerkelementes σ_ξ umgekehrt proportional von der Anzahl der *links* L_1 ab

($\sigma_\xi \propto 1/L_1$), so dass sich die makroskopische Kraftkonstante Σ mit Gleichung (4.9) bis (4.11) als Funktion der Platzperkolation ($p - p_c$) formulieren lässt:

$$\Sigma_{skalar} \propto (p - p_c)^{1+\nu(d-2)} . \quad (4.12)$$

In dem skalaren Modell von deGennes skalieren sowohl die mechanische Steifigkeit der Struktur, als auch die Wärmeleitfähigkeit mit dem gleichen Exponenten $\tau_{skalar} = \alpha_{skalar} = 1 + \nu(d-2)$ mit der Platzperkolation ($p - p_c$). Die Korrelation der mechanischen Steifigkeit und der Wärmeleitfähigkeit über die Platzperkolation ($p - p_c$) führt zu einem konstanten Korrelationsexponenten:

$$\tau_{skalar} / \alpha_{skalar} = 1 . \quad (4.13)$$

Modellerweiterung: Biegedeformation Kantor^[118] schlägt vor, bei der mechanischen Steifigkeit nicht nur die Dehnung entlang einer Bindung, sondern auch die Biegeverformung der Netzwerkelemente zu berücksichtigen. In diesem Fall hängt die mikroskopische Kraftkonstante der mechanischen Betrachtung $\sigma_{\xi, mech}$ von der Anzahl der *links* und quadratisch von der Clusterkorrelationslänge ξ ab ($\sigma_\xi \propto 1/(L_1 \cdot \xi^2)$). Die makroskopische mechanische Steifigkeit Σ_{mech} berechnet sich mit Gleichung (4.9) bis (4.11) zu:

$$\Sigma_{Biegung} \propto (p - p_c)^{1+\nu d} . \quad (4.14)$$

Wird die mechanischen Steifigkeit nach Kantor mit dem skalaren Modell für die Wärmeleitfähigkeit von deGennes über die Platzperkolation ($p - p_c$) korreliert, ergibt sich ein Korrelationsexponent, der von dem Skalierungsexponenten ν der Clusterkorrelationslänge Gleichung (4.11) abhängt:

$$\frac{\tau_{Biegung}}{\alpha_{skalar}} = \frac{1 + \nu d}{1 + \nu(d - 2)} . \quad (4.15)$$

Modellerweiterung: variierende Kraftkonstanten Mit Hilfe des *Swiss-cheese* Modells kann zusätzlich zur ungeordneten Struktur eines perkolierenden Netzwerkes die Dicke d der Netzwerkelemente und damit eine Variation der Kraftkonstanten bei den einzelnen Netzwerkelementen $\sigma_{Bindung}$ berücksichtigt werden^[119]. Halperin et al.^[36] und Feng und Sen^[29] zeigen, dass bei einer einfachen Verteilungsfunktion der Form $\sigma_{Bindung} \propto d^x$ die mechanische Steifigkeit sensibler auf die Variation der Dicke reagiert, als die Wärmeleitfähigkeit, so dass sich auch der Korrelationsexponent verändert. Für den 3-dimensionalen Fall ergibt sich:

$$\frac{\tau_{Biegung,d}}{\alpha_{skalar,d}} = \frac{3, 5 + 3\nu}{1, 5 + \nu} . \quad (4.16)$$

Zusammenfassung der Perkolationstheorie In Abbildung 4.2 sind die Korrelationsexponenten, die aus den Skalierungsgesetzen der Perkolationstheorie abgeleitet wurden, dargestellt.

Solange sich die mechanischen Belastungen lediglich in Richtung eines Netzwerkelementes auswirken kann (skalares Modell), ist der Korrelationsexponent unabhängig

von der euklidischen Dimension und den strukturellen Details der Netzwerkstruktur ($\tau_{skalar}/\alpha_{skalar} = 1$). Wird berücksichtigt, dass sich die Netzwerkelemente bei einer mechanischen Belastung biegen, ergibt sich ein Korrelationsexponent $\tau_{Biegung}/\alpha_{skalar}$ der von der Homogenität der Struktur abhängt und davon, wie sich die Clusterkorrelationslänge mit der Platzperkolation verändert. Für eine statistisch isotrope 3-dimensionale Struktur mit einer homogenen Verteilung der *links* und einem typischen Wert für die Skalierungsexponenten die Clusterkorrelationslänge $\nu = 0,85$ ^[118], ergibt sich der Korrelationsexponent $\tau_{Biegung}/\alpha_{skalar}$ zu 1,9. Variieren die Kraftkonstanten der Netzwerkelemente wie im *swiss-cheese*-Modell, nimmt der Korrelationsexponent $\tau_{Biegung,d}/\alpha_{skalar,d}$ Werte > 2 an.

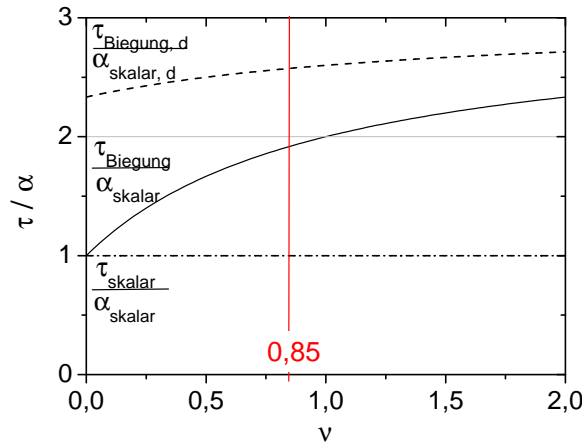


Abbildung 4.2: Korrelationsexponent τ/α als Funktion von ν , der die Skalierung der Clusterkorrelationslänge mit der Platzperkolation beschreibt^[108].

4.3 Modellierung des Zusammenhangs ohne Einbezug mikrostruktureller Informationen (*effective-media-theory*)

Im Rahmen der *effective-media-theory* lassen sich die Eigenschaften poröser Materialien modellieren, ohne auf die geometrischen Details der Mikrostruktur einzugehen (siehe Abschnitt 2.2 und 2.3). Mit dem Prinzip der minimalen Energie lässt sich eine untere und eine obere Grenze für den Wert einer gesuchten Materialeigenschaft berechnen (siehe Abschnitt 2.2 und 2.3).

Standardmäßig werden die Grenzen für einen Materialkennwert als Funktion der Porosität ermittelt. Sie können aber auch als Funktion eines anderen Materialkennwertes berechnet werden, wenn die physikalische Beschreibung der betrachteten Eigenschaften die gleiche mathematische Form besitzt (*cross-property-relation*)^[7].

Da sowohl die Steifigkeitskonstante \mathbf{C} als auch die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} eine Proportionalität \mathbf{D} zwischen einem Stromfeld \mathbf{J} (englisch: *flux*) und einem Gradientenfeld \mathbf{E} (englisch: *intensity*) bezeichnen ($\mathbf{J} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}$, siehe Abschnitt 2.2 und 2.3), lässt sich für diese beiden Materialeigenschaften eine *cross-property-relation* aufstellen^[7,49,54,55,120–122].

Die *cross-property-relation* zeigt, dass kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der mechanischen Steifigkeit und der Wärmeleitfähigkeit der porösen Struktur vorliegt, da der Verschiebungstensor \mathbf{u} , der zur Berechnung des Dehnungsfeldes herangezogen wird, im Gegensatz zur Temperatur T , die zur Berechnung des Temperaturfeldes herangezogen wird, eine vektorielle Größe ist^[7,49]. Auch wenn die Annahmen von Hashin-Shtrikman^[56] verwendet wird und die Porosität als bekannte Strukturinformation berücksichtigt wird, bleibt ein Bereich möglicher Kombinationen für diese Materialkennwerte bestehen. Für den nach Gleichung (2.17) definierten Korrelationsexponent τ/α kann lediglich abgeleitet werden, dass er Werte > 1 annimmt^[7,123].

In Abbildung 4.3 wird für 2-dimensionale poröse Strukturen und eine statistisch isotrope Voronoi-Struktur gezeigt, dass sich mit Hilfe der *cross-property-relation* eine untere Schranke für die Wärmeleitfähigkeit der Struktur ermitteln lässt, die spezifischer ist, als die untere Hashin-Shtrikman Schranke (> 0). Der Bereich möglicher Werte für die Wärmeleitfähigkeit wird durch die Angabe der *cross-property-relation* und der Porosität deutlich eingeschränkt. In dem gezeigten Beispiel wird der Bereich möglicher Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} durch die Angabe des Kompressionsmoduls zudem stärker eingegrenzt als durch die Angabe des Schubmoduls^[55,124]. Um den Zusammenhang zwischen der mechanischen Steifigkeit und der Wärmeleitfähigkeit bei einem porösen Material zu untersuchen, bedarf es somit einer spezifische Angabe des betrachteten mechanischen Kennwertes.

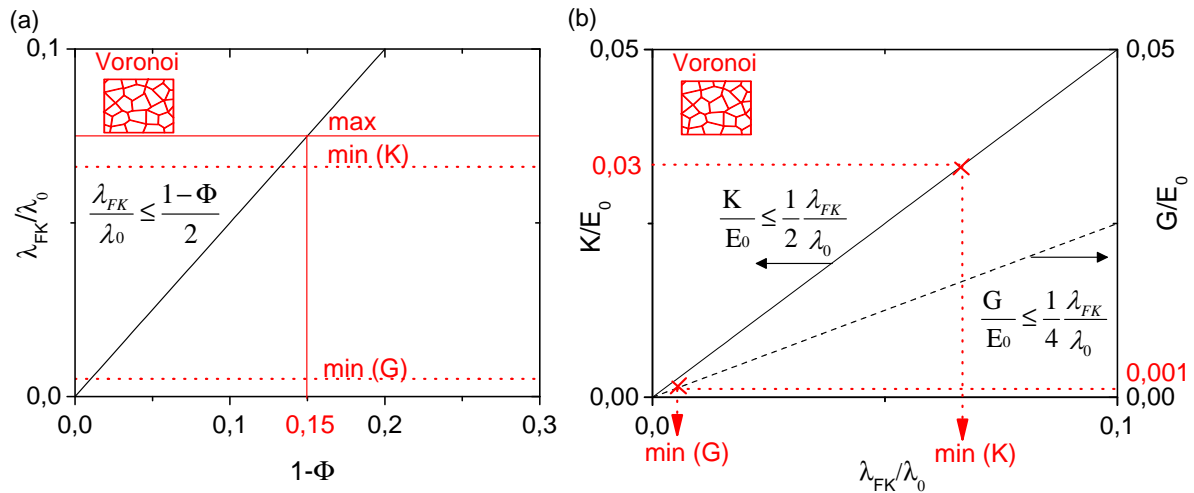


Abbildung 4.3: (a) Hashin-Shtrikman Grenze der relativen Wärmeleitfähigkeit λ_{FK}/λ_0 als Funktion der Porosität $(1 - \Phi)$ für 2-dimensionale poröse Strukturen^[55] und (b) *cross-property-relation* zwischen dem relativen Kompressions- K/E_0 bzw. Schubmodul G/E_0 und der relativen Wärmeleitfähigkeit λ_{FK}/λ_0 . Am Beispiel einer Voronoi-Struktur (rot) mit bekannter Porosität Φ , bekanntem Kompressions- K/E_0 und Schubmodul G/E_0 werden Werte für den minimal und maximal möglichen Wert der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK}/λ_0 graphisch hergeleitet.

4.4 Zusammenfassung theoretisch ermittelter Zusammenhänge

Mit den Ansätzen aus der *effective-media-theory* können die mechanische Steifigkeit und der Wärmetransport über das Festkörpergerüst eines porösen Materials in Verbindung gebracht werden, ohne auf die geometrischen Merkmale der Mikrostruktur einzugehen. Die *cross-property-relation* zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmeleitfähigkeit zeigt, dass die mechanische Steifigkeit und die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} , die den Wärmetransport über das Festkörpergerüst poröser Materialien beschreibt, nicht eindeutig miteinander verknüpft sind, weil die mechanischen Verschiebungen richtungsabhängig sind und die Temperatur einen skalaren Wert darstellt.

Durch die Angabe der Porosität und mechanischen Steifigkeit lässt sich ein Bereich möglicher Werte für die Wärmeleitfähigkeit einer Struktur ermitteln. Sind Wärmeleitfähigkeit und Probendichte bekannt, lässt sich umgekehrt ein Bereich für die mögliche mechanische Steifigkeit des hochporösen Materials ermitteln. Der Bereich lässt sich noch weiter einschränken, wenn Informationen zum geometrischen Aufbau der Struktur berücksichtigt werden.

Wird die Struktur des Festkörpergerüsts hochporöser Materialien mit dem Einheitszellenmodell beschrieben, ergibt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst. Der Zusammenhang lässt sich mit einem Korrelationsexponent ($\tau/\alpha = 2$) beschreiben und kann im wesentlichen auf die Biegedeformation der Netzwerkelemente zurückgeführt werden, da die Stärke der Durchbiegung stärker mit den geometrischen Eigenschaften der Struktur skaliert, als der Wärmetransport über das Festkörpergerüst. Dieser Zusammenhang gilt jedoch nur für poröse Strukturen deren Einheitszelligeometrie, Anordnung der Zellen im Festkörpergerüst und Querschnittsgeometrie der Netzwerkelemente sich nicht verändern.

Auch für statistisch isotrope Materialien lässt sich ein quadratischer Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst ableiten: Computergenerierte Perkolationsstrukturen und analytische Modelle, die zur Beschreibung makroskopischer Eigenschaften von Aerogelen herangezogen werden, zeigen, dass weder *dangling bonds*, der Umwegfaktor der gekrümmten Netzwerkelemente, noch die fraktale Dimension einer statistisch isotropen Struktur den quadratischen Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei hochporösen Materialien beeinflussen. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass der wesentliche Charakter der mikroskopischen Biegeverformung und des Wärmetransports entlang der Netzwerkelemente durch eine Veränderung dieser Strukturmerkmale nicht beeinflusst wird.

Der wesentliche Charakter der mechanischen Verformung ändert sich hingegen, wenn die Netzwerkelemente nicht mehr gebogen sondern gestaucht werden. Auch wenn die Clusterkorrelationslänge einer Probenserie nicht-linear mit der Dichte skaliert oder die Netzwerkelemente unterschiedliche Durchmesser aufweisen, verändern sich die mikroskopischen Belastungssituationen derart, dass der Zusammenhang zwischen der mechanischen Steifigkeit und dem Wärmetransport über das Festkörpergerüst der Probenserie

von der quadratischen Korrelation abweicht.

Der wesentliche Charakter des Wärmetransports verändert sich hingegen, wenn die strukturellen Modifikationen die Energie- und Transporteigenschaften der Phononen beeinflussen, die für den Wärmetransport relevant sind.

Mit Hilfe der vereinfachten Phonondiffusionsgleichung konnten die Oberflächenchemie der Aerogele und der Vergrößerungsfaktor eines hierarchischen Systems als Struktureigenschaften identifiziert werden, die den Wärmetransportmechanismus hochporöser Materialien verändern, ohne Einfluss auf die mechanischen Verformungsmechanismen zu nehmen.

5 Experimentelle Betrachtung des Zusammenhangs: Messergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst anhand von vier Probenserien untersucht. Die Probenserien wurden so gewählt, dass sich innerhalb einer Serie nur wenige und definierte Strukturparameter verändern, damit der Einfluss eines Strukturparameters auf den Zusammenhang identifiziert werden kann. Im Anhang ist eine Übersichtstabelle über die strukturellen Veränderungen der Probenserien gegeben.

5.1 Polyurethan-Schäume

Die Probenserie der Polyurethan-Schäume (PU-Schäume) besteht aus 6 Proben eines offenporigen, weichelastischen Schaums auf Polyesterbasis, die von der Firma ISP Filterschaum^[125] für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt wurden. Die Schäume weisen eine gute Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln auf, sind zwischen $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturbeständig und werden typischerweise für technische Anwendungen wie Luftfilter oder Schallschutz eingesetzt.

Die Proben der Serie besitzen alle die gleiche Dichte $(30 \pm 2)\text{ kg/m}^3$, jedoch unterschiedliche Porengrößen und werden entsprechend ihrer Poren pro Inch (*PPI*) bezeichnet (siehe Abbildung 5.1).

5.1.1 Experimentelles Vorgehen und Messergebnisse

Die Messwerte der PU Schäume sind im Anhang A aufgeführt.

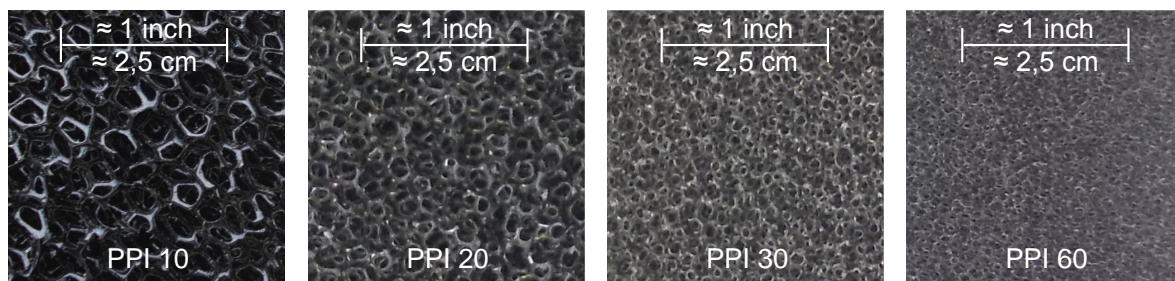


Abbildung 5.1: Fotos von 4 PU-Schäumen gleicher Dichte (30 kg/m^3) aber deutlich unterschiedlicher Porengröße. *PPI* bezeichnet die Anzahl der Poren per Inch.

Mikrostruktur Die mittlere Porengröße wurde mit der Schieblehre oder dem Rasterelektronenmikroskop bestimmt und nimmt innerhalb der Probenserie von Probe PPI 10 bis Probe PPI 80 von etwa 5 mm auf 0,5 mm ab. Die Messwerte sind in Tabelle A.1 dargestellt. Die Zellstreben des Festkörpergerüsts besitzen einen dreieckigen Querschnitt mit einem konstanten Strebendicke zu Strebenlänge Verhältnis von 0,2.

Bei den PU-Schäumen lässt sich eine isotrope Mikrostruktur mit einer schmalen Porengrößenverteilung beobachten.

Mechanische Steifigkeit Zur Ermittlung der mechanischen Steifigkeit wurden Druckprüfungen nach DIN 3386^[86] mit der Universal-Prüfmaschine an quaderförmigen Proben durchgeführt. Die Proben wiesen eine normgerechte Grundfläche von $(0,3 \times 0,3) \text{ m}^2$ und eine Höhe von 30 mm auf.

Die σ - ϵ -Kurve der PU-Schäume zeigen das typische Verformungsverhalten eines weichelastischen Schaumstoffes (siehe Abbildung 2.2 und Messwerte in Abbildung A.1). Um die mechanische Steifigkeit der PU-Schäume zu vergleichen, wurde der E-Modul und der CV_{40} -Wert herangezogen, der die Druckspannung beschreibt, die notwendig ist, um das Material um 40 % zu stauchen.

Die aus jeweils vier Messungen gemittelten Werte für den E-Modul und den CV_{40} -Wert sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Als Messunsicherheit für die Kennwerte wird die Standardabweichung der Wiederholungsmessungen angegeben. Die hohe relative Messunsicherheit lässt sich darauf zurückführen, dass die σ - ϵ -Kurven der Schäume keinen ausgeprägten linear-elastischen Bereich aufweisen.

Im Rahmen der Messunsicherheit weisen alle PU Schäume mit einem mittleren Wert von $(0,085 \pm 0,013) \text{ MPa}$ den gleichen E-Modul auf. Die ermittelten CV_{40} -Werte der PU-Schäume sind mit $3,5 < CV_{40} \text{ (MPa)} < 5$ etwa 10 % größer als die im Materialdatenblatt angegebenen Werte.

Wärmeleitfähigkeit Der Wärmedurchlasskoeffizient der evakuierten Proben PPI 10, PPI 20, PPI 30 und PPI 60 wurde für eine mittlere Temperatur von 20 °C mit der Plattenapparatur Lola 3 ermittelt. Um die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} zu ermitteln, die den Wärmetransport über das Festkörpergerüst beschreibt, wurde der Anteil der über Strahlung transportierten Wärme vom Messwert abgezogen. Die über Strahlung transportierte Wärme wurde nach Gleichung (3.21) mit Hilfe temperaturabhängiger Messungen bei 40 °C, 50 °C und 60 °C ermittelt. Die Temperaturdifferenz zwischen den Platten betrug jeweils 10 K. Auf der Oberfläche der Platten wurde eine Aluminiumfolie angebracht, um den Emissionsgrad der Platten auf $\epsilon < 0,05$ zu verringern. Die Proben wurden für die Wärmeleitfähigkeitsmessung auf einen Durchmesser von 120 mm zugeschnitten und die Probenhöhe mit Hilfe von vier Stützen während der Messung aufrecht erhalten. Die Messwerte sind in Abbildung A.2 dargestellt.

Der ermittelte Wert für den Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei 20 °C, ist in Tabelle 5.1 aufgeführt. Bei einem Mittelwert von $(3,6 \pm 1,3) \times 10^{-3} \text{ W/(mK)}$ weisen alle Proben der Serie einen vergleichbaren Wert für die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} auf. Die Unsicherheit der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} ergibt sich aus der Messunsicherheit von 5 %

Tabelle 5.1: Wärmeleitfähigkeit und mechanische Kenngrößen der PU-Schäume bei Raumtemperatur. Die Wärmeleitfähigkeit der Proben *PPI* 45 und *PPI* 80 wurden nicht gemessen.

| | E-Modul $E/$ (10^{-3} MPa) | Druck- spannungswert $CV_{40}/$ (10^{-3} MPa) | „Strahlungs- wärmeleitfähigkeit“ $\lambda_{rad}/$ (10^{-3} W/(mK)) | „Festkörper- wärmeleitfähigkeit“ $\lambda_{FK}/$ (10^{-3} W/(mK)) |
|--------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| PPI 10 | 65 ± 10 | $6,04 \pm 0,16$ | $7,7 \pm 0,4$ | $3,8 \pm 1,0$ |
| PPI 20 | 93 ± 13 | $5,34 \pm 0,14$ | $7,8 \pm 0,4$ | $4,9 \pm 1,0$ |
| PPI 30 | 73 ± 8 | $4,72 \pm 0,13$ | $8,7 \pm 0,4$ | $3,9 \pm 1,0$ |
| PPI 45 | 83 ± 8 | $5,58 \pm 0,16$ | – | – |
| PPI 60 | 95 ± 13 | $5,05 \pm 0,18$ | $7,9 \pm 0,3$ | $1,9 \pm 0,8$ |
| PPI 80 | 102 ± 29 | $5,90 \pm 0,25$ | – | – |

und der Unsicherheit des ermittelten Strahlungswärmetransportes. Da der Wärmetransport über das Festkörpergerüst nur einen geringen Anteil am Messwert einnimmt, ist die relative Messunsicherheit mit bis zu 30 % sehr hoch.

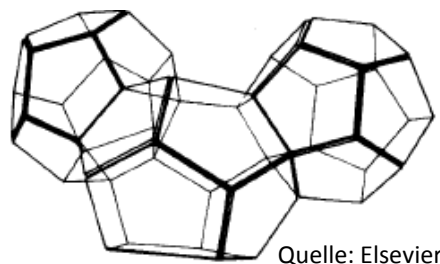
Probe *PPI* 60, deren Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} merklich kleiner als der Mittelwert ist, wird in der doppel-logarithmischen, graphischen Zusammenfassung der Ergebnisse in Abschnitt 5.5 aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.

5.1.2 Diskussion der Messergebnisse

Der Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst wird anhand eines Strukturmodells diskutiert.

Strukturmodell Die PU-Schäume besitzen eine isotrope und geordnete Mikrostruktur, so dass das Einheitszellenmodell zur Beschreibung ihrer Eigenschaften herangezogen werden kann (siehe Abschnitt 4.1).

Im Vergleich zu dem Kubusmodell von Gibson und Ashby^[1], der hcc-fcc-Anordnung von Zellstreben von Ko^[14] und dem Tetrakaiderkäedermodell von Zhang^[15], beschreibt der pentagonale Dodekaeder von Menges und Knipschild^[13] (siehe Abbildung 5.2) sowohl die beobachtete Zellgeometrie als auch die makroskopische Dichte und den experimentell ermittelten E-Modul der PU-Schäume am besten (siehe Tabelle A.2).



Quelle: Elsevier

Abbildung 5.2: Skizze des pentagonalen Dodekaeders von Menges und Knipschild^[13].

Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst Die PU-Schäume werden weisen im Rahmen der Messunsicherheit alle den gleichen E-Modul und den gleichen Wert für die Wärmeleitung über das Festkörpergerüst auf. Die Porengröße besitzt keinen Einfluss auf die hier betrachteten makroskopischen Materialeigenschaften.

Diese Messergebnisse lassen sich mit der dem Einheitszellenmodell vereinbaren: Solange sich die Zellgeometrie und die Anordnung der Einheitszellen innerhalb einer Probenserie nicht verändern, hängen der E-Modul und die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} allein vom Verhältnis der Strebendicke zur Strebenlänge ab (siehe Tabelle A.2).

5.2 Isotrope Polyurea Aerogele

Aus der Reaktion von Desmodur[®] N3300A (Aliphatic Polyisocyanat) mit Wasser wurde über überkritische Trocknung in CO₂ eine Serie von 6 Polyurea (PUA) Aerogelen unterschiedlicher Dichte hergestellt (Probe A bis F, siehe Abbildung 5.3). Die Proben zeichnen sich durch eine starke mikrostrukturelle Veränderung der Netzwerkelemente aus. Experimentelle Ergebnisse dieser Probenserie sind in Weigold et al.^[126] und Weigold und Reichenauer^[108] veröffentlicht.

Synthese und Dichte Die Synthese der Proben wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. Leventis am Department of Chemistry der Missouri University of Science and Technology in Rolla durchgeführt. Nähere Informationen zur Synthese sind der Veröffentlichung von Leventis et al.^[127] zu entnehmen. Die verwendete Menge an Monomerkonzentration (Menge an Desmodur[®] N3300A pro 94 mL Aceton) und die daraus resultierenden Aerogeldichten der Proben A bis F sind in Abbildung 5.3 aufgeführt. Für die Messungen wurden mehrere Exemplare einer Probe mit einer Länge von etwa 50 mm und einem Durchmesser von etwa 18 mm hergestellt.

Untersuchungen der chemischen Struktur zeigen, dass alle PUA Aerogele dieser Serie aus dem gleichen unporösen Festkörpermaterial aufgebaut sind. Die Dichte des

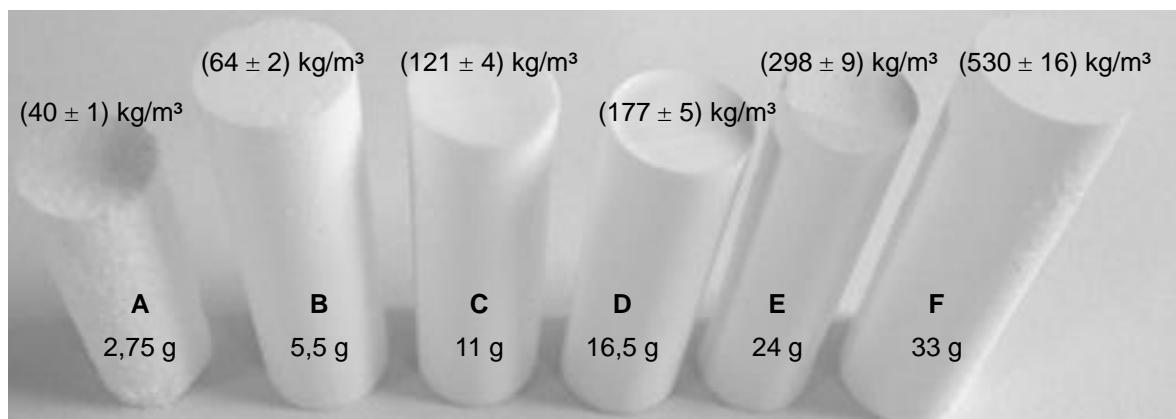


Abbildung 5.3: Foto der PUA Aerogele A bis F mit Angabe zu ihrer Dichte und der jeweils verwendete Menge an Desmodur[®] N3300A pro 94 mL Aceton^[126].

unporösen Festkörpermateriale wurde mit Heliumpyknometrie zu $(1240 \pm 120) \text{ kg/m}^3$ bestimmt^[126,127].

5.2.1 Experimentelles Vorgehen und Messergebnisse

Die Messwerte der isotropen PUA Aerogele sind im Anhang B aufgeführt.

Mikrostruktur Zur Ermittlung mikrostruktureller Details wurden die Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) untersucht. Zudem wurde eine mittlere Porengröße aus gasdruckabhängigen Hitzdrahtmessungen ermittelt.

Für die REM Aufnahmen wurden die Proben mit Gold-Palladium besputtert. Die Aufnahmen zeigen, dass die PUA Aerogele niedriger Dichte aus zylindrischen Netzwerkelementen mit nahezu konstantem Durchmesser bestehen und sich damit deutlich von den PUA Aerogelen hoher Dichte unterscheiden, die eine perlenkettenartige Netzwerkstruktur aufweisen (siehe Abbildung 5.4). Der Durchmesser der sphärischen Partikel ist hierbei merklich größer als der Durchmesser der zylindrischen Netzwerkelemente. Bei den Proben *C* und *D* lassen sich vereinzelt sphärische Partikel auf den zylindrischen Netzwerkelementen beobachten. Die Durchmesser der Netzwerkelemente sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

Während die Proben *B* bis *F* im μm -Bereich eine homogene Struktur aufweisen, fügen sich die Netzwerkelemente bei Probe *A* zu etwa $10 \mu\text{m}$ großen, miteinander vernetzten sphärischen Gebilden zusammen.

Die SAXS Messungen wurden an 1 mm dicken Scheibchen der Proben durchgeführt. Aus dem Porodbereich der Streukurven wurde die massenspezifische Oberfläche ermittelt. Die Messergebnisse und massenspezifischen Oberflächen sind in Abbildung B.1 dargestellt. Aus der massenspezifischen Oberfläche lässt sich nach Gleichung (3.4) und (3.2) ein mittlerer Durchmesser für die Netzwerkpartikel und Poren der Struktur ermitteln. Die ermittelten Kenngrößen für die PUA Aerogele sind in Abbildung 5.4 zusammengestellt.

Eine mittlere Porengröße wurde auch aus der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle abgeschätzt, die sich mit Hilfe der Knudsen-Gleichung (3.19) aus gasdruckabhängigen Hitzdrahtmessungen ableiten lässt (siehe Abbildung B.3). Die ermittelten Porengrößen sind in Abbildung 5.4 beigefügt.

Unabhängig davon, welche Messmethode herangezogen wird, zeigt sich im Dichtebereich $100 < \rho / (\text{kg/m}^3) < 300$ ein struktureller Übergangsbereich, in dem sowohl der Durchmesser der Netzwerkelemente als auch die mittlere Porengröße mit der Probendichte ansteigt. In diesem Dichtebereich lässt sich eine starke geometrische Veränderung der Mikrostruktur von zylindrischen zu perlenkettenartigen Netzwerkelementen beobachten.

