

# **Synthese und Charakterisierung neuartiger aliphatischer High-Performance Polyurethan- Weichschäume**

## **Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Veronika Eilermann**

aus Osnabrück

genehmigt von

der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 19.02.2021

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzende der Promotionskommission

Prof. Dr. Ursula E. A. Fittschen

Betreuerin

Prof. Dr. Sabine Beuermann

Gutachter

Prof. Dr. Diethelm Johannsmann

*Man braucht nichts im Leben zu fürchten,  
man muss nur alles verstehen.*

*(Marie Curie)*

*Für Opa*

## ***Danksagung***

Ich danke besonders Frau Prof. Dr. Sabine Beuermann für die Möglichkeit unter ihrer Betreuung meine Doktorarbeit anfertigen zu dürfen, die vielfältige Unterstützung und die hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen.

Weiterhin bedanke ich mich bei Prof. Dr. Diethelm Johannsmann für die freundliche Übernahme des Koreferats und bei Prof. Dr. Ursula E. A. Fittschen für den Prüfungsvorsitz bei meiner mündlichen Doktorprüfung.

Ein großer Dank gilt auch Dr. Lutz Böhnke für seine hervorragende Betreuung bei Covestro vor Ort, die zahlreichen Ideen und Diskussionen und die guten Gespräche auf der Arbeit aber auch während der langen Autofahrten von und nach Clausthal.

Dr. Jacqueline Kušan-Bindels und Dr. Dirk Achten danke ich für die herzliche Aufnahme als vollwertiges Mitglied des jeweiligen Teams, die Einblicke in die Arbeit in der industriellen R&D und vor allem für die Unterstützung bei Covestro und mit meiner Dissertation.

Weiterhin danke ich Dr. Karsten Danielmeier für die Möglichkeit intensiv am großen Projekt „PU-Buch“ mitarbeiten zu dürfen und die Unterstützung vor allem in der Endphase meiner Promotion.

Ein sehr großer Dank gilt auch Dr. Marco Drache für die Entwicklung der Simulationen, seine Zeit und die Diskussionen auf dem Weg zur fertigen Simulation.

Dem gesamten Venture ALI Foams Team EMEA (Jacqueline Kušan-Bindels, Natalie Bittner, Lutz Böhnke, Dieter Reiter, Ulrich Rönning und Frank-Stefan Stern) danke ich für die super Atmosphäre und den Teamzusammenhalt. Danke, dass ich Teil dieses Teams sein konnte. Insbesondere danke ich Stefan für sein unschätzbare praktisches Wissen aus dem Laboralltag und sonstigem Leben, ich habe viel von dir gelernt. Uli und Dieter danke ich für die Unterstützung besonders am Anfang meiner Zeit bei Covestro.

Mein Dank gilt auch den anderen Doktoranden bei Covestro. Anne Hansen danke ich für die gute Zeit bei Tagungen und Lunch Treffen, die fachlichen und anderweitigen Gespräche, die Motivation und das Bereitstellen ihres PDI-Prepolymers. Piet Driest danke ich für die gute Zusammenarbeit beim „PU-Buch“. Meinem Bürokollegen Quentin Bouvier danke ich für die entspannte Atmosphäre und die interessanten Gespräche. Auch möchte ich den zahlreichen Studenten für die amüsanten Lunch Pausen und die Zeit mit ihnen danken. Besonders danke ich Christian Müller, der mir auch nach seiner Masterarbeit bei Covestro erhalten blieb und

mich in die Kunst der Zellgrößenbestimmung eingewiesen hat und Fee Strobel für die gemeinsame Zeit im Labor, die Motivation und unsere Freundschaft über ihre Zeit bei Covestro hinaus.

Des Weiteren danke ich den Kollegen in den Messabteilungen (insbesondere beim Zuschnitt, dem Testing bei PUR und in der Bewitterung bei CAS) für die Durchführung von Messungen, den Kollegen in den Laboren in Q1 und Q23/24 für ihre Unterstützung, die Möglichkeit bei ihnen Messungen durchzuführen oder Chemikalien zu leihen und den Kolleginnen, die mich bei administrativen Fragen unterstützt haben.

Neben den zuvor genannten möchte ich natürlich auch allen anderen Kollegen, die ich bei Covestro kennengelernt habe, für die gute Arbeitsatmosphäre, die große Hilfsbereitschaft und die Wertschätzung als Kollegin danken. Besonders danke ich den Kollegen der Freitagsrunde (ehemaliges New Applications Team+Gäste) für die schöne Zeit, die interessanten fachlichen und anderen Diskussionen und die Gummibären, Kuchen und sonstigen Leckereien sowie Dr. Jan Sütterlin dafür seine Begeisterung und sein Wissen über DoE an mich zu vermitteln und mir bei Fragen dazu zur Seite zu stehen.

Auch danke ich den Mitgliedern des Arbeitskreises am Institut für Technische Chemie der TU Clausthal, für ihre Unterstützung und die gute Atmosphäre, wenn ich vor Ort war. Ein großer Dank gilt auch meinen Freunden, insbesondere Katrin und Florian Brandl sowie Theresa Höfer, Iklima Oral und Mariela Bregu, ihr habt mein Studium zu einer unvergesslichen Zeit gemacht. Danke für eure Unterstützung und die gemeinsamen anstrengenden, schönen und witzigen Zeiten in und außerhalb der Uni und vor allem danke für eure Freundschaft.

Ein besonderer Dank gebührt zudem meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und meiner Schwester Franziska, die immer an mich geglaubt und mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Danke, dass ihr immer für mich da seid und mir den Rücken stärkt.

Zu guter Letzt danke ich meinem Freund Jonas für seine unendliche Geduld während der letzten drei Jahre insbesondere während des Corona-„Lock-Downs“ und in der finalen Schreibphase. Danke für deine aufbauenden Worte, deinen Humor und deine Liebe. Danke dass du immer für mich da warst und bist.

# *Inhaltsverzeichnis*

Danksagung .....	i
Inhaltsverzeichnis .....	iii
Zusammenfassung .....	vi
1. Einleitung .....	1
2. Theoretischer Hintergrund.....	5
2.1 Grundreaktionen bei der Polyurethanschaumherstellung.....	5
2.2 Schaumkomponenten .....	6
2.2.1 Polyole.....	6
2.2.2 Isocyanate.....	10
2.2.3 Hilfs- und Zusatzstoffe.....	14
2.3 Berechnung einer Schaumrezeptur.....	19
2.4 Schäumungsprozess .....	21
2.5 Struktur- Eigenschaftsbeziehungen und Morphologie im Schaum.....	25
2.6 Großtechnische Produktion und Schaumtypen .....	26
2.7 Biobasierte und nachhaltige Rohstoffe.....	28
2.8 Unterschiede zwischen aliphatischen und aromatischen Isocyanaten .....	32
2.9 Statistische Versuchsplanung .....	35
2.9.1 Auswertung eines statistischen Versuchsplanes (mithilfe einer Software) .....	37
3. Experimentelle Methoden .....	42
3.1 Chemikalien .....	42
3.2 Charakterisierungsmethoden.....	43
3.2.1 NCO-Wert Bestimmung.....	43
3.2.2 Berechnung der theoretischen Netzwerk-, Urethan- und Ureadichte .....	44
3.2.3 Infrarotspektroskopie .....	44
3.2.4 Viskositätsmessungen.....	45
3.2.5 Gelpermeationschromatographie .....	45
3.2.6 Massenspektrometrie.....	46
3.2.7 Dichtebestimmung .....	46
3.2.8 Zug-Dehnungs-Eigenschaften.....	46
3.2.9 Stauchhärtemessung .....	48
3.2.10 Druckverformungsrest.....	49

3.2.11 Luftdurchlässigkeit .....	49
3.2.12 Dynamisch-mechanische Analyse .....	49
3.2.13 Dynamische Differenzkalorimetrie .....	50
3.2.14 Rasterkraftmikroskopie .....	50
3.2.15 Zellgrößenbestimmung.....	50
3.2.16 Bestrahlung.....	52
3.2.17 Farbmessung.....	52
3.3 Durchführung der Experimente.....	53
3.3.1 Schaumherstellung (konventionell).....	53
3.3.2 Statistische Versuchsplanung .....	54
3.3.3 Schaumherstellung mit Vorreaktion .....	55
3.3.4 Synthese von Quasi-Prepolymeren .....	56
4. Ergebnisse und Diskussion.....	57
4.1 Weichschäume mit aliphatischen Di- und Polyisocyanaten.....	57
4.1.1 Untersuchung einer geeigneten Katalysatorzusammensetzung und Rezeptur zur Herstellung dimensionsstabiler Schäume mit Diisocyanaten .....	57
4.1.2 Vergleich der Eigenschaften aliphatischer und TDI-basierter Schäume .....	70
4.1.3 Phasenmorphologie von Weichschäumen mit PDI, PDI-Trimer und TDI im Vergleich.....	89
4.2 Weichschäume mit aliphatischen Polyisocyanaten und reduzierter Vernetzungsdichte	93
4.2.1 Schäume mit Polyethermonol und Ethanol.....	94
4.2.2 Statistische Versuchsplanung zur Eigenschaftsoptimierung .....	107
4.2.3 Schäume mit verschiedenen Alkoholen .....	127
4.3 Weichschäume mit Vorreaktion von Polyol und Isocyanat .....	139
4.3.1 Vergleich zu konventionell hergestellten aliphatischen Weichschäumen .....	139
4.3.2 Alternative Katalysatoren.....	147
4.3.3 Nachteile der Vorreaktion.....	154
4.4 Weichschäume mit Prepolymeren .....	157
4.4.1 Stabilität der Quasi-Prepolymere .....	157
4.4.2 Monte Carlo Simulation zur Untersuchung der Zusammensetzung von mit Ethanol modifiziertem PDI-Trimer.....	160
4.4.3 Vergleich der Eigenschaften von Schäumen mit Quasi-Prepolymeren.....	173
4.4.4 Erste Optimierungen .....	181
4.5 Vergilbung aliphatischer Weichschäume.....	189

5. Fazit.....	194
6. Literaturverzeichnis.....	196
Anhang .....	I



## ***Zusammenfassung***

Polyurethan-Weichschäume sind ein vielseitig einsetzbares Material, sie basieren aber immer noch überwiegend auf petrochemischen Rohstoffen und sind dadurch zumeist wenig nachhaltig. In dieser Arbeit wurde daher die Möglichkeit konkurrenzfähige nachhaltigere Polyurethan-Weichschäume herzustellen untersucht. Dazu wurden ein Polyethercarbonatpolyol mit inkorporiertem CO<sub>2</sub> und aliphatische Isocyanate auf Basis von 1,5-Pentamethyldiisocyanat (PDI), einem biobasierten Diisocyanat, eingesetzt.

Durch geeignete Rezepturanpassungen aufbauend auf einer Weichschaumrezeptur für aromatisches Toluoldiisocyanat (TDI) konnten erfolgreich aliphatische Polyurethan-Weichschäume auf Basis von PDI, 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI) hergestellt werden. Die Verwendung von aliphatischen Polyisocyanaten (hier Trimere des Isocyanats) anstelle von Diisocyanaten war ebenfalls möglich, führte aber nur teilweise zu verbesserten Eigenschaften im Vergleich zu den Diisocyanaten. Sowohl bei den aliphatischen Poly- als auch den Diisocyanaten war der Ersatz petrochemisch basierter Rohstoffe durch Isocyanate auf Basis von PDI nahezu ohne Performanceeinbußen möglich, teilweise ergaben sich im Gegenteil sogar Verbesserungen. Im Vergleich zu den klassischen TDI-basierten Schäumen waren die Eigenschaften der aliphatischen Schäume jedoch überwiegend verschlechtert und erfüllten nur teilweise die für Weichschäume geforderten Eigenschaften. Unterschiede in der Isocyanatstruktur und -reaktivität der aliphatischen Isocyanate und daraus resultierende Rezepturanpassungen sowie eine gegenüber TDI-Schäumen abweichende Phasenmorphologie der Schäume wurden als wesentliche Unterschiede identifiziert und diskutiert.

Erst die Kombination von PDI-basierten Polyisocyanaten mit unterschiedlichen monofunktionellen Hydroxylkomponenten (Alkohol und /oder Polyethermonol) zur Reduktion der Vernetzungsdichte ermöglichte es, die Schaumeigenschaften überwiegend zu verbessern. Im Rahmen einer statistischen Versuchsplanung konnte zudem ein tieferes Verständnis der Einflüsse dieser monofunktionellen Komponenten und anderer Schaumkomponenten auf die Schaumeigenschaften erreicht werden. Eine anschließende Zielgrößenoptimierung ermöglichte die Synthese eines Weichschaumes mit PDI-Trimer, der bis auf eine Ausnahme alle geforderten Eigenschaften erfüllte.

Zur Verbesserung der Nachhaltigkeit aliphatischer Schaumrezepturen wurde der Ersatz hochaktiver zinnorganischer Katalysatoren untersucht. Durch eine begrenzte Vorreaktion von

Polyol und Isocyanat war es möglich Schäume unter Verzicht auf zinnorganische Katalysatoren herzustellen, wobei die Reaktionszeiten deutlich verkürzt werden konnten. Als besonders geeignete Alternative zu zinnbasierten Katalysatoren erwies sich Bismutneodecanoat. Zur besseren Kontrolle der Reaktion wurden weiter Quasi-Prepolymere auf Basis von PDI und PDI-Polyisocyanat hergestellt, mithilfe derer die geforderten Eigenschaften an einen Weichschaum vollständig erfüllt werden konnten. Mithilfe einer Monte Carlo Simulation konnten außerdem für einfache mit Ethanol modifizierte PDI-Trimere Aussagen über die Auswirkung des Modifizierungsgrades auf die Reaktivität und Zusammensetzung getroffen werden.

Ein Vorteil aliphatischer Isocyanate liegt in der Farbstabilität der daraus erhältlichen Polyurethane. Diese Eigenschaft konnte auch für die Schäume auf Basis von PDI im Vergleich zum aromatischen TDI eindeutig nachgewiesen werden.

# 1. Einleitung

Polyurethane (PU) bieten einen großen Anwendungsbereich, da ihre Eigenschaften durch die Verarbeitung und die verwendeten Rohmaterialien stark variiert werden können und so die Herstellung maßgeschneiderter Polymere erlauben. Dadurch entstehen viele Vorteile gegenüber anderen Polymeren.<sup>[1-2]</sup> Sie zeigen beispielsweise im Vergleich zu anderen thermoplastischen Elastomeren hohe Zugfestigkeiten oft in Kombination mit einer hohen Schmelztemperatur. Je nach Zusammensetzung ist PU außerdem abrasions- und witterungsbeständig und stabil gegen den Abbau durch Wasser, Öl oder Lösungsmittel.<sup>[1]</sup>

Erstmals hergestellt wurden Polyurethane im Jahr 1937 von Otto Bayer.<sup>[3-4]</sup> Die Forschung konzentrierte sich zunächst auf thermoplastische PU-Fasern, erst im Jahr 1941 wurde der erste harte PU-Schaum hergestellt.<sup>[3, 5-6]</sup> Die Synthese von Polyurethan Weichschäumen begann in den fünfziger Jahren.<sup>[6-7]</sup>

Die grundlegende Reaktion zur Synthese von PU ist die Bildung von Urethan-Bindungen aus einer Isocyanatgruppe und einer Hydroxylgruppe, wie sie in Abbildung 1 zu sehen ist. Um ein Polymer zu erhalten, müssen mindestens difunktionelle Komponenten (Diol und Diisocyanat) verwendet werden, über eine Polyadditionsreaktion wird dann das PU erhalten. Zur Klasse der PUs gehören auch Polymere, die in ihrem Polymerrückgrat noch andere Bindungen wie zum Beispiel Urea-, Allophanat- oder Biuretbindungen enthalten.<sup>[2, 5, 8-11]</sup>

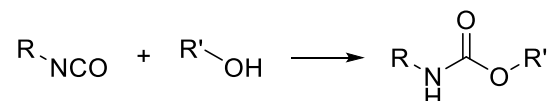


Abbildung 1: Reaktion von Isocyanat und Alkohol zum Urethan.<sup>[2, 5, 12]</sup>

Aufgrund der großen Eigenschaftsvielfalt kommt PU in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens vor. Zum Beispiel finden sie Anwendung in der Automobil-, Möbel-, Verpackungs- und Bauindustrie, als Lacke, Klebstoffe, Weichschäume für Matratzen und Möbel, Hartschäume für Isolationen in zum Beispiel Kühlschränken und Sandwichpaneelen, sowie als vernetzte und thermoplastische Elastomere für Schuhsohlen oder Verpackungen und in vielen weiteren Gebieten.<sup>[10, 13-14]</sup> Im Jahr 2016 entfielen rund 9% des weltweiten Kunststoffverbrauchs auf PU. Dabei gliedert sich der Verbrauch von PU in unterschiedliche Sektoren (vgl. Abbildung 2). Der kleinste Anteil (6%) sind die Elastomere, gefolgt vom Klebstoff-, Lack- und Dichtmassen-Bereich (CAS = *coatings adhesives and sealants*) mit rund neun Prozent. Den mit Abstand größten Anteil von fast 70% machen die PU-Schäume aus.

Diese lassen sich unterteilen in Form-, Hart- und Weichschäume. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf den Weichschäumen, welche in der Oberkategorie PU-Schäume den größten Anteil (31% des gesamten PU Verbrauchs) ausmachen.<sup>[13]</sup>

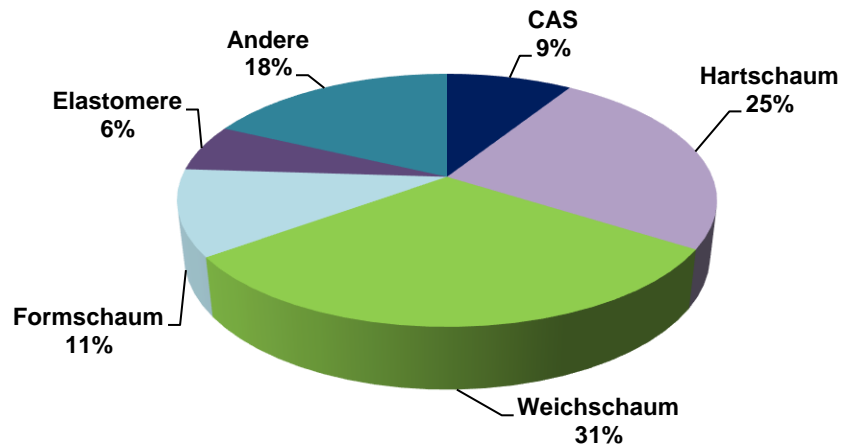


Abbildung 2: Verwendung Polyurethane weltweit für das Jahr 2016.<sup>[13]</sup>

In Abbildung 3 sind einige unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten von Weichschäumen dargestellt. Ihre Eigenschaften können leicht variiert werden, daher sind ihre Einsatzbereiche vielfältig und reichen vom Transportsektor (z.B. Autositze) über die Polster- und Möbeldindustrie bis hin zu Verpackungsmaterialien.<sup>[5, 10, 14-15]</sup>

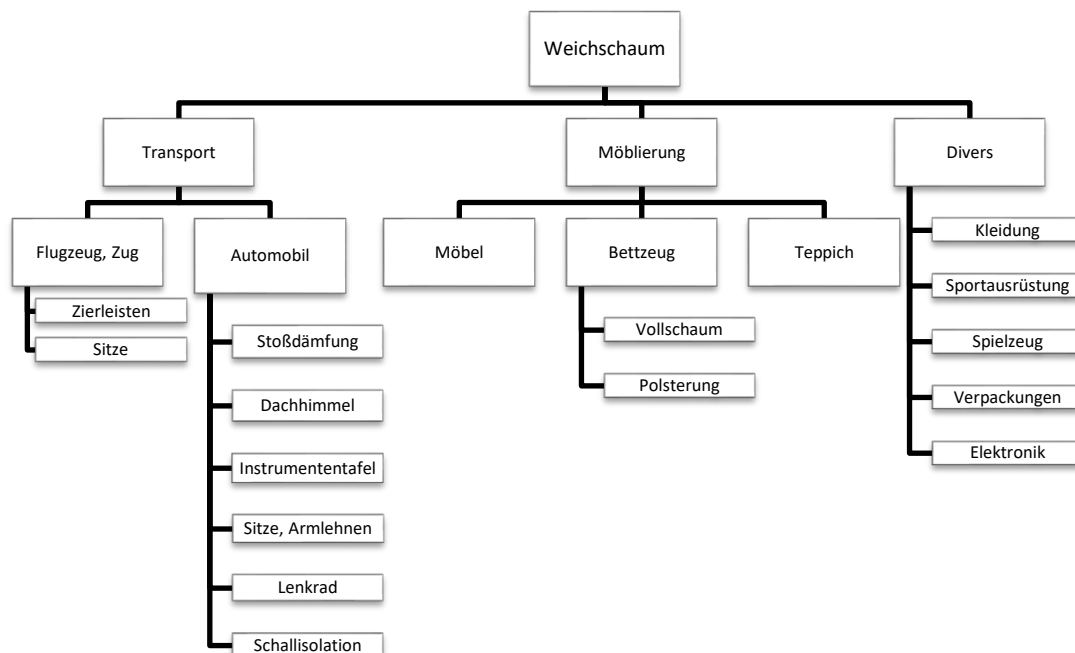


Abbildung 3: Anwendungsbereiche für PU-Weichschäume.<sup>[5, 10, 14-15]</sup>

Aktuell werden PU-Schäume primär aus erdölbasierten Rohstoffen hergestellt. Auch die Entsorgung der Produkte am Ende ihrer Nutzungsphase ist immer noch problematisch. Vielfach werden PU-Weichschäume bisher deponiert oder verbrannt. Im Zuge der Forderungen nach einer höheren Recyclingquote von polymeren Abfällen muss daher nach besseren Lösungen für die Zukunft gesucht werden.<sup>[13]</sup> Die EU möchte das Deponieren von Müll drastisch reduzieren<sup>[16-17]</sup> und hat die Regularien für Mülldeponien bereits verschärft<sup>[18]</sup>. In Deutschland darf zum Beispiel kein unbehandelter Müll mehr deponiert werden<sup>[19]</sup>, dies gilt auch für PU-Matratzen<sup>[20-21]</sup>. Es wird inzwischen an verschiedenen Konzepten für das Recycling von PU-Weichschäumen gearbeitet. Es gibt aber noch keine umfassende Lösung.<sup>[13, 17]</sup>

Neben dem Recycling ist die Verwendung erneuerbarer Rohstoffe in der PU-Herstellung ein wichtiger Schritt hin zu einer höheren Nachhaltigkeit von PU und bedeutet gleichzeitig eine größere Unabhängigkeit von Erdöl als Rohstoffquelle.<sup>[13]</sup> Das folgende Diagramm (Abbildung 4) zeigt Ansätze zur Verbesserung der Nachhaltigkeit der Hauptbestandteile von PU, die schon großtechnisch zur Anwendung kommen.