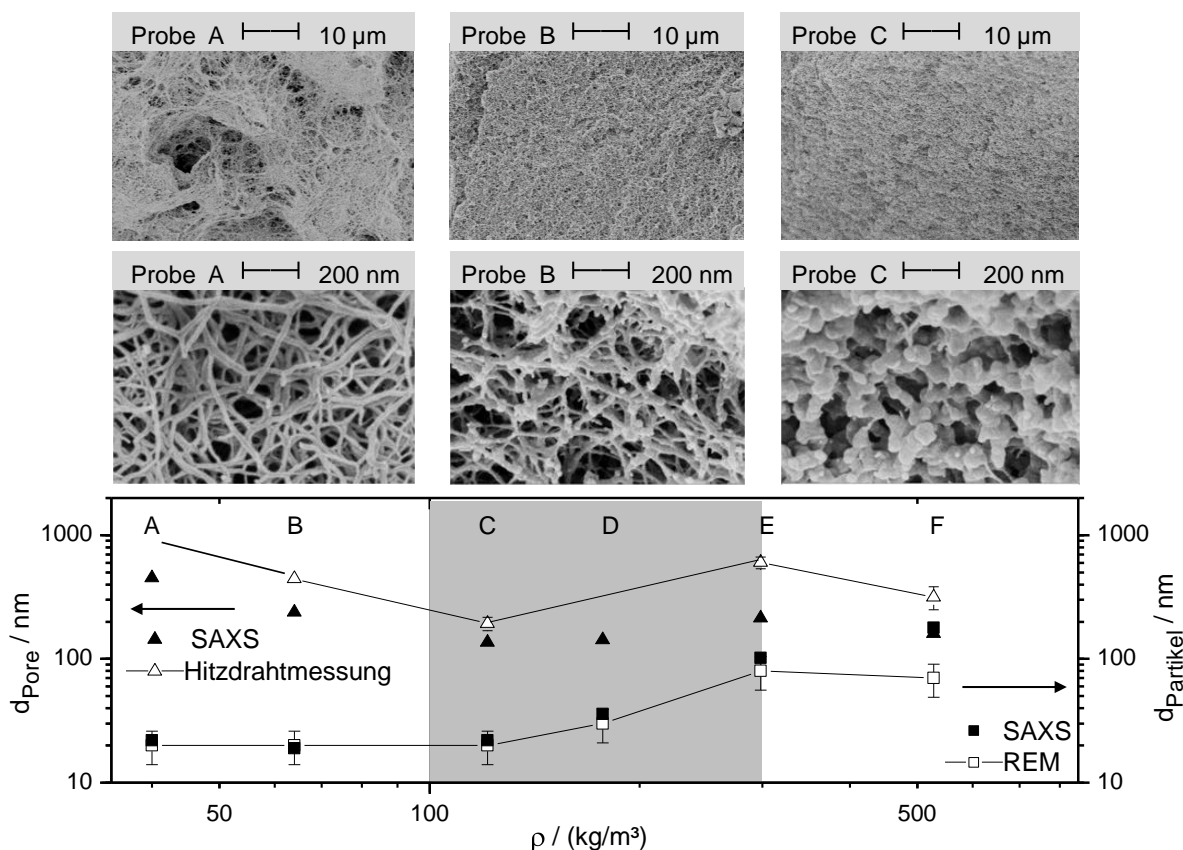


Abbildung 5.4: (a) REM Bilder und (b) mittlere Porengröße (aus REM, SAXS- und Hitzdrahtmessungen) der PUA Aerogele A bis F als Funktion der Dichte. Die Linien verdeutlichen die Dichteabhängigkeit der strukturellen Veränderungen. Im grau markierten Dichtebereich findet der Übergang von zylindrischen zu perlenkettenartigen Netzwerkelementen statt. [126].

Mechanische Steifigkeit Die Steifigkeitskonstante c_{11} der PUA Aerogele wurde mit Hilfe von Ultraschallmessungen und Gleichung (3.14) an 4 bis 10 mm langen Teilstücken der Proben ermittelt. Die Schallgeschwindigkeiten und die daraus ermittelten Steifigkeitskonstanten c_{11} sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

Die Schallgeschwindigkeit und Steifigkeitskonstanten c_{11} steigen im Übergangsbereich, in dem der mikrostrukturelle Übergang von zylindrischen zu perlenkettenartigen Netzwerkelementen stattfindet, weniger stark an als im niedrigen und hohen Dichtebereich der Probenreihe. Eine Beschreibung der Dichteabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit bzw. der Steifigkeitskonstante c_{11} mit einem einheitlichen Exponent δ bzw. τ über den gesamten Dichtebereich ist bei dieser Probenreihe nicht möglich.

Die Wellenlänge der Schallwelle liegt bei Probe A mit etwa 300 μm in einer vergleichbaren Größenordnung wie die Inhomogenitäten der Netzwerkstruktur, so dass die Probe nicht als makroskopisch homogen betrachtet werden kann und unklar ist, ob der ermittelte Wert die effektive Steifigkeitskonstante c_{11} der Probe A beschreibt (siehe Abschnitt 3.2.2).

Wärmeleitfähigkeit Die Wärmeleitfähigkeit der PUA Aerogele bei Raumtemperatur wurde mit der Hitzdrahtmethode gemessen. Die massenspezifische Wärmekapazität c_p

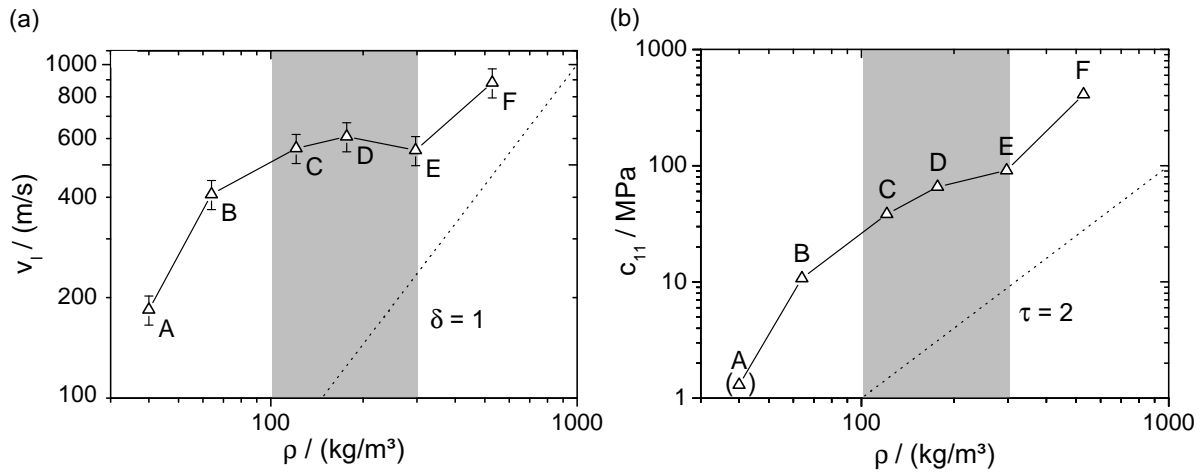


Abbildung 5.5: (a) Schallgeschwindigkeit und (b) Steifigkeitskonstante c_{11} der PUA Aerogele A bis F. Die Messunsicherheiten der Probendichte und Steifigkeitskonstante c_{11} sind mit $< 10\%$ kleiner als die Symbole der Messpunkte. Die Messwerte sind über Linien verbunden, um den Verlauf der Messkurve im Vergleich zu den Skalierungsgesetzen $\delta = 1$ und $\tau = 2$ (nach Gleichung (2.20) und (2.19)) besser zu sehen. Im grau markierten Dichtebereich findet der Übergang von zylindrischen zu perlenkettenartigen Netzwerkelementen statt.

der Proben wurde zuvor mit dem MDSC bei 23°C zu $(1,26 \pm 0,06) \text{ J}/(\text{gK})$ bestimmt^[126]. Der Rosseland gemittelte massenspezifische Extinktionskoeffizient e^* der Proben wurde aus infrarotspektrometrischen Messungen zu $(34 \pm 4) \text{ m}^2/\text{kg}$ ermittelt^[126]. Die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} , die den Wärmetransport über das Festkörpergerüst beschreibt, ergibt sich aus der Wärmeleitfähigkeit der evakuierten Proben unter Abzug der über Strahlung transportierten Wärme.

Bei den optisch dicken Proben C bis F konnte der Wärmetransport über Strahlung anhand des massenspezifischen Extinktionskoeffizienten e^* mit einer Messunsicherheit von etwa 15% berechnet werden (Gleichung (3.17)). Bei den optisch dünnen Proben A und B wurde der Anteil der Wärmeübertragung über Strahlung am Messwert nach Gleichung (3.18) aus temperaturabhängiger Wärmeleitfähigkeitsmessungen abgeschätzt. Die Wärmeleitfähigkeit der Proben wurde hierfür bei 20°C , 30°C , 60°C und 70°C gemessen. Messwerte und Strahlungsbeiträge sind in Tabelle B.1 und Abbildung B.2 aufgeführt. Die Wärmeleitfähigkeit der evakuierten Proben wurde mit der Knudsen-Gleichung (3.19) aus gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeitsmessungen ermittelt. Die Messwerte sind in Abbildung B.3 und Tabelle B.1 aufgeführt.

Die ermittelte Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} der isotropen PUA Aerogele ist in Abbildung 5.6 als Funktion der Dichte dargestellt. Die Messunsicherheit ergibt sich aus den Fitparametern der gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeitsmessungen und der Unsicherheit des Wärmetransports über Strahlung.

Abbildung 5.6 zeigt, dass die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} in dem Dichtebereich, in dem der mikrostrukturelle Übergang von zylindrischen zu perlenkettenartigen Netzwerkelementen stattfindet, weniger stark ansteigt, als im niedrigen und hohen Dichtebereich der Probenserie. Eine Beschreibung der Dichteabhängigkeit mit einem einheitlichen Exponent α über den gesamten Dichtebereich ist damit bei dieser Probenserie nicht möglich.

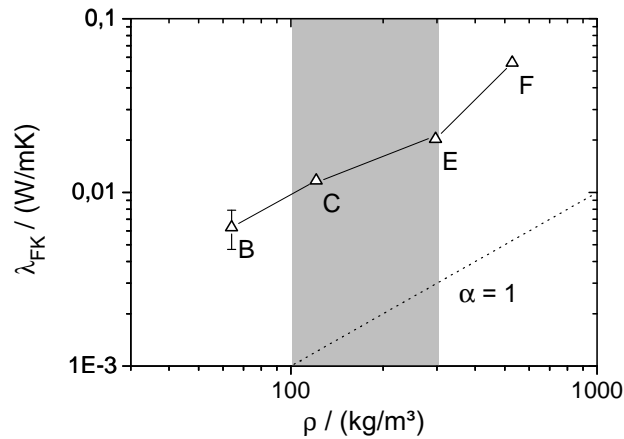


Abbildung 5.6: Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} der PUA Aerogele bei Raumtemperatur als Funktion der Dichte. Für Probe *A* konnte keine Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} ermittelt werden und Probe *D* wurde nicht gemessen. Die Messwerte sind über Linien verbunden, um den Verlauf der Messkurve im Vergleich zu einem Skalierungsgesetz nach Gleichung (2.18) mit $\alpha = 1$ besser zu sehen. Die Messunsicherheit der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} ist bei den Proben *C* bis *F* und der Probendichte kleiner als die Symbole der Messpunkte. Im grau markierten Dichtebereich findet der Übergang von zylindrischen zu perlenkettenartigen Netzwerkelementen statt.

5.2.2 Diskussion der Messergebnisse

Die Dichteabhängigkeit und der Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} wird anhand eines Strukturmodells diskutiert.

Strukturmodell Die Charakterisierung der Probenserie hat gezeigt, dass die strukturellen Veränderungen in der Serie der PUA Aerogele vom Dichtebereich abhängen. Im niedrigen und hohen Dichtebereich steigt die Anzahl der Netzwerkelemente mit der Probendichte an, so dass die Länge der Netzwerkelemente und die mittlere Porengröße der Struktur abnimmt (siehe Abbildung 5.7 (a) und (c)). Im mittleren Dichtebereich $100 < \rho / (\text{kg/m}^3) < 300$ verändern sich die zylindrischen zu perlenkettenartigen Netzwerkelementen (siehe Abbildung 5.7 (b)). Der Durchmesser der Partikel ist hierbei größer als der Durchmesser der zylindrischen Netzwerkelemente.

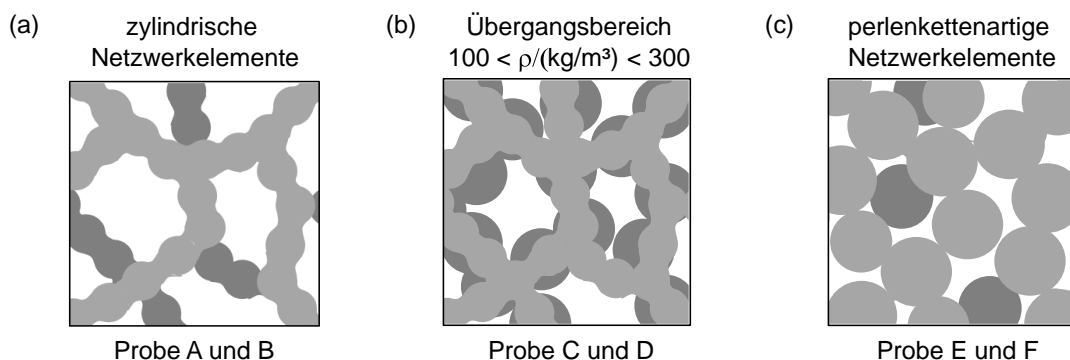


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung struktureller Veränderungen bei den PUA Aerogelen. Die bei zunehmender Probendichte hinzukommende Masse ist dunkel eingefärbt ^[108,126].

Dichteabhängigkeit der mechanischen Steifigkeit und der Wärmeleitfähigkeit

Die Dichteabhängigkeit der Steifigkeitskonstante c_{11} und die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} der isotropen PUA Aerogele lassen sich nicht mit einem Skalierungsverhalten der Form $c_{11} \propto \rho^\tau$ und $\lambda_{FK} \propto \rho^\alpha$ beschreiben. Im Dichtebereich zwischen $100 < \rho / (\text{kg/m}^3) < 300$ steigt sowohl die Steifigkeitskonstante c_{11} als auch die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} merklich schwächer an, als in den Bereichen niedriger und hoher Dichte. Dies lässt sich drauf zurückführen, dass hier ein struktureller Übergang von zylindrischen zu sphärischen Netzwerkelementen vorliegt. Bei dieser mikrostrukturellen Veränderung erhöht sich die Probendichte, ohne dass sich der kleinste, sich wiederholende Durchmesser der Netzwerkelemente merklich verändert (siehe Abbildung 5.7 (b)).

Die Messergebnisse zeigen, dass die mechanische Steifigkeit und der Wärmetransport über das Festkörpergerüst vom kleinsten bzw. effektiven Durchmesser der Netzwerkelemente abhängen. Eine perlenkettenartige Netzwerkgeometrie ist hierbei erwartungsgemäß weniger effizient, als wenn die Netzwerkelemente bei vergleichbarer Probendichte eine zylindrische Form aufweisen.

Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst Wird die mechanische Steifigkeit c_{11} als Funktion der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} aufgetragen, lassen sich die Proben der Serie trotz ihrer stark unterschiedlichen mikrostrukturellen Eigenschaften nach Gleichung (2.17) mit einem Exponenten τ/α von $1,7 \pm 0,1$ fiten (siehe Abbildung 5.8).

Der experimentell ermittelte Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst der isotropen PUA Aerogele weicht von der quadratischen Korrelation $\tau/\alpha = 2$ ab, die für hochporöse Materialien erwartet wird (siehe Kapitel 4). Eine Abweichung vom quadratischen Zusammenhang lässt sich prinzipiell darauf zurückführen, dass entweder der wesentliche Charakter der mechanischen Steifigkeit oder des Wärmetransportes durch die mikrostrukturellen Veränderungen beeinflusst wird (siehe theoretische Betrachtungen in Kapitel 4).

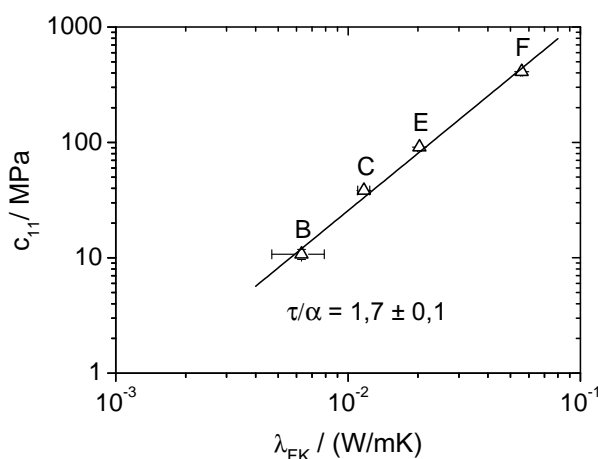


Abbildung 5.8: Zusammenhang zwischen Steifigkeitskonstanten c_{11} und Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} bei den PUA Aerogelen. Die Messwerte wurden nach Gleichung (2.17) gefittet. Bei den Proben C bis F sind die Messunsicherheiten kleiner als die Symbole der Messpunkte.

Im Fall der PUA Aerogele konnte nicht abschließend geklärt werden, welche Strukturparameter für die Abweichung zwischen gemessener Korrelation ($\tau/\alpha = 1,7$) und typischer Korrelation ($\tau/\alpha = 2$) verantwortlich sind. Bei den PUA Aerogelen hoher Dichte, die aus gekrümmten, perlenkettenartigen Netzwerkelementen aufgebaut sind, kann zum Beispiel eine andere Form der Biegedeformation vorliegen, als bei den PUA Aerogelen niedriger Dichte, die aus geraden zylindrischen Netzwerkelementen aufgebaut sind. Auch ein schwacher Anstieg der Clusterkorrelationslänge mit der Probendichte könnte für den Korrelationsexponent $\tau/\alpha < 2$ verantwortlich sein. Ebenso könnte aber auch der Wärmetransport entlang der Netzwerkelemente in stärkerem Maße ansteigen, als der Anstieg der mechanischen Steifigkeit vermuten lässt. Welche Auswirkungen die strukturellen Veränderungen der isotropen PUA Aerogele auf die Energie und Transportprozesse von Phononen besitzen, wird in Kapitel 6 diskutiert.

5.3 Anisotrope Polyurea Aerogele

Die dritte experimentell untersuchte Probenserie besteht aus irreversibel verformten Polyurea (PUA) Aerogelen, deren Probendichte durch eine uniaxiale Kompression schrittweise erhöht wurde. Die Mikrostruktur uniaxial komprimierter PUA Aerogele zeichnet sich durch eine anisotrope Anordnung der Netzwerkelemente aus. Die Ergebnisse wurden von Weigold und Reichenauer^[108,128] veröffentlicht.

Synthese und Dichte Für die Ausgangsprobe dieser Messreihe wurde ein PUA Aerogel nach der Synthesevorschrift von Leventis^[127] aus Desmodur[®] N3300 und mit der gleichen Monomerkonzentration hergestellt, wie bei Probe A aus der Serie der isotropen PUA Aerogele (Abschnitt 5.2). Nähere Informationen zur Probensynthese sind im Anhang C zusammengestellt. Die überkritische Trocknung des Materials wurde am Institut der Thermischen Verfahrenstechnik an der Technischen Universität Hamburg-Harburg durchgeführt (Arbeitsgruppe Prof. Smirnova).

Die Ausgangsprobe besitzt einen Durchmesser von 80 mm, eine Höhe von 25 mm und eine Dichte von $(28,4 \pm 0,3) \text{ kg/m}^3$. Durch die uniaxiale Kompression wurde die Probendichte bis auf $(600 \pm 100) \text{ kg/m}^3$ erhöht. Die strukturellen, mechanischen und thermischen Eigenschaften wurden jeweils an einzeln komprimierten Teilstücken der Ausgangsprobe bestimmt.

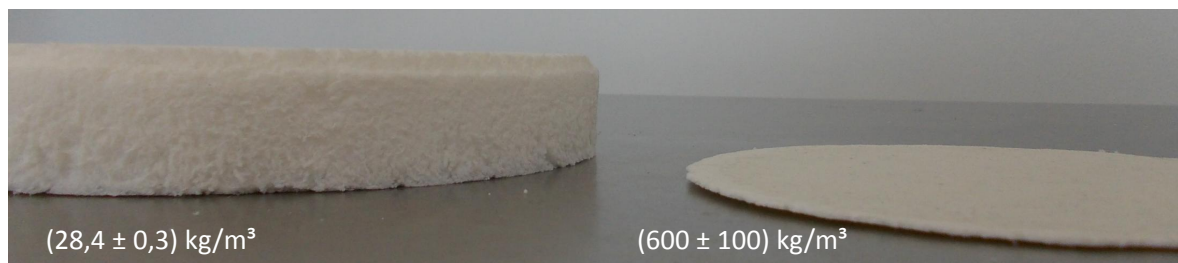


Abbildung 5.9: Foto der PUA Probe im Ausgangszustand (links) und im uniaxial komprimierten Zustand (rechts) mit Angaben zur Dichte.

Die Dichte der uniaxial komprimierten Proben wurde nach Gleichung (3.12) aus der Probenhöhe des jeweiligen Probenstückes ermittelt. Die Auswirkung einer Verformung quer zur Belastungsrichtung wird bei der Auswertung der Messwerte diskutiert. Die Dichte des unporösen Festkörpermaterials von PUA Aerogelen wurde mit der Helium-Pyknometrie zu $(1240 \pm 120) \text{ kg/m}^3$ bestimmt^[126].

5.3.1 Experimentelles Vorgehen und Messergebnisse

Die Messwerte der anisotropen PUA Aerogele sind im Anhang C aufgeführt.

Mikrostruktur Die Mikrostruktur der Ausgangsprobe und die strukturellen Veränderungen durch die uniaxiale Kompression wurden mit Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Stickstoffsorption untersucht. Zudem wurde eine mittlere Porengröße aus gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeitsmessungen abgeleitet.

Für die REM Aufnahmen wurde ein Teilstück der Ausgangsprobe mit einer Dicke von etwa 2 mm zwischen zwei Metallplättchen gelegt und in einem speziell angefertigten Probenhalter auf eine Dichte von $(400 \pm 200) \text{ kg/m}^3$ komprimiert. Da sich die Probedichte an der Probenoberfläche von der Dichte im Inneren der Probe unterscheidet, ist eine exakte Angabe der Probedichte nicht möglich. Die REM Aufnahmen wurden senkrecht zur Verformungsrichtung aufgenommen, um die Anisotropie der Mikrostruktur zu erfassen. Von einem anderen Teilstück der Ausgangsprobe wurden *in-situ* REM Aufnahmen angefertigt, in denen die Probe während der Mikroskopie verformt wurde.

Die REM Aufnahmen zeigen, dass die Netzwerkstruktur der PUA Aerogele aus langen zylinderförmigen, etwa 20 nm dicken Streben bestehen, die ineinander verwoben sind und Überstrukturen in der Größenordnung von $10 \mu\text{m}$ bilden, welche im Folgenden als *Knäuel* bezeichnet werden (siehe Abbildung 5.10 (a.1) bis (a.3)).

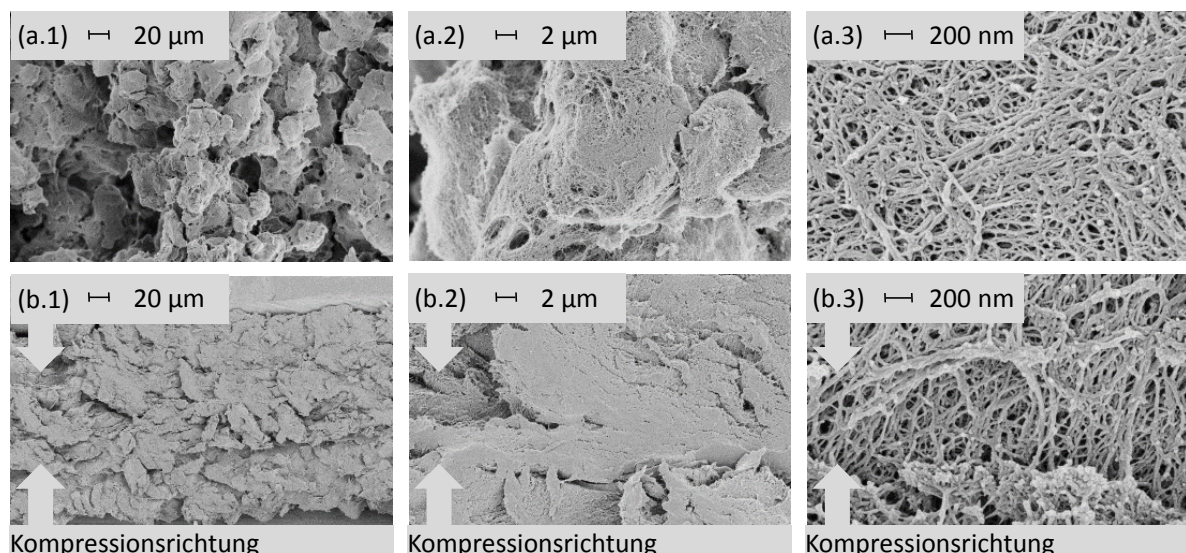


Abbildung 5.10: REM Aufnahmen der unkomprimierten (a) und uniaxial verformten Probe (b) in drei verschiedenen Vergrößerungen 1-3. Die mit Pfeilen ange deutete Kompressionsrichtung verläuft in der Papirebene^[128].

Die *in-situ* REM Aufnahmen zeigen, dass sich diese *Knäuel* während der uniaxialen Kompression zunächst in einer dichteren Packung anordnen, so dass die großen Poren der Überstruktur verschwinden und neue Kontaktflächen zwischen den *Knäueln* entstehen. Auszüge einer *in-situ* Messung sind in Abbildung C.2 dargestellt. Verformungen der Unterstruktur lassen sich lediglich an den Kontaktstellen der *Knäuel* beobachten. Bei stärkerer Kompression verschmelzen die *Knäuel* zu einer zusammenhängenden Struktur und bilden eine Schichtstruktur mit einem stark anisotropem Charakter aus (siehe Abbildung 5.10 (b.1) bis (b.3)).

Für die SAXS Messungen wurde die Probe *B* aus der Probenserie der PUA Aerogele (Abschnitt 5.2) herangezogen, da die Synthese des PUA Aerogels für die uniaxiale Kompression zum Zeitpunkt der SAXS Messung noch nicht abgeschlossen war. Die mikrostrukturellen Unterschiede zwischen der Probe *B* und der Probe, die für die uniaxiale Kompression hergestellt wurde, beschränken sich im Wesentlichen auf die fehlende Existenz der Überstruktur (*Knäuel*). Analog zu den REM Aufnahmen war die Einfallsrichtung des Primärstrahls bei den SAXS Messungen senkrecht zur Verformungsrichtung der Probe, damit die Anisotropie der Probe im Streubild erfasst wird.

Das isotrope PUA Aerogel *B* wurde mit Hilfe einer Diamantsäge und einem Skalpell auf einen Quader mit einer Länge von $(10,8 \pm 0,5)$ mm und einer Kantenlänge des Querschnittes von $(4,2 \pm 0,5)$ mm zugeschnitten und mit dem speziell angefertigten Probenhalter in 2 Schritten bis auf eine Dichte von (140 ± 90) kg/m³ uniaxial komprimiert. Die durch die mechanische Bearbeitung hervorgerufenen mikrostrukturellen Veränderungen reduzieren sich auf eine vernachlässigbar dünne Schicht auf der Probenoberfläche.

Die Streubilder sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Die elliptische Form der Streuintensitäten bei der uniaxial komprimierten Probe lässt auf eine strukturelle Anisotropie schließen. Die Anisotropie überträgt sich mit zunehmender Kompression auf immer kleinere Größenskalen, bis auf eine Längenskala von nur wenigen Nanometern. Ein vergleichbarer Verformungsmechanismus wird für das PUA Aerogel, das für die uniaxiale Kompression hergestellt wurde, erwartet.

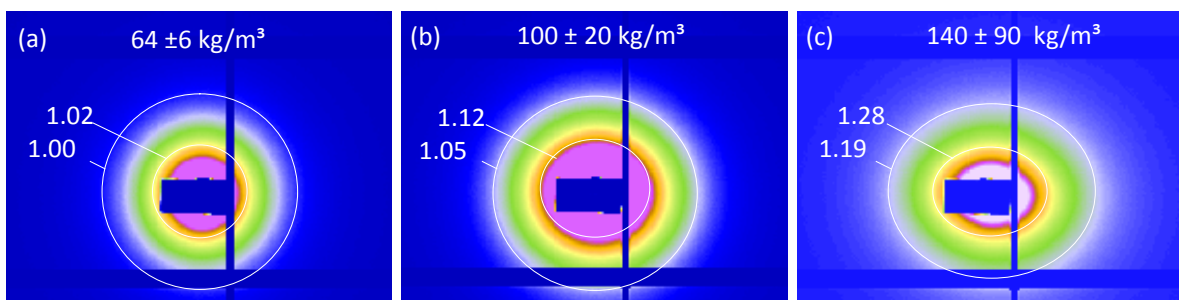


Abbildung 5.11: (a) Streubild der Ausgangsprobe (Probe *B* aus der Serie der isotropen PUA Aerogele) und (b),(c) Streubilder der Probe in zwei unterschiedlichen Kompressionszuständen mit einer Angabe zur Probendichte^[128]. Die Streuintensitäten sind farblich dargestellt und das Aspektverhältnis der optisch gefitteten Linien benannt. Die innere Linie entspricht einer Strukturgröße von etwa 50 nm ($q = 0,014 \text{ \AA}^{-1}$) und die äußere Linie einer Strukturgröße von 20 nm ($q = 0,06 \text{ \AA}^{-1}$)(nach Gleichung (3.6) und Gleichung (3.7)).

Für die Sorptionsmessungen wurde ein würfelförmiges Teilstück der Ausgangsprobe mit einer Kantenlänge von etwa 7 mm in einem speziell angefertigten Probenhalter in 15 Schritten auf eine Dichte von 780 kg/m^3 komprimiert. Die Isothermen wurden in jedem Kompressionszustand gemessen. Ausgewählte Isothermen sind in Abbildung C.3 dargestellt.

Bei der unkomprimierten Probe liegt ein Großteil der Poren außerhalb des mit der Stickstoffsorption erfassbaren Bereichs ($> 100 \text{ nm}$) (siehe Tabelle C.2). Der Anteil des erfassten Porenvolumens nimmt durch die uniaxiale Kompression der Probe auf bis zu 80 % zu. Die nach der BJH Methode ermittelte Porenvolumenverteilung zeigt, dass durch die uniaxiale Kompression zunächst das Porenvolumen der großen Poren verringert wird und sich die mittlere Porengröße hierbei zu kleineren Durchmessern verschiebt (siehe Abbildung 5.12 (a)). Die nach Gleichung (3.4) aus der BET-Oberfläche ermittelte Porengröße d_{Pore} deutet darauf hin, dass der mittlere Porendurchmesser zunächst stark und ab einer Probedichte von 70 kg/m^3 schwächer abfällt (siehe Abbildung 5.12 (b)). Der nach Gleichung (3.3) aus der BET-Oberfläche ermittelte Durchmesser der Netzwerkelemente d_{Strebe} steigt ab einer Probedichte von 200 kg/m^3 merklich an.

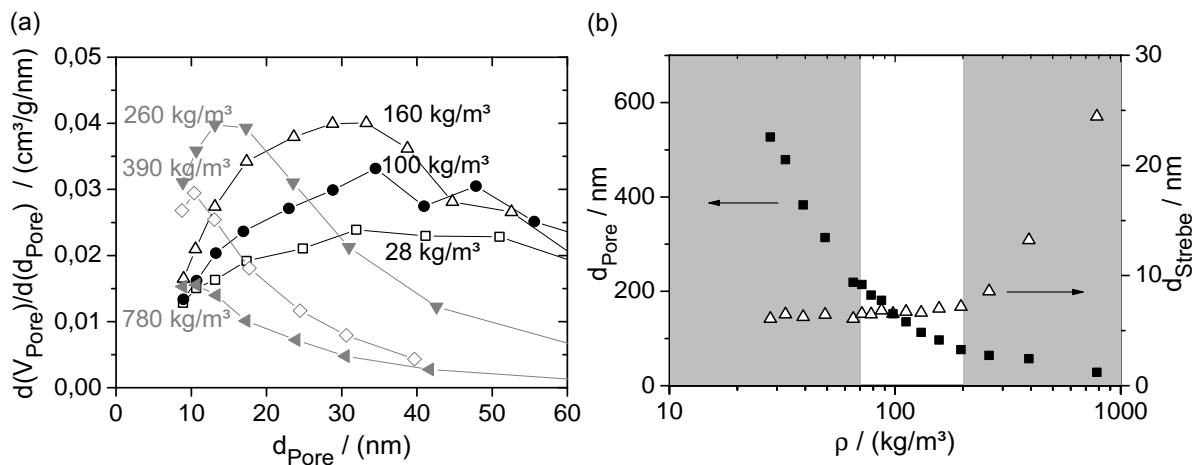


Abbildung 5.12: Ergebnisse der Stickstoffsorption (a) Porenvolumenverteilung der uniaxial komprimierten Probe nach BJH^[128]. (b) Mittlerer Porendurchmesser d_{Pore} und mittlerer Durchmesser der Netzwerkelemente d_{Strebe} berechnet aus S_{BET} als Funktion der Probedichte. In den grau hinterlegten Dichtebereichen fällt die mittlere Porengröße stark ab ($< 70 \text{ kg/m}^3$) und steigt der mittlere Strebendurchmesser deutlich an ($> 200 \text{ kg/m}^3$)^[128].

Mechanische Steifigkeit Zur Charakterisierung der mechanischen Steifigkeit wurden zyklische Druckversuche durchgeführt und die Spannungs-Dehnungs-Kurve (σ - ϵ -Kurve) des Materials ausgewertet. Aus dem elastischen Anstieg wurde der E-Modul ermittelt und aus dem weiteren Verlauf der Messkurve der Differentialquotient $d\sigma/d\epsilon$ als Maß für den Widerstand gegen Verformung bestimmt. Weiterhin wurde die Steifigkeitskonstante c_{11} an plastisch verformten Proben in verschiedenen Kompressionszuständen mit der Ultraschallmethode ermittelt.

Zyklische Druckversuche

Der zyklische Druckversuch wurde mit der Universal Prüfmaschine Zwick Z020[®] und an einer zylindrischen Probe mit einem Durchmesser von $(19,4 \pm 0,4)$ mm und einer Höhe von 24 mm durchgeführt. Hierbei wurde die Probe von einer Ausgangsdichte von 27 kg/m^3 bis auf 840 kg/m^3 uniaxial komprimiert. Es wurden 14 Druckzyklen mit einer Be- und Endlastungsgeschwindigkeit von 2 mm/min gemessen. Die Ausgangslänge l_{ini} der Probe wurde anhand der Traversenposition bei vorangegangener 0-Punkt Bestimmung ermittelt. Der Ausgangsdurchmesser d_{ini} der Probe wurde mit einer Schieblehre mit einer Messgenauigkeit von $0,5 \text{ mm}$ bestimmt.

Die σ - ϵ -Zyklen weisen den typischen Verlauf hochporöser Materialien mit einem Anfangs-, Plateau- und Verdichtungsbereich auf (siehe Abbildung 5.13 (a)). Der elastische Verformungsbereich nimmt hierbei einen nicht-linearen Kurvenverlauf an. Sobald das PUA Aerogel bis in den Plateaubereich belastet wird, bleibt es irreversibel verformt.

Der E-Modul des Materials wurde anhand der Be- und Entlastungszyklen für mehrere Kompressionszustände der Probe bestimmt. Er wurde nach dem Hookschen Gesetz (Gleichung (2.1)) für Dehnungen zwischen 1 % und 5 % ermittelt, bei denen die σ - ϵ -Kurven der Zyklen einen annähernd linear-elastischen Verlauf aufweisen. Werden zusätzliche Messpunkte aus dem elastischen Bereich in den Fit einbezogen, verändert sich der Wert bis zu 30 %.

Wird die Probe bis in den Plateaubereich der σ - ϵ -Kurve verformt, lässt sich der Widerstand gegen Verformung mit dem Differentialquotient $d\sigma/d\epsilon$ der σ - ϵ -Kurve beschreiben^[81]. Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Berechnung des Differentialquotienten $d\sigma/d\epsilon$ der Dehnungszustand herangezogen, der bei gleicher Probendichte auch für die Berechnung des E-Moduls verwendet wird (siehe Ausschnitt in Abbildung 5.13 (a)).

Der Differentialquotient $d\sigma/d\epsilon$ der σ - ϵ -Kurve und die E-Module der plastisch verformten Probe können nach Gleichung 3.12 als Funktion der Dichte dargestellt werden. Bei dem uniaxial komprimierten PUA Aerogel lassen sich beide Kennwerte mit einem Exponenten $\tau = 2,2 \pm 0,1$ fitten, wobei der Differentialquotient $d\sigma/d\epsilon$ stets um den Faktor 6,3 kleiner ist, als der E-Modul des plastisch verformten Materials gleicher Dichte (siehe Abbildung 5.13 (b)). Bei sehr starker Kompression flachen die Kurven ab.

Die Exponenten τ erhöhen sich um 9 %, wenn bei der Berechnung des E-Moduls eine Querdehnung nach Gleichung (3.13) mit einer Poissonzahl $\mu = 0,2$ berücksichtigt wird.

Schallgeschwindigkeitsmessungen

Die Steifigkeitskonstante c_{11} wurde für unterschiedliche Kompressionszustände der Probe mit Hilfe von Schallgeschwindigkeitsmessungen ermittelt. Für die Messungen wurde ein Teilstück der ursprünglichen Probe mit einer Länge von 10 mm in 15 Schritten bis auf eine Probenlänge von etwa 1 mm uniaxial komprimiert, so dass die Probendichte von einer Ausgangsdichte von $(34 \pm 4) \text{ kg/m}^3$ bis auf $(240 \pm 30) \text{ kg/m}^3$ erhöht wurde. Die Schallgeschwindigkeiten wurden an den plastisch verformten Proben in Richtung der Deformation gemessen.

Die gemessene longitudinale Schallgeschwindigkeit v_l lässt sich ab einer Probendichte von 44 kg/m^3 mit Gleichung (2.20) als Funktion der Dichte ρ fitten (siehe Abbildung C.4):

$$v/(m/s) = (0,93 \pm 0,14) \cdot \rho/(kg/m^3)^{(0,56 \pm 0,01)} . \quad (5.1)$$

Die ermittelte Steifigkeitskonstante c_{11} lässt sich mit Gleichung (2.19) als Funktion der Dichte ρ angeben (siehe Abbildung 5.13 (b)):

$$c_{11}/(\text{MPa}) = (0,84 \pm 0,14) \cdot \rho/(\text{kg/m}^3)^{(2,1 \pm 0,1)}. \quad (5.2)$$

Wird eine Querdehnung bei der Kompression berücksichtigt, verändern sich die Fitwerte nicht, da die Poissonzahl gleichermaßen in die Berechnung der Dichte und der Steifigkeitskonstanten c_{11} einfließt. Bei Proben niedriger Dichte ($< 50 \text{ kg/m}^3$) liegt jedoch die Wellenlänge der Ultraschallwelle in der gleichen Größenordnung wie die Inhomogenitäten der Probe ($300 \mu\text{m}$), so dass unklar ist, ob der ermittelte Wert die effektive Steifigkeitskonstante c_{11} beschreibt. Weiterhin unterscheidet sich die Wellenlänge der Schallwelle bei starker Kompression (Dichten $> 200 \text{ kg/m}^3$) nur unwesentlich von der Länge der Probe, so dass der ermittelte Wert zwischen der effektiven Steifigkeitskonstanten c_{11} und dem dynamischen E-Modul des Materials liegen kann, welche sich nach Gleichung (3.9) bei Aerogelen in der Regel um 10 % voneinander unterscheiden.

Vergleich mechanischer Konstanten

Die ermittelten Steifigkeitskonstanten c_{11} besitzen mit $\tau = 2,1 \pm 0,1$ die gleiche Dichteabhängigkeit wie der E-Modul E und der Differentialquotient $d\sigma/d\varepsilon$ des Materials. Aus der Proportionalität dieser Kennwerte lässt sich ableiten, dass die Poissonzahl unabhängig vom Kompressionszustand des Materials ist (Gleichung (3.9)). Der unerwartet hohe Unterschied zwischen dem E-Modul und der Steifigkeitskonstanten (Faktor 3) lässt sich darauf zurückführen, dass die definitionsgemäße Bestimmung des E-Moduls bei diesem Material nicht möglich ist, da die σ - ε -Kurven keinen definierten linear-elastischen Bereich aufweisen. Bei Dehnungen $< 1\%$ sind die Steigungen der σ - ε -Kurve zum Beispiel merklich größer als im Dehnungsbereich zwischen 1 und 5 %, der zur Bestimmung des E-Moduls herangezogen wurde.

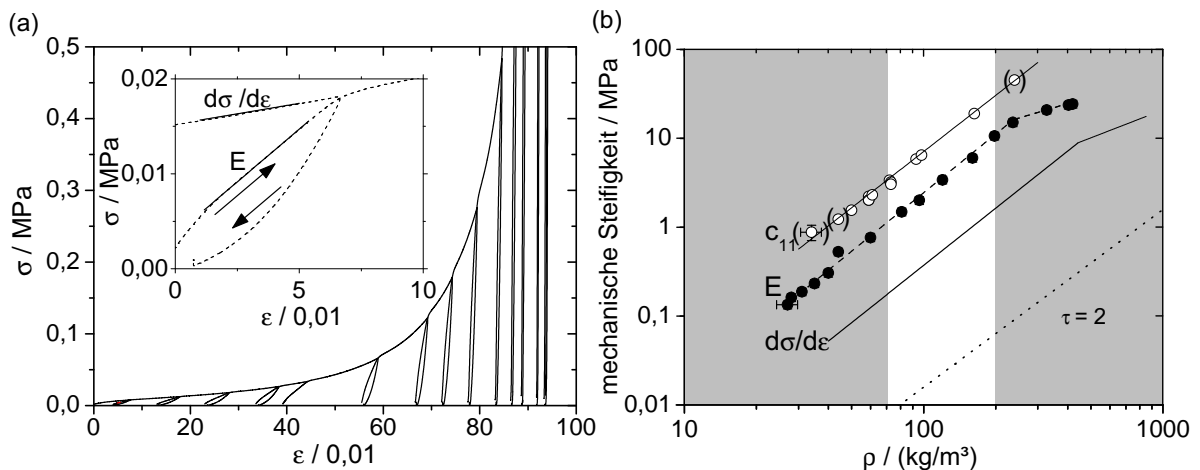


Abbildung 5.13: (a) σ - ε -Kurve der zyklisch komprimierten Probe^[128] und eine vergrößerte Darstellung des dritten Zyklus^[128]. (b) Mechanische Steifigkeit (Steifigkeitskonstante c_{11} , Differentialquotient $d\sigma/d\varepsilon$ und E-Modul E) als Funktion der Dichte. Die Messunsicherheiten sind am Beispiel der ersten Messpunkte dargestellt und die Messwerte mit einer Funktion nach Gleichung (2.19) gefittet. Eine Funktion mit $\tau = 2$ ist eingezeichnet. In den grau hinterlegten Dichtebereichen fällt die mittlere Porengröße stark ab ($< 70 \text{ kg/m}^3$) und steigt der mittlere Strebendurchmesser deutlich an ($> 200 \text{ kg/m}^3$)^[128].

Wärmeleitfähigkeit Anhand von Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit der Plattenapparatur Lola 3 wurde ermittelt, wie sich der Wärmetransport über das Festkörpergerüst in Richtung der Kompression verändert, wenn das PUA Aerogel bis auf eine Dichte von $(370 \pm 150) \text{ kg/m}^3$ uniaxial komprimiert wird.

Zur Messung der Ausgangsprobe wurden am Rand der Probe Stützen eingebaut, um zu verhindern, dass die Probe durch die Last der oberen Messplatte verformt wird. Nach der Messung der Ausgangsprobe wurden die Stützen wieder ausgebaut und die Probe schrittweise mit einem externen Belastungsdruck versehen, welcher auch während der Messungen aufrecht erhalten wurde. In drei Fällen wurde der Belastungsdruck, der zur plastischen Deformation der Probe geführt hat, für die Wärmeleitfähigkeitsmessung entfernt. Die letzten zwei Kompressionsschritte wurden mit einer externen Presse durchgeführt. Die Belastungssituationen und Probenhöhen sind in Tabelle C.3 aufgelistet.

Der Wärmedurchlasskoeffizient der Probe wurde für eine mittlere Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ für belüftete und evakuierte Proben bestimmt, wobei die Messgenauigkeit mit einem Korrekturverfahren erhöht wurde, bei dem der Wärmedurchlasskoeffizient jeweils mit 10 K und 20 K Unterschied zwischen oberer und unterer Platte gemessen wurde^[129].

Die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} der uniaxial komprimierten Proben ergibt sich aus dem Messwert der evakuierten Probe nach Abzug des nach Gleichung (3.21) berechneten Beitrages der Strahlungswärmeübertragung. Die Anteile der verschiedenen Wärmeübertragungsmechanismen am Messwert sind in Tabelle C.3 zusammengefasst. In Abbildung 5.14 ist die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} als Funktion der Probedichte dargestellt.

In die Messunsicherheit der ermittelten Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} fließen die systematischen und statistischen Messunsicherheiten der Probedichte, des massenspezifischen Extinktionskoeffizienten, der elektrischen Leistung der Plattenapparatur und der Emissivität der Plattenoberflächen ein, wobei die Messunsicherheit der Probenhöhe einen wesentlichen Einfluss auf die Messunsicherheit der ermittelten Wärmeleitfähigkeit besitzt und mit abnehmender Probenhöhe bis auf 30 % ansteigt.

Die Dichten der uniaxial komprimierten Probe wurde hierbei nach Gleichung (3.12) aus der Änderung der Probehöhe berechnet, ohne eine Querdehnung zu berücksichtigen.

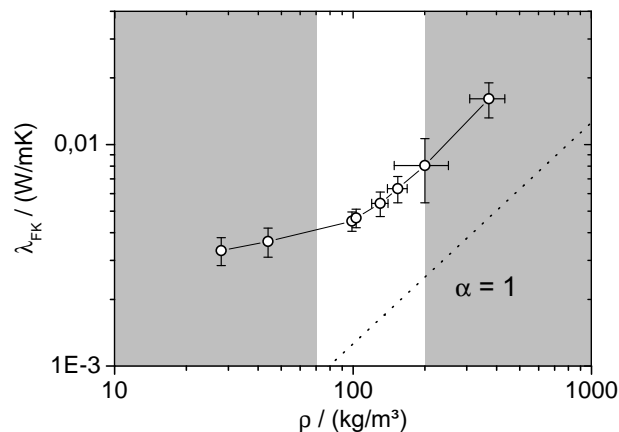


Abbildung 5.14: Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} der uniaxial komprimierten Probe als Funktion der Dichte^[128]. Die Messwerte sind über Linien verbunden, um den Verlauf der Messkurve im Vergleich zu einem Skalierungsgesetz nach Gleichung (2.18) mit $\alpha = 1$ besser zu sehen. In den grau hinterlegten Dichtebereichen fällt die mittlere Porengröße stark ab ($< 70 \text{ kg/m}^3$) und steigt der mittlere Strebendurchmesser deutlich an ($> 200 \text{ kg/m}^3$)^[128].

Die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} der anisotropen PUA Aerogele lässt sich nicht über den gesamten Dichtebereich mit einer Funktion nach Gleichung (2.18) fitten. Bei kleinen Dichten steigt die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} schwächer mit der Probendichte an, als bei hohen Dichten (Kompressionszuständen).

Wird bei der Berechnung der Dichte und des Wärmetransportes über das Festkörpergerüst eine Poissonzahl berücksichtigt, erhöht sich der Wert der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} überwiegend bei hohen Dichten, so dass sich die Veränderung des Exponenten α stärker ausprägt.

Korrelation der Messwerte Um den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst zu untersuchen, wird zunächst die Steifigkeitskonstante c_{11} der anisotropen PUA Aerogele mit der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} über die Probendichte korreliert. Die Steifigkeitskonstante c_{11} wird hierfür nach Gleichung (5.2) für die Probendichte berechnet, die während der Wärmeleitfähigkeitsmessungen vorliegt^[108]. Die resultierende Korrelationskurve ist in Abbildung 5.15 dargestellt.

Alternativ lässt sich auch der E-Modul E und der Differentialquotient $d\sigma/d\epsilon$ zur Beschreibung der mechanischen Steifigkeit heranziehen^[128]. Hierbei lässt sich die spezifische Spannungs-Dehnungs-Situation berücksichtigen, die während einer Wärmeleitfähigkeitsmessung vorliegt. Wurde die Probe während der Wärmeleitfähigkeitsmessung nicht belastet (bzw. nur innerhalb des elastischen Bereichs verformt) wird der E-Modul herangezogen, um die mechanische Steifigkeit der Probe zu charakterisieren. Wurde die Probe während der Messungen bis in den Plateaubereich der σ - ϵ -Kurve belastet, wurde die mechanische Steifigkeit der Probe mit dem Differentialquotient $d\sigma/d\epsilon$ charakterisiert. Die Zuordnung der Spannungs-Dehnungs-Zustände zur Wärmeleitfähigkeitsmessung ist in Abbildung C.5 dargestellt.

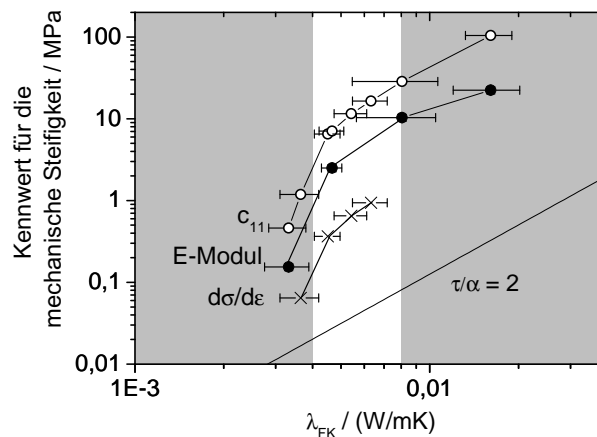


Abbildung 5.15: Zusammenhang zwischen der mechanischen Steifigkeit (Steifigkeitskonstante c_{11} , E-Modul und Differentialquotient $d\sigma/d\epsilon$ der nicht-linearen Spannungs-Dehnungs-Kurve) und der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} beim uniaxial komprimierten PUA Aerogel. Die Messwerte sind über Linien verbunden, um den Verlauf im Vergleich zu einem Skalierungsgesetz nach Gleichung (2.17) mit $\tau/\alpha = 2$ besser zu sehen. In den grau hinterlegten Dichtebereichen fällt die mittlere Porengröße stark ab (links) und steigt der mittlere Strebendurchmesser deutlich an (rechts)^[128].

Da der E-Modul bei gegebener Probendichte größer ist, als der Differentialquotient $d\sigma/d\epsilon$ der mechanisch belasteten Probe und die Wärmeleitfähigkeit im Gegensatz hierzu keine Abhängigkeit vom Belastungszustand der Probe zeigt, sondern als Funktion der Dichte monoton ansteigt, ergeben sich zwei Kurven unterschiedlicher Lage.

Wird eine Poissonzahl $< 0,2$ berücksichtigt, verschieben sich die Korrelationskurven im Bereich der angegebenen Messunsicherheit.

5.3.2 Diskussion der Messergebnisse

Die Dichteabhängigkeit und der Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} wird anhand eines Strukturmodells diskutiert.

Strukturmodell Die Strukturuntersuchungen zeigen, dass bei der uniaxialen Kompression des PUA Aerogels sich zunächst die Strukturelemente der Überstruktur (*Knäuel*) in einer dichteren Packung anordnen, so dass die mittlere Porengröße der Struktur deutlich abnimmt und die Porengrößenverteilung des Materials schmaler wird. Vergleichbare strukturelle Veränderungen konnte Perin et al.^[130] bei der Kompression von Silica Aerogelen beobachten. Die strukturellen Veränderungen bei diesem Verformungsprozess werden im Strukturmodell als *Homogenisierung* bezeichnet (siehe Abbildung 5.16).

Bei weiterer Kompression erhält die Netzwerkstruktur einen deutlich anisotropen Charakter senkrecht zur Kraftachse. Die strukturelle Anisotropie verstärkt sich mit zunehmender Kompression, wobei sich stets das Porenvolumen der größten Poren der Struktur reduziert. Die strukturellen Veränderungen bei diesem Verformungsprozess werden im Strukturmodell mit der Bezeichnung *Anisotropie* versehen.

Wird das PUA Aerogel auf eine Dichte von über 200 kg/m^3 komprimiert, steigt die mittlere Dicke der Netzwerkelemente an, was sich auf die Bildung von neuen Kontaktstellen zurückführen lässt und allgemein als *Verdichtungsprozess* bezeichnet wird (siehe Abschnitt 2.2).

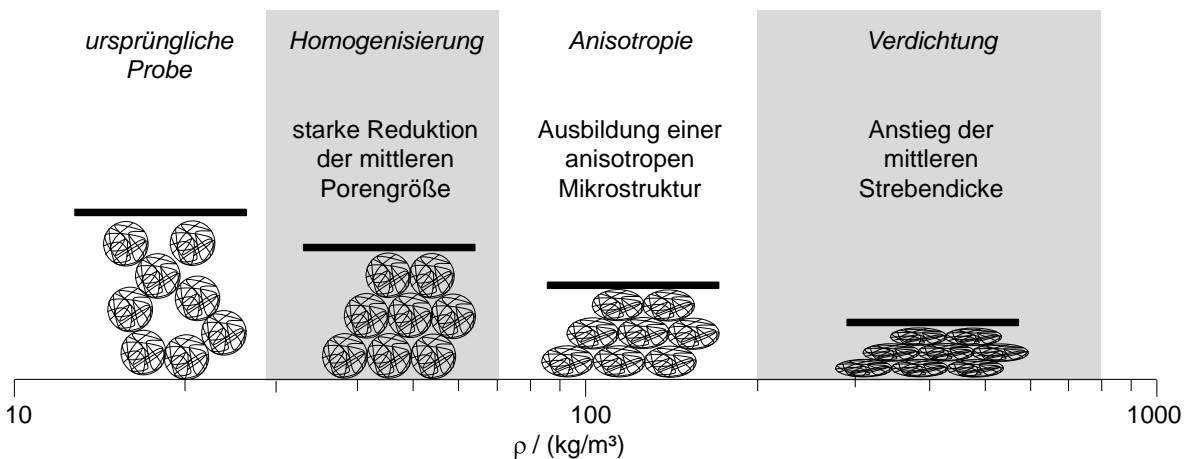


Abbildung 5.16: Schematische Darstellung der drei Verformungsmechanismen in Abhängigkeit der Probendichte ρ ^[108,128].

Dichteabhängigkeit der mechanischen Steifigkeit und der Wärmeleitfähigkeit Unabhängig davon, mit welchem der hier betrachteten Kennwerte die mechanische Steifigkeit des uniaxial komprimierten PUA Aerogel charakterisiert wird, lässt sich die Dichteabhängigkeit der Messwerte über einen weiten Bereich mit einem Exponenten $\tau = 2,1$ erfassen. Die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} steigt hingegen zunächst schwach und erst bei zunehmender Kompression stärker mit der Dichte an.

Verglichen zu den typischen Skalierungsexponenten von Aerogelen (siehe Abschnitt 4.2) sind die experimentell ermittelten Skalierungsexponenten $\tau = 2,2$ und $\alpha \approx 1,0$ des uniaxial komprimierten PUA Aerogels verhältnismäßig klein. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass das Festkörpermaterial bei der anisotropen Verformung quer zur Belastungsrichtung verschoben wird und die anisotrope Struktur in Richtung der Kompression einen geringeren Anteil an Festkörpermaterial aufweist, als quer zur Kompressionsrichtung bzw. als ein isotropes Material gleicher Dichte^[128].

Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst

Für den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} des anisotrop verformten PUA Aerogels wurden zwei Korrelationen aufgestellt. Einmal wurde die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} mit der Steifigkeitskonstante c_{11} korreliert und einmal mit der mechanischen Steifigkeit des Materials, die sich aus der σ - ϵ -Kurve ableiten lässt. Während der Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} und der Steifigkeitskonstanten c_{11} allein über Probendichte hergestellt wird, wird bei der Korrelation mit den abgeleiteten Kenngrößen aus der σ - ϵ -Kurve berücksichtigt, in welcher Spannungs-Dehnungs-Situation sich die Probe während der Wärmeleitfähigkeitsmessung befindet.

Der Differentialquotient $d\sigma/d\epsilon$, der sich für ein bis in den Plateaubereich der σ - ϵ -Kurve belastetes PUA Aerogel ergibt, ist hierbei stets kleiner als der E-Modul des plastisch verformten PUA Aerogels gleicher Dichte. Die geringe Steifigkeit des mechanisch belasteten Aerogels lässt sich auf die starke Krümmung und das Abknicken der Netzwerkelemente zurückführen (siehe Abschnitt 2.2). Diese Messwerte zeigen, dass der Wärmetransport über das Festkörpergerüst vom Krümmungsradius der Netzwerkelemente merklich schwächer beeinflusst wird, als die mechanische Steifigkeit^[128].

Im Dichtebereich der *anisotropen Verformung* und *Verdichtung* weisen die Korrelationskurven des uniaxial komprimierten PUA Aerogels einen annähernd quadratischen Verlauf auf ($\tau/\alpha \approx 2$). Die quadratische Korrelation zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} lässt sich darauf zurückführen, dass der wesentliche Charakter der mechanischen Steifigkeit und des Wärmetransportes durch die hier vorliegenden mikrostrukturellen Veränderungen nicht beeinflusst wird. Die mechanische Steifigkeit lässt sich auf die Biegeverformungen der Netzwerkelemente zurückführen und die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} auf den Wärmetransport entlang der Netzwerkelemente^[108] (siehe theoretische Betrachtungen in Kapitel 4).

Die ungewöhnlich große Steigung, die die Korrelationskurve zu Beginn der uniaxialen Kompression zeigt ($\tau/\alpha > 2$), kann auf strukturelle *Homogenisierung* zurückgeführt werden. Computergestützte Simulationen haben gezeigt, dass sich die mechanische Spannung bei stark ungeordneten Strukturen stark inhomogen auf die Netzwerkelemente

des Festkörpergerüsts verteilt, so dass nur einige wenige Netzwerkelemente die mechanische Last tragen^[43] (siehe Abschnitt 2.3). In der Annahme, dass die thermische Auslastung einer unregelmäßigen Netzwerkstruktur deutlich homogener als die mechanische Auslastung ist, liefern in einer inhomogenen Mikrostruktur auch die mechanisch unbelasteten Netzwerkelemente einen Beitrag zur Wärmeleitung. Eine strukturelle *Homogenisierung* hat zur Folge, dass die mechanische Steifigkeit stärker zunimmt, als der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} vermuten lässt^[128].

Die experimentell ermittelten Ergebnisse zeigen, dass die mechanische Steifigkeit eines porösen Materials sensibler von der Homogenität der Mikrostruktur abhängt, als der Wärmetransport über das Festkörpergerüst.

5.4 Hybrid Aerogele

Die Probenserie besteht aus einer unbeschichteten und zwei beschichteten Silica Aerogelen (siehe Abbildung 5.17). Das Silica Aerogel (Tetramethylorthosilicat (TMOS)) wurde mit einem Amin (3-Aminopropyltriethoxysila (APTES)) modifiziert, um eine polymere Beschichtung mit aliphatischem Polyisocyanat (Desmodur[®] N3200) zu erzielen^[131]. Die Hybrid aerogele II und III wurden hierbei mit zwei unterschiedlich hohen Mengen an polymerer Phase beschichtet.

Synthese und Dichte Die Hybrid Aerogele wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Leventis im Department of Chemistry der Missouri University of Science and Technology (Rolla, USA) in jeweils zylindrischer und stäbchenförmiger Geometrie hergestellt.

Um die Hybrid Aerogele II und III mit einer polymeren Festkörperphase zu versehen, wurde das TMOS/APTES Gel der Probe I vor der Trocknung in eine Lösung mit Desmodur[®] N3200 gelegt. Der Anteil der polymeren Phase am Festkörpergerüst wurde über die Konzentration der Desmodur[®] N3200-Lösung eingestellt. Für das Hybrid Aerogel II wurden 22 g und für das Hybrid Aerogel III 33 g Desmodur[®] N3200 in 80 ml Acetonitril gelöst. Details zur Synthese wurden von Katti et al.^[131] veröffentlicht.

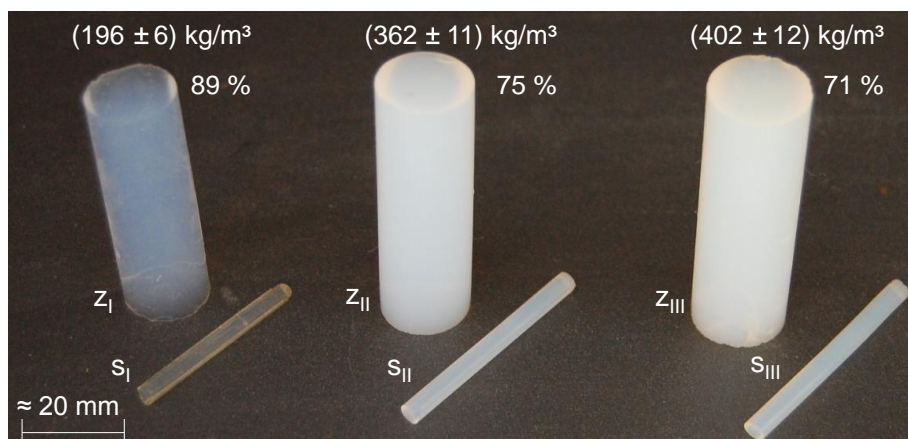


Abbildung 5.17: Foto der stäbchenförmigen (s) und zylindrischen (z) Hybrid Aerogele I, II und III mit einer Angabe zur makroskopischen Dichte und Porosität der zylindrischen Proben.

Die Probendichten wurden direkt nach der Synthese ermittelt und sind für die zylindrischen Proben (z) in Abbildung 5.17 und für die stäbchenförmigen Proben (s) in Tabelle D.1 aufgeführt. Die Dichten der stäbchenförmigen Proben sind hierbei etwa 15 % größer als die der zylindrischen Proben, was sich auf eine geometriebedingte Schrumpfung der Proben beim Trocknen zurückführen lässt (siehe Tabelle D.1). Durch die nachträgliche Einbringung der polymeren Phase verringert sich die Porosität beim Hybrid Aerogel II um 15 % und beim Hybrid Aerogels III um 20 %.

Die Dichte des unporösen Festkörpermaterials ist unabhängig von der Probengeometrie und wurde mit der Heliumpyknometrie für das TMOS/APTES Aerogel (Probe I) zu $(1860 \pm 20) \text{ kg/m}^3$, für das Hybrid Aerogel II zu $(1460 \pm 10) \text{ kg/m}^3$ und für das Hybrid Aerogel III zu $(1390 \pm 10) \text{ kg/m}^3$ bestimmt.