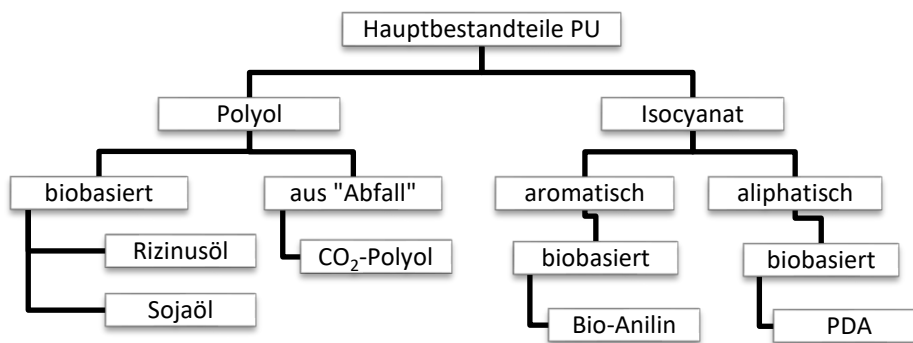


Abbildung 4: Großtechnisch eingesetzte Hauptbestandteile von PU aus alternativen Rohstoffquellen.

Die Hauptbestandteile von PU sind das Polyol (Hydroxylkomponente) und das Isocyanat. Bisher wurde insbesondere im Bereich der Polyole an alternativen Rohstoffquellen geforscht. Zum einen sind diverse ganz oder teilweise biobasierte Polyole kommerziell erhältlich.<sup>[22-24]</sup> Für Weichschäume werden zum Beispiel bereits Polyole auf Basis von Soja-<sup>[25-27]</sup> oder Rizinusöl<sup>[28]</sup> verwendet. Zum anderen kann man Abfälle die bei der Produktion anderer Chemikalien/Produkte entstehen zur Polyolsynthese verwenden. Ein Beispiel dafür sind die bereits großtechnisch produzierten CO<sub>2</sub>-Polyole bei denen bis zu 20% CO<sub>2</sub> aus Abgasen im Polymerückgrat inkorporiert sind.<sup>[29-31]</sup>

Bei den Isocyanaten wurden bisher wesentlich weniger alternative Rohstoffquellen erforscht.<sup>[13]</sup> Die Zahl biobasierter Alternativen ist großtechnisch bisher auf den Einsatz

biobasierter Amine beschränkt, welche mittels Phosgenierung in Isocyanate umgewandelt werden. Bei den aromatischen Isocyanaten kann biobasiertes Anilin als Amin für die Produktion bestimmter Isocyanate hergestellt werden.<sup>[32-33]</sup> Gegenüber aromatischen Isocyanaten haben aliphatische Isocyanate den Vorteil, dass sie sich in cytotoxisch unbedenklichere aliphatische Amine zersetzen.<sup>[34-35]</sup> Auch aliphatische Isocyanate können auf Basis biobasierter Amine hergestellt werden. Ein kommerziell bereits erhältliches biobasiertes Isocyanat ist 1,5-Pentamethylendiisocyanat (PDI), das aus dem entsprechenden Amin 1,5-Pentamethyldiamin (PDA) erhalten wird.<sup>[36-37]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit sollen PU-Weichschäume auf Basis von nachhaltigeren Polyolen und biobasierten Isocyanaten hergestellt werden. Dazu werden CO<sub>2</sub>-Polyole und auf Basis von PDA hergestellte aliphatische Isocyanate auf ihre Eignung zur Herstellung von PU-Weichschäumen untersucht. Die Eigenschaften der resultierenden Produkte werden mit denen von Schäumen auf Basis kommerziell verfügbarer petrochemischer aliphatischer und aromatischer Isocyanate verglichen. Ziel ist es nachhaltigere PU-Schäume mit gleichen oder verbesserten Eigenschaften im Vergleich zu konventionellen Schäumen zu erhalten. Dafür kommen neben difunktionellen auch polyfunktionelle Isocyanate sowie modifizierte Polyisocyanate und Isocyanat Quasi-Prepolymere zum Einsatz. Im Rahmen einer statistischen Versuchsplanung werden die Abhängigkeiten der Eigenschaften der Schäume von der Schaumrezeptur besonders mit Blick auf die Variation ausgewählter modifizierter Polyisocyanate untersucht und die Schaumzusammensetzung anschließend optimiert. Auch für die Synthese von Isocyanat Quasi-Prepolymeren werden bestimmte modifizierte Polyisocyanate eingesetzt, weshalb mithilfe einer Monte Carlo Simulation der Einfluss des Modifizierungsgrades auf die Zusammensetzung untersucht und mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen verglichen wird.

Neben den eingesetzten Rohstoffen spielt auch die Katalyse eine wichtige Rolle bei der Herstellung von PU-Weichschäumen. Sie muss jeweils auf die Variation der Einsatzstoffe abgestimmt werden. Zur Herstellung von PU-Weichschäumen werden häufig zinnbasierte Katalysatoren eingesetzt.<sup>[5, 14]</sup> Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Eignung verschiedener kommerziell erhältlicher, ökonomisch konkurrenzfähiger und toxikologisch unbedenklicher Katalysatoren für die Schaumherstellung zu untersuchen. Neben dem geringeren cytotoxischen Potential zeigen Weichschäume auf Basis aliphatischer Isocyanate eine deutlich bessere Farbstabilität unter UV-Bestrahlung<sup>[14-15, 38]</sup>. Entsprechend werden die erhaltenen Weichschäume auf Basis biobasierter Isocyanate und CO<sub>2</sub>-Polyolen abschließend bezüglich ihrer Farbstabilität untersucht und mit aromatischen Schäumen verglichen.

## 2. Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Grundreaktionen bei der Polyurethanschaumherstellung

Bei der Darstellung eines PU-Schaumes laufen in der Regel zwei wichtige Reaktionen ab. Zum einen die in Abbildung 1 bereits dargestellte Reaktion zwischen Isocyanat und Hydroxylgruppe zum Urethan, die auch als Gelreaktion bezeichnet wird. Verwendet man mindestens bifunktionelle Komponenten, so sorgt diese Reaktion für den Molekulargewichtsaufbau des Polymers. Ist mindestens eine Komponente tri- bzw. polyfunktionell kommt es zur Ausbildung eines kovalent verknüpften Polymernetzwerkes.<sup>[11, 39]</sup> Die zweite wichtige Reaktion für PU-Schäume ist die Treibreaktion. Dabei reagiert eine Isocyanatgruppe mit Wasser (vgl. Abbildung 5) zur instabilen Carbaminsäure, die in ein Amin und Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) zerfällt. Das entstandene Amin kann dann mit einem weiteren Mol des Isocyanats zu einem disubstituierten Harnstoff, auch als Urea bezeichnet, reagieren. Das freiwerdende CO<sub>2</sub> diffundiert in bereits durch den Mischprozess existierende Gasblasen und führt zur Expansion des PUs zum Schaum.<sup>[2, 5, 9, 15, 34]</sup>

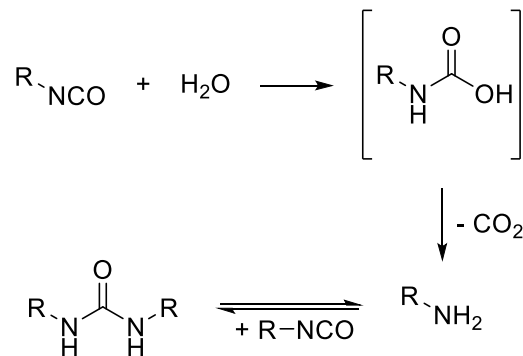


Abbildung 5: Reaktion von Isocyanaten mit Wasser zu Harnstoff (Treibreaktion).<sup>[2, 5, 40]</sup>

Falls ein Überschuss an Isocyanat in der Reaktionsmischung vorliegt, kann dieses mit den bei der Treibreaktion gebildeten Harnstoffen weiter zu Biuret reagieren, wodurch es zur weiteren Vernetzung des Materials kommt (vgl. Abbildung 6 oben). Eine weitere mögliche Vernetzungsreaktion bei Isocyanatüberschuss ist die Allophanatbildung, die in Abbildung 6 unten dargestellt ist. Hier reagiert eine bereits vorhandene Urethangruppe mit einem Isocyanat. Sowohl die Bildung von Biuret als auch die von Allophanat sind kinetisch nicht favorisiert und finden erst bei erhöhten Temperaturen statt, die Reaktionen sind zudem thermisch reversibel. Ab 100 °C bis 150 °C werden das Isocyanat und die Urethanbindung aus dem Allophanat zurückgebildet, das Biuret zeigt hingegen eine etwas höhere thermische Stabilität. Bildungsgeschwindigkeit als auch thermische Stabilität sind allerdings geringer als für Urethan

Bindungen.<sup>[11, 15, 34]</sup>

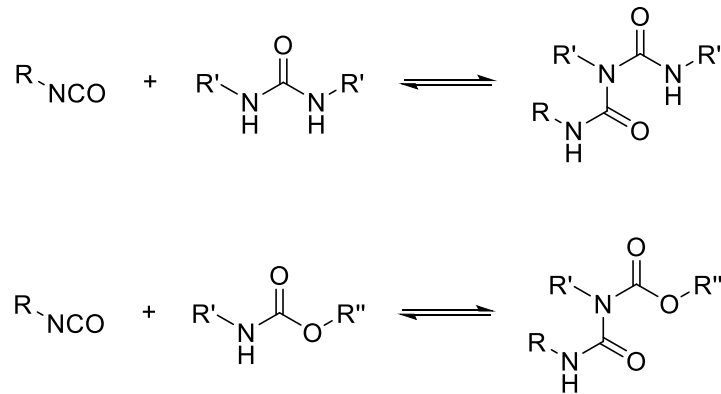


Abbildung 6: Crosslinking durch Reaktion von Harnstoff und Isocyanat zu Biuret (oben) und Urethan und Isocyanat zu Allophanat (unten).<sup>[15, 39]</sup>

## 2.2 Schaumkomponenten

### 2.2.1 Polyole

Einer der Hauptbestandteile des Polyurethans ist das Polyol. Als Polyol bezeichnet man Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, typisch sind zwischen zwei bis acht dieser Gruppen.<sup>[14-15, 41]</sup> Polyole existieren in unterschiedlichen Variationen bezüglich Typ, Molekulargewicht ( $MW$ ) und Funktionalität ( $F_n$ ), wodurch sich die Eigenschaften des resultierenden Polyurethans stark beeinflussen lassen.<sup>[14, 41]</sup> Für PU-Weichschäume werden hauptsächlich langkettige ( $MW > 1000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) Polyether- und Polyesterpolyole verwendet. Es existieren aber auch weitere spezielle Polyoltypen, zum Beispiel Copolymer-Polyole, die zusätzlich als aktive Füllstoffe eingesetzt werden können, um bestimmte Schaumeigenschaften zu verbessern. Zwei bekannte Beispiele sind Dispersionen aus Styrol-Acrylnitril-Copolymeren (SAN) in Polyol sowie Polyharnstoffdispersionen (PHD).<sup>[5, 9, 15, 42]</sup> Beim weitaus größten Teil der in der Industrie eingesetzten Rohmaterialien handelt es sich allerdings um Polyetherpolyole.<sup>[15, 42]</sup>

#### Polyetherpolyole

Zur Synthese von Polyetherpolyolen werden unter anderem folgende drei cyclischen Ether verwendet (vgl. Abbildung 7): Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO) und Tetrahydrofuran (THF). Hauptsächlich wird Polypropylenoxid (PPO) verwendet, das EO wird zum Zwecke der Copolymerisation mit PO verwendet, wohingegen das THF nur für spezielle Polyole zum Einsatz kommt.<sup>[14, 43]</sup>



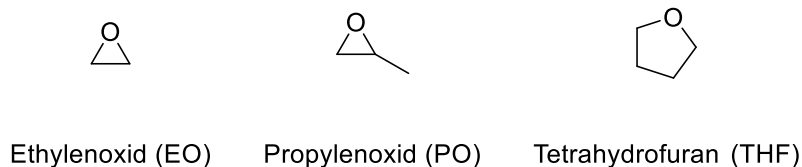


Abbildung 7: Gängige cyclische Ether zur Darstellung von Polyetherpolyolen.<sup>[15]</sup>

Als Initiatoren/Startermoleküle dieser Ringöffnenden Polymerisation (ROP) werden mindestens bi- häufig auch polyfunktionelle Komponenten, wie polyfunktionelle Alkohole (z.B. Glycerin) oder Amine (z. B. Diethylentriamin) verwendet.<sup>[5, 44]</sup> Diese Moleküle initiieren in Gegenwart eines basischen Katalysators die Ringöffnung und Addition der cyclischen Ether an die wachsende Kette.<sup>[5]</sup> Abbildung 8 zeigt allgemein die Reaktion zur Herstellung eines Polyetherpolyols.<sup>[12]</sup> Die Funktionalität des Startermoleküls bestimmt die Funktionalität des resultierenden Polymers, bei bifunktionellen Komponenten entsteht ein Diol, bei höheren Funktionalitäten ein höherfunktionelles Polyetherpolyol.<sup>[5, 15, 43]</sup>

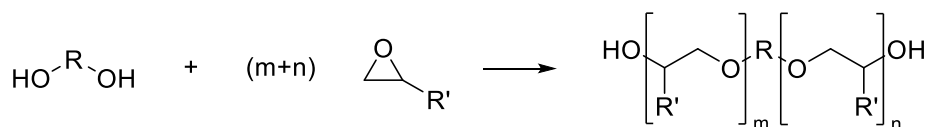


Abbildung 8: Darstellung von Polyetherpolyolen aus Epoxiden; R = H oder Alkyl (z.B. CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).<sup>[12]</sup>

Als Katalysatoren kommen in der Industrie heutzutage oft Doppelmetallcyanidkatalysatoren (DMC) anstelle des ursprünglich verwendeten Kaliumhydroxids (KOH) zum Einsatz.<sup>[9, 12, 15, 44-45]</sup> Dadurch wird die Entstehung monofunktioneller Polyether mit terminalen Doppelbindungen verringert, wodurch Polyetherpolyole mit hohem Molekulargewicht und geringer Polydispersität erhalten werden können.<sup>[12, 45]</sup>

Es existieren unterschiedliche Typen von EO/PO Copolymeren: Das EO befindet sich bevorzugt am Kettenende (*end capped*), EO und PO werden gleichzeitig zu einem statistisches Copolymer polymerisiert oder nacheinander/abwechselnd (*batchwise*) zu einem Blockcopolymer. Das EO wird aus unterschiedlichen Gründen eingesetzt. Zum einen kann durch EO die Viskosität des Polyols gesenkt werden, zum anderen wird die Mischbarkeit mit anderen polaren Komponenten der Schaumformulierung erhöht. Außerdem wird durch die Verwendung von EO am Kettenende die Reaktivität des Polyols gesteigert. Bei der Polymerisation des EO zum Polyethylenoxid (PEO) entstehen primäre OH-Gruppen welche deutlich reaktiver sind, als die sekundären OH-Gruppen des PPO.<sup>[14, 41]</sup> Die Reaktivität der primären OH-Gruppe ist etwa dreimal höher als die der sekundären.<sup>[5, 15, 41, 43]</sup> Für bestimmte Schaumtypen beziehungsweise Herstellungsarten ist diese erhöhte Reaktivität essentiell.<sup>[5, 14-15]</sup>

Die Eigenschaften der Polyetherpolyole werden durch die Etherbindungen und die Hydroxylendgruppen maßgeblich bestimmt.<sup>[43]</sup> Ein Vorteil, der aus den Etherbindungen im Polyol resultiert, ist ihre hohe Hydrolysestabilität.<sup>[15, 38, 43-44]</sup> Die Polarität und Hydrophilie der Polyether nehmen mit steigendem EO Gehalt zu, die Wasserlöslichkeit nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab.<sup>[43]</sup> Des Weiteren zeigen die Polyetherpolyole gute Niedrigtemperatureigenschaften (niedrige Glasübergangstemperatur ( $T_g$ )) und eine vergleichsweise niedrige Viskosität (40 bis 15000 mPa·s).<sup>[10, 15, 38]</sup> Sie sind zudem preiswert.<sup>[15, 44]</sup> Der Nachteil der Polyether besteht in der Sauerstoffempfindlichkeit der Etherbindung, wodurch die Polymere leicht oxidiert werden können.<sup>[10, 15, 43]</sup> Auch durch Hitze und UV-Strahlung können Abbaureaktionen stattfinden.<sup>[15, 38, 44]</sup> Durch die Zugabe von Additiven (UV-Stabilisatoren, Antioxidantien) kann der Ether jedoch ausreichend gegen den Abbau geschützt werden.<sup>[43-44]</sup>

### Polyesterpolyole

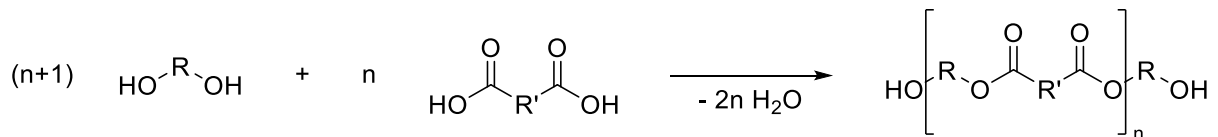


Abbildung 9: Darstellung von Polyesterpolyolen.<sup>[15, 41]</sup>

Durch die Polykondensationsreaktion eines Polyols mit einer Di- oder Polycarbonsäure entstehen Polyester mit Hydroxylendgruppen (vgl. Abbildung 9).<sup>[12, 39, 43-44, 46]</sup> Des Weiteren ist zur Darstellung von Polyestern auch die Verwendung von Anhydriden der entsprechenden Carbonsäuren in der Polykondensation<sup>[10, 12]</sup> sowie die ringöffnende Polymerisation von z.B.  $\epsilon$ -Caprolacton möglich.<sup>[46]</sup> Gängige Ausgangsprodukte sind unter anderem Phthal-, Terephthal-, Malein- oder Adipinsäure als Carbonsäuren sowie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, Hexan- oder Propandiol und Glycerin als Polyole.<sup>[12, 44]</sup> Die Vielfalt der Bausteine und deren Kombinationsmöglichkeiten bieten Raum zur Synthese von Polymeren mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften.<sup>[15, 43]</sup>

Die ersten Polyurethane wurden mit Polyesterpolyolen synthetisiert.<sup>[14-15]</sup> Die Vorteile der Polyetherpolyole in Weichschaumanwendungen führten aber rasch dazu, dass die Polyester weitgehend ersetzt wurden. Gründe dafür sind unter anderem die höhere Viskosität der Polyesterpolyole bei ähnlicher Kettenlänge und die schlechtere Hydrolysestabilität.<sup>[15, 44]</sup>

Polyester zeigen aber auch Vorteile gegenüber Polyethern, welches ihre Anwendung in bestimmten Bereichen attraktiv macht. Im Gegensatz zu Polyetherpolyolen sind Polyester weniger empfindlich gegen oxidative und thermische Zersetzung, flamm- und

lösemittelbeständiger und die resultierenden PUs zeigen eine höhere Zugfestigkeit.<sup>[11, 14-15, 41]</sup> Aufgrund dessen finden sie immer noch bevorzugt Verwendung in Farben und Beschichtungen sowie in schwer entflammaren Hartschäumen.<sup>[14, 38]</sup> In Weichschäumen werden Polyesterpolyole zum Beispiel noch im Textilbereich zur Herstellung von Textillaminaten verwendet.<sup>[11, 14]</sup>

### Kenngrößen

Mithilfe verschiedener Kenngrößen kann ein Polyol für die Verwendung im PU charakterisiert werden. Eine wichtige Kenngröße ist die Hydroxyl-Zahl (OH-Zahl), sie beschreibt die Anzahl reaktiver Hydroxylgruppen im Polyol und kann titrimetrisch bestimmt werden. Bei der Titration wird die Probe acetyliert, mit Wasser hydrolysiert und mit Kaliumhydroxid-Lösung titriert.<sup>[38, 41]</sup> Mithilfe folgender Formel kann dann anschließend aus dem Titrationsergebnis die OH-Zahl berechnet werden:<sup>[47]</sup>

$$OH - Zahl [mg (KOH) \cdot g^{-1}] = \frac{(V_{Blind} - V_{Probe}) \cdot c_{KOH} \cdot 56,1}{m_{Probe}} \quad (1)$$

Mit:

$V_{Blind}$  = Verbrauch an alkoholischer Kalilauge für die Blindprobe [mL]

$V_{Probe}$  = Verbrauch an alkoholischer Kalilauge für die Probe [mL]

$c_{KOH}$  = Sollkonzentration alkoholische Kalilauge [ $mol \cdot L^{-1}$ ]

56,1 = Faktor zur Umrechnung von mL Kaliumhydroxid in mg (molare Masse KOH)

$m_{Probe}$  = Masse der Probe [g]

Aus der OH-Zahl ergibt sich weiter die Äquivalentmasse des Polyols nach Formel (3).<sup>[5, 41, 44]</sup> Bei der Äquivalentmasse ( $EW$ ) handelt es sich um die molare Masse pro reaktiver Gruppe des Moleküls, sie ist über folgende Formel definiert:<sup>[5, 41]</sup>

$$\text{Äquivalentmasse} = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Funktionalität}} \quad (2)$$

$$\text{Äquivalentmasse}_{Polyol} = \frac{56,1 \cdot 1000}{OH - Zahl} \quad (3)$$

### 2.2.2 Isocyanate

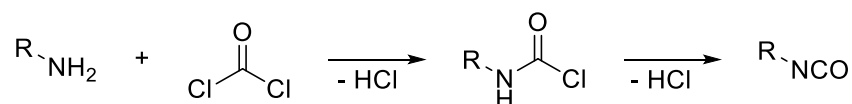


Abbildung 10: Reaktion von Amin und Phosgen über Carbamoylchlorid zum Isocyanat.<sup>[12]</sup>

Der zweite Hauptbestandteil des Polyurethans sind die Di- oder Polyisocyanate. Industriell hergestellt werden Isocyanate fast ausschließlich durch die Reaktion ihrer entsprechenden Amine mit Phosgen zum instabilen Carbamoylchlorid unter Abspaltung von einem Molekül Chlorwasserstoff (HCl), dieses zerfällt wiederum unter Abspaltung von weiterem HCl zum gewünschten Isocyanat (vgl. Abbildung 10).<sup>[11-12]</sup> Großtechnisch erfolgt diese Phosgenierung in der Flüssig- oder Gasphase.<sup>[12]</sup> Die wichtigsten Isocyanate für die Weichschaumherstellung sind die aromatischen Verbindungen Toluoldiisocyanat (TDI) und Diphenylmethandiisocyanat (MDI).<sup>[10, 13]</sup> Von beiden Isocyanaten existieren unterschiedliche Isomere, Abbildung 11 zeigt die zwei jeweils wichtigsten Isomere. Für TDI werden in der Regel Mischungen der zwei Isomere eingesetzt, gängig sind 80/20 und 65/35 Mischungen von 2,4- und 2,6-TDI.<sup>[10-11, 41]</sup> Je nach Zusammensetzung resultieren verschiedene Reaktivitäten der Mischung, da 2,4-TDI reaktiver ist als 2,6-TDI. Dadurch lassen sich Schäume unterschiedlicher Eigenschaften produzieren.<sup>[5]</sup> Bei der Herstellung von MDI entstehen zudem noch Verbindungen mit mehr als zwei aromatischen Kernen (vgl. Abbildung 11). Das sogenannte polymere MDI (pMDI) ist ein Gemisch dieser Isocyanate mit zwei und mehr aromatischen Kernen. Es existiert in unterschiedlichen Funktionalitäten, Viskositäten und Reaktivitäten.<sup>[5, 10]</sup> Die Reaktivität von MDI und pMDI ist insgesamt höher als die der TDI Isomere, da die NCO-Gruppen eine einheitlichere Reaktivität aufweisen, während beim TDI die zweite NCO-Gruppe deutlich langsamer reagiert. In manchen Fällen ist dies ein Grund für den Einsatz von MDI/pMDI statt TDI. Ein weiterer Vorteil von MDI Typen ist der deutlich geringere Dampfdruck im Vergleich zu TDI, wodurch das Risiko des Einatmens verringert wird.<sup>[14-15]</sup> Je nach Schaumtyp und Anforderungen werden TDI, MDI, pMDI oder Mischungen der verschiedenen Isocyanate eingesetzt.<sup>[15, 38]</sup>

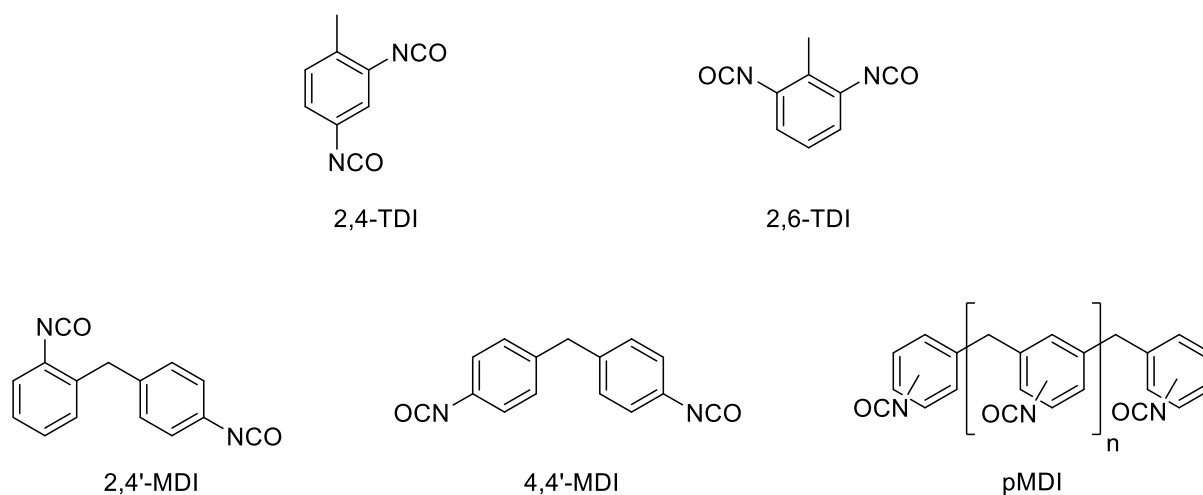


Abbildung 11: Wichtige Isomere von TDI (oben) und MDI (unten), sowie polymeres MDI (pMDI).<sup>[2, 44]</sup>

Betrachtet man die mesomeren Grenzstrukturen des Isocyanats (vgl. Abbildung 12) so zeigt sich eine ausgeprägte positive Partialladung am Kohlenstoffatom, welche den Isocyanaten ihre hohe Reaktivität verleiht. Ist der Rest R, der am Stickstoffatom gebunden ist, aromatisch, so kann die Elektronendichte besser delokalisiert werden (-M-Effekt) und die positive Ladung am Kohlenstoffatom erhöht sich. Dies ist ein Grund für die in den meisten Fällen vorteilhafte, höhere Reaktivität von aromatischen Isocyanaten gegenüber aliphatischen.<sup>[2, 5, 34]</sup>

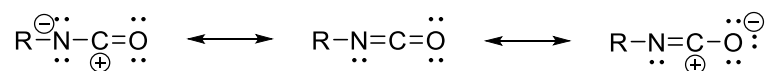


Abbildung 12: Mesomere Grenzstrukturen des Isocyanats.<sup>[5, 11]</sup>

Die häufigste Reaktion der Isocyanate ist die nukleophile Addition einer H-aktiven Komponente wie Alkoholen, Säuren, Aminen oder Wasser. Elektronenziehende Substituenten erhöhen die Reaktivität der NCO-Gruppe gegenüber nukleophilen Reaktanden, Elektronendonatoren verringern diese dementsprechend.<sup>[2, 11]</sup>

Neben der Reaktion mit anderen Komponenten können Isocyanate auch mit sich selbst reagieren. Abbildung 13 zeigt einige Beispiele dafür. Möglich sind unter anderem eine Dimerisierung zum Uretidion (a) und die Bildung eines Carbodiimids (CDI) aus zwei Isocyanatgruppen unter Abgabe von CO<sub>2</sub> (b). Das CDI kann anschließend mit weiterem Isocyanat zu einem Uretonimin reagieren, aus drei Isocyanatgruppen kann sich demnach ein Uretonimin bilden (c). Als letztes Beispiel ist die Trimerisierung zu einem Isocyanurat (d) zu nennen.<sup>[2, 12]</sup> CDI beziehungsweise das entstehende Uretonimin dient in der PU-Industrie unter anderem als Liquifier von 4,4'-MDI<sup>[11, 48]</sup>, da es dessen Kristallisation stört, Isocyanurate zum Beispiel als Flammschutz von Hartschäumen und Uretidione können zur wärmeaktivierbaren Vernetzung

genutzt werden, begrenzen jedoch auch die Lagerungsdauer von MDI und sind daher oft unerwünscht.<sup>[15]</sup>

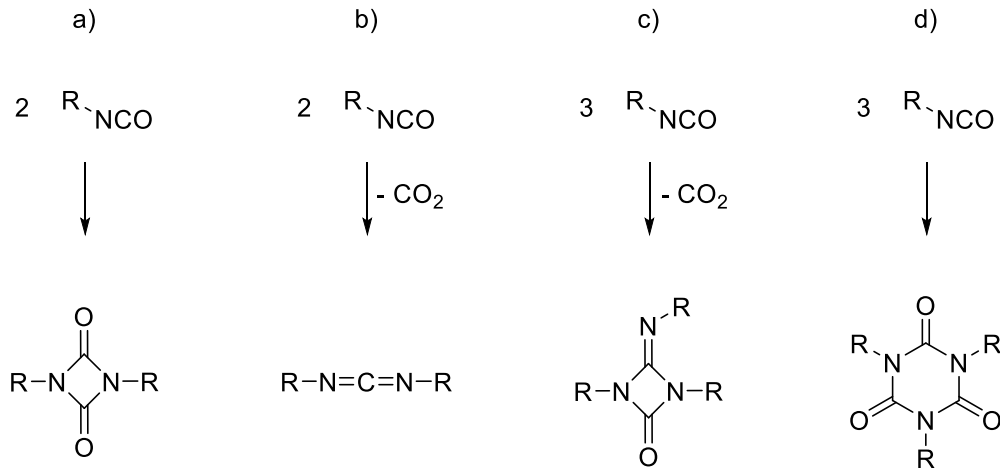


Abbildung 13: Mögliche Reaktionen von Isocyanaten untereinander. a) Dimersierung zum Uretidion, b) Bildung eines Carbodiimids, c) Bildung eines Uretonimins und d) Trimerisierung zum Isocyanurat.<sup>[2, 12]</sup>

### Kenngrößen

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung eines Isocyanats ist der Isocyanat-Gehalt (NCO-Gehalt). Er wird ebenso wie die OH-Zahl titrimetrisch bestimmt. Dabei wird das Isocyanat mit n-Butylamin zur Reaktion gebracht und das nicht verbrauchte Amin anschließend mit Salzsäure titriert. Berechnen lässt sich der NCO-Gehalt nach folgender Formel:<sup>[49]</sup>

$$\text{NCO - Gehalt [\%]} = \frac{(V_{\text{Blind}} - V_{\text{Probe}}) \cdot c_{\text{HCl}} \cdot 4,2}{m_{\text{Probe}}} \quad (4)$$

Mit:

$V_{\text{Blind}}$  = Verbrauch an wässriger Salzsäurelösung für die Blindprobe [mL]

$V_{\text{Probe}}$  = Verbrauch an wässriger Salzsäurelösung für die Probe [mL]

$c_{\text{HCl}}$  = Sollkonzentration wässriger Salzsäurelösung [ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]

4,2 = Konstante, die die äquivalente Masse der Isocyanatgruppe, die Umrechnung von g in mg und die Umrechnung auf 100% verknüpft

$m_{\text{Probe}}$  = Masse der Probe [g]

Aus dem NCO-Gehalt lässt sich ähnlich wie bei Polyolen aus der OH-Zahl die Äquivalentmasse des Isocyanats berechnen, wobei 42 der molaren Masse der Isocyanatgruppe entspricht:<sup>[5, 38, 44]</sup>

$$\text{Äquivalentmasse}_{\text{Isocyanat}} = \frac{42 \cdot 100}{\text{NCO - Gehalt}} \quad (5)$$

### NCO-terminierte Prepolymere und Quasi-Prepolymere

Neben der Schaumherstellung im *One-Shot* Verfahren, bei dem alle Komponenten direkt bei der Schaumherstellung gemischt werden und reagieren, ist auch die Verwendung von Prepolymeren und Quasi-Prepolymeren möglich.<sup>[11, 46]</sup> Grundsätzlich sind sowohl OH- als auch NCO-terminierte Prepolymere synthetisierbar,<sup>[5, 8, 12, 15]</sup> hier soll aber nur auf letztere eingegangen werden.

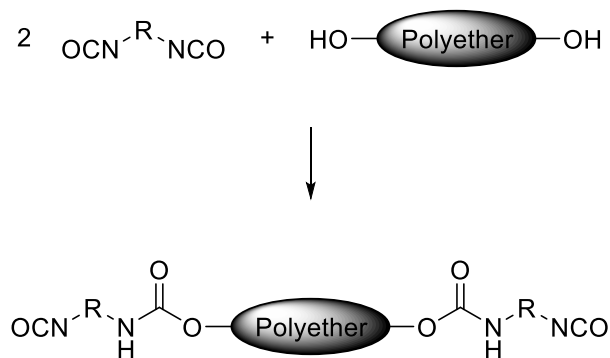


Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines NCO-terminierten Prepolymers.<sup>[12]</sup>

Abbildung 14 zeigt idealisiert den Aufbau eines NCO-terminierten Prepolymers, sie lassen sich durch die Reaktion eines Polyols mit einem molaren Überschuss an Polyisocyanat (in der Regel Diisocyanat) herstellen.<sup>[2, 8, 11-12, 39]</sup> Durch den Isocyanatüberschuss wird ein zu starker Kettenaufbau vermieden, über eine genaue Kontrolle der Reaktionsbedingungen können so Prepolymere einer gezielten Molmasse mit einer statistischen Verteilung der Produkte erhalten werden.<sup>[2, 8, 12, 15]</sup> Das überschüssige Isocyanat-Monomer kann dann gegebenenfalls durch einen Dünnschichtverdampfer entfernt werden, wenn ein sehr niedriger Restmonomergehalt erforderlich ist.<sup>[2, 8]</sup> Von einem Prepolymer spricht man bei einem Restmonomergehalt von unter 12 wt%<sup>[9, 15]</sup> beziehungsweise 15 wt%<sup>[11]</sup> je nach Literaturquelle. Das erhaltene Prepolymer kann anschließend zur Schaumherstellung genutzt werden, dazu werden zum Beispiel Wasser als Treibmittel und die nötigen Additive zugesetzt.<sup>[11, 46]</sup>

Wird das überschüssige Isocyanat nicht abdestilliert oder die Eduktmengen so gewählt, dass ein Restmonomergehalt von über 12 wt%<sup>[9, 15]</sup> beziehungsweise zwischen 16 wt% bis 32 wt%<sup>[11, 41]</sup> vorliegt, spricht man von einem Quasi-Prepolymer. Hier wird zur Schaumherstellung neben Wasser und Additiven auch weiteres Polyol hinzugegeben.<sup>[11, 46]</sup>

Die Verwendung eines Prepolymers hat einige Vorteile. Zum einen ist der Dampfdruck im Vergleich zum monomeren Diisocyanat vermindert, wodurch die sichere Verarbeitung erleichtert wird, zum anderen wird die Mischbarkeit mit anderen Komponenten der Schaumformulierung verbessert.<sup>[5, 15]</sup> Des Weiteren wird durch die vorgelagerte Reaktion zum Prepolymer auch die Verwendung von reaktionsträgeren Polyolen, zum Beispiel mit vielen sekundären OH-Gruppen, für die PU-Herstellung möglich.<sup>[2, 12]</sup> Quasi-Prepolymere können nützlich sein, wenn die einzelnen Edukte schwer zu verarbeiten wären, zum Beispiel wenn das verwendete Isocyanat unter Prozessbedingungen ein Feststoff wäre, oder wenn durch die Modifikation Eigenschaftsverbesserungen des PU-Schaumes erzielt werden können.<sup>[11]</sup> Zu beachten ist bei Prepolymeren und Quasi-Prepolymeren allerdings ihre Instabilität gegenüber Feuchtigkeit.<sup>[11-12]</sup> Die NCO-Endgruppen des Prepolymers reagieren leicht mit Wasser zu Ureagruppen, die dann wiederum mit weiterem Isocyanat zu Biuret reagieren können, wodurch sich unter anderem der NCO-Wert des Prepolymers/Quasi-Prepolymers verändert und die Viskosität erhöht wird.<sup>[12]</sup>

### ***2.2.3 Hilfs- und Zusatzstoffe***

#### **Katalysatoren**

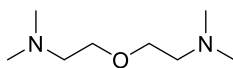
Unkatalysiert verlaufen sowohl die Gel- als auch die Treibreaktion auch bei reaktionsfähigen Polyolen und Isocyanaten zu langsam, daher werden üblicherweise bei der Schaumherstellung Katalysatoren eingesetzt. Dabei muss darauf geachtet werden, eine optimale Balance zwischen den beiden unterschiedlichen Reaktionen herzustellen, um einen brauchbaren Schaum zu erhalten.<sup>[11, 15, 40, 46]</sup> Als Katalysatoren werden hauptsächlich tertiäre Amine und organometallische Verbindungen, die als Lewissäure fungieren, eingesetzt.<sup>[15, 34, 40]</sup> Diese beeinflussen mehr oder weniger selektiv nur eine der beiden verschiedenen Reaktionen, es werden daher meist sowohl ein Treib- als auch ein Gelkatalysator eingesetzt.<sup>[5, 46, 50]</sup> Eine Ausnahme bilden die sogenannten „*balanced catalysts*“ die beide Reaktionen ähnlich gut katalysieren und damit auch ohne einen weiteren Katalysator verwendet werden können.<sup>[5, 14]</sup>



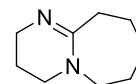
Aminkatalysatoren:



1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan  
(DABCO oder TEDA)

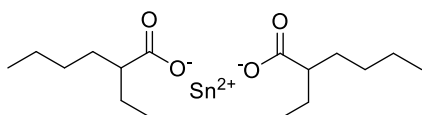


Bis(2-dimethylaminoethyl)ether  
(BDMAEE)

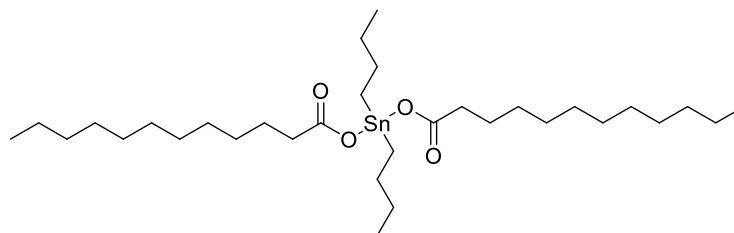


1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en  
(DBU)

Zinnkatalysatoren:



Zinn(II)-bis(2-ethylhexanoat)  
(SnOct<sub>2</sub>)



Dibutylzinn-dilaurat  
(DBTL)

Abbildung 15: Strukturen und Namen gängiger Katalysatoren in der PU-Chemie.<sup>[15]</sup>

In Abbildung 15 sind einige der gängigsten Katalysatoren für die Polyurethansynthese abgebildet. Tertiäre Amine (Lewis Basen), wie zum Beispiel BDMAEE, werden häufig als Katalysatoren für die Treibreaktion verwendet.<sup>[5, 14]</sup> Da sie aber ebenfalls die Isocyanat-Hydroxyl-Reaktion katalysieren, können besonders aktive tertiäre Amine auch als Gelkatalysatoren eingesetzt werden. Beispiele dafür sind das 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) auch Triethylendiamin (TEDA) und DBU.<sup>[5, 51]</sup> Die Reaktivität der tertiären Amine wird durch deren Basizität und sterische Hinderung der Aminogruppe beeinflusst.<sup>[50-51]</sup>

Organometallische Katalysatoren, insbesondere zinnbasierte Verbindungen, sind relativ spezifisch für die Gelreaktion.<sup>[14, 50]</sup> Für die durch Organometallverbindungen katalysierte Reaktion zwischen Alkohol und Isocyanat liegt bis heute kein allgemein gültiger Mechanismus vor.<sup>[15, 52]</sup> Allerdings wird nach dem heutigen Stand der Forschung der von *Bloodworth* und *Davies* vorgeschlagene Mechanismus<sup>[53]</sup> (vgl. Abbildung 16) als am plausibelsten erachtet.<sup>[34, 52, 54]</sup> Dabei entsteht aus dem ursprünglichen Katalysator durch Alkoholyse ein Zinnalkoxid, welches in den Reaktionszyklus eintritt. Dieses koordiniert an ein Isocyanat, das Alkoholatanion wird an das Isocyanat abgegeben und es entsteht ein N-Stannylurethan. Durch die anschließende Reaktion mit einem Alkohol wird das gewünschte Urethan gebildet und das ursprüngliche Zinnalkoholat zurückerhalten. Der Katalysezyklus kann von neuem beginnen.<sup>[34]</sup>

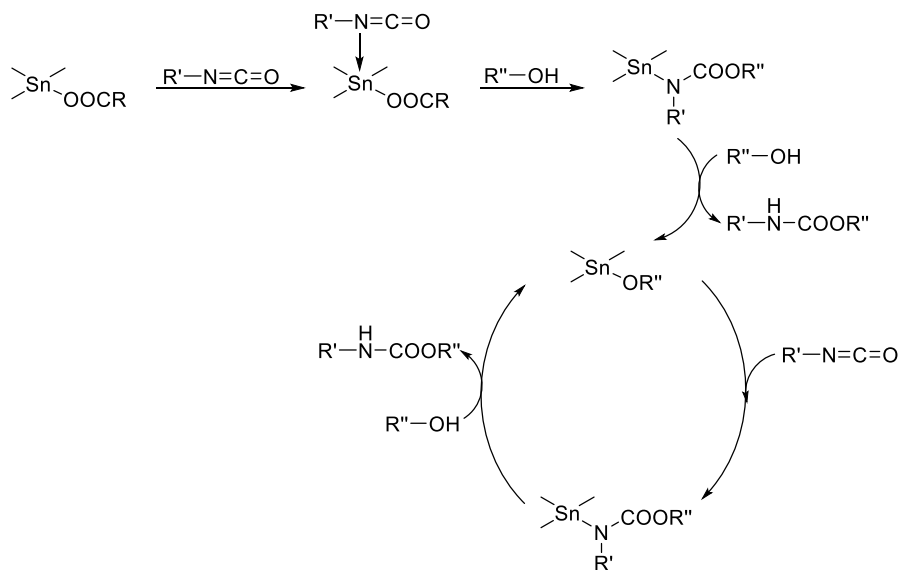


Abbildung 16: Mechanismus der zinnkatalysierten Reaktion von Alkohol und Isocyanat zum Urethan nach Bloodworth und Davies.<sup>[34]</sup>

Grundsätzlich ist für die metallbasierten Katalysatoren die Verwendung verschiedener Metalle wie beispielsweise Eisen, Blei, Zirkonium, Magnesium, Titan oder Quecksilber möglich,<sup>[34, 55]</sup> am häufigsten werden jedoch Zinn-Verbindungen eingesetzt.<sup>[11, 14, 34]</sup> Diese können wiederum in zwei Gruppen eingeteilt werden: Sn(II)- und Sn(IV)-Verbindungen.<sup>[14]</sup> Bei Sn(II)-Verbindungen insbesondere für Schäume sehr gängig ist das oben abgebildete Zinn(II)-bis(2-ethylhexanoat) ( $\text{SnOct}_2$ ),<sup>[5, 14]</sup> wobei es sich dabei nicht um eine Organometallverbindung im klassischen Sinn, sondern ein Zinn(II)-Salz einer organischen Säure (2-Ethylhexansäure) handelt.<sup>[56-57]</sup> Bei Verbindungen mit vierfach positiv geladenen Zinn-Ionen werden vor allem Dialkylzinn-dicarboxylate und -mercaptide benutzt. Von besonders hoher katalytischer Aktivität sind dabei Dibutylzinnverbindungen wie das häufig verwendete Dibutylzinn-dilaurat (DBTL).<sup>[14, 34]</sup> Allerdings wurde letzteres zusammen mit weiteren dibutylzinnbasierten Verbindungen 2017 von der EU-Kommission als reproduktionstoxisch eingestuft, weshalb ein Ersatz dieser Substanzen immer wichtiger wird.<sup>[54]</sup> Denkbare Ersatzprodukte sind unter anderem organische Katalysatoren, darunter fallen zum Beispiel tertiäre Amine wie TEDA<sup>[51-52, 58]</sup>, N-heterocyclische Carbene<sup>[59]</sup> oder organische Säuren wie z.B. Methansulfonsäure<sup>[60]</sup>. Eine weitere Möglichkeit sind zinnfreie Metallverbindungen wie Bismut-<sup>[61-62]</sup> und Zinkcarboxylate<sup>[62]</sup>, Aluminium-<sup>[62]</sup> und Zirkoniumchelate<sup>[62]</sup> oder Eisen(III)chlorid<sup>[55, 63-64]</sup>. Keine der Alternativen ist jedoch so universell einsetzbar wie DBTL und somit nur für bestimmte Anwendungen als Ersatz geeignet. Zudem müssen viele der Katalysatoren in höheren Konzentrationen im Vergleich zum DBTL eingesetzt werden.<sup>[54]</sup> Viele tertiäre Amine haben außerdem den Nachteil eines unangenehmen Geruchs und einer hohen Flüchtigkeit. Letztere ist