In der Annahme, dass das TMOS/APTES Grundgerüst der Probe I unverändert in den Hybrid Aerogelen II und III vorliegt, berechnet sich die Dichte der polymeren Phase zu $(1100 \pm 10) \text{ kg/m}^3$ (siehe Gleichung (D.1) bis (D.4) und Tabelle D.2).

5.4.1 Experimentelles Vorgehen und Messergebnisse

Die Messwerte der Hybrid Aerogele sind im Anhang D aufgeführt.

Mikrostruktur Der mikrostrukturelle Aufbau der Hybrid Aerogele wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM), Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), Stickstoffsorption und Quecksilberporosimetrie untersucht. Für die Stickstoffsorption wurden stäbchenförmigen Proben, für die Quecksilberporosimetrie zylindrische Proben und für die Streuexperimente etwa 1 mm dicke Scheibchen der zylindrischen Proben herangezogen. In Abbildung 5.18 sind REM Aufnahmen der Probenserie abgebildet. Sie zeigen, dass das TMOS/APTES Material der Probe I eine für Aerogele typische perlenkettenartige Mikrostruktur aufweist, welche auch bei der Einbringung der polymeren Phase erhalten bleibt. Der Durchmesser der Netzwerkelemente lässt sich anhand der REM Aufnahmen zu etwa 10 nm abschätzen und erhöht sich durch die Einbringung der polymeren Phase um wenige Nanometer. Aufnahmen mit dem Rückstreudetektor zeigen, dass das TMOS/APTES Grundgerüstes bei den modifizierten Hybrid Aerogelen vollständig mit der polymeren Phase beschichtet ist (siehe Abbildung D.1 und D.2).

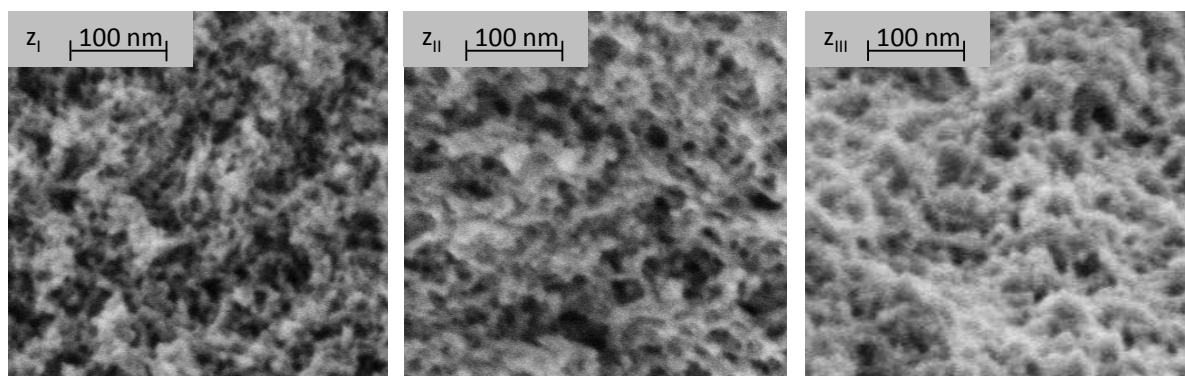


Abbildung 5.18: REM Aufnahmen der zylindrischen Hybrid Aerogele z_I bis z_{III} .

Die Streuexperimente und Stickstoffsorption deuten darauf hin, dass sich die massenspezifische Oberfläche S_{SAXS} bzw. S_{BET} durch die Einbringung der polymeren Phase in etwa halbiert, wobei die Abnahme der Oberfläche beim Hybrid Aerogel III nur etwa 5 % höher ist als im Hybrid Aerogel II. Die fraktale Struktur, die bei Probe I beobachtet wird, geht durch die Einbringung der polymeren Phase verloren. Messwerte und Auswertung der Röntgenstreuung und Stickstoffsorption sind in Abbildung D.3, Abbildung D.4, Tabelle D.3 und Tabelle D.4 dargestellt.

Aus den massenspezifischen Oberflächen S_{SAXS} und S_{BET} lässt sich ableiten, dass sich die mittlere Größe der Netzwerkpartikel durch die polymere Beschichtung annähernd verdoppelt (Gleichung (3.2)) und sich die mittlere Porengröße durch die Einbringung der polymeren Phase um etwa 20 % verringert (Gleichung (3.4)). Die Poren des Hybrid Aerogels III sind hierbei nur etwa 10 % kleiner als beim Hybrid Aerogel II. Die Auswertung der Sorptionsdaten nach Barrett-Joyner-Halenda (BJH) zeigt, dass sich durch die Einbringung der polymeren Phase das Porenvolumina aller Poren $> 10 \mu\text{m}$ verringert. Die Quecksilberporosimetrie deutet weiterhin darauf hin, dass die Hybrid Aerogele II und III im Gegensatz zur Probe I kaum noch Poren größer 200 nm aufweisen. Die Messergebnisse der Quecksilberporosimetrie sind in Anhang D.5 dargestellt.

Mechanische Steifigkeit Die makroskopische Steifigkeitskonstante c_{11} der zylindrischen Proben wurde mit der Ultraschallmethode bestimmt. Die Schallgeschwindigkeit wurde an verschiedenen Teilstücken der Proben und in unterschiedliche Richtungen gemessen. Die Länge der Proben war hierbei mindestens 5 mal größer als die Wellenlänge der Ultraschallwelle. Mittelwert und Standardabweichung der Schallgeschwindigkeit und der nach Gleichung (3.14) ermittelte Steifigkeitskonstante c_{11} sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Durch die Einbringung der polymeren Phase steigt die mechanische Steifigkeit deutlich an.

Zusätzlich zur Messung der Steifigkeitskonstante c_{11} wurde der E-Modul der zylindrischen Proben mit der quasistatischen uniaxialen Druckprüfung und der Kompressionsmodul der zylindrischen Proben aus der Probendeformation während der Quecksilberporosimetrie bestimmt. Die Messergebnisse und Auswertungen der uniaxialen Druckversuche und Quecksilberporosimetrie sind in Abbildung D.6 und D.5 dargestellt und die ermittelten Kennwerte in Abbildung D.7 zusammengefasst. Da die Hybrid Aerogele jedoch keinen ausgeprägten linear-elastischen Verformungsbereich aufweisen, konnte mit diesen Messungen allein den Anstieg der mechanischen Steifigkeit durch die Einbringung der polymeren Phase bestätigt werden.

Wärmeleitfähigkeit Die Wärmeleitfähigkeit der Hybrid Aerogele wurde mit der Hitzdrahtmethode bei Gasdrücken zwischen 0,1 und 1000 mbar und Raumtemperatur gemessen. Aus den gasdruckabhängigen Messwerten und dem Knudsenmodell (3.19) wurde die Wärmeleitfähigkeit der evakuierten Proben $\lambda_{evakuiert}$ ermittelt. Die Messwerte sind in Abbildung D.8 dargestellt und die Ergebnisse in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Ein maximal möglicher Wert für den Anteil der Wärmeübertragung über Strahlung am Messwert wurde nach Gleichung (3.17) ermittelt (siehe Tabelle 5.2). Hierfür wurde ein Rosseland gemittelter massenspezifischer Extinktionskoeffizient von $10 \text{ m}^2/\text{kg}$ herangezogen, der niedriger ist, als der von ungetrübten Silica-Aerogelen^[103,106].

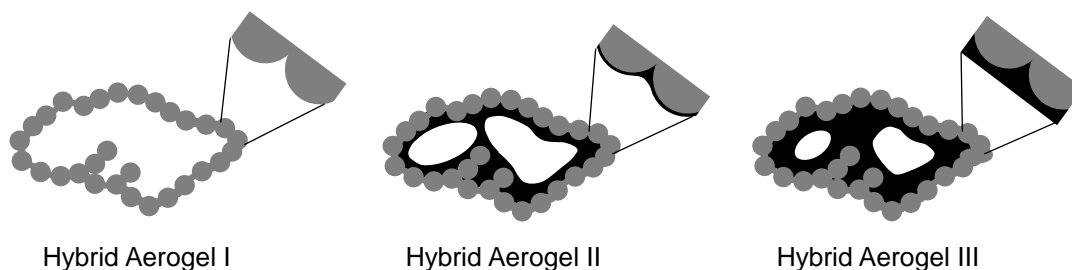
Tabelle 5.2: Mechanische Eigenschaften und Wärmeleitfähigkeit der zylindrischen Hybrid Aerogele.

| | Dichte | Schallgeschwindigkeit | Steifigkeitskonstante | Wärmeleitfähigkeit der evakuierten Probe | Strahlungsbeitrag |
|-----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------------|---------------------------|
| | $\rho/$ | $v/$ | $c_{11}/$ | $\lambda_{evakuiert}/$ | $\lambda_{rad}/$ |
| | (kg/m ³) | (m/s) | (MPa) | (10 ⁻³ W/(mK)) | (10 ⁻³ W/(mK)) |
| z_I | 196 ± 6 | 418 ± 40 | 34 ± 7 | 18,9 ± 0,1 | < 4 |
| z_{II} | 362 ± 11 | 631 ± 30 | 144 ± 14 | 26,9 ± 0,4 | < 2 |
| z_{III} | 402 ± 12 | 707 ± 83 | 201 ± 47 | 35,3 ± 0,3 | < 2 |

5.4.2 Diskussion der Messergebnisse

Der Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst wird anhand eines Strukturmodells diskutiert. Da die Hybrid Aerogele II und III zwei unterschiedliche Festkörpermaterialien besitzen, lassen sich die Veränderungen der makroskopischen Eigenschaften jedoch nicht allein auf mikrostrukturelle Veränderungen zurückführen. Um den strukturellen Einfluss auf den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst zu untersuchen, müssen die Messwerte auf die Eigenschaften des unporösen Festkörpermaterials normiert werden.

Strukturmodell Die Strukturuntersuchungen deuten darauf hin, dass sich die polymere Phase in Form einer homogenen Beschichtung auf das TMOS/APTES Grundgerüst legt (siehe Abbildung 5.19). Hierbei besteht die Möglichkeit, dass auch neue rein polymere Netzwerkelemente entstehen (siehe Abbildung 5.19 (c)). Da das Verhältnis der Veränderungen von Porosität und massenspezifischer Oberfläche ($\Delta\Phi/\Delta S$) bei den Hybrid Aerogelen II und III vergleichbar ist, wird angenommen, dass auch die mikrostrukturellen Veränderung beider Proben vergleichbar ist.

**Abbildung 5.19:** Schematische Darstellung der Mikrostruktur der Hybrid Aerogele. Das TMOS/APTES Material ist hell und die polymere Phase dunkel dargestellt.

Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst In Abbildung 5.20 (a) ist die mechanische Steifigkeit c_{11} der Hybrid Aerogele als Funktion der gemessenen Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{evakuiert}$ dargestellt. Das TMOS/APTES Aerogel I besitzt hierbei die gleichen Eigenschaften, wie ein von Emmerling und Fricke^[6] untersuchte Silica Aerogel niedriger Dichte. Während sich die Eigenschaften der Silica Aerogele von Emmerling und Fricke^[6] mit einem Korrelations-exponenten $\tau/\alpha = 2$ beschreiben lassen, führt die Einbringung der polymeren Phase zu einem merklich stärkeren Anstieg der Korrelationskurve ($\tau/\alpha > 2$). Auch wenn ein maximal möglicher Wert für die Wärmeübertragung über Strahlung λ_{rad} vom Messwert abgezogen wird, bleibt der Kurvenverlauf der Hybrid Aerogele erhalten (siehe Abbildung 5.20 (a)).

Normierung In der einfachsten Annahme lassen sich die Eigenschaften D_0 des unporösen Kompositmaterials der Hybrid Aerogele II und III als volumengewichteter Mittelwert der Eigenschaften des TMOS/APTES Materials und der polymeren Phase betrachten (Mischungsregel von Voigt, siehe Abbildung 5.21 (a)):

$$D_{0,HybridAerogel} = X_{0,TA} \cdot D_{0,TA} + (X_{0,TA} - 1) \cdot D_{0,Polymer} \quad (5.3)$$

$X_{0,TA}$ bezeichnet hierin den volumetrischen Anteil des TMOS/APTES Materials (TA) am Festkörpergerüst und die Variable D entweder den E-Modul oder die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} .

Der Verlauf der normierten Korrelationskurve hängt somit davon ab, in welchem Verhältnis die Materialeigenschaften des TMOS/APTES Materials zu den Eigenschaften der polymeren Phase stehen.

Werden für das TMOS/APTES Material die Eigenschaften eines silikatischen Glases und für die polymeren Phase die Eigenschaften von Harnstoffharz herangezogen, nähern sich die normierten Messwerte einer Kurve mit einem konstanten Exponenten $\tau/\alpha = 2$ an (siehe Abbildung 5.20 (b)). Die Eigenschaften silikatischer Gläser und die Eigenschaften von Harnstoffharz sind in Abbildung 5.23 aufgeführt.

Bei einer volumengewichteten Mittelung wird jedoch nicht berücksichtigt, dass sich bei den Hybrid Aerogelen auch die Geometrie der Netzwerkelemente durch die Beschichtung verändert. Eine wie in Abbildung 5.21 dargestellte geometrische Veränderung bei der Beschichtung eines perlenkettenartigen Netzwerkelementes besitzt sowohl einen Einfluss auf die mechanische Steifigkeit biegebeanspruchter Netzwerkelemente, als auch auf den Wärmetransport entlang der Netzwerkelemente. Durch die polymere Phase steigt der effektive Durchmesser der Netzwerkelemente überdurchschnittlich stark an und die Kontaktstellen zwischen den beiden Festkörperphasen rufen thermische Übergangswiderstände hervor.

Solange der geometrische Aufbau der Mikrostruktur, die Eigenschaften der unporösen Festkörpermaterialien und die mikroskopische Belastungssituation der Netzwerkelemente nicht im Detail bekannt sind, lässt sich der strukturelle Einfluss auf den Zusammenhang zwischen der mechanischen Steifigkeit und dem Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei dieser Probenserie nicht ermitteln.

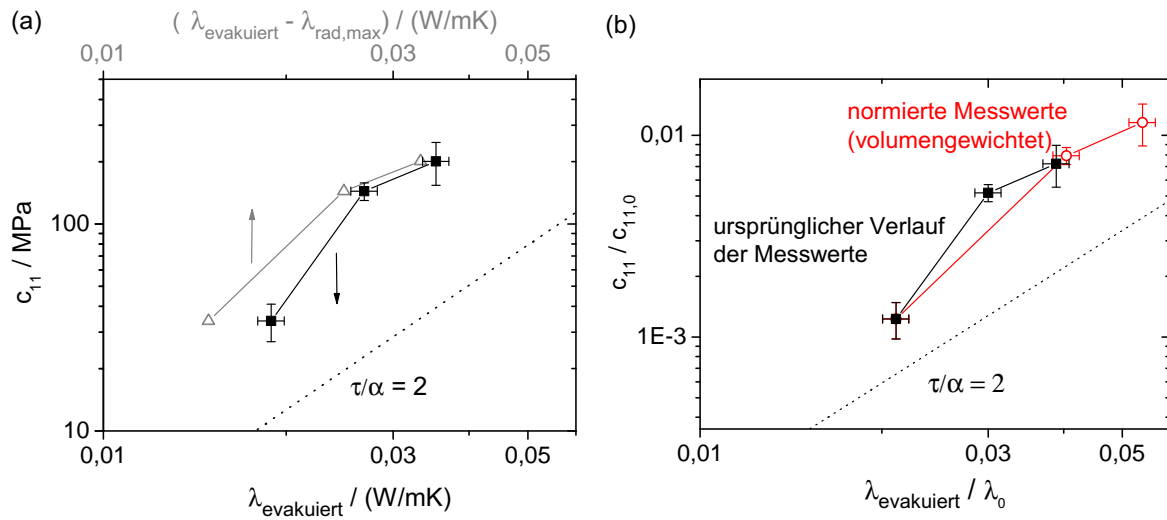


Abbildung 5.20: (a) Steifigkeitskonstante c_{11} als Funktion der Wärmeleitfähigkeit der evakuierten Hybrid Aerogele (mit und ohne Abzug der Wärmeübertragung durch Strahlung) und (b) normierte Messwerte (offene Symbole) im Vergleich zum ursprünglichen Verlauf der Messkurve (geschlossene Symbole). Die Messwerte sind über Linien verbunden, um den Verlauf im Vergleich zu einem Skalierungsgesetz nach Gleichung (2.17) mit $\tau/\alpha = 2$ besser zu sehen.

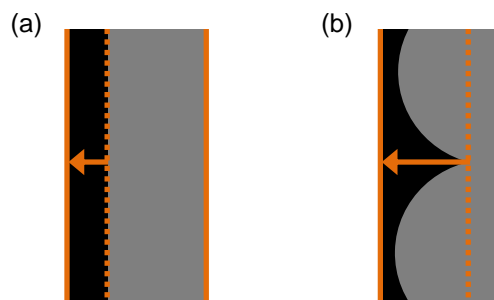


Abbildung 5.21: (a) Beschichtetes Netzwerkelement, dessen Eigenschaften mit der volumengewichteten Mischungsregel von Voigt beschrieben werden kann. (b) Geometrische Veränderung durch die Beschichtung eines perlenkettenartigen Netzwerkelements. Die helle Phase bezeichnet das TMOS/APTES Material und die dunkle Phase die polymere Beschichtung. Die Pfeile bezeichnen die Zunahme des effektiven Durchmessers.

5.5 Vergleich von Proben aus unterschiedlichen Serien

Mit dem Ziel, den strukturellen Einfluss auf den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei hochporösen Materialien zu untersuchen, können auch Proben aus unterschiedlichen Serien miteinander verglichen. Hierfür müssen die Messwerte auf die Eigenschaften der unporösen Festkörpermaterialien normiert werden. Die wesentlichen strukturellen Unterschiede der vorliegenden Modellmaterialien können der Übersichtstabelle im Anhang entnommen werden.

Vergleich der PUA Probenserien Da isotrope PUA Aerogele und anisotrope PUA Aerogele aus der Serie des uniaxial komprimierten PUA Aerogels das gleiche unporöse Festkörpermaterial besitzen, lassen sich die gemessenen makroskopischen Materialeigenschaften dieser Proben ohne Normierung miteinander vergleichen.

Vergleicht man zum Beispiel die PUA Aerogele *C* und *E* mit einem anisotropen PUA Aerogel gleicher Dichte, ist die mechanische Steifigkeit und der Wärmetransport über das Festkörpergerüst beim isotropen PUA Aerogel größer als beim anisotropen PUA Aerogel (siehe Abbildung 5.22 (b)). Dies lässt sich darauf zurückführen, dass beim uniaxial komprimierten PUA Aerogel weniger als 1/3 des Festkörpermaterials in Richtung der gemessenen Eigenschaften liegt. Der Unterschied zum uniaxial komprimierten PUA Aerogel gleicher Dichte ist bei Probe *E* zudem kleiner als bei Probe *C*, da das Festkörpermaterial bei Probe *E* durch die perlenkettenartige Mikrostruktur weniger effizient angeordnet ist, als bei den anderen Proben mit zylindrischen Netzwerkelementen.

Obwohl sich die makroskopischen Eigenschaften nicht mit der Probendichte korrelieren lassen, ergibt sich bei den PUA Aerogelen ein enger Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst: Unabhängig davon, ob die Proben isotrop oder anisotrop sind und unabhängig davon ob sie zylindrische oder perlenkettenartige Netzwerkelemente aufweisen, zeigt sich bei gegebener Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} eine vergleichbare mechanische Steifigkeit (siehe Abbildung 5.22 (a)). Die Eigenschaften lassen sich hierbei näherungsweise mit einer quadratischen Funktion der Form $E \propto \lambda_{FK}^2$ fitten.

Wie theoretische Untersuchungen zeigen, lässt sich dieser Zusammenhang auf die mikroskopische Biegeverformung der Netzwerkelemente und den Wärmetransport entlang der Netzwerkelemente zurückführen (Kapitel 4). Die Messergebnisse zeigen, dass die hier vorliegenden mikrostrukturellen Unterschiede der PUA Aerogele keinen wesentlichen Einfluss auf diese beiden Mechanismen besitzen.

Emmerling und Fricke^[6] konnten für eine Serie von Silica Aerogelen und eine Serie von Kohlenstoff Aerogelen ebenfalls einen annähernd quadratischen Zusammenhang ermitteln.

Vergleich von Aerogelen und Schäumen Aus dem Vergleich zwischen Schäumen und Aerogelen kann der Einfluss der Regelmäßigkeit der Struktur auf den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst

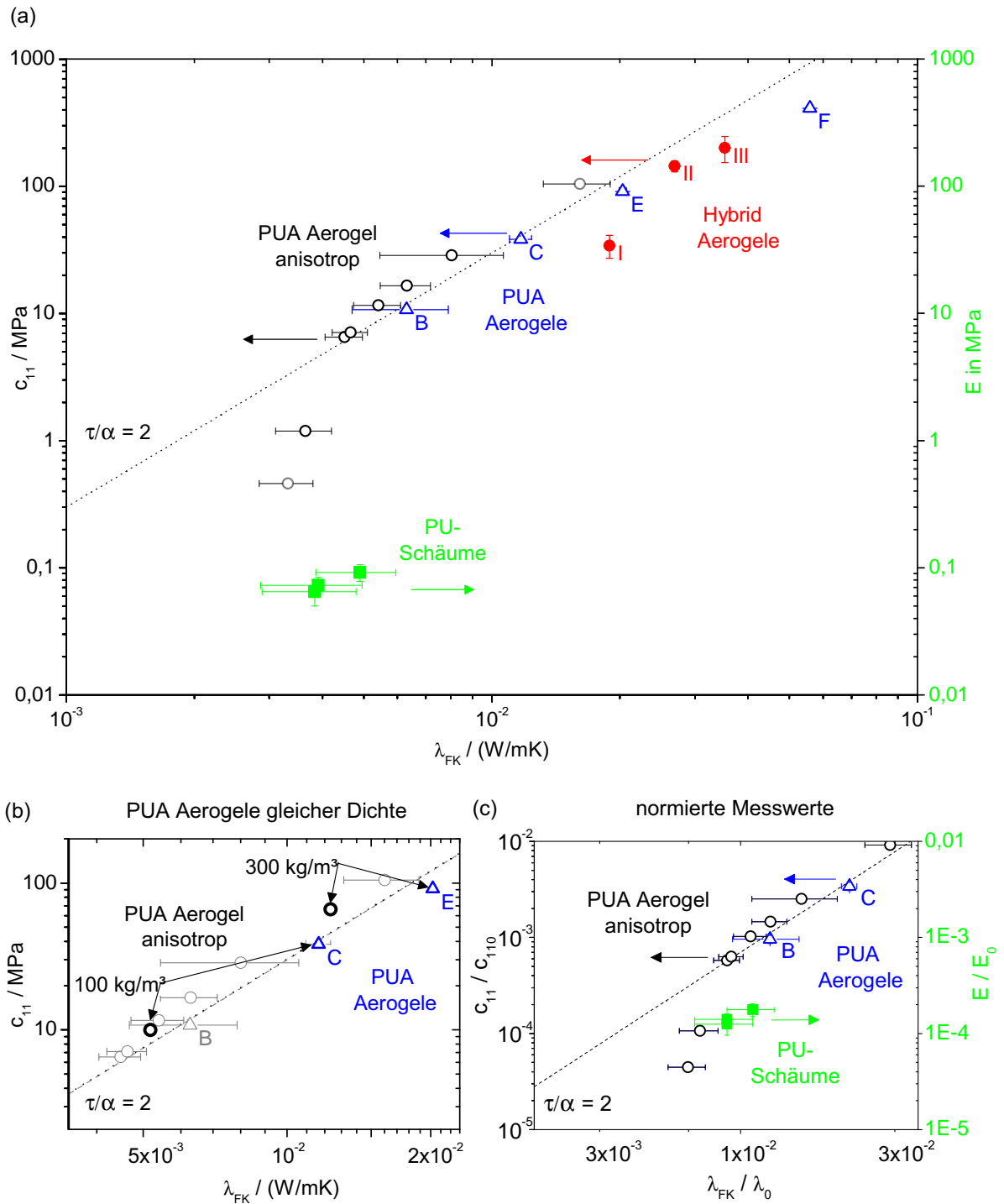


Abbildung 5.22: Experimentell ermittelter Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst von (a) allen gemessenen Proben^[108], (b) den untersuchten PUA Aerogelen (mit einem Vergleich von Proben gleicher Dichte) und (c) Schäumen im Vergleich zu PUA Aerogelen in der normierten Darstellung. In allen Diagrammen ist eine Korrelationsfunktion nach Gleichung (2.17) mit einem Skalierungsexponenten $\tau/\alpha = 2$ eingezeichnet.

abgeleitet werden. Im Vergleich zur statistisch isotropen Struktur der Aerogele besitzt die Mikrostruktur der Schäume einen hoch geordneten Charakter.

Da die PU-Schäume und Aerogele jedoch aus unterschiedlichen Festkörpermaterialien aufgebaut sind, müssen die Messwerte für den Vergleich auf die Eigenschaften ihrer unporösen Festkörpermaterialien normiert werden.

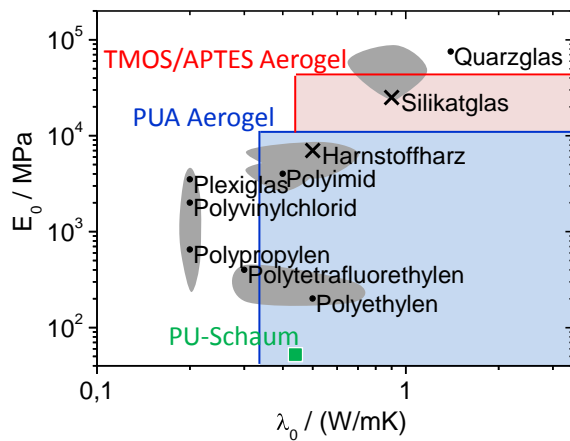
Bei den PU-Schäumen können die Eigenschaften des unporösen Festkörpermaterials mit Hilfe geometrischer Strukturmodelle aus Messwerten abgeleitet werden (siehe Tabelle A.2). Der E-Modul E_0 , der sich nach dem Modell von Menges und Knipschild^[13] und die Wärmeleitfähigkeit λ_0 , die sich nach Gleichung (2.11) für das Festkörpermaterial der PU-Schäume ergibt, sind in der Tabelle in Abbildung 5.23 dargestellt.

Bei den Aerogelen lässt sich der E-Modul des unporösen Festkörpermaterials experimentell ermitteln, wenn die Längenänderung während der Stickstoffsorption ausgewertet wird. Da die Sorptionsmessungen bei 77 K durchgeführt werden und die mechanische Steifigkeit der Materialien in der Regel zu niedrigen Temperaturen ansteigt, stellt der ermittelte Wert jedoch lediglich den maximal möglichen Wert für den E-Modul bei Raumtemperatur dar. Die Längenänderung während der Stickstoffsorption der isotropen PUA-Aerogele ist in Abbildung B.4 und der Hybrid Aerogele in Abbildung D.4 aufgeführt.

Für die Wärmeleitfähigkeit des unporösen Festkörpermaterials lässt sich ein minimal möglicher Wert ableiten, wenn angenommen wird, dass wie bei isotropen, vollständig vernetzten porösen Materialien 1/3 des vorliegenden Festkörpermaterials zum Wärmetransport beiträgt^[126] (siehe Gleichung (2.11)).

Der maximal mögliche Wert für den E-Modul und der minimal mögliche Wert für die Wärmeleitfähigkeit der unporösen Festkörpermaterialien der Aerogele sind zusammen mit Literaturwerten von polymeren Werkstoffen und silikatischen Gläsern in Abbildung 5.23 dargestellt. Mit den ermittelten Randbedingungen lassen sich für das unporöse Festkörpermaterial der polymeren Aerogele die Eigenschaften von Harnstoffharz heranziehen, dessen niedermolekulare Polymerketten wie auch beim Festkörpermaterial der PUA Aerogele über Harnstoff (englisch: *urea*) vernetzt sind. Für das TMOS/APTES Aerogel I können die Eigenschaften eines silikatischen Glases herangezogen werden. Die für die Normierung gewählten Eigenschaften sind in der Tabelle in Abbildung 5.23 zusammengefasst. Sie sind jedoch mit einer hohen Unsicherheit belastet, da die ermittelten Randbedingungen einen weiten Bereich möglicher Materialkennwerte zulassen und die Eigenschaften von silikatischen Gläsern und Polymeren stark von ihrer molekularen Zusammensetzung abhängen. Eine experimentelle Bestimmung der Eigenschaften der unporösen Festkörpermaterialien war nicht möglich, da die Porosität der Proben durch mechanische Bearbeitung nicht vollständig entfernt werden konnte.

Mit den gewählten Festkörpereigenschaften nähern sich die makroskopischen Eigenschaften der PU-Schäume den makroskopischen Eigenschaften der PUA Aerogele in der normierten Darstellung an (siehe Abbildung 5.22 (c)). Wie die theoretischen Betrachtungen in Abschnitt 4.1 zeigen, weisen auch Schäume einen quadratischen Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst auf, so dass die Möglichkeit besteht, dass sich auch die PU-Schäume entlang der Korrelationsgeraden der PUA Aerogele anordnen. Es wird jedoch vielmehr vermutet, dass sich die Korrelationskurven der Aerogele und Schäume in ihrer Lage unterscheiden, da die



| | E-Modul E_0 / (GPa) | Poisson- zahl μ_0 | Wärmeleit- fähigkeit λ_0 / (W/(mK)) |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------|
| Silikat- glas ^[132] | 25 | 0,2 | 0,9 |
| Harnstoff- harz ^[132] | 7 | 0,35 | 0,5 |

Abbildung 5.23: Literaturwerte von unporösen silikatischen Gläsern und Polymeren nach Hütte^[132]. Die Eigenschaften des unporösen Festkörpermateriale der PU Schäume sind eingezeichnet und der Bereich möglicher Festkörpereigenschaften der Aerogele farblich hervorgehoben. Die für die Normierung gewählten Eigenschaften sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengefasst.

mechanische Steifigkeit sensibler auf die Homogenität der Mikrostruktur reagiert, als der Wert für die Wärmeleitung über das Festkörpergerüst.

Vergleich mit Hybrid Aerogelen Ein Vergleich zwischen Hybrid Aerogelen und den Proben aus anderen Serien ist aufgrund der Unsicherheiten in der Normierung nicht möglich (siehe Diskussion in Abschnitt 5.4.2).

5.6 Zusammenfassung experimentell ermittelter Zusammenhänge

Für die experimentellen Untersuchungen wurden Probenserien mit definierten strukturellen Unterschieden gewählt, so dass der strukturelle Einfluss auf den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst untersucht werden konnte.

Bei PUA Aerogelen lässt sich der Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst trotz deutlicher mikrostruktureller Unterschiede über weite Dichtebereiche mit einer quadratischen Korrelationsfunktion beschreiben ($\tau/\alpha = 2$). Die quadratische Korrelation ist weitgehend unabhängig davon, ob die Struktur isotrop oder anisotrop ist und ob die Netzwerkelemente einen zylindrischen oder perlenkettenartigen Aufbau besitzen.

Die Messungen der PU-Schäume haben gezeigt, dass auch die Porengröße bei unveränderter Zellgeometrie und festem Durchmesser zu Länge Verhältnis keinen Einfluss auf den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst besitzt.