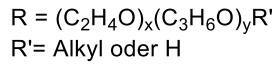
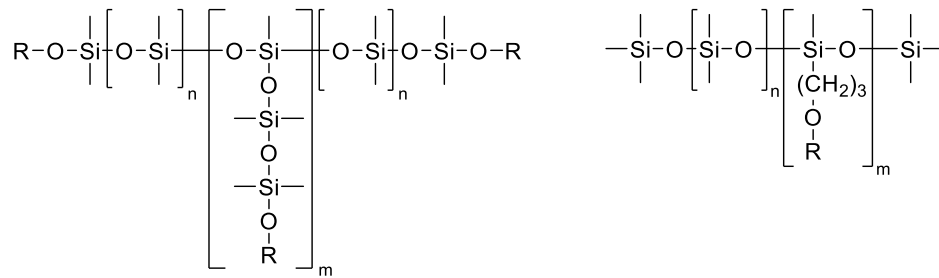
grundsätzlich und in einigen Anwendungen von PU (z.B. im Automobilinnenraum) besonders problematisch, da die Emission flüchtiger organischer Verbindungen (VOCs) aus gesundheitlichen und Umweltschutzgründen gesenkt werden soll.<sup>[46, 51, 65]</sup> Es besteht darum großes Interesse neben den zinnorganischen Gelkatalysatoren auch die flüchtigen Aminkatalysatoren zu ersetzen. Untersucht wird in diesem Zusammenhang unter anderem, die Verwendung nicht flüchtiger Aminkatalysatoren, die in das Polymernetzwerk eingebaut werden können (z.B. durch eine NH-Funktionalität)<sup>[50, 65]</sup> und die Verwendung von wässrigen Lösungen von Natriumcarbonat oder -hydrogencarbonat teilweise auch in Verbindung mit Zitronensäure anstelle von reinem Wasser als Treibmittel. In letzterem Fall wird kein weiterer Treibkatalysator benötigt.<sup>[56, 66]</sup>

### **Kettenverlängerer und Kettenvernetzer**

Bei Kettenverlängerern und -vernetzern handelt es sich um niedermolekulare Verbindungen mit Hydroxyl- oder Amingruppen. Bei einer Funktionalität von  $F_n=2$  dieser Moleküle spricht man von Kettenverlängerern, Beispiele sind 1,4-Butandiol und Diethylenglykol. Sie reagieren mit Isocyanaten und bilden dabei Polyurethan- oder Polyureasegmente. Bei einem Isocyanatüberschuss können dann Allophanate oder Biurete entstehen, sodass mithilfe der Kettenverlängerer thermoreversible Vernetzungen gebildet werden.<sup>[14, 43]</sup> Kettenvernetzer wie z. B. Diethanolamin (DEA) oder Glycerin zeigen Funktionalitäten von drei oder mehr. Durch die Reaktion mit Isocyanaten kommt es zu einer erhöhten Vernetzungsdichte im Material.<sup>[14]</sup> Kettenverlängerer und -vernetzer reagieren mit den Isocyanaten und werden zusammen mit ihnen als Hartblock bezeichnet.<sup>[5, 15, 44]</sup> Die eingesetzte Menge und der Typ von Kettenvernetzer beziehungsweise -verlängerer beeinflussen sowohl die Kinetik und das Ausmaß der Phase-separation im Schaum als auch die End Eigenschaften des Schaumes.<sup>[15, 67]</sup> Zudem sorgen Kettenvernetzer für eine bessere Stabilität des Schaumes während der Treibreaktion.<sup>[15, 68-69]</sup>

### **Stabilisatoren**

In nahezu allen Schäumen werden aus verschiedenen Gründen Stabilisatoren (*surfactants* von *surface active agents*) zugesetzt. Stabilisatoren sind in der Regel silikonbasiert. Es gibt einfache Silikonöle, Polydimethylsiloxane (PDMS) und die zumeist verwendeten Polysiloxan-Polyether Copolymerisate.<sup>[14]</sup> Die zuletzt genannte Stabilisatorklasse ist ein Graft-Copolymer bestehend aus einem PDMS Rückgrat und PO-EO-Copolymer Seitenketten (vgl. Abbildung 17).<sup>[15, 70]</sup>



**Abbildung 17: Allgemeiner Aufbau von Polysiloxan-Polyether Copolymerisat Stabilisatoren. Links: hydrolysierbar, rechts: nicht hydrolysierbar.<sup>[14]</sup>**

Man unterscheidet hierbei zwischen hydrolysierbaren Verbindungen (Abbildung 17 links), welche zwischen Rückgrat und Seitenkette Silizium-Sauerstoff-Bindungen aufweisen und nicht-hydrolysierbaren Verbindungen, bei denen eine Silizium-Kohlenstoff-Bindung vorliegt (Abbildung 17 rechts). Um die gewünschte Schaumstabilisierung zu erhalten kann die Struktur der Polyoxyalkylen-Polysiloxan-Copolymere variiert werden. Möglichkeit zur Anpassung bieten unter anderem das Verhältnis des Silikonrückgrates zur Seitenkette, das Verhältnis von PO zu EO in der Seitenkette, der Bindungstyp zwischen Rückgrat und Seitenkette, sowie die Endgruppe der Seitengruppe (reaktiv oder unreaktiv).<sup>[5, 14]</sup>

Die Vorteile von silikonbasierten Stabilisatoren sind vielfältig. Zum einen verbessern sie die Mischbarkeit der Komponenten, zum anderen verringern sie die Oberflächenspannung. Des Weiteren fördern sie die Nukleation von Luftblasen beim Mischen und wirken dem Entschäumen durch Feststoffe wie z.B. Polyharnstoff entgegen. Die wichtigste Funktion ist allerdings die Stabilisierung des Schaumes beziehungsweise der Zellwände während der Reaktion, bis diese genügend Eigenstabilität entwickelt haben.<sup>[5, 11, 15, 40, 70]</sup> Es ist daher meist eine Mindestmenge an Stabilisator notwendig, um übermäßige Koaleszenz, also ein Zusammenschluss von mehreren Zellen zu einer großen Zelle, zu verhindern. Im Extremfall würde sonst ein instabiler Schaum entstehen, der kollabiert (in sich zusammenfällt) und somit unbrauchbar ist. Über die Stabilisatorkonzentration kann dementsprechend auch die Zellgröße gesteuert werden. Andererseits darf die Stabilisatorkonzentration im Weichschaum auch nicht zu hoch sein, da die Zellen sonst zu stark stabilisiert werden und ein Öffnen derselben verhindert wird. Dadurch schrumpft ein Schaum und ist ebenso unbrauchbar wie ein kollabierter.<sup>[5, 14, 40]</sup> Der Schäumungsprozess wird detaillierter in Kapitel 2.4 diskutiert.

### **Treibmittel**

Wie in Kapitel 2.1 erwähnt führt die Treibreaktion zur Expansion des PU-Schaumes, dabei wird das eingesetzte Wasser als chemisches Treibmittel bezeichnet. Neben chemischen können auch physikalische Treibmittel zur Herstellung von PU-Schäumen dienen. Diese werden allerdings hauptsächlich für die Herstellung von geschlossenzelligen Hartschäumen verwendet. Dabei handelt es sich typischerweise um niedrigsiedende inerte Flüssigkeiten, die durch die bei der Gelreaktion freiwerdende Wärme verdampfen, wodurch das entstehende PU-Netzwerk zum Schaum aufgebläht wird.<sup>[5, 13-14, 46]</sup> Die in der Vergangenheit aufgrund ihrer geringen Entflammbarkeit und guten Wärmedämmeigenschaften gerne eingesetzten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) sind aufgrund ihrer schädlichen Wirkung für die Ozonschicht mittlerweile verboten. Heute werden Kohlenwasserstoffe wie z.B. Cyclopentan und n-Pentan oder CO<sub>2</sub> als gängige physikalische Treibmittel eingesetzt.<sup>[13-14, 46]</sup>

### **Diverse Additive**

Neben den genannten Zusatzstoffen können dem Schaum noch weitere verschiedene Additive zugesetzt werden. Typische Beispiele dafür sind Flammschutzmittel, Farbstoffe, Zellöffner, Bakteriostatika, Kompatibilisierungsmittel, Weichmacher und UV-Stabilisatoren.<sup>[5, 11, 40]</sup>

## ***2.3 Berechnung einer Schaumrezeptur***

Um einen PU-Weichschaum herzustellen muss dessen Zusammensetzung berechnet werden. Für die Berechnung werden das Polyol sowie alle Zusatzstoffe, wie Wasser, Katalysatoren, Stabilisatoren oder Kettenverlängerer, zusammen als A-Komponente definiert und das Isocyanat beziehungsweise NCO-terminierte Prepolymer als B-Komponente.<sup>[10]</sup> Zunächst müssen nun für alle H-aktiven Bestandteile der A-Komponente (OH-Zahl > 0) die entsprechenden Äquivalente aus den gewünschten Gewichtsanteilen in der Rezeptur nach Formel (6) berechnet werden.<sup>[5]</sup>

$$\text{Äquivalente} = \frac{\text{Gewichtsteile}}{\text{Äquivalentgewicht}} \quad (6)$$

Die errechneten Äquivalente werden anschließend summiert, um daraus die notwendigen Äquivalente Isocyanat berechnen zu können. Das Verhältnis von OH- und NCO-Äquivalenten wird NCO-Index, oder auch Kennzahl genannt. Je nach gewünschten Eigenschaften, können Schäume einen unterschiedlichen NCO-Index aufweisen.

Dieser Index ist über folgende Formel definiert:<sup>[5, 38, 44]</sup>

$$NCO - Index = \frac{\text{eingesetzte Menge Isocyanat}}{\text{theoretisch benötigte Menge Isocyanat}} \cdot 100 \quad (7)$$

Der NCO-Index beschreibt also das stöchiometrische Verhältnis von Isocyanatgruppen zu reaktiven Gruppen der A-Komponente. Eine Kennzahl von 100 entspricht äquivalenten Mengen an NCO-reaktiven Gruppen und Isocyanatgruppen. Die theoretisch benötigte Menge Isocyanat gibt an, wieviel Isocyanat benötigt würde, damit pro Äquivalent reaktiver Gruppe der A-Komponente ein Äquivalent NCO vorhanden ist. Bei einer vorgegebenen Kennzahl kann so die für den jeweiligen Schaum benötigte Menge an Isocyanat berechnet werden.<sup>[5, 38]</sup> Liegt der NCO-Index unter 100 so entstehen Netzwerkdefekte. Bei einer Kennzahl von über 100 liegt ein Überschuss an Isocyanat-Gruppen vor, es kommt zu Nebenreaktionen der Isocyanate und damit zu zusätzlicher Netzwerkbildung.<sup>[38]</sup>

Mithilfe des NCO-Index und der reaktiven Äquivalente aus der A-Komponente können nun die benötigten Isocyanat-Äquivalente nach Formel (8) berechnet werden und daraus folgend nach Formel (9) die entsprechend benötigten Gewichtsteile an Isocyanat:<sup>[5]</sup>

$$\text{Äquivalente}_{B-Komponente} = \frac{\text{Äquivalente}_{A-Komponente} \cdot NCO - Index}{100} \quad (8)$$

$$\text{Gewichtsteile}_{B-Komponente} = \text{Äquivalente}_{B-Komponente} \cdot \text{Äquivalentmasse}_{Iso} \quad (9)$$

Die nun für alle Komponenten erhaltenen Gewichtsteile können zur Einwaage der Schaummi- schung verwendet werden.

## 2.4 Schäumungsprozess

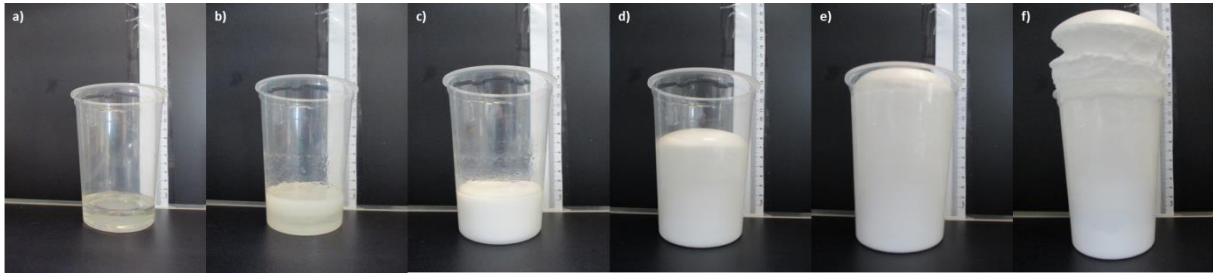


Abbildung 18: Ablauf eines exemplarischen Schäumvorganges.

Abbildung 18 zeigt den Ablauf eines Schäumvorganges. Zunächst werden alle Komponenten mit Ausnahme des Isocyanats vermischt (a), anschließend wird auch dieses hinzugegeben (b) und alles vermischt. Kurz danach beginnt das Material dann sichtbar zu expandieren (c) und weiter aufzusteigen (d, e) bis zum fertigen Schaum (f). Bei der Herstellung von PU-Schäumen sind bestimmte Reaktionszeiten relevant, die bei der Verschäumung im Labormaßstab gut beobachtet werden können. Im Folgenden sind diese Zeiten kurz definiert.

Startzeit (engl.: *cream time*): Zeit vom Vermischen aller Komponenten bis zum Beginn des Steigvorgangs, wie er in Abbildung 18 c) zu sehen ist.<sup>[5, 11, 44, 46]</sup>

Gelzeit (engl.: *gel time*): Je nach Definition Zeitpunkt an dem bei Berührung der Schaumoberfläche Fäden gezogen werden<sup>[46]</sup> oder gezogene Fäden zerreißen.<sup>[11]</sup> Entspricht etwa der Fadenziehzeit.

Fadenziehzeit (engl.: *string time*): Wird zum Messen der Gelzeit angegeben. Zeitspanne vom Mischen der Komponenten bis zu dem Zeitpunkt, an dem bei Berührung des Materials Fäden gezogen werden können.<sup>[5, 11]</sup>

Steigzeit (engl.: *rising time*): Zeitraum vom Beginn der Vermischung bis zum Ende des Steigvorgangs.<sup>[5, 44, 46]</sup>

Abbinde- oder Klebfreizeit (engl.: *tack-free time*): Zeitspanne vom Vermischen der Komponenten bis die Haut auf dem Schaum nicht mehr klebrig ist.<sup>[5, 11, 44, 46]</sup>

Aushärtezeit (engl.: *(final) curing time/cure time*): Zeit vom Vermischen aller Komponenten bis der Schaum vollständig ausgehärtet ist und seine finalen physikalischen Eigenschaften ausgebildet hat. Dies kann je nach Material Stunden, Tage oder sogar Wochen dauern.<sup>[11, 43]</sup>

Vom Mischen über das Steigen bis hin zum fertigen Schaum laufen unterschiedliche, für einen perfekten Weichschaum wichtige, Prozesse ab (vgl. Abbildung 19).

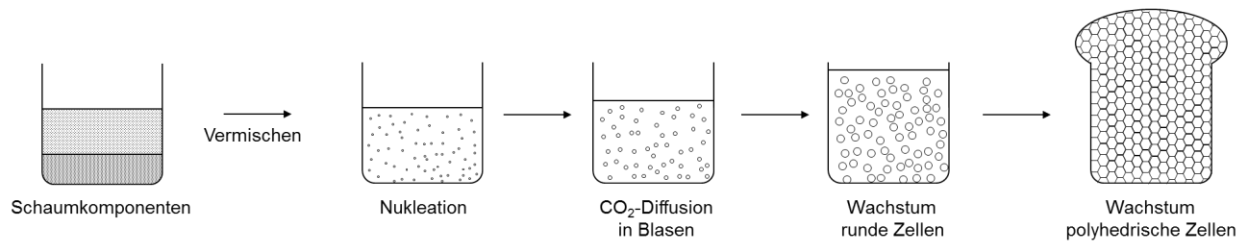


Abbildung 19: Schematischer Ablauf der Prozesse während der Schaumexpansion.<sup>[40]</sup>

Der erste wichtige Schritt ist die Bildung von Gasblasen (Nukleation). Mögliche Quellen für Gas in der Schaummischung wären: In den Komponenten gelöstes Gas, beim Verarbeiten und Mischen eingebrachtes Gas, das Verdampfen zugesetzter physikalischer Treibmittel, der thermische Abbau von Komponenten und das bei der Treibreaktion entstehende  $\text{CO}_2$ .<sup>[5, 13]</sup> Letzteres ist jedoch nicht für die Nukleation von Gasblasen in der Mischung verantwortlich. Die notwendige Energie zur spontanen Zellbildung ist zu hoch. Ein weiteres Indiz dafür ist auch, dass während des weiteren Schäumungsprozesses keine zusätzlichen Gasblasen mehr entstehen.<sup>[15, 71-72]</sup> Die Anzahl der zu Beginn vorhandenen Blasen bestimmt also über die Menge der letztlich im fertigen Schaum vorhandenen Zellen und beeinflusst damit auch die Schaumeigenschaften. Bei der Schaumproduktion kann daher auch beim Mischprozess mehr oder weniger Luft in das Reaktionsgemisch gerührt werden, um die gewünschte Zellstruktur zu erhalten.<sup>[5, 42]</sup>

Die zu Beginn nukleierten Zellen wachsen im Laufe der Reaktion weiter. Im Zuge der Treibreaktion wird fortwährend  $\text{CO}_2$  gebildet, welches in die vorhandenen Gasblasen diffundiert.<sup>[15, 42]</sup> Aufgrund der Oberflächenspannung an der Phasengrenzfläche zwischen Gasblasen und Flüssigkeit ergibt sich ein erhöhter Druck innerhalb der Blase, der sich durch einen Spezialfall der Young-Laplace-Gleichung beschreiben lässt:<sup>[73]</sup>

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (10)$$

Mit:

$\Delta p$  = Druckdifferenz [Pa]

$\gamma$  = Oberflächenspannung [ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}$ ]

$r$  = Radius der Blase [m]

Daraus wird ersichtlich, dass die Druckdifferenz umgekehrt proportional zum Blasenradius ist



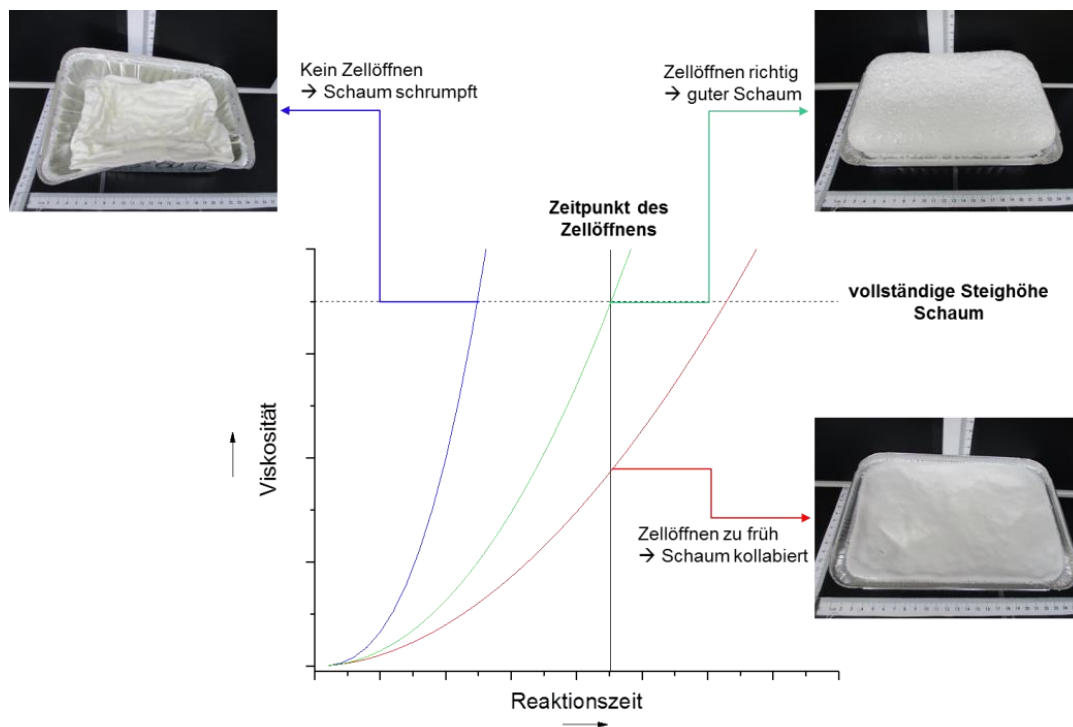
und demnach mit steigendem Radius der Gasblasen abnimmt.<sup>[40, 73]</sup> Dementsprechend sind große Zellen stabiler als kleine, welches zur Diffusion von Gas aus kleinen Blasen in große führt (Ostwald Reifung). Mit fortschreitender Reaktion wird die durchschnittliche Zellgröße im Schaum zu- und somit die Menge an Zellen abnehmen.<sup>[11, 40, 74]</sup> Neben der Ostwald-Reifung tritt insbesondere zu Ende des Schäumungsprozesses direkte Koaleszenz auf. Dabei schließen sich zwei Blasen ähnlicher Radien zu einer größeren zusammen, Grund ist auch hier die Oberflächenreduktion. Direkte Koaleszenz tritt vor allem auf, wenn die Dicke der Zellwände reduziert wird.<sup>[74]</sup> Durch die Zugabe von Stabilisatoren kann die Oberflächenspannung gesenkt werden, dies stabilisiert die Zellen und ermöglicht dadurch durchschnittlich feinere Zellen.<sup>[11, 15, 70, 74]</sup>

Ab einem Volumenanteil der Gasblasen von über 74% beginnen diese sich zu verformen. Aus den kugelförmigen Blasen entstehen polyhedrische Zellen.<sup>[5, 15, 40, 70]</sup> Es bilden sich Zellwände und Zellstege aus.<sup>[42, 70]</sup> Mit zunehmendem Volumen wird aufgrund des Kapillardrucks Flüssigkeit aus den Zellwänden in die Zellstege transportiert, wodurch die Zellwände immer dünner werden bis sie schließlich bersten können.<sup>[40, 70]</sup> In einem perfekten Schäumprozess wachsen die Zellen weiter bis zum chemischen Gelpunkt, an dem die Viskosität stark ansteigt, die Expansion und Filmbewegung aufhören und der Schaum fest wird und von seinem thermodynamisch instabilen Zustand in einen stabilen wechselt.<sup>[40]</sup> Die Zellgröße kann jetzt nicht mehr verändert werden, lediglich der Grad der Offenelligkeit kann durch mechanisches Aufdrücken (*crushen*) des Weichschaumes noch beeinflusst werden.<sup>[42, 74]</sup>

Das physikalische Bersten der Zellwände wird Zellöffnung genannt. Es ist ebenfalls ein essenzieller Bestandteil des Schäumungsprozesses von Weichschäumen. Der Grad an Offenelligkeit bestimmt mit über Brauchbarkeit und Eigenschaften des Schaumes.<sup>[40, 42]</sup> Idealerweise beginnt das Zellöffnen kurz vor dem Gelpunkt des Schaumes und bei beziehungsweise kurz vor Erreichen der maximalen Steighöhe.<sup>[40]</sup> Zu diesem Zeitpunkt agglomeriert das gebildete Urea zu größeren Partikeln, es kommt zur Phasenseparation, die Zellwände werden lokal dünner und instabil.<sup>[42, 74-76]</sup> Die hohe Viskosität und geringe Elastizität der Zellwände führen schließlich dazu, dass die dünnen Zellwände sich nicht mehr weiter ausdehnen können und durch den steigenden Gasdruck im Inneren bersten.<sup>[11, 40]</sup> Dabei muss das Polymernetzwerk bereits ausreichend Stabilität aufweisen, tut es dies nicht, beziehungsweise findet das Zellöffnen zu früh statt, kann der Schaum aufreißen oder im schlechtesten Fall vollständig kollabieren. Auf der anderen Seite darf das Netzwerk aber auch nicht zu stabil sein, dies würde das Öffnen der Zellen verhindern. Liegt im Schaum ein zu großer Anteil an geschlossenen Zellen

vor, so schrumpft dieser nach dem Abkühlen, Grund dafür ist, dass beim Abkühlen der rein  $H_2O$  getriebenen Schäume das in den Zellen befindliche  $CO_2$ /Treibgas viel schneller herausdiffundiert, als Luft aus der Umgebung hineindiffundieren kann und der Druck innerhalb der Zellen abnimmt. Es entsteht ein partielles Vakuum in der Zelle und der Schaum zieht sich zusammen.<sup>[5, 40, 42, 77]</sup>

Das Zellöffnen ist ein sehr komplexer Prozess der durch viele Faktoren beeinflusst wird.<sup>[40]</sup> Ohne Zugabe eines Stabilisators würden die Zellwände beispielsweise sehr schnell dünner werden und die Zellen zu großen Zellen koaleszieren oder aufplatzen bevor der Schaum ausreichend Stabilität erreicht hat. Ein sehr grobzelliger inhomogener Schaum oder sogar ein Kollaps des Schaumes wären die Folge.<sup>[5, 70, 75]</sup> Werden die Zellwände hingegen zu stark stabilisiert wird ein Öffnen der Zellen verhindert.<sup>[5, 42, 75]</sup> Zudem ist es, wie bereits in Kapitel 2.2.3 erwähnt, wichtig auf die richtige Balance von Gel- und Treibkatalysator zu achten. Ein Grund dafür ist das Zellöffnen. Wird zu wenig Gelkatalysator oder zu viel Treibkatalysator verwendet, hat das Polymernetzwerk zum Zeitpunkt des Zellöffnens noch nicht genügend Stabilität und es kann zum Schaumkollaps kommen. Umgekehrt kann eine zu hohe Konzentration an Gelkatalysator beziehungsweise eine zu niedrige an Treibkatalysator dazu führen, dass die Zellen sich nicht öffnen und Volumenschrumpfung auftritt.<sup>[5, 15]</sup>



**Abbildung 20:** Schematischer Verlauf Viskositätsaufbau des Schaumes und Zellöffnen mit dazugehörigen Beispielbildern. Blau: zu schneller Viskositätsaufbau und Volumenschrumpfung, grün: idealer Kurvenverlauf und brauchbarer Schaum, rot: zu langsamer Viskositätsaufbau und Schaumkollaps.<sup>[5]</sup>

Abbildung 20 zeigt schematisch den Viskositätsaufbau des Schaumes über die Zeit und den Zeitpunkt des Zellöffnens. Ist die Viskosität noch nicht hoch genug zum Zeitpunkt des Zellöffnens, so kollabiert der Schaum (vgl. rote Kurve und dazugehöriges Bild), öffnen sich die Zellen exakt bei Erreichen der maximalen Steighöhe, so entsteht ein guter offenzelliger Schaum (vgl. grüne Kurve und dazugehöriges Bild). Ist der Viskositätsaufbau zu schnell, so können sich die Zellen bei Erreichen der maximalen Steighöhe nicht mehr öffnen, es resultiert ein geschlossenzelliger Schaum, der schrumpft (vgl. blaue Kurve und dazugehöriges Bild).

## ***2.5 Struktur- Eigenschaftsbeziehungen und Morphologie im Schaum***

Die mechanischen Eigenschaften eines Schaumes werden maßgeblich durch seine Morphologie beeinflusst. Dabei spielen sowohl die Zellstruktur als auch die Morphologie des Polymers, auf dem der Schaum basiert, eine Rolle.<sup>[40, 78-79]</sup> Beide können durch verschiedene Parameter beschrieben und durch diverse Faktoren beeinflusst werden.<sup>[5, 40, 80]</sup>

Bei der Zellstruktur sind zum Beispiel die Zellgröße (Volumen und Durchmesser), Anisotropie der Zellen, sowie die Menge an geschlossenen Zellen in Betracht zu ziehen.<sup>[11, 79, 81-82]</sup> Mögliche Einflüsse auf diese Größen sind unter anderem die Reaktionszeit<sup>[74]</sup>, die Katalyse<sup>[11, 81]</sup> oder Gehalt und Art des Stabilisators<sup>[70]</sup>.

Die Polymorphologie entsteht ebenso wie die Zellstruktur während des Schäumprozesses. Durch die Reaktion von Isocyanaten mit Wasser und oder Aminen zum Urea und mit OH-funktionellen Komponenten zu Urethanen entsteht ein Blockcopolymer aus Polyurea und Polyurethan.<sup>[83]</sup> Zu Beginn der Reaktion entsteht vornehmlich Polyurea,<sup>[82, 84]</sup> zum einen da bei der Verwendung von Polyolen mit sekundären OH-Gruppen die Reaktion von Wasser und Isocyanat deutlich schneller ist, als die zwischen Isocyanat und Polyol,<sup>[84]</sup> und zum anderen aufgrund der geringeren Stoffmengenkonzentration des Polyols im Vergleich zum Wasser. Ab einem je nach Schaumsystem unterschiedlichen kritischen Umsatz an NCO-Gruppen geht das System von einem homogen gemischten Zustand in ein Mehrphasensystem über.<sup>[40, 82, 85-87]</sup> Diese Mikrophasenseparation folgt dabei dem Verlauf einer spinodalen Entmischung.<sup>[85, 88-89]</sup> Im Schaum liegen nun eine Polyol reiche Phase, die Weichblock oder –segment genannt wird, und eine Polyurea reiche Phase, der sogenannte Hartblock bzw. –segment, vor.<sup>[82, 90]</sup> Die Phasen sind durch die zwischen Polyol und Isocyanat entstehenden Urethanbindungen kovalent miteinander verbunden.<sup>[40, 86]</sup> Eine solche Ausbildung von mikrophasenseparierten Hart- und

Weichsegmenten wurde zunächst nur für thermoplastische PU-Elastomere angenommen,<sup>[40, 91]</sup> konnte später aber auch für PU-Weichschäume nachgewiesen werden.<sup>[78, 92-93]</sup>

Kurz nach der Phasenseparation kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH- und Carbonylgruppen verschiedener Harnstoffgruppen.<sup>[83, 94]</sup> Die Hartsegmente werden dadurch untereinander physikalisch vernetzt und so weiter stabilisiert.<sup>[95-96]</sup> Bei hohen Wasserkonzentrationen kann es außerdem zur Ausbildung einer dritten Phase kommen, neben den in der Weichphase dispergierten Hartsegmenten entstehen deutlich größere Harnstoff Agglomerate, die erstmals durch Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen nachgewiesen wurden.<sup>[78, 90]</sup> Diese Aggregate auch „Urea balls“ genannt,<sup>[5, 97]</sup> können Größen zwischen 50 nm und bis zu 300 nm aufweisen<sup>[78, 96-97]</sup> und sind damit deutlich größer als die einfachen Hartsegmente mit Größen von etwa 5 nm.<sup>[96-97]</sup> Die Entstehung der Agglomerate wird, wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, als ein Auslöser für die Zellöffnung in PU-Weichschäumen gesehen.<sup>[76, 84, 98]</sup>

Durch die Vitrifikation der Hartsegmente wird die Phasenseparation letztlich gestoppt.<sup>[83, 89-90]</sup> Je nach Zusammensetzung der Reaktionsmischung kann die Mikro- und Makrophasenseparation (Urea-Aggregate) im Schaum unterschiedlich stark ausgeprägt sein.<sup>[5, 40, 78, 81, 99]</sup> Der häufig eingesetzte Kettenvernetzer DEA zum Beispiel behindert die Ausbildung bidentater H-Brücken zwischen Harnstoffgruppen und verringert so den Grad an Phasenseparation.<sup>[68-69, 96, 100]</sup> Auch die Konkurrenz zwischen Mikrophasenseparation und Polymerisationsreaktion beeinflusst die finale Morphologie.<sup>[78, 85-86]</sup>

Durch die Variation der Zusammensetzung und dem Mengenverhältnis der Blöcke zueinander können die Eigenschaften des Schaumes verändert und den Anforderungen angepasst werden.<sup>[101-103]</sup> Der Weichblock verleiht dem Schaum aufgrund des niedrigen Glasübergangspunktes des Polyols, seine Elastizität. Der Hartblock (hoher Glasübergangspunkt oder Kristallisation) hingegen beeinflusst die mechanische Festigkeit und thermische Stabilität des Schaumes.<sup>[11, 80]</sup> Der Schaum zeigt physikalische Vernetzungen im Hartblock und zumeist chemische Vernetzungen im Weichblock, da für konventionelle Weichschäume üblicherweise Polyole mit einer Funktionalität von drei oder mehr verwendet werden.<sup>[95]</sup>

## ***2.6 Großtechnische Produktion und Schaumtypen***

Im Industriemaßstab können Weichschäume nach ihren Herstellungsverfahren unterschieden werden, die zwei Hauptkategorien sind derzeit Block- (*slabstock foam*) und

---

Formschaumstoffe (*moulded foam*).<sup>[46, 77]</sup> Neuere Entwicklungen umfassen unter anderem den 3D-Druck von Schäumen.<sup>[13]</sup> Blockschaumstoffe werden in einem kontinuierlichen Prozess hergestellt. Dabei werden die A- und B-Komponenten in einem Mischkopf vermengt und auf ein Fließband gegeben, auf welchem dann der Schaum aufsteigt (ca. 3 min). Der so entstehende lange Block wird in kleinere Blöcke geschnitten und bis zur vollständigen Aushärtung gelagert (mehrere Stunden bis Tage). Das gewünschte fertige Produkt wird anschließend aus den Schaumblöcken zurechtgeschnitten. Verwendung finden Blockschaumstoffe zum Beispiel als Matratzen und Polsterung in Möbeln aber auch im Verpackungs- und Textilsektor.<sup>[38, 77]</sup>

Formschaumstoffe werden diskontinuierlich produziert. Die gemischten Komponenten werden in eine Form gegeben, welche sich durch das Aufsteigen des Schaumes füllt. Entweder bewegen die Formen sich örtlich und werden von einem örtlich unbeweglichen Mischkopf befüllt oder umgekehrt. Der Schaum sollte nach einem Umlaufzyklus (einige Minuten je nach Prozess) entformbar sein. Das fertige Formteil wird anschließend gegebenenfalls „gecrusht“, um die nötige Offenelligkeit zu erreichen, und bis zur vollständigen Aushärtung gelagert (üblicherweise über mehrere Stunden).<sup>[15, 38]</sup> Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass der Schaum direkt in seiner finalen Form erhalten wird und somit auch komplexere Geometrien realisiert werden können. Zudem können auch Schäume unterschiedlicher Härtegrade in einer Form kombiniert oder direkt auf zum Beispiel Textilbezüge geschäumt werden.<sup>[10, 14, 38]</sup> Nachteilig ist allerdings die geringere Durchsatzrate im Vergleich zum Blockschaum.<sup>[5, 15]</sup> Formschaumstoffe werden zum Beispiel für Sitze und Armlehnen in Autos, Zügen und Flugzeugen oder als Schallisolation verwendet.<sup>[14, 38]</sup>

Weichschäume können auch bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften in verschiedene Kategorien eingeteilt werden.<sup>[46, 77]</sup> Zwei wichtige Beispiele sind neben dem konventionellen Polyetherblockweichschaum der hochelastische (*high resilient* – HR) Schaum und der viskoelastische Schaum (VE), beide können sowohl als Block- als auch als Formschaumstoffe hergestellt werden.<sup>[5, 14]</sup>

HR-Schäume wurden ursprünglich als Verbesserung der bis dahin existierenden PU-Block- und Formschaumstoffe erfunden, sie zeigen im Vergleich unter anderem eine deutlich höhere Elastizität und bessere Alterungseigenschaften.<sup>[104-105]</sup> Um dies zu erreichen werden Polyole höherer Funktionalität ( $F_n \geq 3$ ) und molarer Masse verwendet, als bei konventionellen Polyetherschäumen. Die Polyole sind zudem mit zum Beispiel SAN oder PHD modifiziert und besitzen durch ihre PEO-Endblöcke einen hohen Anteil primärer Hydroxylgruppen (60-90%). Häufig wird auch ein Kettenvernetzer wie DEA zugesetzt.<sup>[5, 9, 15]</sup> Verwendung finden

HR-Schäume aufgrund ihrer besseren Polstereigenschaften zum Beispiel in hochwertigen Möbeln und Matratzen.<sup>[5, 15]</sup>

VE-Schäume hingegen nehmen nach einer Kompression nur langsam wieder ihre Ursprungsform an und zeigen eine deutlich geringere Elastizität sowie hervorragende Dämpfungseigenschaften.<sup>[5, 79]</sup> Bei diesen Schäumen wird durch die Kombination von kurz- und langkettigen Polyolen ein breiter Glasübergangsbereich, der nahe der Umgebungstemperatur beziehungsweise Gebrauchstemperatur liegt, erhalten (chemischer VE-Schaum).<sup>[5, 15, 106-107]</sup> Dadurch reagiert der Schaum zum Beispiel auf die Körpertemperatur des Menschen und passt sich dem Körper an, so werden mögliche Druckstellen vermieden, da der Druck über eine größere Fläche verteilt wird.<sup>[108-110]</sup> Die Viskoelastizität des Schaumes ist allerdings temperaturabhängig.<sup>[46, 107-109, 111]</sup> VE-Schäume können auch durch eine nahezu geschlossenzellige Schaumstruktur erhalten werden, bei der die Zellen nur wenige kleine Öffnungen (Mikroperforation) aufweisen, sodass die bei der Kompression aus dem Schaum gedrückte Luft nur langsam in die Zellen zurückströmen kann. Man spricht dann von einem pneumatischen VE-Schaum.<sup>[109-111]</sup> Möglich sind aber auch Kombinationen aus Temperatur- und Offenzelligkeitsfaktor um die gewünschte Viskoelastizität zu erhalten.<sup>[15, 106-107, 109, 111]</sup> Solche VE-Schäume, auch *memory foam* genannt, werden zum Beispiel für Matratzen oder Kissen verwendet.<sup>[15, 108]</sup>

## ***2.7 Biobasierte und nachhaltige Rohstoffe***

Im Zusammenhang mit umweltfreundlicheren Alternativen für konventionell verwendete Rohstoffe bei der Polymerherstellung existieren einige unterschiedliche Begriffe. Die Bezeichnung Biopolymer oder Biokunststoff beschreibt zumeist Polymere, die entweder biobasiert oder biologisch abbaubar oder beides sind. Biobasierte Polymere basieren vollständig oder zumindest zu einem großen Teil auf nachwachsenden Rohstoffen. Biologisch abbaubar hingegen sind Polymere, die durch Mikroorganismen oder Pilze aerob oder anaerob in CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Biomasse zersetzt werden.<sup>[24-25, 112-113]</sup> Nach diesen Definitionen können Biopolymere in drei Gruppen eingeteilt werden: Biobasiert aber nicht biologisch abbaubar (z.B. biobasiertes Polyethylenterephthalat), petrochemische biologisch abbaubare Polymere (z.B. abbaubare Polyester) und biobasierte Polymere, die auch biologisch abbaubar sind (z.B. Polylactid).<sup>[25, 112-113]</sup> Teilweise wird die Kategorie der petrochemischen biologisch abbaubaren Polymere jedoch auch von der Definition des Biokunststoffes ausgenommen.<sup>[24]</sup>

Eine weitere wichtige Bezeichnung ist die der nachhaltigen Polymere. Nachhaltige Entwicklung ist von der Brundtland-Kommission 1987 definiert worden als *“development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs.”*<sup>[114]</sup> Im Jahr 2015 wurden zudem die UN- Nachhaltigkeitsziele (*UN Sustainable Development Goals*) als weitere Vertiefung festgelegt.<sup>[115]</sup> In Bezug auf Polymere sind damit Produkte gemeint, die die für ihre Verwendung notwendige Performance zeigen, dabei aber weder umwelt-, noch gesundheitsschädlich sind oder negative Auswirkungen auf die Gesellschaft haben.<sup>[116]</sup> Mögliche Ansätze dafür sind Polymere:<sup>[116]</sup>

- auf Basis nachwachsender Rohstoffe
- mit geringerer Treibhausgasemission
- die weniger Produktionsabfall verursachen
- die einen kleineren CO<sub>2</sub>-Fußabdruck aufweisen
- deren Produktion weniger Wasser und nicht erneuerbare Energien verbraucht
- deren Entsorgung weniger aufwendig ist

Um die auf Erdöl basierenden Rohmaterialien im PU zu ersetzen, wurde insbesondere an den Polyolen geforscht. Zum einen könnten die herkömmlichen Bausteine von Polyetherpolyolen, die Epoxide, aus Biomasse synthetisiert werden. Am einfachsten ist die Synthese von Butylenoxid durch Fermentation,<sup>[117]</sup> auch die Synthese von PO aus Glukose<sup>[118]</sup> und die Herstellung von EO aus Ethanol gewonnen aus Zuckerrohr<sup>[22]</sup> sind möglich. Des Weiteren können die Startermoleküle für die Polyetherpolyol Synthese biobasiert sein, um so den Anteil an biobasierten Rohstoffen in Polyetherpolyolen zumindest etwas zu erhöhen.<sup>[22]</sup> Zum anderen wurden viele neue auf nachwachsenden Rohstoffen basierende Polyole synthetisiert. Ein Weg ist die Verflüssigung von Lignocellulose enthaltender Biomasse,<sup>[22]</sup> Beispiele dafür sind unter anderem aus Kork<sup>[119]</sup>, Bambus<sup>[120]</sup> oder Kaffeesatz<sup>[121]</sup> gewonnene Polyole. Ein weitere Möglichkeit ist die Synthese von Polyolen aus Triglyceriden, also aus pflanzlichen Ölen wie etwa Soja-<sup>[122-123]</sup>, Raps-<sup>[124-125]</sup> oder Tungöl<sup>[126]</sup>. Um aus diesen Rohstoffen Polyole herstellen zu können, sind häufig Modifikationen durch zum Beispiel Hydroformulierung, Epoxidierung und anschließende Ringöffnung oder Veresterung notwendig.<sup>[22, 41, 127-128]</sup> Manche Ausgangsprodukte wie beispielsweise Stärke besitzen von Natur aus Hydroxylgruppen und müssen daher nicht weiter modifiziert werden, um als Polyol verwendet werden zu können.<sup>[129-130]</sup> Für die Herstellung von PU-Weichschäumen konnten zum Beispiel aus Stroh<sup>[131-132]</sup>, Sojaöl<sup>[80, 123, 133-136]</sup>, Rizinusöl<sup>[137-139]</sup>, Bernsteinsäure<sup>[140-141]</sup> oder Palmöl<sup>[142-144]</sup> gewonnene Polyole erfolgreich eingesetzt werden. Pflanzliche Öle als Basis von Polyolen haben verschiedene Vorteile.