Da die quadratische Abhängigkeit von Emmerling und Fricke^[6] auch bei Silica und Kohlenstoff Aerogelen beobachtet wurde, kann $\tau/\alpha = 2$ als typischer Skalierungsexponent für hochporöse Materialien betrachtet werden. Der Zusammenhang lässt sich auf die Biegeverformung der Netzwerkelemente und den Wärmetransport entlang der Netzwerkelemente zurückzuführen.

Es lässt sich von einer strukturellen Entkopplung sprechen, wenn strukturelle Veränderungen zu einer Abweichung vom Korrelationsexponenten $\tau/\alpha = 2$ führen.

Eine strukturelle Entkopplung wurde bei Proben beobachtet, die bis in den Plateaubereich der σ - ϵ -Kurve belastet wurden. Im Gegensatz zum Wärmetransport über das Festkörpergerüst verändern sich die lasttragenden Eigenschaften des Materials hierbei sprunghaft, da die Netzwerkelemente der Struktur unter der mechanischen Last abknicken.

Auch bei PUA Aerogelen, deren Mikrostruktur durch eine uniaxiale Kompression homogenisiert wurde, weicht der Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst von der typischen quadratischen Korrelation ab. Aufgrund des richtungsabhängigen Charakters mechanischer Verformungen reagiert die mechanische Steifigkeit sensitiver auf die strukturelle Homogenisierung als der Wärmetransport über das Festkörpergerüst.

Bei den Hybrid Aerogelen konnte der strukturelle Einfluss auf den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und dem Wärmetransport über das Festkörpergerüst aufgrund der unbekanntenen Festkörpereigenschaften nicht identifiziert werden. Auch Proben aus unterschiedlichen Serien ließen sich aufgrund der hohen Unsicherheit in der Normierung der Messwerte nur ansatzweise miteinander vergleichen.

6 Modellierung des Zusammenhangs mit dem vereinfachten Phononendiffusionsmodell: Diskussion anhand von Messwerten

Die mechanische Steifigkeit eines Aerogels lässt sich aus der Probendichte und der Schallgeschwindigkeit einer longitudinalen Schallwelle im Material ermitteln (Gleichung 2.2). Nilsson und Fricke^[70] haben auf Grundlage des Phononendiffusionsmodells ein Modell erarbeitet, mit dem sich auch der Wärmetransport über das Festkörpergerüst als Funktion der Probendichte und makroskopischer Schallgeschwindigkeit berechnen lässt. An dieser Stelle soll untersucht werden, wie die Schallgeschwindigkeit mit dem Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei Aerogelen zusammenhängt. Es wird diskutiert unter welchen Randbedingungen das vereinfachte Phononendiffusionsmodell von Nilsson und Fricke^[70] verwendet werden kann, so dass es zur Korrelation mit der mechanischen Steifigkeit herangezogen werden kann. In die Diskussion werden die experimentell ermittelte Eigenschaften der PUA Aerogele einbezogen.

Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst unter Verwendung des vereinfachten Phononendiffusionsmodells Wie in Abschnitt 2.3 des Grundlagenkapitels beschrieben, lässt sich die Festkörperwärmeleitfähigkeit λ_{FK} eines Materials mit dem vereinfachten Phononendiffusionsmodell (2.10) als Funktion der Dichte ρ , der massenspezifischen Wärmekapazität c_p , Phononenausbreitungsgeschwindigkeit v und einer mittleren freien Weglänge Λ der Phononen beschreiben, wenn Phononen einer bestimmten Frequenz den Wärmetransport dominieren. Da bei Aerogelen der Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei Raumtemperatur maßgeblich von den hochfrequenten Moden der Struktur bestimmt wird, kann das vereinfachte Phononendiffusionsmodell (2.10) für Aerogele verwendet werden. Ist, wie Nilsson und Fricke^[8] annehmen, das Produkt aus freier Weglänge und massenspezifischer Wärmekapazität bei den Aerogelen einer Serie konstant, reduziert sich die vereinfachte Phononendiffusionsgleichung (PD) zu:

$$\lambda_{FK(PD)} = F_0 \cdot \rho \cdot v . \quad (6.1)$$

F_0 ergibt sich hierbei aus einer Referenzprobe einer Probenserie oder aus der Wärmeleitfähigkeit λ_0 , Dichte ρ_0 und Schallgeschwindigkeit v_0 des unporösen Festkörpermaterials:

$$F_0 = \frac{\lambda_0}{\rho_0 \cdot v_0} . \quad (6.2)$$

Für die effektive Ausbreitungsgeschwindigkeit v der dominanten Phononen lässt sich nach Nilsson und Fricke^[8] die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit v_{Schall} einer Schallwelle heranziehen.

Mit diesen Annahmen lässt sich ein Korrelationsexponent τ/α_{PD} formulieren, der den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei Aerogelen beschreibt. Da die Schallgeschwindigkeit selbst eine Funktion der Probendichte ist, ergibt sich der Korrelationsexponent τ/α_{PD} als Funktion von δ , der nach Gleichung (2.20) die Dichtabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit charakterisiert (siehe Herleitung in Abbildung 6.1):

$$\frac{\tau}{\alpha_{PD}} = \frac{2\delta + 1}{\delta + 1} \quad (6.3)$$

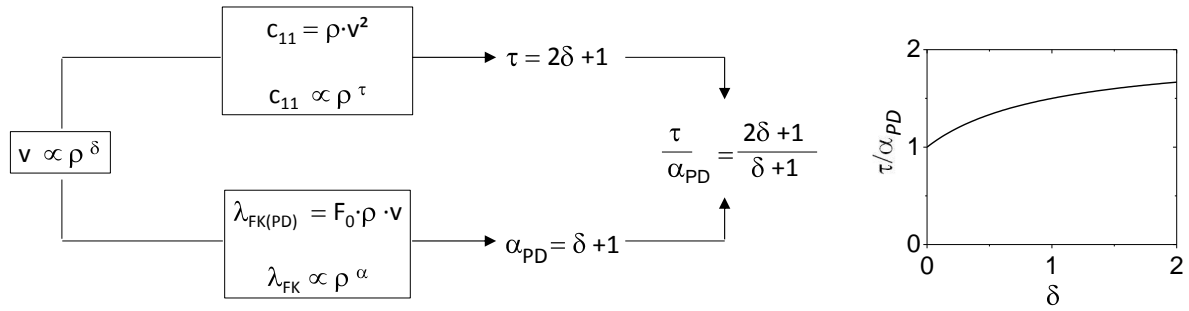


Abbildung 6.1: Herleitung des Korrelationsexponenten τ/α_{PD} aus der Dichteabhängigkeit δ der Schallgeschwindigkeit (Gleichung 6.3).

Am möglichen Wertebereich des modellierten Korrelationsexponenten $\tau/\alpha_{PD} < 2$ (siehe Graphik rechts in Abbildung 6.1) wird bereits deutlich, dass die Annahmen nur unter bestimmten Randbedingungen gültig sind, da im Rahmen dieser Arbeit bereits Korrelationsexponenten $\tau/\alpha > 2$ ermittelt wurden.

Überprüfung des vereinfachten Phononendiffusionsmodells anhand experimenteller Ergebnisse für PUA Aerogele Um zu untersuchen, unter welchen Randbedingungen die Annahmen des vereinfachten Phononendiffusionsmodells (6.1) gültig sind, wurde die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{FK(PD)}$ exemplarisch für die Serie der isotropen PUA Aerogele modelliert.

Zur Berechnung der Proportionalitätskonstanten F_0 wurden die in Abbildung 5.23 dargestellten Eigenschaften von Harnstoffharz und für die Schallgeschwindigkeit v die in Abbildung 5.5 (a) aufgeführten Messwerte der longitudinalen Schallgeschwindigkeit herangezogen. Die Geschwindigkeit der longitudinalen Schallwelle v_l ist direkt proportional zur mittleren Ausbreitungsgeschwindigkeit v_{Schall} , wenn die Poissonzahl μ dichteunabhängig ist ($3/v_{Schall}^3 = (1/v_l^3 + 2/v_t^3)$ und $v_t = f(v_l, \mu)$)^[133].

Wird die Steifigkeitskonstante c_{11} mit der modellierten Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{FK(PD)}$ korreliert, kann der modellierte Zusammenhang mit dem experimentell ermittelten Zusammenhang der isotropen PUA Aerogele verglichen werden. Der Vergleich ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

Abbildung 6.2 zeigt, dass sich die Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} nicht bei allen Proben der Serie mit der modellierten Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{FK(PD)}$ nachstellen lässt. Bei den Proben *B* und *C* weichen die modellierten Wärmeleitfähigkeiten deutlich von den Messwerten ab.

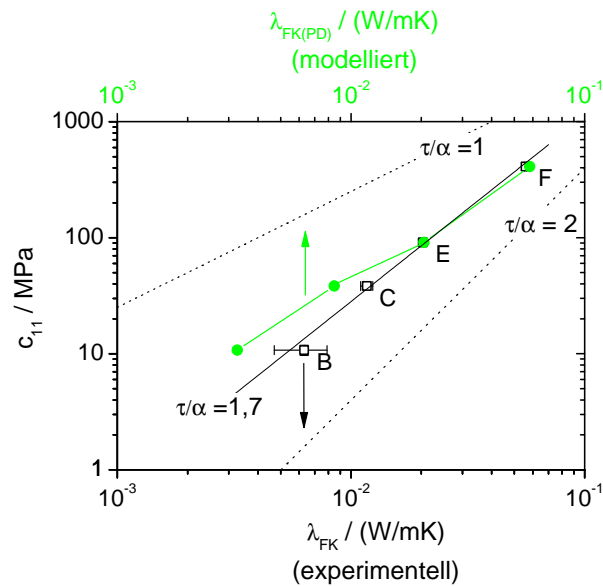


Abbildung 6.2: Gegenüberstellung des mit Gleichung 6.1 modellierten Zusammenhangs (geschlossene Symbole) und des gemessenen Zusammenhangs (offene Symbole) der isotropen PUA Aerogele. Die Messwerte lassen sich mit einem Korrelationsexponenten $\tau/\alpha_{PD} = 1,7$ fiten. Die modellierten Werte sind über Linien verbunden, um den Verlauf im Vergleich zu den dargestellten Skalierungsgesetzen τ/α besser zu sehen.

Die gemessenen Eigenschaften der Serie lassen sich demnach auch nicht mit dem modellierten Korrelationsexponent τ/α_{PD} wiedergeben. Im Gegensatz zum experimentell ermittelten Zusammenhang $\tau/\alpha = 1,7$ ergibt sich aus Gleichung (6.3) ein dichteabhängiger Korrelationsexponent $1 < \tau/\alpha_{PD} < 1,6$ (da $0 < \delta < 1,7$).

Diskussion des vereinfachten Phononendiffusionsmodells anhand der Schwingungszustandsdichte Es stellt sich die Frage, unter welchen Randbedingungen die Schallgeschwindigkeit v_{Schall} verwendet werden kann, um die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Phononen zu beschreiben. Es ist zunächst unklar, warum die Schallgeschwindigkeit überhaupt zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Aerogele herangezogen werden kann, da die Schallgeschwindigkeit die Ausbreitungsgeschwindigkeit der niederfrequenten Phononen beschreibt und nicht die Ausbreitungsgeschwindigkeit der hochfrequenten Phononen, die den Wärmetransport bei Aerogelen und Raumtemperatur dominieren.

Der Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit und Wärmeleitfähigkeit lässt sich anhand der normierten Schwingungszustandsdichte darstellen. Die normierte Schwingungszustandsdichte beschreibt die Eigenschwingungen des Festkörpergerüsts und beinhaltet damit sowohl Informationen über die Energie und Ausbreitungsgeschwindigkeit der Gitterschwingungen als auch über mikrostrukturelle Details eines porösen Materials (siehe Abschnitt 2.3 im Grundlagenkapitel). Die normierte Schwingungszustandsdichte von Aerogelen ist in 4 charakteristische Frequenzbereiche unterteilt, denen sich experimentell ermittelbare Strukturmerkmale und die makroskopische Schallgeschwindigkeit v_{Schall}

zuordnen lassen:

1. Niederfrequente Schwingungen der makroskopisch homogenen Probe (Debye) hängen von der Schallgeschwindigkeit v_{Schall} ab.
2. Langwellige Eigenschwingungen der Netzwerkelemente (Netzwerkmoden) hängen von der Länge und Anordnung der Netzwerkelemente ab.
3. Hochfrequente Eigenschwingungen der Netzwerkelemente (Partikelmoden) hängen von Form und Größe der Primärpartikel und Schallgeschwindigkeit im Partikel-Material ab.
4. Molekülschwingungen des unporösen Festkörpermaterials hängen vom molekularen Aufbau des unporösen Festkörpermaterials ab.

In Abbildung 6.3 sind die 4 charakteristischen Frequenzbereiche der normierten Schwingungszustandsdichte eines Aerogels und die Zuordnung der experimentell ermittelbarer Struktureigenschaften noch einmal schematisch dargestellt. Der niederfrequente Schwingungsbereich, der auf die mechanischen Eigenschaften des Aerogels schließen lässt und der hochfrequente Schwingungsbereich, der für den Wärmetransport über das Festkörpergerüst verantwortlich ist, sind farblich hervorgehoben. Die Graphik veranschaulicht die Fragestellung, wie Schallgeschwindigkeit v_{Schall} und Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} miteinander zusammenhängen.

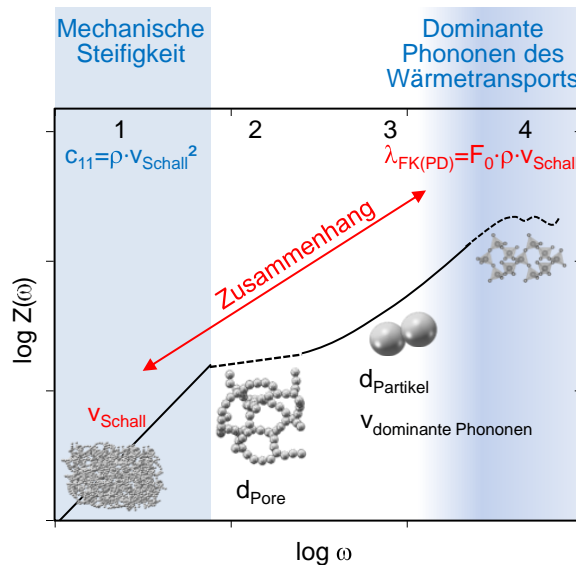


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst anhand der normierten Schwingungszustandsdichte eines Aerogels. Experimentell ermittelbare Strukturmerkmale und Frequenzbereiche, die auf die mechanische Steifigkeit und den Wärmetransport bei Aerogelen schließen lassen, sind zugeordnet. Der Farbverlauf deutet darauf hin, dass der Frequenzbereich der Phononen, die für den Wärmetransport bei Aerogelen verantwortlich sind, nicht im Detail bekannt ist.

Um den Zusammenhang zwischen der Schallgeschwindigkeit v_{Schall} und der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} zu untersuchen, werden die normierten Schwingungszustandsdichten der PUA Aerogele C , E und F qualitativ modelliert.

Vergleich der Proben E und F

Die qualitativ modellierten Schwingungszustandsdichten der Proben E und F sind in Abbildung 6.4 (a) dargestellt:

1. Da Probe F eine höhere Schallgeschwindigkeit besitzt als Probe E , ist der Debye Bereich der Probe F zu niedrigeren Zustandsdichten verschoben.
2. Da die Netzwerkelemente der Proben E und F eine unterschiedliche Längenverteilung aufweisen, unterscheiden sich ihre Netzwerkmoden. Durch die kürzeren Netzwerkelemente (kleineren Poren) verschieben sich die Moden der Probe F zu höheren Frequenzen^[66]. Da für diesen Schwingungsbereich keine Berechnungsvorschrift vorliegt, können die Netzwerkmoden nicht im Detail modelliert werden.
3. Da die Primärpartikel der Proben E und F die gleiche Form und Größe besitzen, sind ihre Partikelmoden identisch.
4. Die hochfrequenten Moden des unporösen Festkörpermateriale sind ebenfalls identisch, da beide Proben aus dem gleichen Festkörpermateriale aufgebaut sind.

Das vereinfachte Phononendiffusionsmodell (6.1) lässt sich bei den Proben E und F erfolgreich anwenden. Der Unterschied im Wärmetransport über das Festkörpergerüst lässt sich in diesem Fall auf die Unterschiede in der Länge und Anordnung der Netzwerkelemente zurückführen. Diese strukturellen Veränderungen werden mit dem Produkt aus Dichte und Schallgeschwindigkeit ($\rho \cdot v_{Schall}$) erfolgreich erfasst. Warum sich die strukturellen Unterschiede der Proben E und F in der Schallgeschwindigkeit widerspiegeln, lässt sich anhand der normierten Schwingungszustandsdichte zeigen: Wenn sich die hochfrequenten Partikelmoden und die Moden des unporösen Festkörpermateriale (Bereich 3 und 4) nicht verändern, übertragen sich Veränderungen im Bereich der Netzwerkmoden (Bereich 2) auf die Zustandsdichte der niederfrequenten Debye Moden (Bereich 1, Schallgeschwindigkeit), da die Gesamtzahl aller Schwingungszustände in den normierten Schwingungszustandsdichten konstant ist. Veränderung in der Wärmeleitfähigkeit λ_{FK} lassen sich somit anhand der Veränderung in der Probendichte und Schallgeschwindigkeit erfassen.

Vergleich der Proben C und E

Die qualitativ modellierten Schwingungszustandsdichten der Proben C und E sind in Abbildung 6.4 (b) dargestellt:

1. Da die Probe C und E die gleiche Schallgeschwindigkeit besitzen, ist ihre Schwingungszustandsdichte im Debye-Bereich identisch.
2. Da die Netzwerkelemente der Proben C und E eine unterschiedliche Länge und Anordnung aufweisen, unterscheiden sich ihre Netzwerkmoden. Da für diesen Schwingungsbereich keine Berechnungsvorschrift vorliegt, können die Netzwerkmoden nicht im Detail modelliert werden.
3. Da Probe C kleinere Partikel aufweist als Probe E , weisen die Partikelmoden der Probe C eine erhöhte Zustandsdichte auf.
4. Die hochfrequenten Moden des unporösen Festkörpermateriale sind identisch, da beide Proben aus dem gleichen Festkörpermateriale aufgebaut sind.

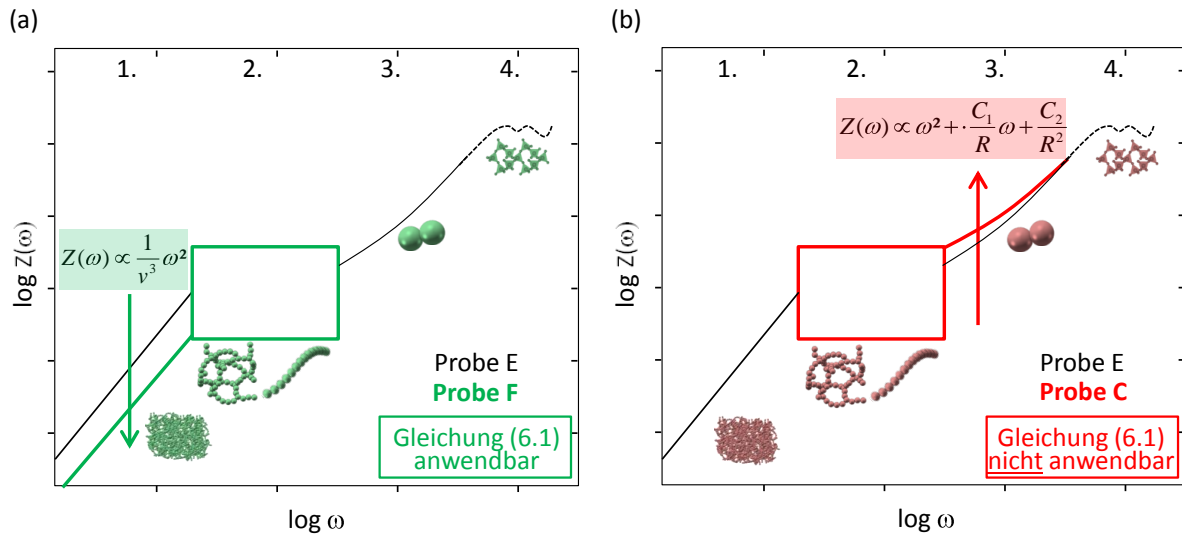


Abbildung 6.4: (a) Schematische Darstellung der qualitativ modellierten, normierten Schwingungszustandsdichten der Proben *E* und *F* und (b) der Proben *C* und *E* aus der Probenserie der PUA Aerogele.

Das vereinfachte Phononendiffusionsmodell (6.1) lässt sich bei den Proben *C* und *E* nicht anwenden. Das Phononendiffusionsbild liefert hierzu eine anschauliche Erklärung, die zeigt, warum die Veränderung des Wärmetransports bei den Proben *C* und *E* nicht mit dem Produkt aus Probendichte und Schallgeschwindigkeit ($\rho \cdot v_{Schall}$) erfasst wird: Die effektive Ausbreitungsgeschwindigkeit der Phononen im Netzwerk hängt, wie bereits erwähnt, von der Länge und geometrischen Anordnung der Netzwerkelemente ab, andererseits aber auch von den „lokalen Transporteigenschaften“ der hochfrequenten Phononen, die den Wärmetransport bei Aerogelen bei Raumtemperatur dominieren. Die „lokalen Transporteigenschaften“ der dominanten Phononen ergeben sich aus dem Produkt ihrer lokalen Ausbreitungsgeschwindigkeit und mittleren freien Weglänge ($v_{dominantePhononen} \cdot \Lambda_{dominantePhononen}$). Im Fall der PUA Aerogele *C* und *E* werden die Veränderungen der Zustandsdichte im Bereich der Partikelmoden (Bereich 3) durch Veränderung im Bereich der Netzwerkmoden (Bereich 2) kompensiert, so dass die Gesamtzahl aller Schwingungszustände der normierten Schwingungszustandsdichten konstant ist, ohne dass sich die Zustandsdichten im Debye Bereich ((Bereich 1), Schallgeschwindigkeit) verändert. Die modellierten Schwingungszustandsdichten der Proben *C* und *E* zeigen, dass sich strukturelle Unterschiede nicht immer eindeutig in der Schallgeschwindigkeit widerspiegeln.

Da die lokalen Transporteigenschaften der dominanten Phononen ($v_{dominantePhononen} \cdot \Lambda_{dominantePhononen}$) nicht bekannt sind und mit der vereinfachten Phononendiffusionsgleichung (2.10) nur das Produkt $v \cdot \Lambda$ der effektiven Transporteigenschaften bestimmt werden kann, lässt sich nicht klären, in welcher Form die Schallgeschwindigkeit v_{Schall} und die lokalen Transporteigenschaften der dominanten Phononen ($v_{dominantePhononen} \cdot \Lambda_{dominantePhononen}$) miteinander zusammenhängen. Es ergeben sich prinzipiell zwei Möglichkeiten:

1. Die Schallgeschwindigkeit v_{Schall} ist proportional zur Ausbreitungsgeschwindigkeit $v_{dominantePhononen}$ und die lokale mittlere freie Weglänge $\Lambda_{dominantePhononen}$ ist ein

unabhängiger Parameter.

In diesem Fall könnte die Abweichung zwischen gemessener und modellierter Wärmeleitfähigkeit darauf zurückgeführt werden, dass die dominanten Phononen der Proben C und E eine unterschiedliche freie Weglänge $\Lambda_{\text{dominantePhononen}}$ besitzen. Diese Möglichkeit besteht, da sich die Mikrostrukturen der Proben C und E auf kleiner Längenskala unterscheiden. Coquard^[68] zeigt, dass die mittlere freie Weglänge der dominanten Phononen bei Silica Aerogelen von der Dicke der Verbindungsstellen zwischen den Primärpartikeln der Struktur beeinflusst wird. Die Betrachtung der mittleren freien Weglänge als unabhängiger Parameter ist aber nur dann möglich, wenn die strukturellen Veränderungen auf kleiner Längenskala die Energie und Ausbreitungsgeschwindigkeit der dominanten Phononen nicht beeinflussen.

Lässt sich die mittlere freie Weglänge $\Lambda_{\text{dominantePhononen}}$ unabhängig von der Energie und der lokalen Ausbreitungsgeschwindigkeit der dominanten Phononen verändern, so kann der Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei hochporösen Materialien durch strukturelle Modifikationen auf kleinster Längenskala unabhängig von der mechanischen Steifigkeit des Materials verändert werden.

2. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die Schallgeschwindigkeit v_{Schall} proportional lokalen Transporteigenschaften der dominanten Phononen ist ($v_{\text{dominantePhononen}} \cdot \Lambda_{\text{dominantePhononen}}$). Als Proportionalitätskonstante könnte die effektive mittlere freie Weglänge Λ des vereinfachten Phononendiffusionsmodells (2.10) herangezogen werden:

$$v_{\text{Schall}} = 1/\Lambda \cdot v_{\text{dominantePhononen}} \cdot \Lambda_{\text{dominantePhononen}} \quad (6.4)$$

Die physikalische Bedeutung der effektiven mittleren freien Weglänge Λ gilt noch zu klären.

Ein verbessertes Verständnis für den Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei Aerogelen ließe sich mit einer frequenz aufgelösten Betrachtung der strukturellen Einflüsse auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit und mittleren freien Weglänge von Phononen erzielen.

Für den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst lässt sich ableiten, dass eine strukturelle Entkopplung der makroskopischen Materialeigenschaften möglich ist, wenn die Schallgeschwindigkeit in keinem direkten Zusammenhang mit der Energie und den Transporteigenschaften der dominanten Phononen des hochporösen Materials steht.

7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei hochporösen, makroskopisch homogenen Materialien untersucht. Ziel der Untersuchung war ein verbessertes Verständnis davon, wie die mechanische Steifigkeit und der Wärmetransport über das Festkörpergerüst bei hochporösen Materialien miteinander zusammenhängen und ob sich die beiden Eigenschaften durch mikrostrukturelle Veränderungen unabhängig voneinander variieren lassen. In diesem Fall ließe sich zum Beispiel die mechanische Steifigkeit eines nanoporösen Dämmmaterials erhöhen, ohne seine Wärmedämmwirkung zu beeinträchtigen.

Um den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst zu ermitteln, wurden theoretische Modelle herangezogen, experimentelle Untersuchungen an hochporösen Materialien durchgeführt und das vereinfachte Phononendiffusionsmodell anhand experimenteller Daten diskutiert.

Es konnte gezeigt werden, dass bei hochporösen Materialien die mechanische Steifigkeit und der Wärmetransport über das Festkörpermaterial nicht eindeutig miteinander zusammenhängen. Da mechanische Verschiebungen richtungsabhängig sind und die Temperatur ein skalarer Wert ist, können die mechanische Steifigkeit und der Wärmetransport über das Festkörpergerüst hochporöser Materialien unabhängig voneinander variiert werden.

Der Einfluss spezifischer Strukturmerkmale auf den Zusammenhang zwischen mechanischer Steifigkeit (E) und Wärmetransport über das Festkörpergerüst (λ_{FK}) konnte mit dem Korrelationsexponent τ/α quantifiziert werden ($E \propto \lambda_{FK}^{\tau/\alpha}$). Die Bezeichnung leitet sich aus der Dichteabhängigkeit τ der mechanischen Steifigkeit und der Dichteabhängigkeit α der Wärmeleitfähigkeit ab.

Der Großteil mikrostruktureller Modifikationen führt bei hochporösen Materialien jedoch dazu, dass die mechanische Steifigkeit quadratisch mit dem Wärmetransport über das Festkörpergerüst skaliert ($\tau/\alpha = 2$). Dieser Zusammenhang lässt sich auf die Biegedeformation der Netzwerkelemente und den Transport von Wärme entlang der Netzwerkelemente zurückzuführen. Es wurde gezeigt, unter welchen Randbedingungen der quadratische Zusammenhang zu erwarten ist. Die Ergebnisse lassen sich zum Beispiel heranziehen, um den experimentellen Aufwand einer Wärmeleitfähigkeitsmessung zu umgehen und den Wärmetransport über das Festkörpergerüst hochporöser Materialien aus ihrer mechanischen Steifigkeit abzuleiten.

Eine Abweichung von der quadratischen Korrelation wird zum Beispiel beobachtet, wenn sich die Querschnittsgeometrie der Netzwerkelemente verändert. Die Querschnittsgeometrie der Netzwerkelemente wirkt sich auf ihre Biegeverformung, jedoch nicht auf den Wärmetransport entlang ihrer Achse aus.

Auch wenn sich die Regelmäßigkeit der Mikrostruktur innerhalb einer Probenserie merklich verändert, ergibt sich ein Korrelationsexponent $\tau/\alpha \neq 2$. Diese Abweichung ist

auf die mikroskopische Verteilung der mechanischen Last und eine Veränderung der mikroskopischen Deformationsmechanismen zurückzuführen. Werden die Netzwerkelemente einer hochporösen Struktur nicht wie üblich gebogen, sondern gestaucht oder geknickt, besitzt das poröse Material bei gegebener Dichte eine merklich höhere bzw. niedrigere makroskopische mechanische Steifigkeit. Da der Wärmetransport über das Festkörpergerüst in erster Linie von der Länge aber nicht von der geometrischen Form der Netzwerkelemente abhängt, verändern sich mechanische Steifigkeit und Wärmeleitfähigkeit unabhängig voneinander, sobald strukturelle Modifikationen die mikroskopischen Deformationsmechanismen beeinflussen.

Ob sich auch der Wärmetransport über das Festkörpergerüst entkoppelt von der mechanischen Steifigkeit eines hochporösen Materials verändern lässt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Das vereinfachte Phononendiffusionsmodell zeigt, dass die Energie und Transporteigenschaften der Phononen, die bei Raumtemperatur für den Wärmetransport bei Aerogelen verantwortlich sind, von den geometrischen Eigenschaften der Mikrostruktur abhängen. Eine potentielle Möglichkeit zur Entkopplung bieten strukturelle Modifikationen auf kleiner Längenskala, die eine Begrenzung der mittleren freien Weglänge relevanter Phononen hervorrufen. Weiterführende Untersuchungen zum Einfluss struktureller Modifikationen auf den Phononentransport sind für das allgemeine Verständnis der Festkörperwärmeleitung und für technische Anwendungen von großem Interesse.

Die gewonnenen Erkenntnisse darüber, welche strukturellen Modifikationen zu einer Abweichung vom quadratischen Zusammenhang führen, lassen sich heranziehen um die mechanische Steifigkeit gezielt vom Wärmetransport über das Festkörpergerüst zu entkoppeln. Werden die Ergebnisse zum Beispiel herangezogen, um hochporöse Dämmmaterialien hinsichtlich ihrer mechanischen Steifigkeit zu optimieren, sollte die Netzwerkstruktur einen regelmäßigen Charakter und die Netzwerkelemente ein möglichst großes Flächenträgheitsmoment aufweisen (zum Beispiel T-Form oder Hohlzylinder^[134]). Ein optimales Verhältnis zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst wird erzielt, wenn die Netzwerkelemente bei der vorliegenden Belastungssituation entlang ihrer Achse gestaucht werden. Eventuell lässt sich das Verhältnis zwischen mechanischer Steifigkeit und Wärmetransport über das Festkörpergerüst weiter optimieren, wenn die Netzwerkelemente der Mikrostruktur möglichst kleine Abmessungen besitzen, so dass die mittlere freie Weglänge hochfrequenter Phononen auf ein minimales Maß begrenzt ist. Da sich diese strukturellen Modifikationen nicht durch übliche Parametervariationen realisieren lassen, gilt es spezielle Lösungswege für die technische Umsetzung zu entwickeln.