Sie sind günstig, gut verfügbar und zudem erneuerbar.<sup>[134, 145]</sup> Jedoch gibt es bei der Synthese der Polyole und den daraus erhältlichen PUs auch einige Nachteile. So haben diese biobasierten Polyole oft eine hohe Viskosität und teilweise einen höheren Anteil an sekundären OH-Gruppen, welches ihre Reaktivität vermindert.<sup>[22, 145]</sup> Die resultierenden PUs haben teilweise schlechtere Eigenschaften als PUs auf Basis petrochemischer Polyole.<sup>[22, 80, 134, 138]</sup> Die Polyole werden zudem häufig aus Rohstoffen mit Lebensmittelqualität gewonnen, wodurch diese Verwendung in Konkurrenz zu der als Nahrungsmittel steht.<sup>[145-146]</sup> Oft erfolgt daher nur ein partieller Ersatz petrochemischer Polyole mit Polyolen auf Pflanzenölbasis.<sup>[134, 145]</sup> Auf Basis von Mischpolyolen aus natürlicher und petrochemischer Herkunft produzierte PUs zeigen je nach verwendetem pflanzlichem Rohstoff ähnliche Eigenschaften wie die herkömmlichen PUs.<sup>[133, 145]</sup> Verschiedene Hersteller bieten schon Polyole auf Basis nachwachsender Rohstoffe an.<sup>[22-23]</sup> Diese biobasierten Polyole werden teilweise auch für Weichschäume eingesetzt. Ein gutes Beispiel ist die Verwendung von Sojaöl basiertem Polyol für PU-Schäume in Autositzen.<sup>[24, 26-27]</sup> Auch ein zu 31 % auf Rizinusöl basierendes Polyol für PU-Blockschaumstoffe wird erfolgreich eingesetzt.<sup>[28]</sup>

Ein weiterer Ansatz um die Nachhaltigkeit von Polyolen zu erhöhen ist die Verwendung von Industrieabfall z.B. Rohglyzerin bei der Biodiesel Produktion<sup>[13, 147]</sup> oder Abgasen wie CO<sub>2</sub><sup>[29-31]</sup> als Baustein der Polyole. Für die CO<sub>2</sub>-Polyole wird ein Epoxid mit CO<sub>2</sub> copolymerisiert, so entsteht entweder ein Polycarbonatpolyol oder ein Polyethercarbonatpolyol (PEC Polyol), je nach verwendetem Katalysator und den Reaktionsbedingungen.<sup>[30, 148-149]</sup> Abbildung 21 zeigt die Reaktionsgleichung zur Darstellung eines PEC Polyols. Neben dem Epoxid und dem CO<sub>2</sub> wird in diesem Beispiel ein Diol als Startermolekül verwendet.<sup>[12]</sup>

Für den Einsatz in PUs sind insbesondere die PEC Polyole geeignet, da sie im Gegensatz zu den Polycarbonatpolyolen eine niedrigere  $T_g$  und eine geringere Viskosität aufweisen.<sup>[30, 149]</sup> Durch den Zusatz des CO<sub>2</sub> erhöht sich die Viskosität der Polyole im Vergleich zu konventionellen Polyetherpolyolen.<sup>[12, 30, 150]</sup> Auch die Eigenschaften des resultierenden PUs ändern sich entsprechend, sodass nur ein gewisser Prozentsatz (derzeit bis zu 20 wt%) CO<sub>2</sub> inkorporiert wird.<sup>[150-151]</sup> Die PEC Polyole wurden zunächst zur Synthese von PU-Weichschäumen eingesetzt, mittlerweile werden sie auch als Bindemittel für Sportböden und als Bestandteil elastischer Fasern für Textilien beworben.<sup>[150, 152-153]</sup> Die Verwendung von CO<sub>2</sub>-Polyolen bietet verschiedene Vorteile. Durch den Einsatz der PEC Polyole kann der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck der resultierenden PUs gesenkt werden,<sup>[30, 149]</sup> für einen Weichschaum mit einem PEC Polyol zum Beispiel um etwa 15%,<sup>[149]</sup> gleichzeitig entsteht kein Performanceverlust im Vergleich zu



konventionellen Schäumen<sup>[30, 151]</sup>. PEC Polyole selbst zeigen anwendungsspezifisch bessere Eigenschaften als konventionelle Polyether- und Polyesterpolyole was zum Beispiel ihre Oxidations- und Hydrolysestabilität angeht.<sup>[148, 154]</sup> Zudem ist CO<sub>2</sub> günstig, in großen Mengen verfügbar<sup>[146, 148-149]</sup> und durch seine Verwendung wird weniger erdölbasiertes Epoxid für die Polyole benötigt<sup>[149, 152]</sup>. Im Gegensatz zu Polyolen aus pflanzlichen Ölen konkurrieren PEC Polyole nicht mit dem Nahrungsmittelanbau.<sup>[29, 146]</sup>

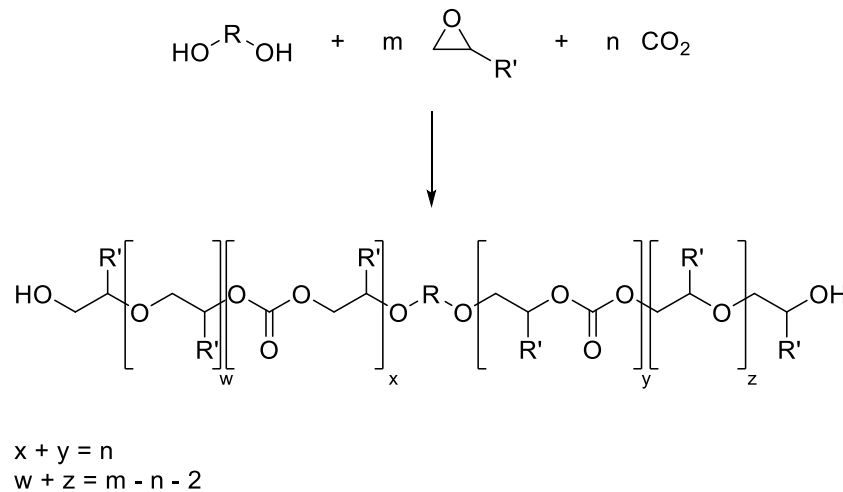


Abbildung 21: Darstellung Polyetherpolyole mit inkorporiertem CO<sub>2</sub>.<sup>[12]</sup>

Als Ersatz für konventionelle petrochemische Isocyanate wurden deutlich weniger Alternativen erforscht.<sup>[13]</sup> Ein Ansatz ist die Herstellung isocyanatfreier Polyurethane (*Non-isocyanate Polyurethane*, NIPU).<sup>[13, 22, 38, 155]</sup> Sie können durch Azidkondensation, Transurethanisierung oder Aminolyse synthetisiert werden.<sup>[22, 156]</sup> Die Herstellung von NIPU-Schäumen erfolgt zum Beispiel durch Aminolyse, sie ist bisher jedoch kaum beschrieben und wird zur Zeit noch nicht industriell umgesetzt. Ursache hierfür ist die geringe Reaktivität des NIPU-Systems und den deshalb notwendigen hohen Temperaturen und/oder langen Reaktionszeiten. Der erste bei Umgebungstemperatur hergestellte NIPU-Weichschaum benötigte beispielsweise drei Tage Reaktionszeit. Bei der PU-Schaum Synthese auf Basis von NIPU-Systemen entsteht im Gegensatz zu konventionellen PU-Schäumen kein Treibgas, es muss also ein physikalisches oder ein anderes chemisches Treibmittel als Wasser zugesetzt werden.<sup>[22, 155]</sup>

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung biobasierter Isocyanate. Beispiele sind auf Fettsäuren aus zum Beispiel pflanzlichen Ölen,<sup>[38, 157-158]</sup> oder auf L-Lysin basierende Isocyanate<sup>[38, 159-160]</sup>. Erfolgreich im industriellen Maßstab wird zum Beispiel Pentamethylen-diisocyanat (PDI) beziehungsweise das entsprechende Trimer (vgl. Abbildung 22) produziert. Das Diisocyanat wird durch Phosgenierung in der Gasphase aus Pentamethyldiamin (PDA)

hergestellt. Das PDA wiederum kann durch Fermentation aus Futtermais gewonnen werden.<sup>[36-37]</sup> Der Rohstoff steht nicht in direkter Konkurrenz zu Nahrungsmitteln. Zudem wird die Gewinnung aus anderen Rohprodukten wie Bioabfällen oder Cellulose untersucht. Bei der Herstellung des PDI kann der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck um über 10% gesenkt werden.<sup>[36]</sup> Die fünf Kohlenstoffatome der Pentamethylenkette im PDI stammen aus dem PDA, dementsprechend sind 71% des Kohlenstoffs im PDI biobasiert.<sup>[36, 38]</sup> Die Eigenschaften des PDI sind vergleichbar mit denen des petrochemischen 1,6-Hexamethyldiisocyanats (HDI). Das Trimer wird für Lacke eingesetzt und zeigt ähnliche, beziehungsweise teilweise sogar bessere Eigenschaften, als die petrochemische Alternative (HDI-Trimer).<sup>[36-37]</sup> Auch über die Möglichkeit der Synthese von Weichschäumen aus PDI in Verbindung mit petrochemischen Polyolen wurde bereits berichtet.<sup>[161]</sup>

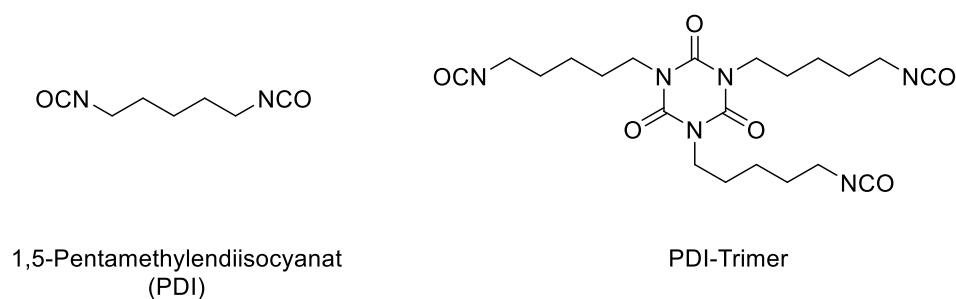


Abbildung 22: Struktur des biobasierten Isocyanats 1,5-Pentamethyldiisocyanat (links) und des entsprechenden Trimers (rechts).<sup>[36]</sup>

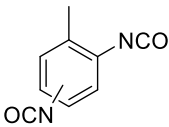
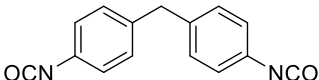
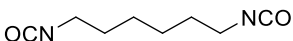
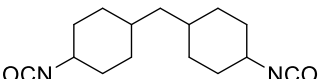
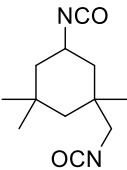
## 2.8 Unterschiede zwischen aliphatischen und aromatischen Isocyanaten

Aliphatische Isocyanate, wie zum Beispiel 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (H<sub>12</sub>MDI) unterscheiden sich in ihren Eigenschaften von aromatischen Isocyanaten wie TDI oder MDI. In Tabelle 1 sind die Strukturen der gerade genannten Diisocyanate mit zugehöriger relativer Reaktivität beider NCO Gruppen dargestellt.

Aus den Daten wird ersichtlich, dass aliphatische Isocyanate eine deutlich geringere Reaktivität gegenüber H-aktiven Komponenten zeigen als aromatische.<sup>[11, 15, 38, 55]</sup> Die Folge sind in der Tendenz längere Reaktionszeiten und/oder die Verwendung höherer Katalysatorkonzentrationen. Des Weiteren sind aliphatische Isocyanate in den Herstellungs- beziehungsweise Anschaffungskosten teurer.<sup>[11, 15, 34]</sup> Aufgrund dieser Nachteile werden aliphatische Isocyanate normalerweise nur in Anwendungen eingesetzt, in denen sie Vorteile gegenüber den

üblicherweise verwendeten aromatischen Isocyanaten bringen. Ein solcher entscheidender Vorteil ist die Bewitterungs- und Farbstabilität der PU-Produkte auf Basis von aliphatischen Isocyanaten. Dies ist beispielsweise bei Außenanwendungen und bei Beschichtungen beziehungsweise Lacken für die Textil- oder Automobilindustrie von Vorteil. [14-15, 38]

**Tabelle 1: Relative Reaktivitäten verschiedener Diisocyanate gegenüber Alkoholen.<sup>[11]</sup>**

Isocyanat	$k_1$ (rel. Reaktivität erste NCO-Gruppe)	$k_2$ (rel. Reaktivität zweite NCO-Gruppe)
<p>TDI</p> 	400	33
<p>MDI</p> 	320	110
<p>HDI</p> 	1	0,50
<p>H<sub>12</sub>MDI</p> 	0,57	0,40
<p>IPDI</p> 	0,62	0,23

Grund für die Verfärbung und teilweise auch Eigenschaftsverschlechterung der PUs auf Basis aromatischer Isocyanate sind unterschiedliche photochemische Abbauprozesse, deren genaue Abläufe sehr komplex sind.<sup>[11, 15]</sup> Zum einen kann es zur Photooxidation (vgl. Abbildung 23a), bei der ein farbiges Dichinon-Imid entsteht, kommen. Besonders MDI ist aufgrund seiner Struktur für diesen Abbau anfällig.<sup>[8, 11, 14-15]</sup> Zum anderen ist unter bestimmten Bedingungen auch eine Photo-Fries-Umlagerung denkbar. Dabei wird die Bindung zwischen dem direkt am aromatischen Ring gebundenen Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe

gespalten und es entstehen eine Amino- und eine Estergruppe, die am Aromaten in *ortho*-Stellung zueinander gebunden sind (vgl. Abbildung 23b). Durch weitere Oxidation dieser Verbindungen entstehen farbige Azoverbindungen.<sup>[8, 11, 15]</sup> Durch die Verwendung von Antioxidantien und UV-Stabilisatoren kann die Verfärbung verlangsamt werden, dauerhaft farbstabil sind jedoch nur Polyurethane auf Basis aliphatischer Isocyanate.<sup>[8, 14]</sup>

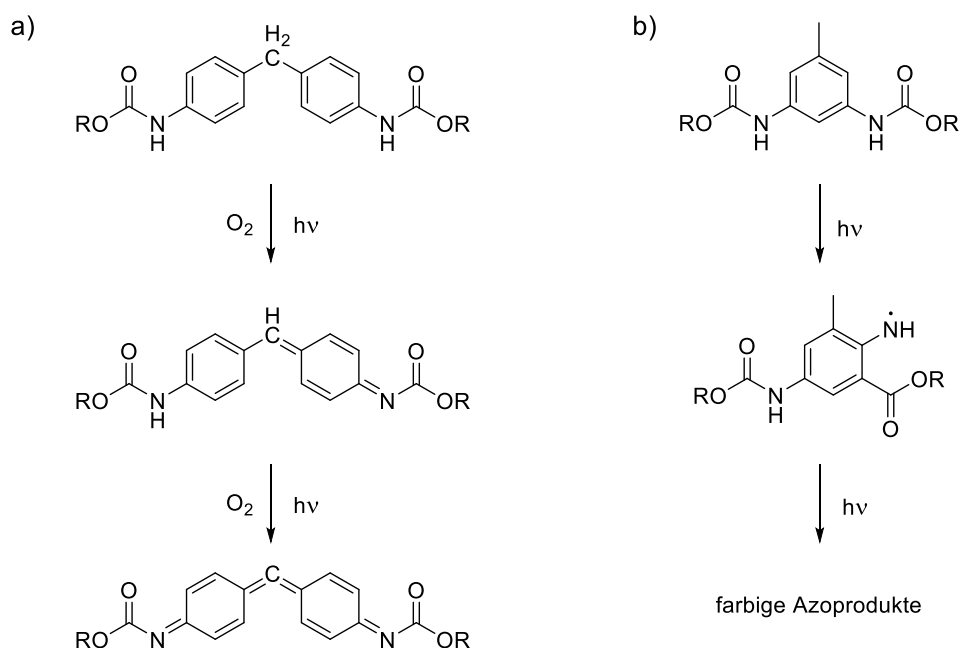


Abbildung 23: Verfärbungsreaktionen bei aromatischen Polyurethanen a) durch Photooxidation<sup>[11]</sup> b) durch Photofries-Umlagerung<sup>[11]</sup>.

Ein weiterer Vorteil der aliphatischen Isocyanate ist, dass beim Recycling beziehungsweise Abbau keine gesundheitsschädlichen aromatischen Amine entstehen können, sondern nur aliphatische Amine mit einem deutlich geringeren cytotoxischen Potential.<sup>[34-35]</sup> Nichtsdestotrotz ist der Einsatz von aliphatischen monomeren Diisocyanaten ähnlich wie beim TDI durch die verhältnismäßig hohen Dampfdrücke begrenzt und muss unter ausreichenden Arbeitsschutzmaßnahmen stattfinden. Entsprechend kommen gerade im Lack- und Klebstoffbereich oft die weniger flüchtigen Polyisocyanate der entsprechenden monomeren Diisocyanate zum Einsatz.<sup>[12]</sup>

Auch die Herstellung von Weichschäumen mit aliphatischen Isocyanaten ist bekannt. Sie werden zum Beispiel zur Produktion nicht vergilbender BH-Polster<sup>[56, 161-162]</sup> oder für Wundauflagen<sup>[66, 163]</sup> verwendet. Aufgrund ihrer geringeren Reaktivität und ihrer höheren Kosten, sind dies bisher aber eher Nischenanwendungen und die Verwendung für die konventionelle Blockschaumstoffproduktion unüblich.

## 2.9 Statistische Versuchsplanung

Die Eigenschaften eines Produktes werden oft von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Um die relevanten Faktoren zu finden und ein Produkt oder einen Herstellungsprozess zu optimieren sind also viele einzelne Versuche notwendig. Dabei wird jeweils nur ein Faktor variiert (*one-factor-at-a-time* = OFAT), um die Ergebnisveränderung eindeutig einem Faktor zuschreiben zu können. Ein Versuch sollte mehrfach wiederholt werden, da so ausgeschlossen werden kann, dass es sich nur um zufällige Unterschiede der Messwerte handelt. Je höher die Anzahl an Wiederholungen ist, desto genauer können Veränderungen ermittelt werden, geringe Effekte würden bei zu wenigen Wiederholungen sonst durch die Ergebnisstreuung verdeckt. Mit zunehmender Anzahl an beeinflussenden Faktoren steigt die Anzahl an notwendigen Versuchen stark an. Mithilfe von statistischer Versuchsplanung (*Design of Experiments* = DoE) kann der Aufwand verringert werden.<sup>[164]</sup>

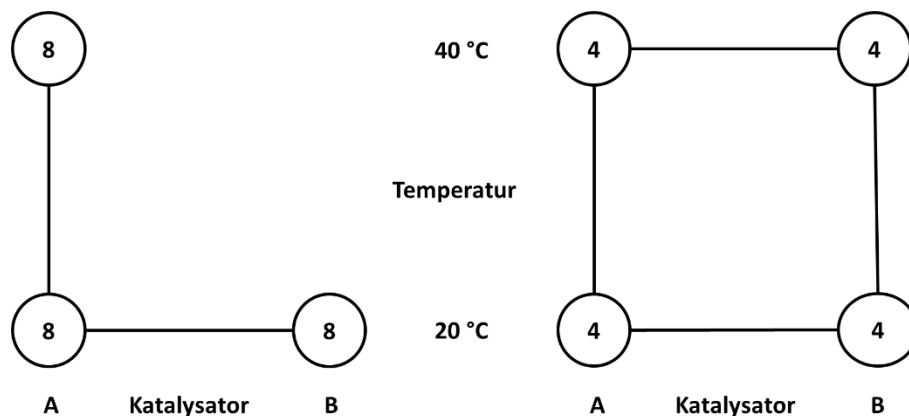


Abbildung 24: Beispielhafter Vergleich OFAT-Ansatz (links) und Versuchsplan (rechts).<sup>[164]</sup>

Abbildung 24 zeigt beispielhaft einen Vergleich zwischen einem OFAT-Ansatz und einem Versuchsplan. Unter der Annahme, dass zum Beispiel der Einfluss zweier unterschiedlicher Katalysatoren A und B und zweier unterschiedlicher Reaktionstemperaturen (20 °C und 40 °C) untersucht werden soll und für ein ausreichend genaues Ergebnis acht Wiederholungen je Faktorkombination notwendig sind, müssten für drei Kombinationen 24 Versuche durchgeführt werden. Beim statistischen Versuchsplan hingegen sind pro Kombination nur vier Wiederholungen nötig. Entscheidender Unterschied ist die Ausgewogenheit des Versuchsplanes, keiner Faktorkombination kommt eine höhere Bedeutung zu. So kann jedes Versuchsergebnis sowohl für die Berechnung des Temperatureinflusses als auch des Katalysatoreinflusses verwendet werden. Durch die Mehrfachnutzung der Ergebnisse werden Versuche eingespart. Trotz der für die Ausgewogenheit des Versuchsplanes notwendigen Berücksichtigung einer

weiteren Faktorkombination (Katalysator 2, bei hoher Temperatur) müssen nur 16 Versuche durchgeführt werden. Dabei nimmt die statistische Absicherung gegenüber dem OFAT-Ansatz nicht ab, da hier in einem Versuch mehrere Faktoren verändert werden. So muss eine Faktorkombination weniger oft wiederholt werden, trotzdem bleibt die Gesamtanzahl von Versuchen je Faktor die Gleiche wie beim OFAT-Ansatz. Zudem werden durch die vierte Faktorkombination sogar mehr Informationen gewonnen als beim OFAT-Ansatz, denn auch mögliche Wechselwirkungen zwischen den Faktoren können durch einen DoE-Plan untersucht werden. In diesem Beispiel kann also überprüft werden, ob der Einfluss durch eine Temperaturänderung auch vom gewählten Katalysator abhängt.<sup>[164-165]</sup>

Als Ergebnis der statistischen Versuchsplanung erhält man ein empirisches Modell, welches die Zusammenhänge zwischen den variierten Faktoren und den analysierten Zielgrößen (z.B. Reaktionszeit, Ausbeute, Charakteristika des Produktes) beschreibt. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass das Modell ausschließlich im untersuchten Raum gilt, eine Extrapolation ist nicht möglich.<sup>[164]</sup>

Je nach Fragestellung muss ein geeigneter Versuchsplan ausgewählt werden. Neben einem vollständig faktoriellen Zwei-Stufen Plan für zwei Faktoren, wie er im Beispiel in Abbildung 24 rechts dargestellt ist, sind zum Beispiel auch Pläne mit mehreren Faktoren und/oder mehreren Stufen, und Mischungspläne möglich.<sup>[164-165]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Mischungsplan als Ansatz gewählt, dessen Grundzüge daher im Folgenden kurz erläutert werden.

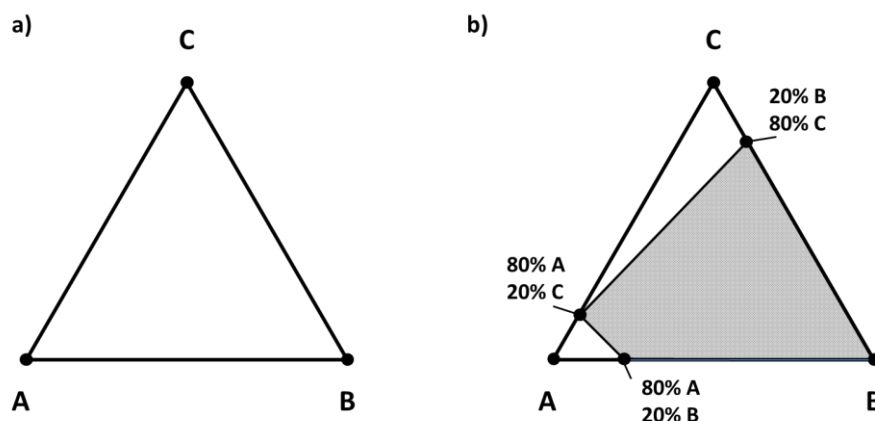


Abbildung 25: Versuchsraum einer ternären Mischung. a) ohne Begrenzungen b) mit Begrenzungen.

Als Faktoren für einen Mischungsplan dienen die verschiedenen Komponenten der Mischung. Einfach grafisch darstellbar ist eine ternäre Mischung aus den Komponenten A, B und C, die hier als Beispiel dienen soll. Als Versuchsraum ergibt sich ein gleichseitiges Dreieck (vgl.