Literaturverzeichnis

- [1] L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular Solids*, 2. Auflage, Cambridge University Press, Oxford (1997).
- [2] M. F. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*, 3. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford (2005).
- [3] BASF, Slentite, www.polyurethanes.basf.de/pu/solutions/de_DE/content/group/innovation/products/slentite/intro (Juni 2015).
- [4] X. Lu, R. Caps, J. Fricke, C. T. Alviso, R. W. Pekala, *Correlation between structure and thermal-conductivity of organic aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 188 (3), (1995), 226–234.
- [5] L. Weigold, *Korrelation mechanischer und thermischer Eigenschaften poröser Festkörper*, Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V., Tätigkeitsbericht 2014.
- [6] A. Emmerling, J. Fricke, *Scaling properties and structure of aerogels*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, (1997), 781–788.
- [7] S. Torquato, *Random Heterogeneous Materials, Microstructure and Macroscopic Properties*, 1. Auflage, Springer, New York (2001).
- [8] O. Nilsson, G. Röschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, *Correlation between thermal conductivity and elastomechanical properties of compressed porous media*, High Temperatures - High Pressures 21, (1989), 267 – 274.
- [9] C. Tekoglu, *Size effects in cellular solids*, Dissertation, Rijksuniversiteit Groningen (2007).
- [10] W. Drenckhan, D. Langevin, *Monodisperse foams in one to three dimensions*, Current Opinion in Colloid & Interface Science 15 (5), (2010), 341–358.
- [11] T. Nakayama, K. Yakubo, R. L. Orbach, *Dynamical properties of fractal networks: Scaling, numerical simulations, and physical realizations*, Reviews of Modern Physics 66 (2), (1994), 381–443.
- [12] Boomsma, *On the effective thermal conductivity of a three-dimensionally structured fluid-saturated metal foam*, International Journal of Heat and Mass Transfer 44, (2001), 827–836.
- [13] G. Menges, F. Knipschild, *Estimation of mechanical properties for rigid polyurethane foams*, Polymer Engineering and Science 15 (8), (1975), 623–627.
- [14] W. L. Ko, *Deformations of foamed elastomers*, Journal of Cellular Plastics 1, (1965), 45–50.

- [15] J. Zhang, *The Mechanics of Foams and Honeycombs*, Dissertation, University of Cambridge (1989).
- [16] M. A. Schuetz, L. R. Glicksman, *A basic study of heat transfer through foam insulation*, Journal of Cellular Plastics 20, (1984), 114–121.
- [17] G. W. Scherer, *Dilatation of porous glass*, Journal of the American Ceramic Society 69 (6), (1986), 473–480.
- [18] G. W. Scherer, *Adsorption in sparse networks: I. cylinder model*, Journal of Colloid and Interface Science 202 (2), (1998), 399–410.
- [19] M. A. Aegerter, N. Leventis, M. M. Koebel, *Aerogels handbook*, 1. Auflage, Advances in Sol-Gel-Derived Materials and Technologies, Springer Science + Business Media, New York (2011).
- [20] A. P. Roberts, *Morphology and thermal conductivity of model organic aerogels*, Physical Review E 55 (2), (1997), R1286–R1289.
- [21] C. Yeong, S. Torquato, *Reconstructing random media*, Physical Review E 57 (1), (1998), 495–506.
- [22] A. Bunde, H. E. Roman, *Gesetzmäßigkeiten der Unordnung*, Physik in unserer Zeit 27 (6), (1996), 246–256.
- [23] L. Pusztai, H. Dominguez, O. A. Pizio, *Reverse Monte Carlo modeling of the structure of colloidal aggregates*, Journal of Colloid and Interface Science 277 (2), (2004), 327–334.
- [24] C. Gommès, *Three-dimensional reconstruction of liquid phases in disordered mesopores using in situ small-angle scattering*, Journal of Applied Crystallography 46 (2), (2012), 493–504.
- [25] M. D. Rintoul, S. Torquato, *Reconstruction of the structure of dispersions*, Journal of Colloid and Interface Science 186 (2), (1997), 467–476.
- [26] S. Spagnol, B. Lartigue, A. Trombe, V. Gibiat, *Thermal modeling of two-dimensional periodic fractal patterns, an application to nanoporous media*, EPL (Europhysics Letters) 78 (4), (2007), 46005.
- [27] R. Maynard, *Elastic and thermal properties of hierarchical structures: Application to silica aerogels*, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications 157 (1), (1989), 601–609.
- [28] H.-S. Ma, J.-H. Prévost, R. Jullien, G. W. Scherer, *Computer simulation of mechanical structure-property relationship of aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 285, (2001), 216–221.
- [29] S. Feng, P. N. Sen, *Percolation on elastic networks: New exponent and threshold*, Physical Review Letters 52 (3), (1984), 216.
- [30] T. A. J. Witten, L. M. Sander, *Diffusion-limited-aggregation, a kinetic critical phenomenon*, Physical Review Letters 47, (1981), 1400–1403.

-
- [31] R. Jullien, *A new model of cluster aggregation*, J. Phys. A: Math. 19 (11), (1986), 2129–2136.
- [32] E. A. Chandler, D. F. Calef, *Realistic computer models of aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 186, (1995), 356–364.
- [33] M. Kallala, R. Jullien, B. Cabane, *Crossover from gelation to precipitation*, Journal De Physique II 2 (1), (1992), 7–25.
- [34] P. Meakin, *Aggregation kinetics*, Physica Scripta 46, (1992), 295–331.
- [35] H. S. Ma, R. Jullien, G. W. Scherer, *Dangling bond deflection model: Growth of gel network with loop structure*, Physical Review E 65 (4), (2002), 041403.
- [36] B. I. Halperin, S. Feng, P. N. Sen, *Differences between lattice and continuum percolation transport exponents*, Physical Review Letters 54 (22), (1985), 2391–2394.
- [37] S. Feng, B. I. Halperin, P. N. Sen, *Transport properties of continuum systems near the percolation threshold*, Physical Review B 35, (1987), 197–214.
- [38] R. Kienzler, R. Schröder, *Einführung in die Höhere Festigkeitslehre*, Springer Lehrbuch, Springer, Heidelberg (2009).
- [39] T. M. Atanackovic, A. Guran, *Theory of Elasticity*, 1. Auflage, Birkhäuser, Boston (2000).
- [40] H. Blumenauer, et al., *Werkstoffprüfung*, 6. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart (1994).
- [41] C. Kittel, *Festkörperphysik*, 4. Auflage, Oldenbourg Verlag, München Wien (1976).
- [42] M. Möser, W. Kropp, *Körperschall*, 3. Auflage, Physikalische Grundlagen und technische Anwendungen, Springer, Heidelberg (2010).
- [43] H. S. Ma, A. P. Roberts, J. H. Prevost, R. Jullien, G. W. Scherer, *Mechanical structure-property relationship of aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 277, (2000), 127–141.
- [44] L. Duffours, T. Woignier, J. Phalippou, *Plastic behaviour of aerogels under isostatic pressure*, Journal of Non-Crystalline Solids 186, (1995), 321–327.
- [45] R. Pirard, J. P. Pirard, *Aerogel compression theoretical analysis*, Journal of Non-Crystalline Solids 212, (1997), 262–267.
- [46] J. Groß, *Die Schallgeschwindigkeit von Aerogelen und ihre Variation mit Dichte, Gasdruck und elastischer Vorspannung*, Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1992).
- [47] E. Roos, K. Maile, *Werkstoffkunde für Ingenieure*, 4. Auflage, Springer, Heidelberg (2011).
- [48] A. P. Roberts, E. J. Garboczi, *Elastic properties of model random three-dimensional open-cell solids*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 50 (1), (2002), 33–55.

- [49] L. V. Gibiansky, S. Torquato, *Connection between the conductivity and bulk modulus of isotropic composite materials*, Mathematical and Physical Sciences, Proceedings of the Royal Society of London 452 (Series A), (1996), 253–283.
- [50] D. Gross, T. Seelig, *Bruchmechanik - mit einer Einführung in die Mikromechanik*, 5. Auflage, Springer, Heidelberg (2011).
- [51] C. Bayreuther, *Mehrskalenmodelle in der Festkörpermechanik und Kopplung von Mehrgittermethoden mit Homogenisierungsverfahren*, Dissertation, Universität Stuttgart (2005).
- [52] A. Kraatz, *Anwendung der Invariantentheorie zur Berechnung des dreidimensionalen Versagens- und Kriechverhaltens von geschlossenzelligen Schaumstoffen unter Einbeziehung der Mikrostruktur*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2007).
- [53] S. Diel, M. Hartmann, O. Huber, *Homogenisierungsmethoden für zelluläre Verbundwerkstoffe im linear-elastischen Bereich* (2010).
- [54] L. V. Gibiansky, S. Torquato, *Bounds on the effective moduli of cracked materials*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 44 (2), (1996), 233–242.
- [55] S. Torquato, L. V. Gibiansky, M. J. Silva, L. J. Gibson, *Effective mechanical and transport properties of cellular solids*, International Journal of Mechanical Sciences 40 (1), (1998), 71–82.
- [56] Z. Hashin, S. Shtrikman, *On some variational principles in anisotropic and non-homogeneous elasticity*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 10 (4), (1962), 335–342.
- [57] H. Stroppe, *Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften*, Band 10, Fachbuchverlag Leipzig GmbH, Leipzig (1994).
- [58] A. C. Anderson, *Amorphous solids: low-temperature properties*, W. A. Phillips (Herausgeber), *Topics in current physics*, Springer-Verlag, Berlin New York (1981), 65–80.
- [59] T. Klitsner, R. O. Pohl, *Phonon scattering at silicon crystal surfaces*, Physical Review B 36 (12), (1987), 6551–6565.
- [60] P. Scheuerpflug, *Tieftemperatureigenschaften von SiO₂-Aerogelen*, Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1992).
- [61] R. C. Zeller, R. O. Pohl, *Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids*, Physical Review B 4 (6), (1971), 2029–2041.
- [62] A. M. de Goer, R. Calemczuk, B. Salce, J. Bon, E. Bonjour, R. Maynard, *Low-temperature energy excitations and thermal properties of silica aerogels*, Physical Review B 40 (12), (1989), 8327–8335.
- [63] L. Glicksman, *Heat transfer in foams*, N. Hilyard, A. Cunningham (Herausgeber), *Low density cellular plastics*, Chapman and Hall (1994), 104–152.

- [64] H.-J. Morper, *Messung der Wärmeleitfähigkeit von SiO₂-Aerogelen bei tiefen Temperaturen*, Diplomarbeit, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1989).
- [65] A. A. Bernasconi, *Spezifische Wärme und thermische Leitfähigkeit von Silica Aerogelen bei tiefen Temperaturen*, Dissertation, ETH Zürich (1992).
- [66] G. Reichenauer, *Inelastische Neutronenstreuung an SiO₂-Aerogelen*, Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1992).
- [67] R. Vacher, J. Pelous, T. Woignier, G. Coddens, E. Courtens, *The density of vibrational states of silica aerogels*, *Europhysics Letters* 8 (2), (1988), 161–166.
- [68] R. Coquard, D. Baillis, V. Grigorova, F. Enguehard, D. Quenard, P. Levitz, *Modeling of the conductive heat transfer through nano-structured porous silica materials*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 363, (2013), 102–115.
- [69] J. F. Wang, J. K. Carson, J. Willix, M. F. North, D. J. Cleland, *A symmetric and interconnected skeleton structural (SISS) model for predicting thermal and electrical conductivity and youngs modulus of porous foams*, *Acta Materialia* 56 (18), (2008), 5138–5146.
- [70] O. Nilsson, X. Lu, J. Fricke, *Thermal conductivity of evacuated porous media under compression*, C. J. Cremers, H. A. Fine (Herausgeber), *Thermal Conductivity 21*, Plenum Press, New York and London (1990), 359–369.
- [71] X. Lu, M. C. Arduini-Schuster, J. Kuhn, O. Nilsson, J. Fricke, R. W. Pekala, *Thermal conductivity of monolithic organic aerogels*, *Science* 255 (5047), (1992), 971–972.
- [72] X. Lu, *Transport Properties of Porous Media*, Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1991).
- [73] C. Scherdel, *Kohlenstoffmaterialien mit nanoskaliger Morphologie - Entwicklung neuartiger Syntheserouten*, Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2009).
- [74] S. Lowell, J. Shields, M. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*, KluwerAcademic (Herausgeber), *Particle Technology Series*, 14. Auflage, Springer (2004), 349.
- [75] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, *Journal of the American Chemical Society* 60 (2), (1938), 309–319.
- [76] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances: 1. computations from nitrogen isotherms*, *Journal of the American Chemical Society* 73 (1), (1951), 373–380.
- [77] *DIN ISO 9277:2003-05: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gassorption - BET-Verfahren*.
- [78] T. Dziewior, *Deformations- und Versagensmechanismen von Aerogelen*, Bachelorarbeit, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2011).

- [79] E. W. Washburn, *Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material*, Proceedings of the National Academy of Sciences 7 (4), (1921), 115–116.
- [80] *DIN EN ISO 66133:1993-06: Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion*.
- [81] G. W. Scherer, D. M. Smith, X. Qiu, J. M. Anderson, *Compression of aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 186, (1995), 316–320.
- [82] C. Alié, R. Pirard, J. P. Pirard, *Mercury porosimetry: applicability of the buckling-intrusion mechanism to low-density xerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 292 (1-3), (2001), 138–149.
- [83] R. Pirard, C. Alie, J. P. Pirard, *Characterization of porous texture of hyperporous materials by mercury porosimetry using densification equation*, Powder Technology 128, (2002), 242–247.
- [84] A. Emmerling, J. Fricke, *Small-angle scattering and the structure of aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 145, (1992), 113–120.
- [85] H. Ibach, H. Lueth, *Festkörperphysik*, 7. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (2009).
- [86] *DIN EN ISO 3386-1:1998-06: Bestimmung der Druckspannungs-Verformungseigenschaften Teil 1: Materialien mit niedriger Dichte*.
- [87] J. C. H. Wong, H. Kaymak, S. Brunner, M. M. Koebel, *Mechanical properties of monolithic silica aerogels made from polyethoxydisiloxanes*, Microporous and Mesoporous Materials 183, (2014), 23–29.
- [88] J. Groß, J. Fricke, *Ultrasonic velocity-measurements in silica, carbon and organic aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 145, (1992), 217–222.
- [89] J. Groß, J. Fricke, L. W. Hrubesh, *Sound-propagation in SiO₂ aerogels*, Journal of the Acoustical Society of America 91 (4), (1992), 2004–2006.
- [90] J. Groß, G. Reichenauer, J. Fricke, *Mechanical - properties of SiO₂ aerogels*, Journal of Physics D - Applied Physics 21 (9), (1988), 1447–1451.
- [91] R. Gross, A. Marx, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München (2012).
- [92] D. H. Bangham, N. Fakhoury, *The translational motion of molecules in the adsorbed phase on solids*, Journal of the Chemical Society , (1931), 1324–1333.
- [93] G. Boyd, H. Livingston, *Adsorption and the energy changes at crystalline solid surfaces*, Journal of the American Chemical Society 64 (10), (1942), 2383–2388.
- [94] C. Balzer, T. Wildhage, S. Braxmeier, G. Reichenauer, J. P. Olivier, *Deformation of porous carbons upon adsorption*, Langmuir 27 (6), (2011), 2553–2560.
- [95] J. R. Howell, R. Siegel, M. P. Mengüç, *Thermal Radiation Heat Transfer*, 5. Auflage, CRC Press, Boca Raton (2011).

- [96] R. Caps, *Strahlungswärmeströme in evakuierten thermischen Superisolationen*, Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1985).
- [97] G. Reichenauer, U. Heinemann, H. P. Ebert, *Relationship between pore size and the gas pressure dependence of the gaseous thermal conductivity*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 300, (2007), 204–210.
- [98] W. Umrath, *Fundamentals of Vacuum Technology*, Oerlikon Leybold Vacuum 00.200.02 (Kat.-Nr. 199 90).
- [99] H. Reiss, *VDI-Wärmeatlas*, 11. Auflage, Springer Science and Business Media, VDI e.V., Springer, Heidelberg (2013).
- [100] M. Kaganer, *Thermal Insulation in Cryogenic Engineering*, IPST Press, Jerusalem, Israel (1969).
- [101] O.-J. Lee, K.-H. Lee, T. Jin Yim, S. Young Kim, K.-P. Yoo, *Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements*, Journal of Non-Crystalline Solids 298, (2002), 287–292.
- [102] K. Swimm, G. Reichenauer, S. Vidi, H. P. Ebert, *Gas pressure dependence of the heat transport in porous solids with pores smaller than 10 μm* , International Journal of Thermophysics 30 (4), (2009), 1329–1342.
- [103] H.-P. Ebert, W. Eberle, O. Nilsson, J. Fricke, *Errors from radiative heat transfer in the determination of the thermal conductivity in semi-transparent media using the hot-wire method*, J. Allard, J. Sacadura, M. Spiga (Herausgeber), *Eurotherm Seminar 21*, Heat Transfer in Semitransparent Media, CETHIL (Centre de Thermique de l'INSA de Lyon), (1993), 273–283.
- [104] H.-P. Ebert, J. Fricke, *Influence of radiative transport on hot-wire thermal conductivity measurements*, High Temperatures - High Pressures 30, (1998), 655–669.
- [105] J. Manara, M. Arduini-Schuster, H. J. Rätzer-Scheibe, U. Schulz, *Infrared-optical properties and heat transfer coefficients of semitransparent thermal barrier coatings*, Surface and Coatings Technology 203 (8), (2009), 1059–1068.
- [106] U. Heinemann, *Wärmetransport in semitransparenten nichtgrauen Medien am Beispiel von SiO_2 -Aerogelen*, Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1993).
- [107] J. Kuhn, S. Korder, M. C. Arduini-Schuster, R. Caps, J. Fricke, *Infrared optical transmission and reflection measurements on loose powders*, Review of Scientific Instruments 64 (9), (1993), 2523–2530.
- [108] L. Weigold, G. Reichenauer, *Correlation between the elastic modulus and heat transport along the solid phase in highly porous materials*, Journal of Supercritical Fluids 106, (2015), 105–111.
- [109] S. O. Zeng, A. Hunt, R. Greif, *Geometric structure and thermal conductivity of porous medium silica aerogel*, Journal of Heat Transfer 117 (4), (1995), 1055–1058.
- [110] J. Groß, J. Fricke, *Scaling of elastic properties in highly porous nanostructured aerogels*, Nanostructured Materials 6, (1995), 905–908.

- [111] J. Groß, J. Lukas, J. Fricke, F. Schwertfeger, *Elastical properties of aerogels - a sensitive monitor of structural changes*, Y. A. Attia (Herausgeber), *Sol-Gel Processing and Applications*, Plenum Press, New York (1994), 275–283.
- [112] T. Woignier, J. Phalippou, H. Hdach, G. W. Scherer, *Mechanical properties of silica alcogels and aerogels*, MRS Online Proceedings 180.
- [113] T. Woignier, J. Phalippou, R. Sempere, J. Pelous, *Analysis of the elastic behaviour of silica aerogels taken as a percolating system*, Journal de Physique 49, (1988), 289–293.
- [114] P. Scheuerpflug, M. Hauck, J. Fricke, *Thermal properties of silica aerogels between 1.4 and 330 K*, Journal of Non-Crystalline Solids 145, (1992), 196–201.
- [115] P. de Gennes, *On a relation between percolation theory and the elasticity of gels*, Journal de Physique Lettres 37, (1976), 2.
- [116] A. Coniglio, *Thermal phase transition of the dilute s-state potts and n-vector models at the percolation threshold*, Physical Review Letters 46 (4), (1981), 250–253.
- [117] R. Pike, H. E. Stanley, *Order propagation near the percolation threshold*, Journal of Physics A: Mathematical and General 14 (Letter to the editor), (1981), L169 – L177.
- [118] Y. Kantor, I. Webman, *Elastic properties of random percolating systems*, Physical Review Letters 52 (21), (1984), 1891–1894.
- [119] P. M. Kogut, J. P. Straley, *Distribution-induced non-universality of the percolation conductivity exponents*, Journal of Physics C: Solid State Physics 12 (11), (1979), 2151.
- [120] G. Milton, *Physics and Chemistry of Porous Media*, American Institut of Physics, New York (1984).
- [121] J. Berryman, G. Milton, *Microgeometry of random composites and porous media*, Journal of Physics D: Applied Physics 21, (1988), 87–94.
- [122] L. V. Gibiansky, S. Torquato, *Link between the conductivity and elastic moduli of composit materials*, Physical Review Letters 71 (18), (1993), 2927–2930.
- [123] G. W. Milton, *Bounds on the elastic and transport properties of two-component composites*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 30 (3), (1982), 177–191.
- [124] M. J. Silva, W. C. Hayes, L. J. Gibson, *The effects of non-periodic microstructure on the elastic properties of two-dimensional cellular solids*, International Journal of Mechanical Sciences 37 (11), (1995), 1161–1177.
- [125] *ISP GmbH und Co KG, www.isp-schaum.de* (2015).
- [126] L. Weigold, D. P. Mohite, S. Mahadik-Khanolkar, N. Leventis, G. Reichenauer, *Correlation of microstructure and thermal conductivity in nanoporous solids: The case of polyurea aerogels synthesized from an aliphatic tri-isocyanate and water*, Journal of Non-Crystalline Solids 368, (2013), 105–111.

- [127] N. Leventis, C. Sotiriou-Leventis, N. Chandrasekaran, S. Mulik, Z. J. Larimore, H. B. Lu, G. Churu, J. T. Mang, *Multifunctional polyurea aerogels from isocyanates and water: A structure-property case study*, *Chemistry of Materials* 22 (24), (2010), 6692–6710.
- [128] L. Weigold, G. Reichenauer, *Correlation between mechanical stiffness and thermal transport along the solid framework of a uniaxially compressed polyurea aerogel*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 406, (2014), 73–78.
- [129] S. Vidi, S. Rausch, H. P. Ebert, A. Löhberg, D. Petry, *Effective thermal-conductivity measurements on supporting structures of the mercury probe Bepi Colombo*, *International Journal of Thermophysics* 34 (5), (2012), 939–947.
- [130] L. Perin, A. Faivre, S. Calas-Etienne, T. Woignier, *Nanostructural damage associated with isostatic compression of silica aerogels*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 333 (1), (2004), 68–73.
- [131] A. Katti, N. Shimpi, S. Roy, H. Lu, E. F. Fabrizio, A. Dass, L. A. Capadona, N. Leventis, *Chemical, physical, and mechanical characterization of isocyanate cross-linked amine-modified silica aerogels*, *Chemistry of Materials* 18 (2), (2005), 285–296.
- [132] H. Czichos, M. Hennecke, *Das Ingenieurwissen*, 33. Auflage, Springer, Berlin, Akademischer Verein Hütte e.V. (2008).
- [133] K. Kopitzki, P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, Band 6, Teuner GmbH, Wiesbaden (2007).
- [134] L. R. Meza, S. Das, J. R. Greer, *Strong, lightweight, and recoverable three-dimensional ceramic nanolattices*, *Science* 345 (6202), (2014), 1322–1326.
- [135] C.-J. Tseng, M. Yamaguchi, T. Ohmori, *Thermal conductivity of polyurethane foams from room temperature to 20 K*, *Cryogenics* 37 (6), (1997), 305–312.
- [136] F. Broecker, W. Heckmann, F. Fischer, M. Mielke, J. Schroeder, A. Stange, *Structural analysis of granular silica aerogels*, J. Fricke (Herausgeber), *First International Symposium on Aerogels*, Springer, Würzburg, Germany, 1985, 160–166.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dyakonov, Herrn Dr. Ebert und Frau Dr. Reichenauer für die Betreuung bedanken und dafür, dass Sie es mir ermöglicht haben, diese Promotion anzufertigen. Herrn Prof. Fricke danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die hilfreichen Diskussionen zur schriftlichen Arbeit.

Frau Dr. Reichenauer danke ich für die vielen Denkanstöße und dafür, dass wir die unterschiedlichsten Fragestellungen dieser Promotion bis ins Detail diskutieren konnten. Neben fachlichen Kenntnissen habe ich hierbei eine wissenschaftliche Arbeitsweise erlernt, die mir auch in Zukunft eine große Hilfe sein wird.

I want to express my special thanks to Prof. Leventis for the friendly cooperation that we maintained during my PhD and also for the numerous samples he provided for my experimental studies.

Meinen Kollegen am ZAE Bayern danke ich für die Hilfestellung bei den experimentellen Untersuchungen:

- Dr. Matthias Wiener, Stephan Braxmeier und Theresa Noisser aus der Arbeitsgruppe Nanostrukturierte Materialien für die Unterstützung bei Arbeiten im Nanolabor und Chemielabor, Christian Balzer für die Einführung in die Stickstoffsorption und die Auswertung der Längenänderungsmessung und Dr. Christian Scherdel für die Unterstützung rund um das Thema Röntgenstreuung,
- Stephan Vidi, Frank Hemberger und Thomas Will aus der Arbeitsgruppe Thermischen Analyse für die Hilfestellung bei der Versuchsdurchführung, Auswertung und Interpretation der thermischen Messungen,
- und Dr. Jochen Manara und Dr. Maria-Carla Schuster aus der Arbeitsgruppe Angewandte IR Metrologie für die Durchführungen und Hilfe bei der Interpretation der optischen Messungen.

Ich danke auch den externen Einrichtungen für Ihre freundliche Unterstützung bei der Erstellung und strukturellen Charaktersistierung meiner Probenserien:

- ISP GmbH & Co. KG für die Bereitstellung der PU-Schäume,
- Bayer Corporation (USA) für die Bereitstellung der Isocyanate,
- Lilia Perez und Raman Subrahmanyam von der Thermischen Verfahrenstechnik TU Hamburg Harburg für die überkritische Trocknung der PUA Aerogele,
- Herrn Dr. Novack von der Firma Micromeritics und dem Institut für chemische Verfahrenstechnik am KIT für die Bereitstellung des Helium Pyknometers für meine Messungen,

- Ulla Vainio für die Hilfestellung bei der Messung der Röntgenkleinwinkelstreuung am Desy in Hamburg,
- Herrn Farhad Ghaleh von der Firma Kammrath & Weiss GmbH für die *in-situ* Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop,
- und der Mechanikwerkstatt für die Anfertigung der Probenhalter.

In die Danksagung möchte ich weiterhin meine Bürokollegen die Mitarbeiter des ZAE Bayerns und Herrn Dr. Mehling einbeziehen, mit denen ich in einer überaus angenehmen Atmosphäre zahlreiche fachliche Diskussionen führen und entspannte Mittagspausen verbringen konnte.

Ein besonders herzlicher Dank gilt meiner Familie für die umfangreiche Unterstützung und den moralischen Rückhalt.

Erklärung

Hiermit erkläre ich des Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation eigenständig, d.h. insbesondere selbstständig und ohne Hilfe einer kommerziellen Promotionsberatung angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und dass ich die Gelegenheit zum Promotionsvorhaben nicht kommerziell vermittelt bekommen habe und insbesondere nicht eine Person oder Organisation eingeschaltet habe, die gegen Entgelt Betreuer bzw. Betreuerinnen für die Anfertigung von Dissertationen sucht.

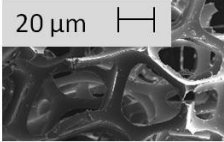

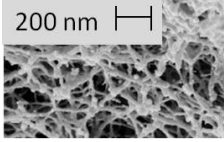
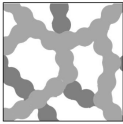
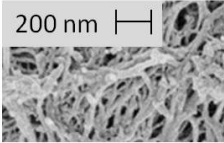
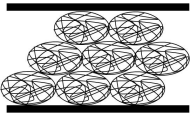
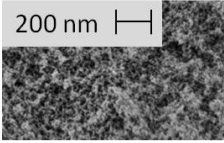
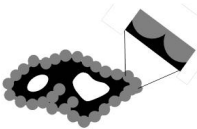
Hiermit erkläre ich zudem, dass ich die Regeln der Universität Würzburg über gute wissenschaftliche Praxis eingehalten habe und ich die Dissertation in gleicher oder anderer Form nicht bereits in einem anderen Prüfungsfach vorgelegt habe.

Würzburg, 28. September 2015

Lena Weigold

Anhang

Übersichtstabelle: Übersicht über die betrachteten Probenreihen und ihre strukturellen Unterschiede. Strukturgrößen die innerhalb einer Serie konstant gehalten wurden, sind mit einem Kreuz (x) markiert.

| Modellsystem | REM Aufnahme (Beispiel) | Strukturmodell (Beispiel) | Dichte | Netzwerkstruktur | Strebengeometrie | Festkörpermaterial |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------|------------------|------------------|--------------------|
| PU-Schäume |  |  | x | | x | x |
| Isotrope PUA Aerogele |  |  | | | | x |
| Anisotrope PUA Aerogele |  |  | | | x | x |
| E-Modul vs. Differentialquotient | | | x | | x | x |
| Hybrid Aerogele |  |  | | x | | |
| Vergleich isotroper und anisotroper PUA Aerogele | | | x | | | x |

A Messwerte der Polyurethan-Schäume

Tabelle A.1: Messwerte der Dichte, Strebendicke und Strebenlänge der PU-Schäume. Die Abmessungen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop oder der Schieblehre (*) bestimmt. Die experimentell ermittelte Porengröße ist hierbei etwa um den Faktor 2 größer, als mit der Bezeichnung PPI (Poren per Inch) angegeben wird.

| | Dichte | | Strebendicke | Strebenlänge |
|---------|--------------------------|--|-----------------|-----------------|
| | $\rho / (\text{kg/m}^3)$ | | d / mm | l / mm |
| PPI 10* | 30 ± 2 | | 0,5 | 2,5 |
| PPI 20* | 29 ± 2 | | 0,26 | 1,35 |
| PPI 30 | 31 ± 2 | | - | - |
| PPI 45 | 30 ± 2 | | 0,117 | 0,555 |
| PPI 60 | 29 ± 2 | | 0,070 | 0,299 |
| PPI 80 | 29 ± 2 | | 0,051 | 0,241 |

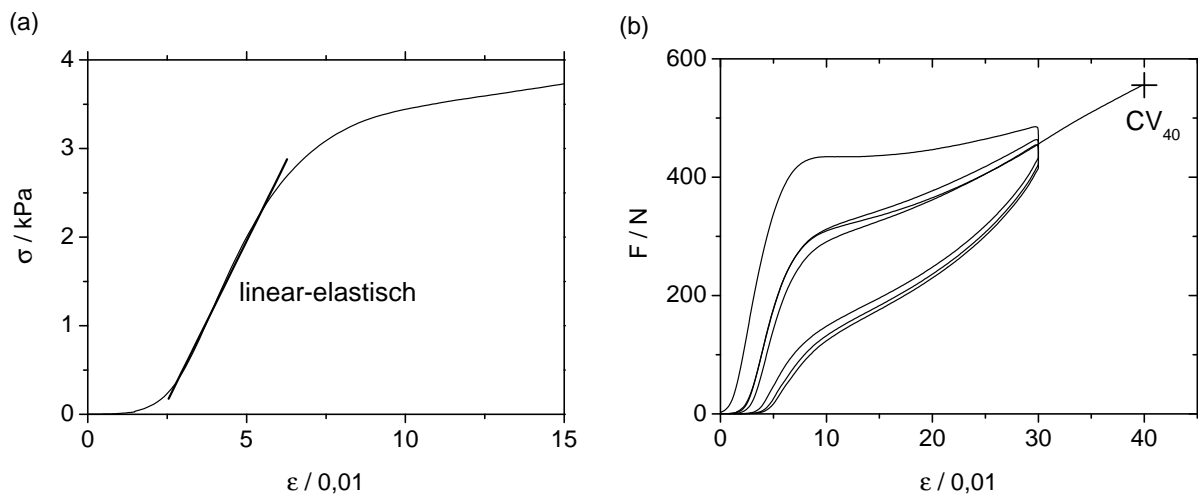


Abbildung A.1: (a) Spannungs-Dehnungs-Kurve (σ - ϵ -Kurve) und (b) Kraft-Dehnungs-Kurve (F - ϵ -Kurve) nach DIN ISO 3386^[86] der Probe *PPI* 10. In (a) ist der linear-elastische Verlauf bei kleinen Deformationen (E-Modul) und in (b) der Druckspannungswert CV_{40} -Wert der Probe dargestellt.