Abbildung 25a), an dessen Eckpunkten jeweils eine Komponente als Reinstoff vorliegt. Entlang der Dreiecksseiten ergeben sich binäre Mischungen und in der Dreiecksfläche jeweils ternäre Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung. Jede Komponente kann einen Wert zwischen 0% und 100% annehmen, die Gesamtsumme aller Komponenten muss allerdings immer 100% betragen, die Mengen der drei Komponenten sind also voneinander abhängig. Können oder sollen alle oder ein Teil der Komponenten nicht jeden beliebigen Wert annehmen, so kann dies in Form von Begrenzungen realisiert werden.<sup>[164, 166]</sup> Beispielsweise darf Komponente A maximal zu 80% in der Mischung enthalten sein, um ein brauchbares Produkt zu erhalten, gleichzeitig müssen mindestens 20% der Mischung aus Komponente B bestehen. Daraus ergeben sich die in Abbildung 25b dargestellten Eckpunkte und die grau schraffierte Fläche als Versuchsraum, welcher nur einen Teil der für eine Mischung ohne Begrenzung erhaltenen Dreiecksfläche abdeckt.

Innerhalb des Versuchsraumes werden dann Versuche durchgeführt und die erhaltenen Produkte auf die gewünschten Zielgrößen hin untersucht. Als Zielgrößen können Eigenschaften der Mischung oder der daraus resultierenden Produkte dienen. Durch den Versuchsplan kann so untersucht werden ob und welche Eigenschaften durch die Mischungsverhältnisse beeinflusst werden.<sup>[164, 166]</sup>

Im Anschluss an die Auswertung der Versuche kann eine Zielgrößenoptimierung erfolgen. Durch die aus dem Versuchsplan erhaltenen Modelle werden idealerweise Punkte oder Bereiche im Versuchsraum gefunden, bei denen alle geforderten Kriterien an die Mischung beziehungsweise das Produkt daraus erfüllt werden, ein sogenannter *sweet spot*. Durch Vorgabe gewünschter Eigenschaften kann eine Faktorkombination berechnet werden, die Selbige dann erfüllt. Im Falle eines Mischungsplanes werden also die Komponentenverhältnisse zueinander berechnet, bei denen laut dem aufgestellten Modell die gewünschten Eigenschaften erhalten werden. Diese Faktorkombination kann anschließend praktisch realisiert und so die Güte des berechneten Modells überprüft werden. Mithilfe des DoE-Plans für Mischungen kann so mit geringerem Aufwand als beim OFAT-Ansatz, die für die gewünschten Ziele beste Zusammensetzung einer Mischung gefunden werden.<sup>[166]</sup>

### ***2.9.1 Auswertung eines statistischen Versuchsplanes (mithilfe einer Software)***

Mithilfe einer Statistik-Software kann das Aufstellen und die Auswertung eines DoE-Plans deutlich vereinfacht werden. Die Software gibt die relevanten Effekte an, berücksichtigt eventuell nicht realisierbare Versuche und die daraus resultierende Unausgewogenheit eines

---

Versuchsplanes und kann genutzt werden, um die Güte der angepassten Modelle zu bewerten und gegebenenfalls das Modell noch einmal zu verbessern. Die zuvor beschriebene Zielgrößenoptimierung kann ebenfalls ohne großen Aufwand erfolgen, da die Software die geeigneten Faktorkombinationen für eine Optimierung berechnet.

Nach der Durchführung der Versuche schließt sich die Auswertung der Ergebnisse an. Für jede einzelne Zielgröße wird dabei ein individuelles Modell errechnet. Als Ausgangspunkt sind grundsätzlich lineare aber auch Modelle höherer Ordnung denkbar. Sie beschreiben die Abhängigkeit der jeweiligen Zielgröße von den einzelnen Faktoren, daher sind bei nicht linearen Zusammenhängen Modelle höhere Ordnung sinnvoll, oft werden quadratische Modelle eingesetzt. Die Anpassung erfolgt mithilfe einer Regressions- oder Varianzanalyse, dabei können verschiedene Algorithmen beziehungsweise Verfahren verwendet werden. Bei einer Rückwärtseliminierung beispielsweise werden nach und nach Terme aus dem Modell entfernt. Ob Terme entfernt werden, wird über das Signifikanzniveau  $\alpha$  bestimmt, das standardmäßig bei 0,05 liegt. Das bedeutet, dass mit einer Wahrscheinlichkeit von 5% ein Effekt gefunden wird, der eigentlich nicht vorhanden ist. Ausgehend von einem Startmodell wird der Term mit der höchsten Wahrscheinlichkeit (p-Wert) eliminiert und die übrigen p-Werte neu berechnet, die Eliminierung erfolgt bis alle p-Werte unter 0,05 liegen und damit signifikant sind. Neben diesem Verfahren ist auch eine Vorwärtsauswahl denkbar. Es kann zudem notwendig sein die Hierarchie der Terme zu beachten. Dabei wird berücksichtigt, dass alle in einer Wechselwirkung enthaltenen Einzelterme auch im Modell enthalten sein müssen. Ist zum Beispiel der Dreifachwechselwirkungsterm ABC signifikant, müssen auch die Einzelterme A, B und C sowie die Zweifaktorwechselwirkungen (AB, AC und BC) im Modell enthalten sein.<sup>[164]</sup> Mithilfe der Software kann eine automatische Modellauswahl erfolgen. Dazu wird zunächst ein Modell als Startpunkt gewählt und dieses reduziert, indem nicht signifikante Terme entfernt werden. Es können verschiedene Kriterien ausgewählt werden, die darüber entscheiden, welche Terme im Modell enthalten bleiben. Zur Auswahl stehen das Akaike Informationskriterium für kleine Stichprobengrößen ( $AIC_C$ ) und das Bayesianische Informationskriterium (BIC), die gerade erläuterte Auswahl anhand der p-Werte und ein vollständig hierarchisches Modell, bei dem mithilfe des Bestimmtheitsmaßes vollständige Modelle verglichen und das Beste ausgewählt wird.<sup>[167]</sup> Je nach gewähltem Versuchsplandesign können aus den verschiedenen Auswahlverfahren die gleichen oder voneinander abweichende Modelle erhalten werden. Daher ist es wichtig, anschließend die Güte des Modells zu bewerten.<sup>[164, 167]</sup> Dafür gibt die Software, mit der im Rahmen dieser Arbeit die Auswertung des DoE-Plans erfolgt, mithilfe einer Varianzanalyse (ANOVA) verschiedene Werte an.<sup>[165]</sup> Es werden das ermittelte Modell



mit seinen Einzelfaktoren und die Residuen, bestehend aus dem Lack-of-Fit und dem Fehler (*Pure-Error*) angegeben.<sup>[168]</sup> Die Residuen beschreiben die Schwankung der Daten die durch das Modell nicht erklärt werden. Dabei sind die Abweichung der tatsächlichen Mittelwerte von der Modellfunktion (Lack-of-Fit) und der Fehler, der sich aus den Unterschieden zwischen einzelnen Versuchswiederholungen ergibt (*Pure-Error*), berücksichtigt.<sup>[164, 168]</sup> Für diese Faktoren wird jeweils die Abweichungsquadratsumme (Q), das heißt die Summe der quadrierten Abweichung jedes einzelnen Ergebnisses von der angepassten Modellfunktion, bestimmt. Sie soll so klein wie möglich sein, um einen guten Fit des Modells zu erhalten.<sup>[164-165]</sup> Der Gesamtwert von Q ( $Q_{Ges.}$ ) kann zur Bewertung der Güte des Modells dienen und setzt sich zusammen aus dem Beitrag des Modells und der Residuen (vgl. Formel (11)):<sup>[164]</sup>

$$Q_{Ges.} = Q_{Modell} + Q_{Residuen} \quad (11)$$

Für die weiteren Berechnungen und Bewertungen ist des Weiteren die Anzahl der Freiheitsgrade  $f$  angegeben. Wird ein Modell durch die zuvor genannten Auswahlverfahren reduziert, so sind die Freiheitsgrade der nicht signifikanten Terme in den Residuen enthalten. Mithilfe von  $f$  und  $Q$  wird jeweils für die angegebenen Faktoren das mittlere Abweichungsquadrat (MQ) nach Formel (12) errechnet. Das MQ ist analog zur Varianz der Mittelwerte.<sup>[165]</sup>

$$MQ = \frac{Q}{f} \quad (12)$$

Aus dem MQ wird dann jeweils der F-Wert berechnet in Formel (13), beispielhaft für das Modell dargestellt.<sup>[165]</sup>

$$F - Wert = \frac{MQ_{Modell}}{MQ_{Residuen}} \quad (13)$$

Der F-Wert wird mit einer F-Verteilung mit der gleichen Anzahl an Freiheitsgraden verglichen, die Breite der Verteilung ist abhängig von  $f$ . Innerhalb der Verteilung gibt es einen Bereich, in dem nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit Werte liegen, wenn keine Effekte vorliegen. Für ein festgelegtes Signifikanzniveau  $\alpha$  ergeben sich für unterschiedliche Freiheitsgrade kritische F-Werte ab denen ein Faktor signifikant ist. Liegt der berechnete F-Wert über dem kritischen Wert, ist der betrachtete Faktor signifikant.<sup>[164-165]</sup> Anhand des F-Wertes kann man aus Tabellen ähnlich zum kritischen F-Wert auch den p-Wert ablesen, er entspricht

---

der Fläche unter der F-Verteilung oberhalb des ermittelten F-Wertes. Dies ist auch eine Möglichkeit, um abzulesen, ob der betrachtete Faktor signifikant oder sogar hochsignifikant ist. Ist der F-Wert so groß, dass der p-Wert unter 0,05 fällt, so ist der Faktor signifikant und mit einer Sicherheit von 95% hat der Term tatsächlich einen Effekt auf die Zielgröße, bei einem Wert von 0,01 oder weniger spricht man von einem hochsignifikanten Einfluss.<sup>[165]</sup> Für das errechnete Modell sollte der F-Wert hoch respektive der p-Wert niedrig sein, für den Lack-of-Fit hingegen sollte sich ein niedriger F-Wert und damit ein hoher p-Wert ergeben, damit dieser nicht signifikant ist und dementsprechend das errechnete Modell gut zu den tatsächlichen Messdaten passt.

Zur eigentlichen Bewertung der Güte des Modells sind besonders die verschiedenen Ausdrücke für das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ -Werte) wichtig.  $R^2$  ist ein Maß für die Streuung der Antwortvariablen, es kann nach Formel (14) aus den zuvor bestimmten Daten berechnet werden und sollte bei einer guten Anpassung nah am Wert von eins liegen.<sup>[164]</sup>

$$R^2 = \frac{Q_{Modell}}{Q_{Ges.}} = 1 - \frac{Q_{Residuen}}{Q_{Ges.}} \quad (14)$$

Da jedoch bei einer hohen Anzahl an Termen im Modell, auch wenn diese nicht signifikant sind, ein größerer  $R^2$ -Wert resultieren kann, der die eigentliche Präzision des Modells verfälscht, wird bei Versuchsplänen auf den angepassten  $R^2$ -Wert ( $R^2_{adj.}$ ) und den vorhergesagten  $R^2$ -Wert ( $R^2_{pred.}$ ) zurückgegriffen. Im Gegensatz zum  $R^2$ -Wert kann an diesen Werten abgelesen werden, ob das Modell nicht signifikante Terme enthält.<sup>[165, 169]</sup>

$$R^2_{adj.} = 1 - \left( \frac{Q_{Residuen}}{f_{Residuen}} \bigg/ \frac{(Q_{Residuen} + Q_{Modell})}{(f_{Residuen} + f_{Modell})} \right) \quad (15)$$

$R^2_{adj.}$  (Berechnung vgl. Formel (15)<sup>[168]</sup>) gibt wie  $R^2$  die Streuung der Antwortvariablen, allerdings angepasst an die Anzahl an Termen im Modell an. Mit zunehmender Anzahl an Termen, die im Modell berücksichtigt sind, nimmt der Wert ab, wenn diese überflüssig sind.<sup>[168]</sup>

$$R^2_{pred.} = 1 - \frac{PRESS}{Q_{Ges.}} \quad (16)$$

Der  $R^2_{pred.}$  (Berechnung vgl. Formel (15)(16)) sagt etwas über die Präzision von durch das

Modell neu vorhergesagten Ergebnissen aus.<sup>[164-165]</sup> Die Berechnung erfolgt ähnlich zu der von  $R^2$ , hier wird statt  $Q_{\text{Residuen}}$  PRESS (*predicted sum of squares*) verwendet.<sup>[164]</sup> PRESS ist ein Maß für die Prognosefähigkeit des Modells - je kleiner der Wert, desto besser passt das Modell. Er wird wie  $Q_{\text{Residuen}}$  berechnet, allerdings wird der gerade betrachtete Punkt bei der Modellberechnung nicht berücksichtigt (Kreuz-Validierung). Das neu angepasste Modell wird dann verwendet, um den betrachteten Punkt vorherzusagen, die Abweichung des Punktes von der Modellfunktion wird berechnet und quadriert (Q). Die Summe der Werte für Q von allen Messwerten entspricht der Kennzahl PRESS.<sup>[164-165]</sup> Sollten die Werte für  $R_{adj.}^2$  und  $R_{pred.}^2$  weiter als 0,2 voneinander entfernt liegen, sind die Daten für eine passende Modellierung nicht gut geeignet oder das Modell passt nicht zu den Daten.<sup>[168]</sup>

Eine letzte wichtige Größe ist die adäquate Präzision der Messung, sie sagt etwas über das Signal-zu-Rausch Verhältnis aus und sollte einen Wert von mehr als 4 aufweisen.<sup>[168]</sup>

Neben der rechnerischen Überprüfung sollte die Anpassung des Modells an die Daten auch graphisch bewertet werden. Dabei ist wichtig, ob die Residuen normalverteilt sind, die Versuchsergebnisse einen Trend aufweisen, oder die Standardabweichung von der Ergebnisgröße abhängt.<sup>[164-165, 170]</sup> Bei einer Abhängigkeit der Standardabweichung von der Ergebnisgröße kann eine Transformation der Messwerte sinnvoll sein.<sup>[164-165]</sup> Ein Beispiel dafür ist die Box-Cox Transformation,<sup>[164]</sup> die auch bei der hier verwendeten Software zum Einsatz kommt. Die Software prüft die Notwendigkeit einer Transformation und schlägt gegebenenfalls eine geeignete Möglichkeit vor.

Nach dem Ermitteln und Bewerten aller Modelle können diese anschließend genutzt werden, um neue Faktorkombinationen zu berechnen und damit eine Zielgrößenoptimierung durchzuführen, oder die Vorhersagegüte der Modelle durch Wiederholungsversuche zu überprüfen.

## 3. Experimentelle Methoden

### 3.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien werden zur besseren Übersichtlichkeit in die Kategorien bei der PU-Schaumherstellung eingeteilt.

#### A-Komponenten

Polyole: Cardyon<sup>®</sup> LC05, LC06 und LC07 (Covestro)

Monole: 1-Butanol (BuOH, azelis); 2-Butanol (sec-BuOH, 99%, abcr); Ethanol (EtOH, entwässert, vergällt mit 2,17% Toluol, azelis); Methanol (MeOH, azelis); 1-Octanol (OctOH, 99%, Acros Organics); Polyether LB25 (Covestro); tert-Butanol (tert-BuOH, 99%, abcr)

Kettenverlängerer: Diethylenglykol (DEG, Brenntag)

Kettenvernetzer: Diethanolamin (DEA, 98%, Oqema)

Treibmittel: Wasser (vollentsalzt)

Stabilisatoren: Tegostab<sup>®</sup> BF2370 (Evonik); Tegostab<sup>®</sup> B8783 LF 2 (Evonik)

Zellöffner: Ortegol<sup>®</sup> 500 (Evonik)

Kombinationsprodukt aus UV-Stabilisatoren und Antioxidantien: Tinuvin<sup>®</sup> B75 (BASF)

Gelkatalysatoren: Zinn(II)bis(2-ethylhexanoat) ( $\text{SnOct}_2$ , 75-100%  $\text{SnOct}_2$  in 2-Ethylhexansäure, Markenname: Dabco<sup>®</sup> T9, Evonik); Zinn(II)bis(neodecanoat) ( $\text{SnNeo}_2$ , 70-90%  $\text{SnNeo}_2$  in Neodecansäure, Markenname: Kosmos<sup>®</sup> Pro 1, Evonik), Dimethylzinndineo-decanoat ( $\text{Me}_2\text{SnNeo}_2$ , Markenname: Fomrez<sup>®</sup> UL-28, Momentive); Bismut(III)tris(2-ethylhexanoat) ( $\text{BiOct}_3$ , 70-80%  $\text{BiOct}_3$  in 2-Ethylhexansäure, Markenname: Borchi<sup>®</sup> Kat 24, Borchers); Bismut(III)tris(neodecanoat) ( $\text{BiNeo}_3$ , >70%  $\text{BiNeo}_3$  in Neodecansäure, Markenname: Borchi<sup>®</sup> Kat 315, Borchers); Zink(II)bis(2-ethylhexanoat) ( $\text{ZnOct}_2$ , 100%, Markenname: Borchi<sup>®</sup> Kat 22, Borchers); Zink(II)bis(neodecanoat) ( $\text{ZnNeo}_2$ , 70-80%  $\text{ZnNeo}_2$  in Fettsäureester, Markenname: Borchi<sup>®</sup> Kat 0761, Borchers);  $\text{ZnNeo}_2$  (70-80%  $\text{ZnNeo}_2$  in Naphta (hydrotreated, schwer), Markenname: Borchi<sup>®</sup> Kat 15, Borchers)

Treibkatalysatoren: Bis[2-(N,N-dimethylamino)ethyl]ether (BDMAEE, 97%, Sigma-Aldrich); 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, (DBU, Apollo Scientific); 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG, 99%, Sigma-Aldrich)

### B-Komponente

Diisocyanate: Toluoldiisocyanat (TDI, Markenname: Desmodur<sup>®</sup> T80, Covestro); Isophorondiisocyanat (IPDI, Markenname: Desmodur<sup>®</sup> I, Covestro); 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI, Markenname: Desmodur<sup>®</sup> H, Covestro); 1,5-Pentamethylendiisocyanat (PDI, Covestro)

Polyisocyanate: PDI-Trimer (Markenname: Desmodur<sup>®</sup> eco N 7300, Covestro); HDI-Trimer (Markenname: Desmodur<sup>®</sup> N3600, Covestro)

NCO-terminiertes PDI-Prepolymer: hergestellt Covestro intern aus PDI und Cardyon<sup>®</sup> LC07 (NCO-Wert = 6,0%;  $\eta_{23\text{ }^\circ\text{C}}=6060\text{ mPa}\cdot\text{s}$ )

### Weitere Chemikalien

Aceton (min. 99,9%, azelis), n-Butylamin (99,5%, Sigma-Aldrich), Xylol (azelis), Salzsäure (HCl, 1 N, Honeywell Fluka), THF (>99,8%, Fisher Scientific), Toluol (>99,8%, Sigma-Aldrich)

Alle Chemikalien werden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

## **3.2 Charakterisierungsmethoden**

Die grafische Darstellung aller Daten, die aus der Charakterisierung der Proben erhalten werden, erfolgt mithilfe der Software Origin 2016G 32bit bzw. OriginPro 2020 (OriginLab Corporation). Einzige Ausnahme sind die Daten aus der statistischen Versuchsplanung, welche mit der Software Design-Expert (Version 11, Stat-Ease) ausgewertet werden.

### **3.2.1 NCO-Wert Bestimmung**

Der NCO-Wert einer Probe wird titrimetrisch (automatische Titration nach pH-Wert) mithilfe eines Titrators (888 Titrande mit Touch Control und zusätzlichem 805 Dosimaten) der Firma Metrohm bestimmt. Dazu werden zwischen 1 g bis 1,5 g der Probe eingewogen und in etwa 80 mL Aceton gelöst. Zur Probe werden anschließend 20 mL einer 1 N Lösung von n-Butylamin in Xylol dosiert und die Probe mit 1 N HCl titriert. Das Gerät berechnet aus der Probeneinwaage und dem Verbrauch von HCl am Äquivalenzpunkt den NCO-Wert, alternativ kann dieser auch nach Formel (4) berechnet werden.

### 3.2.2 Berechnung der theoretischen Netzwerk-, Urethan- und Ureadichte

Je nach Funktionalität und Menge der verwendeten A- und B-Komponenten ergeben sich unterschiedliche theoretische Netzwerk-, Urethan und Ureadichte im Schaum. Mithilfe von vereinfachten Formeln, die den Masseverlust durch das Freiwerden des CO<sub>2</sub> nicht berücksichtigen, werden die Urethan- und Harnstoff- bzw. Ureadichte berechnet. Diese Werte entsprechen der Menge an gebildeten Urea- bzw. Urethanbindungen (in mol) pro kg Material. Die Urethandichte wird nach Formel (17) und die Ureadichte nach Formel (18) berechnet.

$$\text{Urethandichte [mol} \cdot \text{kg}^{-1}] = \frac{\sum_i F_{n,OH_i} \cdot n_i}{m_{\text{Mischung}}} \quad (17)$$

$$\text{Ureadichte [mol} \cdot \text{kg}^{-1}] = \frac{(\sum_i F_{n,NH_i} \cdot n_i) + n_{H_2O}}{m_{\text{Mischung}}} \quad (18)$$

Mit:

$F_{n,OH_i} / F_{n,NH_i}$  = OH- bzw. NH-Funktionalität der A-Komponente i

$n_i$  = Stoffmenge der A-Komponente i [mol]

$n_{H_2O}$  = Stoffmenge Wasser [mol]

$m_{\text{Mischung}}$  = Summe der Gewichtsteile der Reaktionsmischung aus A- und B-Komponenten exklusive Katalysatoren und Stabilisatoren [kg]

Die Netzwerkdichte wird nach einer intern eingesetzten vereinfachten Formel berechnet, der Massenverlust wird nicht berücksichtigt ebenso wie der Index, bei einem Index kleiner bzw. größer 100 ergeben sich daher Abweichungen. Beim maximal verwendeten Index von 110 sind die Abweichungen aber sehr gering.

### 3.2.3 Infrarotspektroskopie

Für die Untersuchung der Proben mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR) in abgeschwächter Totalreflexion (ATR) wird ein Spektrometer des Typs Spectrum Two der Firma PerkinElmer (Detektor: LiTaO<sub>3</sub>, Strahlenteiler: KBr-Fenster) mit einem ATR-Einsatz (UATR Two, PerkinElmer) mit einem Diamantkristall verwendet. Die Messungen erfolgen bei Raumtemperatur in einem Messbereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 450 cm<sup>-1</sup> mit 10 Scans (Auflösung 4 cm<sup>-1</sup>), bzw. 1800 cm<sup>-1</sup> bis 1500 cm<sup>-1</sup> mit 32 Scans (Auflösung 4 cm<sup>-1</sup>). Zunächst wird ein

Hintergrundspektrum zur Subtraktion von den gemessenen Spektren aufgenommen. Von den Proben wird im Falle einer Flüssigkeit mithilfe einer Pipette genügend Probe aufgetragen um das Diamantfenster zu bedecken. Im Falle von Feststoffen wird eine ausreichende Menge der Probe so aufgebracht, dass das Diamantfenster bedeckt ist und die Substanz anschließend mit einem Stempel zusätzlich fixiert. Die Aufnahme der Spektren erfolgt mit der Software Spectrum IR (Version 10.6.1, PerkinElmer), die Auswertung mithilfe von Spectrum IR (Version 10.6.1, PerkinElmer) und Origin 2016G 32bit (OriginLab Corporation).