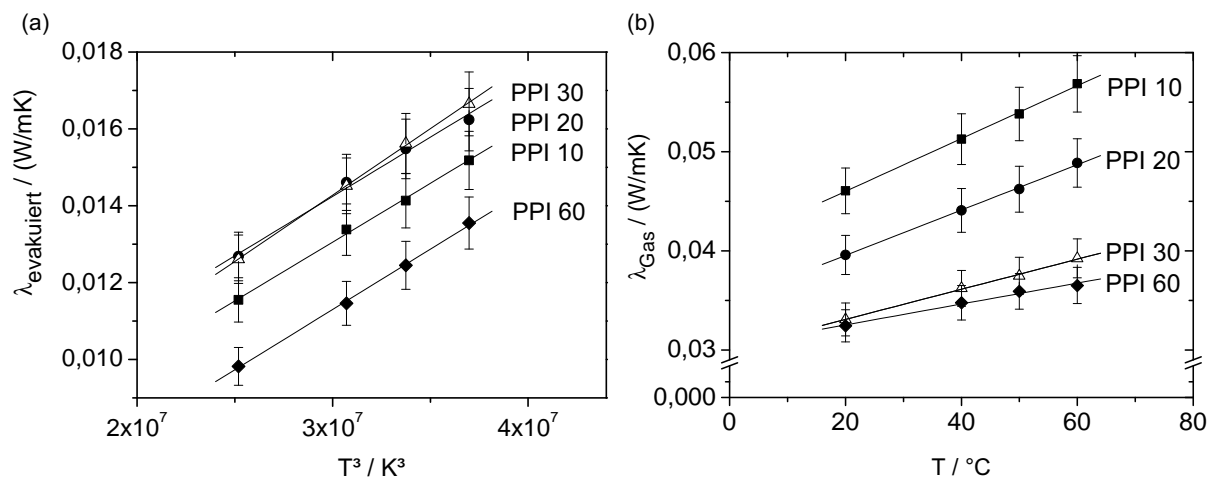


Abbildung A.2: (a) Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit der evakuierten PU-Schäume $\lambda_{\text{evakuiert}}$ mit eingezeichneten Fitgeraden nach Gleichung (3.18) zur Bestimmung der Wärmeübertragung durch Strahlung $\lambda_{\text{Strahlung}}$. Die ermittelten Werte für $\lambda_{\text{Strahlung}}$ sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Nach Gleichung (3.17) ergibt sich daraus für alle Proben ein massenspezifischer Extinktionskoeffizient $e^* = 30 \text{ m}^2/\text{kg}$ und eine optische Dicke $e^* \cdot \rho \cdot d = 27$ (wobei ρ die Probendichte und d die Dicke der Proben in Richtung des Wärmestroms bezeichnet). Da die Proben in den temperaturabhängigen Messreihen nicht ausgebaut wurden, wird für den Fit eine Messunsicherheit von weniger als 1% herangezogen.

(b) Darstellung der Wärmeleitfähigkeit λ_{Gas} , die die Wärmeübertragung über das Poren gas beschreibt. Die Werte wurden aus der Differenz des Durchlasskoeffizienten von evakuierten und Normaldruck mit Stickstoff belüfteten Proben berechnet und lassen auf Konvektion schließen^[135].

Tabelle A.2: Berechnungsvorschriften für die relative Dichte und den relativen E-Modul der Einheitszellen „Dodekaeder“ (von Menges und Knipschild^[13]), „Tetrakaidekaeder“ (von Zhang^[15]) und „hcc-fcc-Struktur“ (von Ko^[14]). Die relative Dichte und der relative E-Modul wurde jeweils für das Strebendicke zu Strebenlängeverhältnis $d/l = 0,21$ der PU-Schäume berechnet.

Für das unporöse Festkörpermaterial kann eine Dichte von 1200 kg/m^3 und ein E-Modul von 45 MPa angenommen werden^[1]. Mit der Dichte 30 kg/m^3 und dem E-Modul der PU-Schäume $0,085 \text{ MPa}$ berechnet sich die relative Dichte ρ/ρ_0 der PU-Schäume zu $0,025$ und der relative E-Modul E/E_0 zu $0,0019$. Das Einheitszellen „Dodekaeder“ (Menges und Knipschild^[13]) beschreibt die gemessenen Eigenschaften am besten.

| geometrisches Modell | Berechnungsvorschrift relative Dichte | relative Dichte bei $d/l = 0,21$ | Berechnungsvorschrift relativer E-Modul | relativer E-Modul bei $d/l = 0,21$ |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| | $\frac{\rho}{\rho_0} =$ | $\frac{\rho}{\rho_0} =$ | $\frac{E}{E_0} =$ | $\frac{E}{E_0} =$ |
| Dodekaeder (Menges ^[13]) | $0,56 \left(\frac{d}{l}\right)^2 + 0,078 \left(\frac{d}{l}\right)^3$ | 0,026 | $0,65 \frac{(d/l)^2}{d/l+0,23}$ | 0,0017 |
| Tetrakaidekaeder (Zang ^[15]) | $\frac{3}{2\sqrt{2}} \left(\frac{d}{l}\right)^2$ | 0,047 | $0,53 \frac{(d/l)^4}{1+(d/l)^2}$ | 0,0010 |
| hcc-fcc-Struktur* (Ko ^[14]) | $\frac{9}{4\sqrt{3}} \left(\frac{d}{l}\right)^2$ | 0,057 | $\frac{2}{3} \frac{\sqrt{3}}{4} \left[1 + \frac{9}{4(13+8\mu_s+2\sqrt{3}\cdot l^2/A)} \right] \frac{A}{l^2} + \frac{1}{3} \left[\frac{63\sqrt{3}}{71+16\mu_s+\sqrt{3}\cdot l^2/A} \right] \frac{A}{l^2}$ | 0,0005 |

d : Kantenlänge eines gleichseitigen Dreiecks und $A = 0,5 d^2$

* μ_s = Querkontraktionszahl des unporösen Festkörpermaterials

B Messwerte der isotropen Polyurea Aerogele

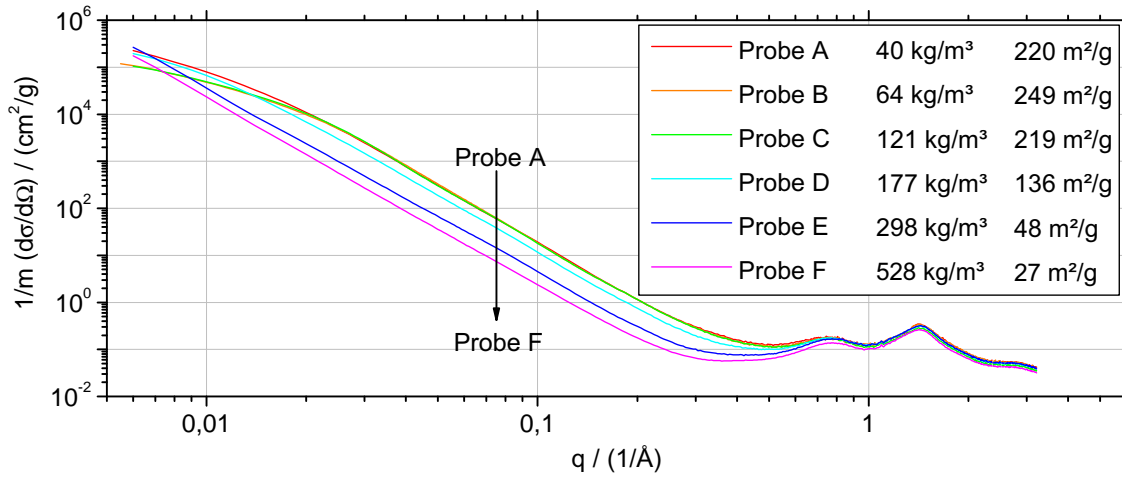


Abbildung B.1: Massenspezifischer Streuwirkungsquerschnitt als Funktion des Streuvektors q der PUA Aerogele A bis F^[126]. In der Legende sind die Dichten der Proben und die aus dem Porodbereich berechneten massenspezifischen Oberflächen S_{SAXS} angegeben (Gleichung (3.8)). Die Konstante C zur Berechnung der Elektronendichte wurde für das Ausgangsmaterial Desmodur[®] N3200 ($C_{23}O_5N_6H_{38}$) mit $9,15 \times 10^{11}$ m/kg angenommen.

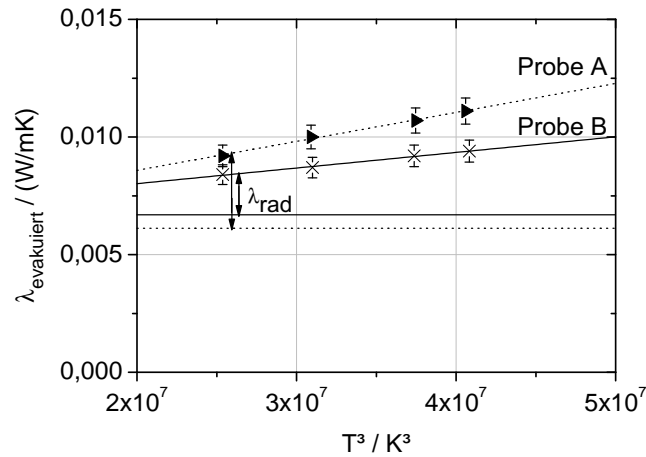


Abbildung B.2: Wärmeleitfähigkeit der evakuierten Proben als Funktion der Temperatur zur 3. Potenz^[126]. Der nach Gleichung (3.21) ermittelte Strahlungswärmetransport bei Raumtemperatur λ_{rad} ist mit Pfeilen angedeutet. Für den Fit der Geradensteigung K wurde eine Messunsicherheit von 2% herangezogen.

Tabelle B.1: Beiträge der verschiedenen Wärmeübertragungsmechanismen zur mit der Hitzdrahtmethode gemessenen Wärmeleitfähigkeit der isotropen PUA Aerogele bei Raumtemperatur.

Der Wärmeleitwert λ_{rad} wurde nach Gleichung (3.17) oder anhand Gleichung (3.18) und temperaturabhängigen Hitzdrahtmessungen ermittelt (*). Die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{evakuiert}$ der evakuierten Probe und die „Gaswärmeleitfähigkeit“ λ_{gas} , die den Beitrag des Wärmetransportes des Porengases am Messwert beschreibt, wurden aus gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeitsmessungen ermittelt (siehe Abbildung B.3).

| | Dichte | „Strahlungswärmeleitfähigkeit“ | Wärmeleitfähigkeit der evakuierten Probe | „Gaswärmeleitfähigkeit“ |
|---|---------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| | $\rho/$ (kg/m ³) | $\lambda_{rad}/$ (10 ⁻³ W/(mK)) | $\lambda_{evakuiert}/$ (10 ⁻³ W/(mK)) | $\lambda_{gas}/$ (10 ⁻³ W/(mK)) |
| A | 40 ± 1 | 3,1 ± 0,6* | – | – |
| B | 64 ± 2 | 1,7 ± 1,3* | 8,0 ± 0,3 | 17,0 ± 1,6 |
| C | 121 ± 4 | 1,8 ± 0,2 | 13,5 ± 0,5 | 12,1 ± 1,8 |
| D | 177 ± 5 | 1,3 ± 0,1 | – | – |
| E | 298 ± 10 | 0,8 ± 0,1 | 21,1 ± 0,3 | 15,6 ± 2,1 |
| F | 530 ± 16 | 0,4 ± 0,1 | 56,4 ± 0,5 | 9,8 ± 3,8 |

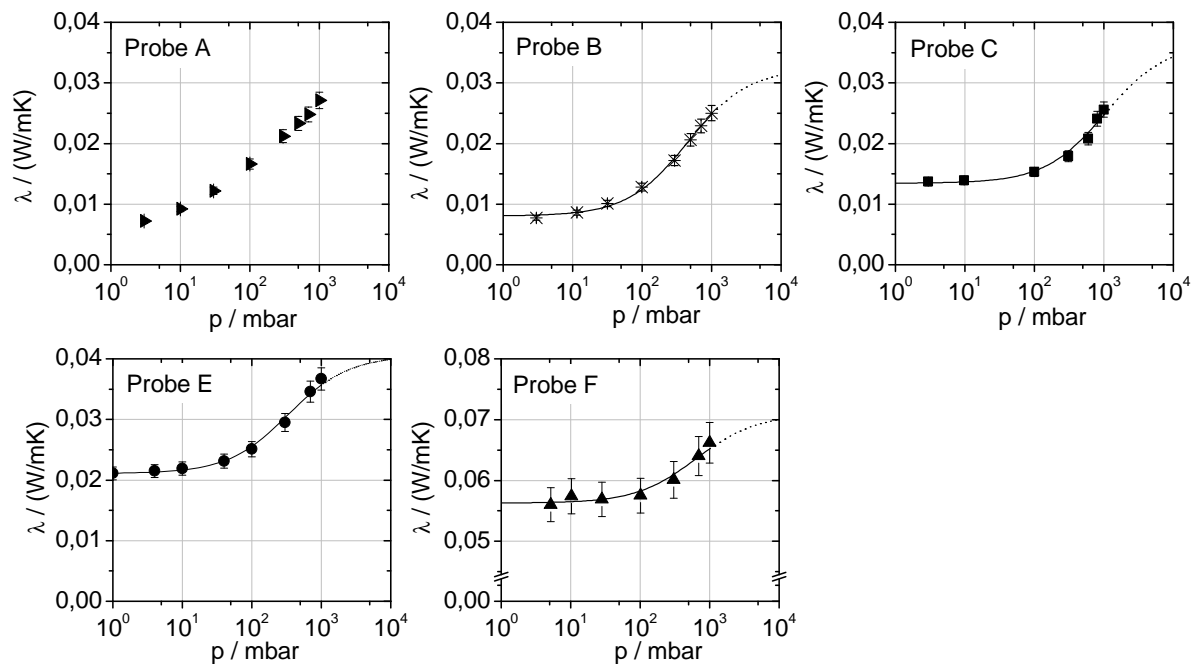


Abbildung B.3: Wärmeleitfähigkeit der Proben *A*, *B*, *C*, *E* und *F* aus der Serie der isotropen PUA Aerogele als Funktion des Gasdruckes. Der Anteil des Wärmetransportes über Strahlung am Messwert (siehe Tabelle B.1) wurde in dieser Darstellung bereits vom Messwert abgezogen^[126]. Die Auftragung der Messergebnisse der Probe *F* besitzt eine andere Skalierung. Die Linien bezeichnen den Fit der Messwerte nach der Knudsen-Gleichung (3.19), der herangezogen wurde, um die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{evakuiert}$ der evakuierten Proben und eine mittlere Porengröße d_{pore} zu ermitteln. Für die Messwerte wurde eine Messunsicherheit von 5 % angenommen und zur Bestimmung der Unsicherheit der Fitwerte die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet.

Bei der Probe *A*, deren Mikrostruktur eine breite Porengrößenverteilung aufweist, zeigen die gasdruckabhängigen Wärmeleitfähigkeitsmessungen einen flachen Kurvenverlauf, so dass sich die Wärmeleitfähigkeit der evakuierten Probe *A* nicht ermitteln lässt.

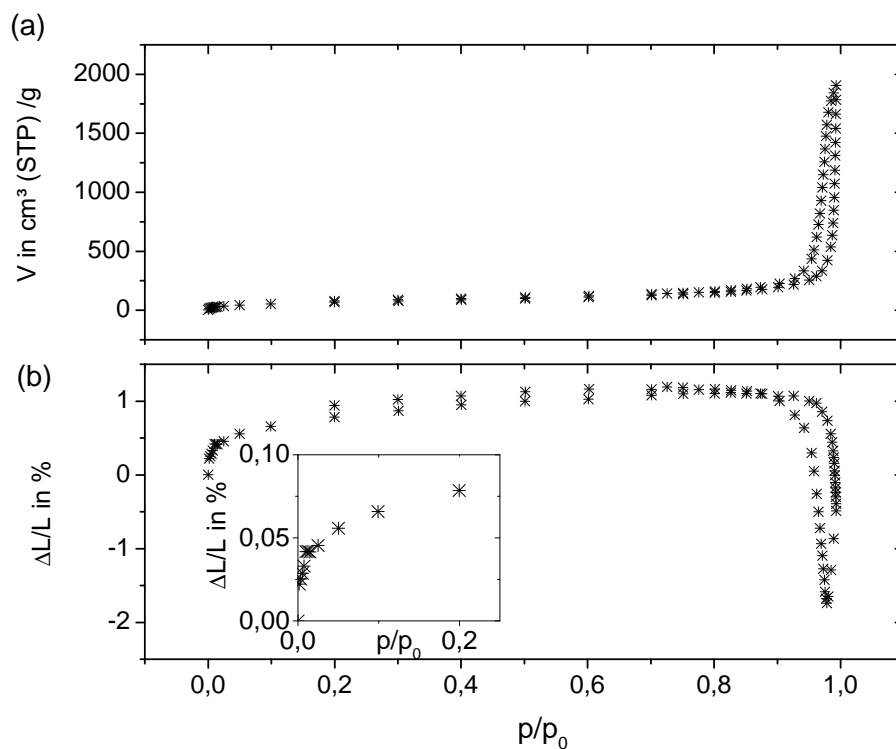


Abbildung B.4: (a) Sorptionsisotherme und (b) Längenänderung während der Stickstoffsorption der Probe *B* aus der Serie der isotropen PUA Aerogele.

Der Ausschnitt in (b) zeigt die Längenänderung der Probe bis zu einem relativen Druck p/p_0 von 0,2, die zur Berechnung des E-Moduls des unporösen Festkörpermaterials nach Gleichung (3.15) (Bangham) herangezogen wurde. Für das unporöse Festkörpermateriale der PUA Aerogele ergibt sich ein E-Modul von ≈ 10 GPa.

C Messwerte der anisotropen Polyurea Aerogele

Synthese Das PUA Aerogel wurde nach Angaben von Leventis et al.^[127] mit 2,75 g Desmodur[®] N3300 (Hexamethylene-1,6-Diisocyanat Homopolymer) in 94 ml Aceton und 0,6 % (w/w) Triethylamin hergestellt. Die Mengenangaben der Edukte sind in Tabelle C.1 zusammengefasst. Zur Herstellung des Sols wurde Desmodur[®] N3300 in trockenem Aceton aufgelöst und unter Rühren mit Wasser und Triethylamin versetzt. Das Sol wurde zum Gelieren in eine Springform mit einem Durchmesser von 18 cm gegeben und in einem leicht evakuierten Zustand mit Folie abgedichtet. Nach etwa 10 Stunden Gelierzeit und einem Tag Alterung wurde das Gel in den Tray der überkritischen Trocknung gelegt und 3 mal in einem Acetonbad für 24 Stunden gewaschen. Die überkritische Trocknung wurde am Insitut für Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg mit CO_2 durchgeführt. Abbildung C.1 zeigt ein Foto des Nassgels und des überkritisch getrockneten Aerogels.

Tabelle C.1: Mengenangaben der Edukte.

| | g | ml |
|-----------------------------|-------|-----------|
| Desmodur [®] N3300 | 34,8 | |
| Trockenes Aceton | 938,6 | |
| Wasser | 3,8 | |
| Triethylamin | 5,9 | |
| Aceton (zum Waschen) | | 12 000,00 |

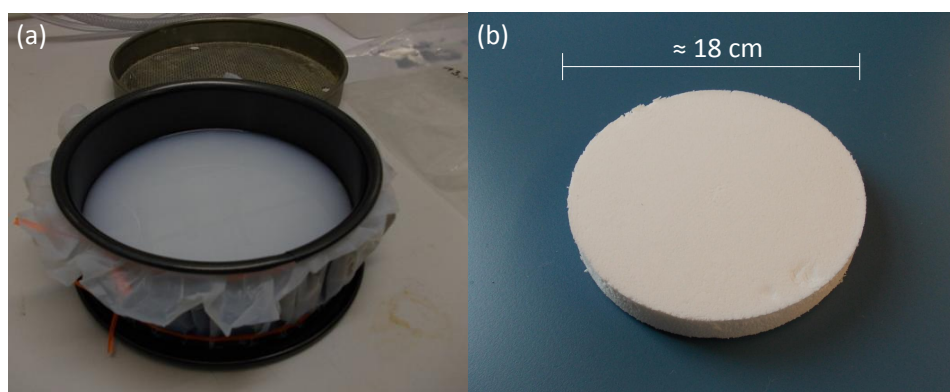


Abbildung C.1: Foto vom Gel (a) und überkritisch getrocknetem PUA Aerogel (b).

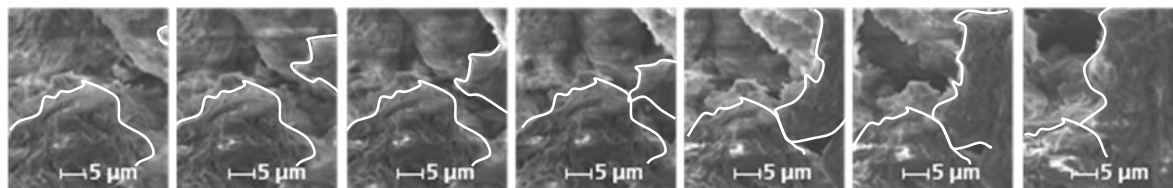


Abbildung C.2: Bilderfolge aus einer *in-situ* REM Aufnahme des uniaxial komprimierten PUA Aerogels. Die Verformung der Mikrostrukturen wurde durch weiße Konturen gekennzeichnet. Zu sehen ist, wie sich die Überstruktur (*Knäuel*) durch die uniaxiale Verformung verschiebt.

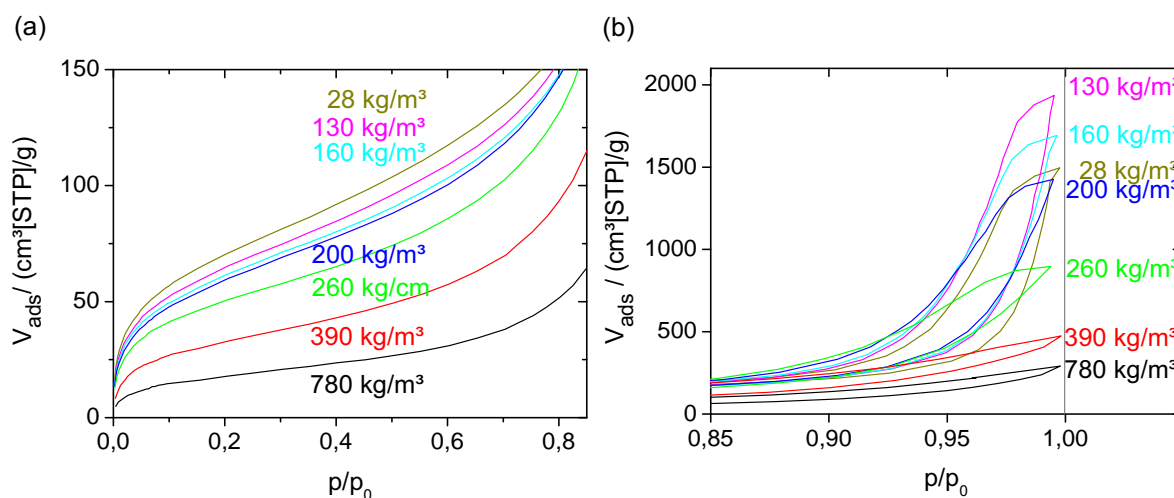


Abbildung C.3: Isothermen des uniaxialen PUA Aerogels von 7 ausgewählten Kompressionsstufen^[128]. In (a) ist das gemessene Porenvolumen der Adsorption bis zu einem relativen Druck p/p_0 von 0,85 dargestellt. In (b) ist die Hysterese der Sorptionsisothermen im Bereich von $0,85 < p/p_0 < 1$ gezeigt.

Tabelle C.2: Dichte, Gesamtporenvolumen und massenspezifische Oberfläche S_{BET} des uniaxial komprimierten PUA Aerogels bei verschiedenen Kompressionsstufen^[128].

| Dichte $\rho / (\text{kg}/\text{m}^3)$ | Gesamtporen- volumen (nach Gl. (3.5)) $V_{ges} / (\text{cm}^3/\text{g})$ | erfasstes Porenvolumen mit N_2 -Sorptions $V_{N_2} / (\text{cm}^3/\text{g})$ | massenspezifische Oberfläche $S_{BET} / (\text{mm}^2/\text{g})$ |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 28 | 34,9 | 1,8 | 265 |
| 30 | 29,8 | 1,7 | 249 |
| 40 | 24,7 | 1,8 | 258 |
| 50 | 19,6 | 1,8 | 250 |
| 70 | 14,5 | 2,0 | 265 |
| 70 | 13,2 | 1,7 | 247 |
| 80 | 11,9 | 2,0 | 249 |
| 90 | 10,7 | 1,8 | 236 |
| 100 | 9,4 | 2,0 | 247 |
| 110 | 8,1 | 2,0 | 240 |
| 130 | 6,8 | 2,2 | 243 |
| 160 | 5,6 | 2,1 | 230 |
| 200 | 4,3 | 1,8 | 225 |
| 260 | 3,0 | 1,2 | 188 |
| 390 | 1,7 | 0,6 | 122 |
| 780 | 0,5 | 0,4 | 66 |

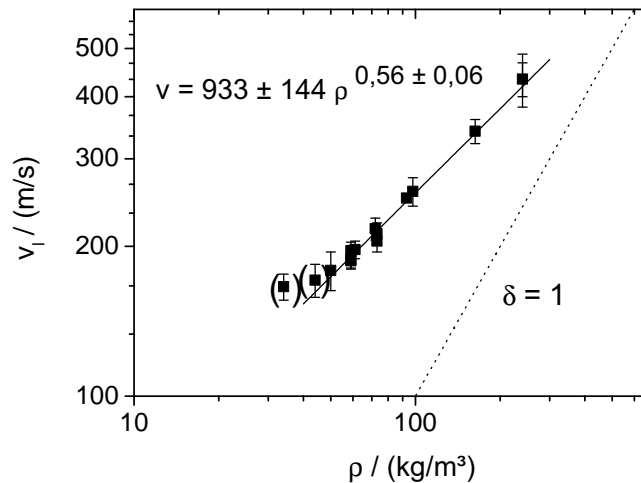


Abbildung C.4: Schallgeschwindigkeit als Funktion der Dichte. Die eingeklammerten Messwerte bezeichnen Proben mit strukturellen Inhomogenitäten, die in der Größenordnung der Schallwelle liegen ($300 \mu\text{m}$). Die Messwerte wurden ab einer Dichte von $44 \text{ kg}/\text{m}^3$ mit einer Funktion nach Gleichung (2.20) gefittet. Eine Funktion mit $\delta = 1$ ist eingezeichnet.

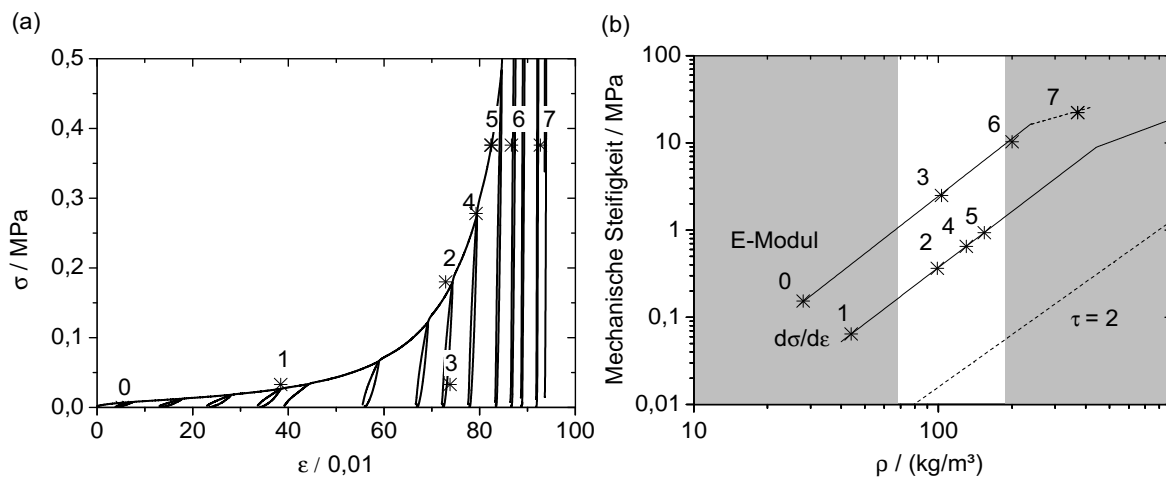


Abbildung C.5: (a) Spannungs-Dehnungs-Kurve der zyklischen Druckprüfung (Linie) im Vergleich mit der Spannungs-Dehnungs-Situation des uniaxial komprimierten PUA Aerogels während der Wärmeleitfähigkeitsmessung (*, nummeriert)^[128]. (b) Experimentell ermittelte Dichteabhängigkeit des E-Moduls und Differentialquotienten $d\sigma/d\epsilon$ des uniaxial komprimierten PUA Aerogels (Linie) und mechanische Steifigkeit der Probe während der Wärmeleitfähigkeitsmessung (*, nummeriert). Die mechanische Steifigkeit hängt von der Dichte des PUA Aerogels während der Wärmeleitfähigkeitsmessung ab und davon ob sich die Probe während der Wärmeleitfähigkeitsmessung im linear-elastischen oder nicht-linearen Belastungszustand befindet. Hieraus ergibt sich die jeweilige Zuordnung zum E-Modul oder Differentialquotient $d\sigma/d\epsilon$. Eine Funktion nach Gleichung (2.19) mit $\tau = 2$ ist eingezeichnet. In den grau hinterlegten Dichtebereichen fällt die mittlere Porengröße stark ab ($< 70 \text{ kg/m}^3$) und steigt der mittlere Strebendurchmesser deutlich an ($> 200 \text{ kg/m}^3$)^[128].

Tabelle C.3: Probenhöhe, mechanische Belastung der Probe und ermittelte Beiträge der verschiedenen Wärmeübertragungsmechanismen an der mit Lola 3 gemessenen Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur des uniaxial komprimierten PUA Aerogels. Die „Strahlungswärmeleitfähigkeit“ λ_{rad} , die den Wärmetransport über Strahlung beschreibt, wurde nach Gleichung (3.21) ermittelt. Die Wärmeleitfähigkeit λ_{ges} bezeichnet die gemessene Wärmeleitfähigkeit der mit Normaldruck belüfteten Proben^[128].

| Proben- dichte | Proben- höhe | Flächen- last | „Strahlungs- wärme- leitfähigkeit“ | Wärmeleit- fähigkeit der evakuierten Proben | Wärmeleit- fähigkeit der belüfteten Proben |
|---------------------------------|-----------------|------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $\rho/$ (kg/m ³) | $d/$ (mm) | $F/$ (kPa) | $\lambda_{rad}/$ (10 ⁻³ W/(mK)) | $\lambda_{evakuiert}/$ (10 ⁻³ W/(mK)) | $\lambda_{ges}/$ (10 ⁻³ W/(mK)) |
| 28 ± 1 | 23,4 ± 0,2 | 0 | 7,2 ± 0,5 | 10,6 ± 0,1 | 36,3 |
| 44 ± 2 | 15,2 ± 0,5 | 375 | 4,7 ± 0,3 | 8,4 ± 0,3 | – |
| 99 ± 5 | 6,7 ± 0,3 | 2041 | 2,1 ± 0,2 | 6,6 ± 0,3 | 25,3 |
| 103 ± 5 | 6,5 ± 0,3 | 375 | 2,0 ± 0,2 | 6,7 ± 0,3 | – |
| 130 ± 10 | 5,1 ± 0,4 | 3147 | 1,6 ± 0,2 | 7,0 ± 0,6 | 22,8 |
| 154 ± 15 | 4,3 ± 0,4 | 4225 | 1,3 ± 0,2 | 7,7 ± 0,7 | – |
| 200 ± 51 | 3,3 ± 0,8 | 4225 | 1,0 ± 0,3 | 9,1 ± 2,3 | – |
| 371 ± 62 | 1,8 ± 0,3 | 4225 | 0,6 ± 0,1 | 16,7 ± 2,8 | 21,6 |

D Messwerte der Hybrid Aerogele

Tabelle D.1: Gemessene Dichte ρ der Hybrid Aerogele und mit Heliumpyknometrie bestimmte Dichte des unporösen Festkörpermaterials ρ_0 .

Die Dichte des unporösen Festkörpermaterials ρ_0 ist unabhängig von der Probengeometrie und gilt für die zylindrischen Proben und stäbchenförmigen Proben der Serie. Da die stäbchenförmigen Proben eine höhere makroskopische Dichte als die zylindrischen Proben aufweisen, wird auf eine geometriebedingte Schrumpfung während der Trocknung geschlossen.

| | Dichte der zylindrischen Proben (z) $\rho/$ (kg/m ³) | Dichte der stäbchenförmigen Proben (s) $\rho/$ (kg/m ³) | Dichte des unporösen Festkörpermaterials $\rho_0/$ (kg/m ³) |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Probe I | 196 ± 6 | 220 ± 9 | 1990 ± 20 |
| Probe II | 362 ± 11 | 424 ± 6 | 1440 ± 10 |
| Probe III | 402 ± 12 | 483 ± 6 | 1350 ± 10 |

Dichte der polymeren Phase Die Dichte der polymeren Phase $\rho_{Polymer}$ lässt sich aus den gemessenen Dichten der Aerogele und der gemessenen Dichte der unporösen Festkörpermateriale ableiten:

In der Annahme, dass das TMOS/APTES (TA) Grundgerüst bei den Hybrid Aerogelen I, II und III unverändert vorliegt, berechnet sich der Volumenanteil der TMOS/APTES Phase $Y_{TA,Aerogel}$ aus der gemessenen makroskopischen Dichte ρ_I und der gemessenen Festkörperdichte $\rho_{0,I}$ der Probe I zu:

$$Y_{TA,Aerogel} = \frac{\rho_I}{\rho_{0,I}} . \quad (D.1)$$

Der Volumenanteil der TMOS/APTES Phase $Y_{TA,Aerogel}$ beträgt bei den zylindrischen Proben 11 % (siehe Tabelle D.2).

Der Volumenanteil $Y_{Polymer,Aerogel}$ der polymeren Phase im Hybrid Aerogel lässt sich aus den gemessenen makroskopischen Dichten ρ_I und ρ_{II} (bzw. ρ_{III}) und den jeweiligen Dichten des unporösen Festkörpermaterials ρ_0 ermitteln:

$$Y_{Poly,Aerogel} = \frac{\rho_{II(bzw.III)}}{\rho_{0,II(bzw.III)}} - \frac{\rho_I}{\rho_{0,I}} . \quad (D.2)$$

Der Volumenanteil der polymeren Phase ist bei den zylindrischen Proben im Hybrid Aerogel III etwa 25 % größer als beim Hybrid Aerogel II (siehe Tabelle D.2).

Aus den Volumenanteilen $Y_{Poly,Aerogel}$ der polymeren Phase und $Y_{TA,Aerogel}$ der TMOS/APTES Phase am Aerogel lassen sich weiterhin die Volumenanteile $X_{0,Polymer}$ und $X_{0,TA}$ am Festkörpergerüst ermitteln:

$$X_{0,Poly} = \frac{Y_{Poly,Aerogel}}{Y_{Poly,Aerogel} + Y_{TA,Aerogel}} , \quad (D.3)$$

mit

$$X_{0,TA} = 1 - X_{0,Poly} .$$

Der Volumenanteil von der polymeren Phase am Festkörpergerüst ist bei den zylindrischen Proben im Hybrid Aerogel III etwa 10 % größer als beim Hybrid Aerogel II (siehe Tabelle D.2).

Aus dem Anteil $X_{0,Poly}$ der polymeren Phase am Festkörpergerüst der Hybrid Aerogele und aus der gemessenen Dichte ρ_0 des unporösen Festkörpermateriale der Hybrid Aerogele lässt sich schließlich die Festkörperdichte $\rho_{0,Poly}$ der polymeren Phase berechnen:

$$\rho_{0,II(bzw.III)} = (1 - X_{0,Poly}) \cdot \rho_{0,I} + X_{0,Poly} \cdot \rho_{0,Poly} . \quad (D.4)$$

Die mittlere Dichte der polymeren Phase kann zu $\approx 1100 \text{ kg/m}^3$ angenommen werden (siehe Tabelle D.2).

Da sich die Volumenanteile der TMOS/APTES und polymeren Phase am Hybrid Aerogel II und III bei der Serie der stäbchenförmigen Proben auf vergleichbare Weise verändern, ergibt sich die gleiche Dichte für die polymere Phase, wenn die Messwerte der stäbchenförmigen Proben zur Berechnung herangezogen werden.

Tabelle D.2: Anteile der TMOS/APTES- und polymeren Phase am Aerogel und unporösen Festkörpermateriale und berechnete Dichte der polymeren Phase.

| | Proben- dichte | Volumenanteil der TMOS/APTES Phase am Aerogel Gl.(D.1) | Volumenanteil der polymeren Phase am Aerogel Gl.(D.2) | Volumenanteil der polymeren Phase am Fest- körpergerüst Gl.(D.3) | Dichte der polymeren Phase Gl.(D.4) |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| | $\rho/$ (kg/m^3) | $Y_{TA,Aerogel}/$ % | $Y_{Polymer,Aerogel}/$ % | $X_{Polymer}/$ % | $\rho_{Polymer}/$ (kg/m^3) |
| z_I | 196 ± 2 | 11 | 0 | 0 | |
| z_{II} | 362 ± 6 | 11 | 14 | 58 | 1160 |
| z_{III} | 402 ± 6 | 11 | 18 | 63 | 1120 |

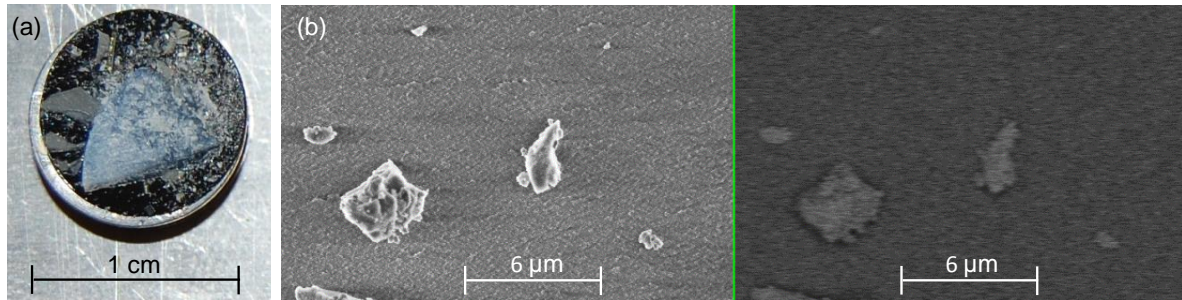


Abbildung D.1: (a) Foto des Hybrid Aerogels z_I (monolithisches Substrat), das mit Pulver des Hybrid Aerogels z_{II} bestreut wurde. (b) REM Aufnahmen der Probenkombination mit dem InLens[®] Detektor (links) und dem Rückstreudetektor (rechts). Die unterschiedlichen Graustufen zeigen, dass der Rückstreudetektor für das TMOS/APTES Aerogel I (Substrat) und das Hybrid Aerogel II (Pulver) zwei verschiedene Materialien detektiert.

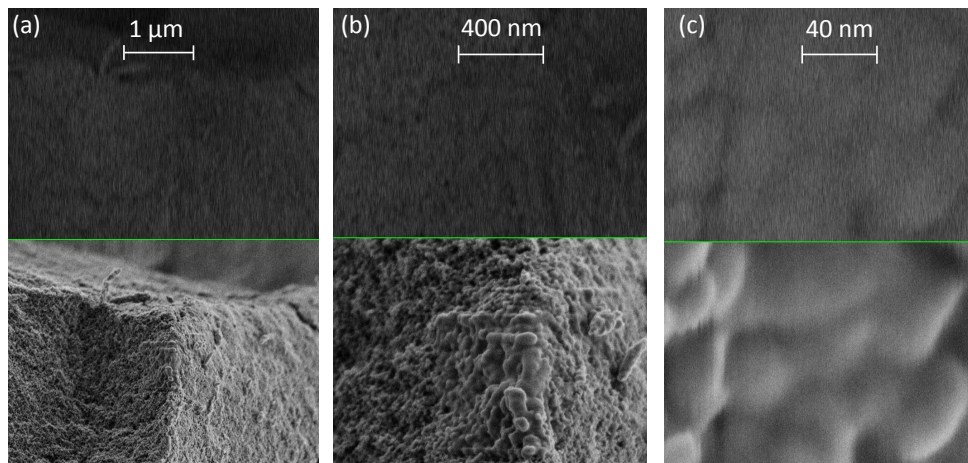


Abbildung D.2: REM Aufnahmen vom Hybrid Aerogel z_{II} bei unterschiedlichen Vergrößerungen mit Rückstreudetektor (oben) und InLens(R) Detektor (unten). Die Aufnahmen mit dem Rückstreudetektor zeigen, dass die Oberfläche des Materials aus einem einheitlichen Material besteht, was darauf schließen lässt, dass die polymere Phase eine durchgängige Beschichtung auf dem TMOS/APTES Grundgerüst ausbildet.

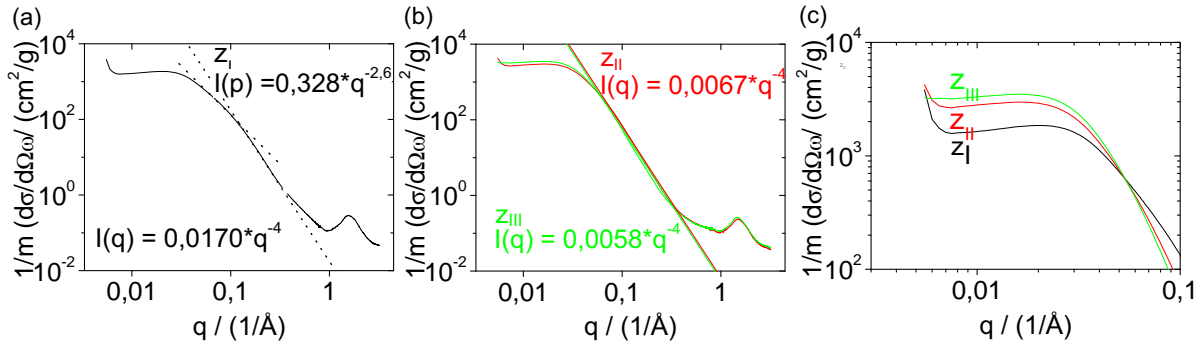


Abbildung D.3: (a) Streukurven des TMOS/APTES Aerogels z_I , (b) Streukurven der Hybrid Aerogele z_{II} und z_{III} und (c) Streukurven der Hybrid Aerogele bei niedrigen Streuvektoren q . Die eingezeichneten Geraden stellen eine Fitfunktion der Form $I(q) = A \cdot q^{-a}$ dar, wobei der Fitparameter a für den Porod-Fit zu 4 gewählt wurde.

Während die Hybrid Aerogele z_{II} und z_{III} einen ausgedehnten Porod-Bereich aufweisen, besitzt die Streukurve des TMOS/APTES Aerogels z_I im Bereich $0,04 < q < 0,07 \text{ 1/\AA}$ einen Exponenten $a \approx 2,6$, der auf eine fraktale Struktur hindeutet.

Aus dem abknickenden Verlauf der Streukurve bei niedrigen Streuvektoren lässt sich nach Guinier^[19] eine mittlere Größe d_{Kugel} für die Primärpartikel ableiten (siehe Tabelle D.3).

Tabelle D.3: Abgeleitete Strukturparameter für die Hybrid Aerogele aus den SAXS Streukurven.

Um die massenspezifische Oberfläche S_{SAXS} nach Gleichung (3.8) ermitteln zu können, wurde die Konstante C zur Berechnung der Elektronendichte für das TMOS/APTES Material zu $8,47 \times 10^{11} \text{ m/kg}$ (SiO_2) angenommen und für die Hybrid Aerogele zu $8,81 \times 10^{11} \text{ m/kg}$ (Mischung aus 50 % Glas (SiO_2) und 50 % Desmodur[®] N3200 ($C_{23}O_5N_6H_{38}$ mit $9,15 \times 10^{11} \text{ m/kg}$)).

Bei den Hybrid Aerogelen z_{II} und z_{III} (3-Phasen-Systeme) ist der Unterschied in der Elektronendichte zwischen Glas und Polymer vergleichbar zu dem Unterschied in der Elektronendichte zwischen Polymer und evakuiertem Porenraum. Die Oberfläche S_{SAXS} erfasst in diesem Fall beide Phasengrenzen (Glas/ Polymer und Polymer/Luft). Wird angenommen, dass die TMOS/APTES Partikel im Hybrid Aerogel z_{II} und z_{III} mit einer homogen, dünnen Schicht polymerer Phase bedeckt sind, ist die ermittelte Oberfläche S_{SAXS} etwa doppelt so groß, wie die tatsächliche massenspezifische Oberfläche des Festkörpermaterials der Proben.

| | Guinier | | massenspezifische Oberfläche | Partikel- durchmesser | Poren- durchmesser |
|-----------|---------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| | $d\sigma/d\Omega(0)/$ ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{g}$)* | $d_{Kugel}/$ (nm)** | $S_{SAXS}/$ (cm^2/g) | $d_{Partikel}/$ (nm) | $d_{Pore}/$ (nm) |
| z_I | 1,79 | 9 | 1093 | 3 | 17 |
| z_{II} | 2,92 | 11 | 646 | 6 | 13 |
| z_{III} | 3,89 | 11 | 614 | 7 | 12 |

* Fit der Messwerte mit $1/m(d\sigma/d\Omega(q)) = 1/m(d\sigma/d\Omega(0)) \cdot e^{-q^2 \cdot R_g/3}$ mit dem Gyrationradius R_g ^[19]

** $d_{Kugel} = 2 \cdot \sqrt{5/3} \cdot R_g$ ^[19]

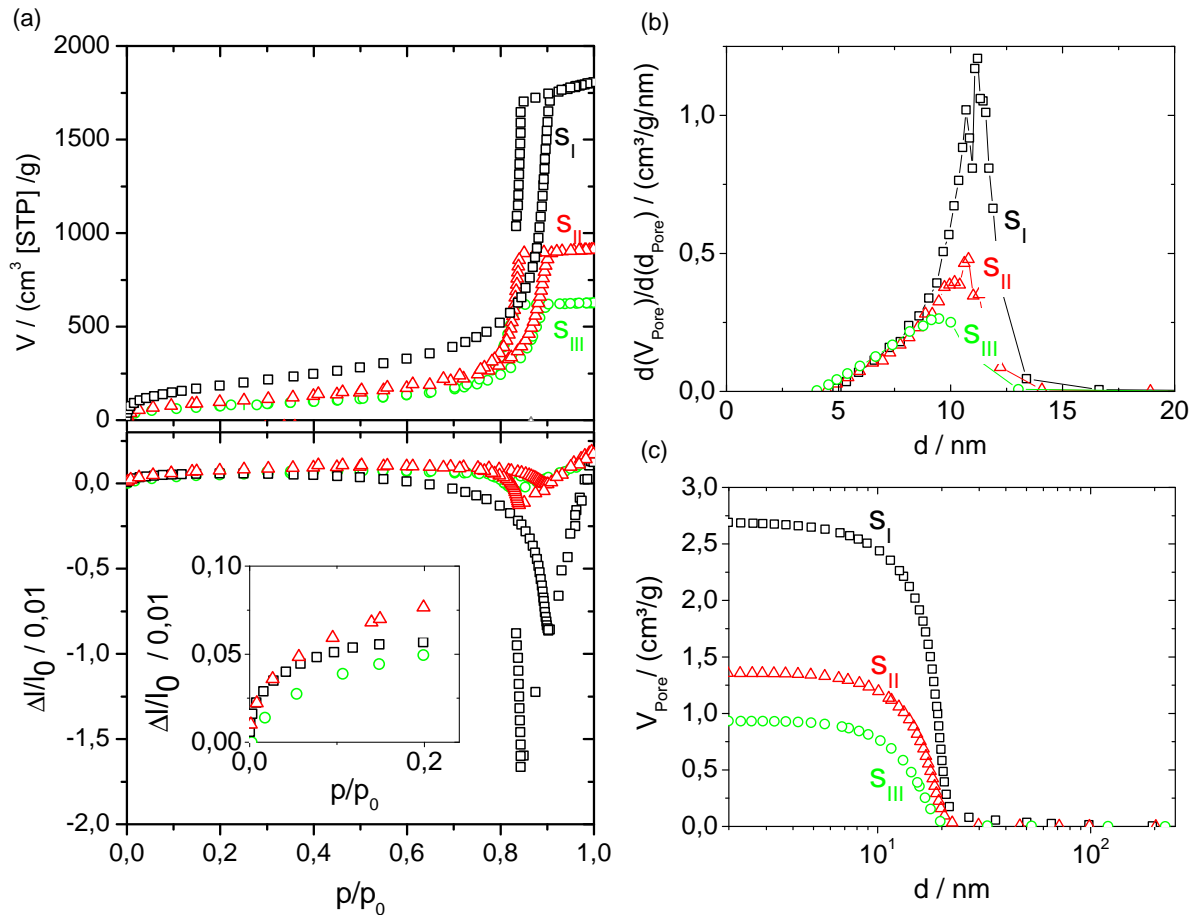


Abbildung D.4: (a) Sorptionsisothermen der stäbchenförmigen (s) Hybrid Aerogele und Längenänderung der Proben während der Sorptionsmessung.

Werden die Messdaten des TMOS/APTES Aerogels s_I im Bereich $0 < p/p_0 < 0,1$ (siehe Ausschnitt) nach Gleichung (3.15) (Bangham) ausgewertet, ergibt sich für das unporöse TMOS/APTES Material ein E-Modul von ≈ 40 GPa.

(b) Porenvolumen $d(V_{\text{Pore}})/d(d_{\text{Pore}})$ und (c) kumulatives Porenvolumen V_{Pore} als Funktion des Porendurchmessers d nach Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Die Auswertung der Messdaten nach Barrett-Joyner-Halenda (BJH) zeigt, dass die Poren der TMOS/APTES Aerogele s_I bis s_{III} überwiegend Poren zwischen 5 bis 15 nm besitzen und durch die Einbringung der polymeren Phase überwiegend die Anzahl der Poren > 10 nm reduziert wird.

Tabelle D.4: Abgeleitete Strukturinformationen aus den Sorptionsmessungen der stäbchenförmigen (s) Hybrid Aerogele.

Im Gegensatz zum TMOS/APTES Aerogel I wird bei den Hybrid Aerogelen II und III ein Großteil des vorhandenen Porenvolumens mit Stickstoffsorption erfasst, was darauf hindeutet, dass die Anzahl der Makroporen (Poren > 100 nm) durch die Einbringung der polymeren Phase reduziert wird.

| | Gesamtporenvolumen nach Gl. (3.5) $V_{ges}/(\text{cm}^3/\text{g})$ | erfasstes Porenvolumen mit N_2 -Sorption $V_{N_2}/(\text{cm}^3/\text{g})$ | massen- spezifische Oberfläche $S_{BET}/(\text{m}^2/\text{g})$ | Partikel- durchmesser $d_{Partikel}/\text{nm}$ | Poren- durchmesser d_{Pore}/nm |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| s_I | 4 | 2,8 | 690 | 4 | 23 |
| s_{II} | 1,7 | 1,4 | 370 | 11 | 18 |
| s_{III} | 1,3 | 1,0 | 280 | 15 | 19 |

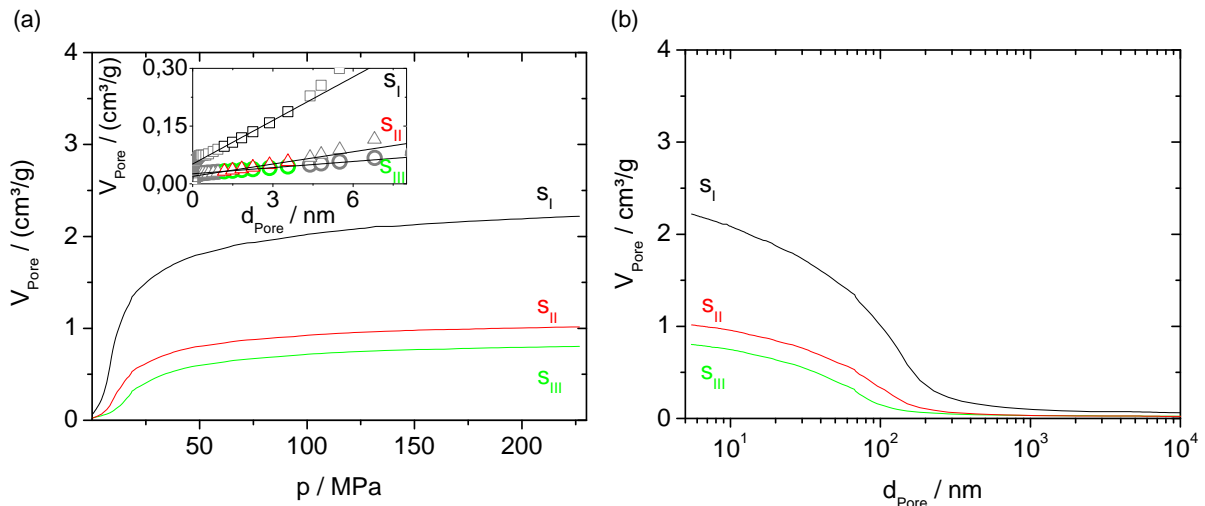


Abbildung D.5: Messergebnisse der Quecksilberporosimetrie der Hybrid Aerogele. (a) Kumulatives Porenvolumen in Abhängigkeit des Druckes p und (b) in Abhängigkeit des Porendurchmessers d_{Pore} nach der Berechnungsvorschrift von Washburn^[79] ($d_{Pore} = 4 \cdot \gamma \cos\theta / p$, mit einem Benetzungswinkel $\gamma = 130^\circ$ und der Oberflächenspannung $\theta = 485 \text{ mN/m}$ ^[79,80,136]). In der Annahme, dass das Quecksilber bei den Hybrid Aerogelen bei Drücken $p < 4$ MPa noch nicht in das Porenvolumen eingedrungen ist, sondern eine isostatische Kompression der Probe hervorruft, wurde der Kompressionsmodul aus der Steigung des linearen Anfangsbereichs der Messkurve und der Dichte ρ der Probe ermittelt ($K = 1/\rho \cdot 1/(d(V/m)/dp)$ ^[81], siehe Ausschnitt in (a) und Ergebnisse in Abbildung D.7).

Da die Messkurve jedoch weder einen ausgeprägten linearen Kurvenverlauf aufweist, noch erkennbar ist, ab welchem Druck das Quecksilber in die Probe eindringt, liegt eine hohe Unsicherheit bei der Bestimmung der mechanischen Steifigkeit mit dieser Methode vor.

Wird angenommen, dass die Hybrid Aerogele bei der Quecksilberporosimetrie zunächst isostatisch komprimiert werden, ist die nach Washburn berechnete Porengrößenverteilung (b) nur bei hohen Drücken gültig^[82,83].

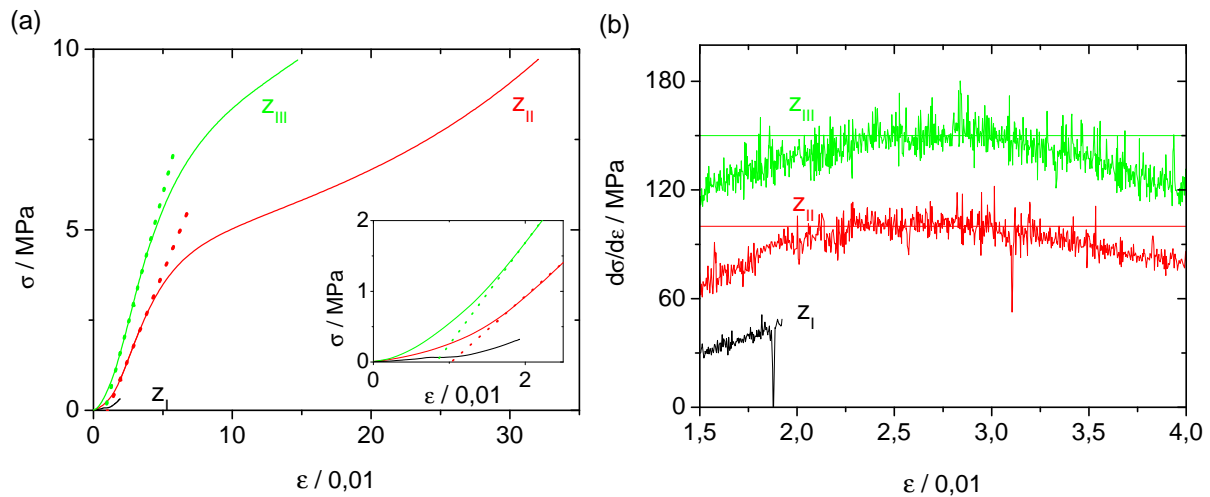


Abbildung D.6: (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven der zylindrischen Hybrid Aerogele aus dem uniaxialen Druckversuch. (b) Differentialquotient $d\sigma/d\varepsilon$ der Spannungs-Dehnungs-Kurven als Funktion der Dehnung.

Die verwendeten Probekörper besitzen im Ausgangszustand ein Länge- zu Durchmesser-Verhältnis von ≈ 1 ($l_{ini} = d_{ini} \approx 20$ mm). Das TMOS/APTES Aerogel z_I zerbricht bei einer Dehnung von $\approx 2\%$.

Der Differentialquotient $d\sigma/d\varepsilon$ der Messkurven weist im Bereich $2 < \varepsilon/0,01 < 3$ einen konstanten Wert auf, der als E-Modul der Hybrid Aerogele herangezogen wird und zugleich der maximalen Steigung der Messkurven entspricht. Der Ausschnitt in (a) zeigt den Anfangsbereich der Messkurve, der nicht zur Berechnung des E-Moduls herangezogen wurde. Die ermittelten Werte für den E-Modul sind in Abbildung D.7 als Funktion der Dichte dargestellt. Wird die Querdehnung mit einer Poissonzahl von 0,2 bei der Ermittlung des E-Moduls berücksichtigt, erhöhen sich die Werte des E-Moduls um 2%.

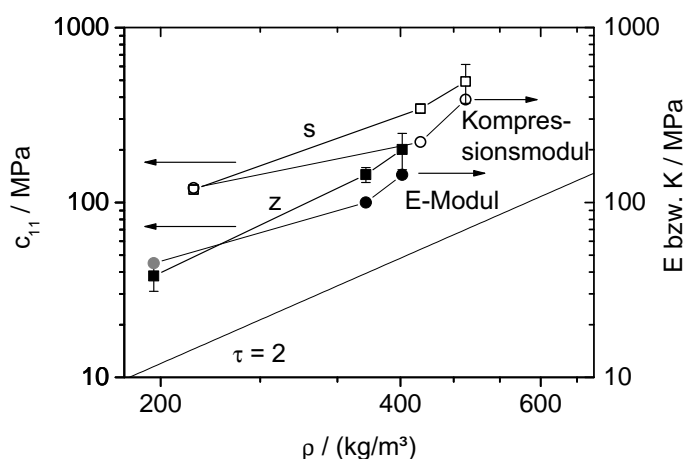


Abbildung D.7: Mechanische Steifigkeit der zylindrischen Hybrid Aerogele (z, geschlossene Symbole) im Vergleich zur mechanischen Steifigkeit der stäbchenförmigen Hybrid Aerogele (s, offene Symbole). Die Steifigkeitskonstante c_{11} wurde aus der Schallgeschwindigkeit (siehe Tabelle 5.2), der E-Modul der zylindrischen Proben aus dem uniaxialen Druckversuch (siehe Abbildung D.6) und der Kompressionsmodul der stäbchenförmigen Proben aus der Quecksilberporosimetrie ermittelt (siehe Abbildung D.5).

Die Steifigkeitskonstante c_{11} der stäbchenförmigen und zylindrischen Proben steigt in vergleichbarer Weise an, wobei die mechanische Steifigkeit der zylindrischen Proben etwa doppelt so hoch ist, wie die der zylindrischen Proben.

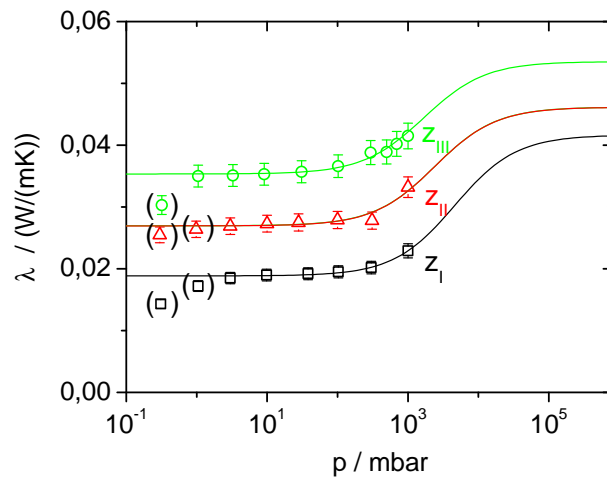


Abbildung D.8: Mit der Hitzdrahtmethode ermittelte Wärmeleitfähigkeit λ der zylindrischen Hybrid Aerogele bei Raumtemperatur in Abhängigkeit des Gasdruckes p . Die Messunsicherheit des TMOS/APTES Aerogels z_I ist teilweise kleiner als die Symbole der Messpunkte. Die Messwerte wurden mit dem Modell von Knudsen (Gleichung (3.19)) gefittet, wobei die Wärmeleitfähigkeit der evakuierten Probe und die mittlere Porengröße des Materials als Fitparameter herangezogen wurden. Für das TMOS/APTES Aerogel z_I ergibt sich die mittlere Porengröße zu (44 ± 3) nm, für das Hybrid Aerogel z_{II} zu (84 ± 19) nm und für das Hybrid Aerogel z_{III} zu (120 ± 21) nm.

Der Abfall der Messwerte bei Gasdrücken < 3 mbar lässt sich auf den Wärmewiderstand zwischen Draht und Probe und auf den Spalt zwischen den beiden Probenhälften zurückführen und wurde bei der Auswertung nicht berücksichtigt.