### ***3.2.4 Viskositätsmessungen***

Die Messungen zur dynamischen Viskosität erfolgen auf einem Rheometer MCR 301 der Firma AntonPaar. Es wird eine Kegel-Platte Geometrie mit einem Spaltabstand von 0,047 mm verwendet. Als Messparameter werden eine konstante Scherrate von 50 Hz und eine Plattentemperatur von 45 °C verwendet. Die Aufnahme der Messwerte (für 60 s Messungen im Abstand von je 6 s) erfolgt mithilfe der Software Rheoplus/32 (Version 3.61, Anton Paar). Aus dem Mittelwert der 10 Messwerte ergibt sich die dynamische Viskosität  $\eta$  der Probe.

Die Messungen zur Viskositätsentwicklung reaktiver Proben werden auf einem Rheometer MCR 301 der Firma AntonPaar in einer Platte-Platte Geometrie mit einem Spaltabstand von 1 mm bei 45 °C durchgeführt. Die Scherrate beträgt 1 Hz, die Amplitude 5%. Die Aufnahme der Messwerte (für maximal 60 min Messungen im Abstand von je 30 s) erfolgt mithilfe der Software Rheoplus/32 (Version 3.62, Anton Paar). Die einzelnen Messwerte werden anschließend gegen die Messzeit, welche der Reaktionszeit entspricht, aufgetragen.

### ***3.2.5 Gelpermeationschromatographie***

Die Molmassenverteilungen werden mithilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Dazu kommt ein GPC-Aufbau der Firma Hewlett Packard/Agilent mit einer HPLC-Pumpe (HP 1100, Hewlett Packard, Agilent) und einem RI-Detektor (1260 Infinity, Agilent) sowie vier aufeinanderfolgenden Säulen (zwei PSS SDV 50 Å Säulen, mit 5 µm Partikelgröße und zwei PSS SDV 100 Å Säulen, ebenfalls mit 5 µm Partikelgröße) zum Einsatz. Die Trennung erfolgt bei einer konstanten Temperatur von 35 °C. Als Eluent wird THF mit Toluol als internem Standard verwendet, die Flussrate beträgt 0,6 mL·min<sup>-1</sup>, das Injektionsvolumen 40 µL. Für die Kalibrierung werden Poly(styrol)standards von PSS verwendet.

Die Messungen werden mithilfe der Software PSS-WinGPC Unichrom (PSS) durchgeführt

---

und ausgewertet. Die graphische Auftragung erfolgt in Origin.

### **3.2.6 Massenspektrometrie**

Für die massenspektrometrische Untersuchung wird eine Kopplung aus Flüssigchromatographie mit hochaufgelöster Massenspektrometrie (LC-HRMS) verwendet. Die Ionisierung erfolgt mittels Elektro-Spray-Ionisation (ESI). Es wird ein Massenspektrometer des Typs Xevo G2-XS mit ACQUITY UPLC Einlasssystem und Quadrupol-Flugzeitanalysator (Q-ToF) der Firma Waters verwendet. Die Trennung mittels LC erfolgt mithilfe einer Kinetex C18 Säule mit 1,7  $\mu\text{m}$  Partikeldurchmesser bei 40 °C Säulentemperatur. Das Injektionsvolumen beträgt 1  $\mu\text{L}$ , die Flussrate 0,45 mL/min. Als Eluenten werden Wasser (Eluent A) und Acetonitril (Eluent B), jeweils mit 0,05% Ameisensäure versetzt, verwendet. Dabei werden zunächst eine Mischung aus 80% Eluent A und 20% Eluent B, dann 100% Eluent B und anschließend wieder eine Mischung aus 80% Eluent A und 20% Eluent B eingesetzt. Vor der Messung werden die Proben über Nacht in THF und Methanol gelöst und verdünnt.

### **3.2.7 Dichtebestimmung**

Die Dichtebestimmung erfolgt an zwei oder drei quaderförmigen Messkörpern nach DIN EN ISO 845. Aus den Abmessungen des Prüfkörpers wird nach Formel (19) die Dichte ( $\rho$ ) erhalten.

$$\rho [kg \cdot m^{-3}] = \frac{m}{V} \cdot 10^6 \quad (19)$$

Mit:

$m$  = Masse des Prüfkörpers [g]

$V$  = Volumen des Prüfkörpers [ $\text{mm}^3$ ]

### **3.2.8 Zug-Dehnungs-Eigenschaften**

Die Bestimmung der Zugfestigkeit ( $\sigma$ ) und der Bruchdehnung ( $\varepsilon$ ) werden mithilfe einer Zug-Dehnungs-Messung nach DIN EN ISO 1798 bestimmt. Dafür werden aus den Schäumen die in Abbildung 26 dargestellten Prüfstäbe mit den angegebenen Maßen (Angaben in mm) geschnitten, die Dicke der Probenkörper muss zwischen 10 mm und 15 mm liegen.



Die Messlänge zur Bestimmung der Zug-Dehnungs-Eigenschaften liegt dabei wie angegeben zwischen 25 mm und 50 mm.

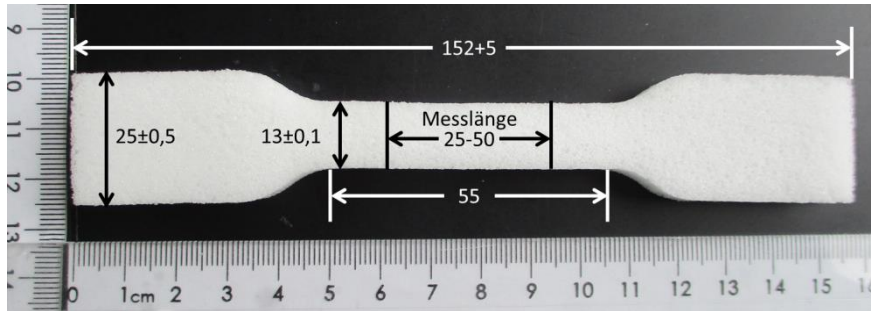


Abbildung 26: Prüfkörper für Zug-Dehnungs-Messungen mit Angabe der erforderlichen Maße (alle Angaben in mm).

Die Messungen erfolgen bei 22 °C und 47 % relativer Luftfeuchte. Es wird das Prüfgerät BZ2-MM020TH.ZW02 der Firma Zwick/Roell verwendet (Kraftmessdose 500N, Dehnungsaufnehmer Zwick MultiXtens). Die Zuggeschwindigkeit beträgt 500 mm·min<sup>-1</sup>. Die Werte für  $\sigma$  werden nach Formel (20)<sup>[171]</sup> die für  $\varepsilon$  nach Formel (21)<sup>[171]</sup> aus den Messwerten bestimmt.

$$\sigma \text{ [kPa]} = \frac{F}{A_{Zug}} \cdot 10^3 \quad (20)$$

Mit:

$F$  = maximale Kraft beim Bruch [N]

$A_{Zug}$  = mittlere Anfangsquerschnittsfläche des Probenkörpers [mm<sup>2</sup>]

$$\varepsilon \text{ [%]} = \frac{(l - l_0)}{l_0} \cdot 100 \quad (21)$$

Mit:

$l$  = Messlänge beim Bruch [mm]

$l_0$  = Anfangslänge [mm]

Es werden 5 Prüfkörper vermessen und aus den Ergebnissen die mittlere Zugfestigkeit und Bruchdehnung bestimmt.

### 3.2.9 Stauchhärtemessung

Die Bestimmung der Stauchhärte ( $CV$ ) erfolgt nach DIN EN ISO 3386-1. Für die Messungen werden zwei bzw. drei Prüfkörper mit den Dimensionen 6 cm x 6 cm x 3 cm geschnitten. Die Prüfungen werden auf dem Gerät 2,5kN RetroLine der Firma Zwick/Roell bei 22 °C und 47% relativer Luftfeuchte durchgeführt. Die Messgeometrie besteht aus einer Grundplatte, auf die der Probenkörper gelegt wird, und einer Druckplatte. Zu Beginn der Messung entspricht der Abstand zwischen beiden Platten der Höhe der Probe. Die Messungen bestehen aus drei Vorzyklen und einem anschließenden Messzyklus, wobei für den ersten Vorzyklus und den Messzyklus Daten erfasst werden. Ein Zyklus besteht aus einer Deformation mit einer Geschwindigkeit von 100 mm·min<sup>-1</sup> im Bereich von 0 bis 70 % und einer Entlastung bis die Messplatten wieder den Ursprungsabstand erreicht haben. Aus den Messwerten wird die Druckspannung/Stauchhärte bei verschiedenen Deformationen bestimmt. Ein häufig angegebener Wert ist die Stauchhärte bei 40 % Verformung ( $CV_{40}$ ), die sich nach Formel (22) berechnen lässt.<sup>[172]</sup> Zusätzlich kann aus der Fläche der Hysteresekurve eines vollständigen Be- und Entlastungszyklus die Dämpfung der Probe bestimmt werden.

$$CV_{40}[\text{kPa}] = \frac{F_{40}}{A_{\text{Stauch}}} \cdot 1000 \quad (22)$$

Mit:

$CV_{40}$  = Stauchhärte/Druckspannungswert bei einer Verformung von 40% [kPa]

$F_{40}$  = Kraft bei 40 % Verformung, ermittelt im 4. Belastungszyklus [N]

$A_{\text{Stauch}}$  = Oberfläche des Probenkörpers [mm<sup>2</sup>]

Aus den Messwerten für drei Prüfkörper (in seltenen Fällen zwei Prüfkörper) wird ein Mittelwert gebildet und als  $CV_{40}$ -Wert angegeben. Aus der linearen Anfangssteigung der Hysteresekurven kann zudem noch der E-Modul ( $E_{\text{comp.}}$ ) bestimmt werden. Dazu wird an die Kurve im Verformungsbereich von 1% bis 2% eine Gerade angepasst und deren Steigung bestimmt, für die Schäume in Kapitel 4.2.3 davon abweichend im Bereich von 0,05% bis 1% und im 4. Messzyklus falls möglich im Bereich von 2% bis 3%. Auch hier wird jeweils der Mittelwert aus mehreren Messungen gebildet.

### **3.2.10 Druckverformungsrest**

Der Druckverformungsrest (*DVR*) wird nach DIN EN ISO 1856 bestimmt. Dazu werden jeweils drei Prüfkörper der Maße 5 cm x 5 cm x 2,5 cm geschnitten. Diese werden so zwischen zwei Platten gespannt, dass sie um 50% komprimiert werden und so für 22 h in einem Ofen bei 70 °C gelagert. Anschließend werden die Schäume aus der Kompressionshalterung entfernt und nach 30 min Lagerung bei 22 °C die Höhe der Prüfkörper bestimmt. Nach folgender Formel kann dann der *DVR* bestimmt werden:<sup>[173]</sup>

$$DVR [\%] = \frac{d_0 - d_r}{d_0} \cdot 100 \quad (23)$$

Mit:

$d_0$  = ursprüngliche Dicke des Probenkörpers [cm]

$d_r$  = Dicke des Probenkörpers nach der Erholung [cm]

Es werden 3 Prüfkörper untersucht und der mittlere *DVR* als Ergebnis angegeben.

### **3.2.11 Luftdurchlässigkeit**

Die Luftdurchlässigkeitsmessung wird nach DIN EN ISO 7231 durchgeführt. Es werden drei Prüfkörper der Maße 5,1 cm x 5,1 cm x 2,5 cm geschnitten. Die Prüfung erfolgt bei 22 °C und 47% rel. Luftfeuchte an dem Prüfgerät FX 3300 LabAir der Firma Textest Instruments. Die Proben werden auf eine luftdurchlässige Öffnung gelegt und Luft durch den Schaum geleitet, dabei wird ein konstanter Differenzdruck von 125 Pa angelegt. Als Messwert wird der Luftstrom erhalten [L·min<sup>-1</sup>], welcher ein Maß für die Luftdurchlässigkeit und damit Offenelligkeit des Schaumes ist.

### **3.2.12 Dynamisch-mechanische Analyse**

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) erfolgt im Drehschwingungsverfahren (DIN EN ISO 6721-7). Dabei wird eine Schaumprobe mit einer Dicke und Breite von jeweils 8 mm und einer freien Länge von 32 mm eingespannt und eine erzwungene Torsionsschwingung mit einer Frequenz von 1 Hz angelegt, die Scherdeformation beträgt 0,1%. Die Messung erfolgt über einen Temperaturbereich von -80 °C bis 160 °C (bei einigen Proben nur bis 120 °C) mit

einer Heizrate von  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Es wird ein Rheometer MCR 302 der Firma AntonPaar, welches mit einer Messzelle (CTD450) und einem Kühlgerät (EVU20) ausgestattet ist, verwendet. Es werden der Speichermodul ( $G'$ ) und der Verlustmodul ( $G''$ ) bestimmt, daraus lässt sich zusätzlich der Verlustfaktor  $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$  berechnen. Alle Größen werden gegen die Messtemperatur aufgetragen.

### **3.2.13 Dynamische Differenzkalorimetrie**

Die Analyse der Schaumproben mit Di- und Polyisocyanaten mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) erfolgt mithilfe eines Kalorimeters DSC 3+<sup>e</sup> der Firma Mettler Toledo in einem Temperaturbereich von  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Aufheiz- bzw. Abkühlrate beträgt  $20 \text{ K/min}$ , als Spülgas wird Stickstoff ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) verwendet. Es werden zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen durchlaufen. Die DSC-Messungen aller übrigen Proben werden davon abweichend mithilfe eines Kalorimeters DSC Q2000 der Firma TA Instruments durchgeführt. Auch hier wird der Temperaturbereich von  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Aufheizrate von  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  untersucht. Die Probe durchläuft zwei Aufheizungen und wird dazwischen mit einer ballistischen Kühlrate von  $320 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  abgekühlt. Als Spülgas wird Stickstoff ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) verwendet.

### **3.2.14 Rasterkraftmikroskopie**

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM – *atomic force microscopy*) zur Visualisierung der Schaummorphologie erfolgt mithilfe eines AFM-Mikroskops Cypher S der Firma Asylum Research – Oxford Instruments. Es wird jeweils eine Schaumprobe bei Umgebungstemperatur präpariert und untersucht und eine Probe mithilfe eines Epoxidharzes kalteingebettet und bei tiefen Temperaturen präpariert und gemessen. Die Messungen erfolgen in einem amplituden- und frequenzmodulierten Messmodus (AMFM).

### **3.2.15 Zellgrößenbestimmung**

Zur Bestimmung der Zellgröße werden aus den Schaumproben flache Probenkörper (Scheiben mit maximal  $5 \text{ cm}$  Dicke senkrecht zur Steigrichtung) herausgeschnitten. Die Schnittfläche wird anschließend mithilfe einer Farbrolle und einem Stempelkissen oder eines breiten Markers schwarz angefärbt. Dabei soll nur die erste Zellschicht angefärbt werden.

Anschließend wird ein Scan des Schaums (in Graustufen) aufgenommen. Dazu wird ein Scanner EPSON Perfection V370 Photo der Firma EPSON verwendet, die Auflösung des Scans beträgt 4800 dpi. Die Aufnahme erfolgt mithilfe der Software EPSON Scan, die Auswertung mithilfe der Software ImageJ (Fiji). Die Auswertung der Zellgröße erfolgt nach einem literaturbekannten Verfahren<sup>[174]</sup>. Dazu wird zuerst ein rechteckiger Bereich der Scans ausgewählt der etwa 500 bis 1000 Zellen enthält. Um für einen späteren Schritt der Analyse einen Toleranzwert abschätzen zu können, wird manuell der Durchmesser von fünf zufällig ausgewählten Zellen bestimmt. Anschließend wird das Bild binarisiert, es wird ein Schwarz-Weiß-Bild erhalten. Durch einen euklidischen Distanztransformationalgorithmus (*Exact Signed Euclidian Distance Transformation* - EDT) wird das Bild konvertiert und anschließend werden mithilfe einer Wasserscheidentransformation (*watershed method*) die Zellen rekonstruiert. Für die Rekonstruktion wird der zuvor bestimmte Toleranzwert benötigt, er entscheidet darüber, wie weit bei der Transformation nach der nächsten Grenze eines Bereiches (Zelle) gesucht wird und beeinflusst daher wie viele Zellen gefunden/rekonstruiert werden. Der Toleranzwert muss zur tatsächlichen Zellgröße passen, andernfalls wird das Bild übersegmentiert und künstliche nicht vorhandene Zellen erhalten (zu niedriger Toleranzwert) oder zu wenige Zellen werden gefunden und ein falscher, zu großer Zelldurchmesser errechnet (zu hoher Toleranzwert). Die Qualität der Rekonstruktion wird in einem folgenden Schritt daher bewertet, indem sie über die tatsächliche Scanaufnahme gelegt wird. Passt die Rekonstruktion nicht gut genug, wird der Toleranzwert noch einmal verändert, dies wird so lange wiederholt, bis die Qualität der Rekonstruktion ausreicht. Die rekonstruierten Zellen können dann bezüglich ihrer Größe und Form analysiert werden. In diesem Fall soll die Auswertung zur Bestimmung der Zellgröße dienen, dazu wird aus den durch die Software ermittelten Flächen nach Formel (24)<sup>[175-176]</sup> der äquivalente Kreisdurchmesser (ECD – *equivalent circle diameter*) berechnet. Wobei dieser berechnete Wert dem Durchmesser eines Kreises entspricht, der die gleiche Fläche hat wie die reale analysierte Zelle<sup>[175-176]</sup>, welche keinem idealen Kreis entspricht.

$$ECD [\mu m] = 1000 \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot A_{Zelle}}{\pi}} \quad (24)$$

Mit:

$A_{Zelle}$  = ermittelte Fläche der Zelle [mm]

Es werden der minimale, maximale und durchschnittliche ECD sowie die

Standardabweichung berechnet. Auch die Verteilung der Zellgrößen wird berücksichtigt.

### 3.2.16 Bestrahlung

Zur Bestimmung der Lichtstabilität der Weichschäume werden ca. 7 cm x 7 cm x 1 cm große Prüfkörper in einem Flachbett-Bewitterungsgerät (SUNTEST XLS der Firma Atlas) mit einer Xenonlampe bestrahlt. Die Messung erfolgt nach DIN EN ISO 4892-2, Verfahren B, Zyklus B2, das heißt bei einer Schwarzstandard-Temperatur von  $(65\pm 3)^\circ\text{C}$  (Temperatur eines schwarzen isolierten Bleches, Probentemperatur liegt niedriger) mit Filtern für Globalstrahlung hinter Fensterglas und einer Bestrahlungsstärke von  $(50\pm 2)\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  (bei 300 nm bis 400 nm). Die Prüfkammertemperatur und rel. Luftfeuchte werden dabei nicht geregelt. Die Bestrahlung erfolgt für 312 h bzw. 336 h. In definierten Intervallen werden die Proben aus dem Gerät entnommen und die Farbe derselben (Farbmessung vgl. Kapitel 3.2.17) gemessen. Die Proben werden anschließend weiter bestrahlt.

### 3.2.17 Farbmessung

Die Farbmessung von flachen Schaumproben (ca. 1 cm Höhe) erfolgt mithilfe eines portablen Spektralphotometers (CM-2600d der Firma Konica Minolta) mit Kugelgeometrie und einer diffusen Beleuchtung, der Messsensor befindet sich gegenüber der Probe und ist in einem  $8^\circ$  Winkel bezogen auf die Senkrechte angebracht.

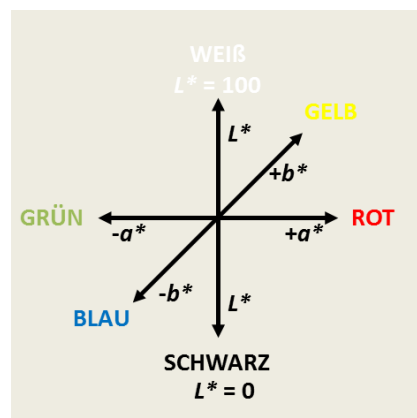


Abbildung 27: Schematische Darstellung des CIELab Farbraumes.<sup>[177-178]</sup>

Die Farbe der Schaumproben wird in Reflexion gemessen und im CIELab Farbraum (vgl. Abbildung 27) mit den Werten  $L^*$ ,  $a^*$  und  $b^*$  angegeben. Aus der gemessenen spektralen Reflexionskurve werden die Werte für  $L^*$ ,  $a^*$  und  $b^*$  erhalten, daraus kann zusätzlich die

Gesamtfarbveränderung  $\Delta E^*$ , bezogen auf die Ausgangsfarbe ( $L_0^*$ ,  $a_0^*$ ,  $b_0^*$ ) nach Formel (25) berechnet werden.<sup>[177]</sup>

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (25)$$

Mit:

$\Delta E^*$  = Farbabstand/Farbveränderung

$\Delta L^*$  = Differenz zwischen aktuellem Helligkeitswert ( $L^*$ ) und Ausgangshelligkeit ( $L_0^*$ )

$\Delta a^*$  = Differenz zwischen aktuellem Wert für  $a^*$  und Ausgangswert ( $a_0^*$ )

$\Delta b^*$  = Differenz zwischen gemessenem Wert für  $b^*$  und Ausgangswert ( $b_0^*$ )

### 3.3 Durchführung der Experimente

#### 3.3.1 Schaumherstellung (konventionell)

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben werden die Schaumrezepturen berechnet. Alle A-Komponenten (Polyol, DEA, DEG, Tegostab<sup>®</sup> BF2370, Treibkatalysator (BDMAEE für TDI-basierte Schäume sonst DBU) sowie ggf. Ortegol<sup>®</sup> 500, ein UV-Stabilisator und Monole) mit Ausnahme der Gelkatalysatoren ( $\text{SnNeo}_2$  oder  $\text{SnOct}_2$  sowie je nach Ansatz  $\text{Me}_2\text{SnNeo}_2$ ) werden eingewogen und mit einem Labordissolver (DISPERLUX green037 der Firma Disperlux) bei 1150 upm für 30 s vermischt. Danach werden die Gelkatalysatoren hinzugegeben und alles erneut vermengt (1150 upm für 10 s). Anschließend wird die B-Komponente zugegeben und alle Komponenten bei 2100 upm zwischen 5 s bis 10 s vermischt. Bei einigen Ansätzen wurde abweichend zunächst für 30 s, mit Gelkatalysatoren für 15 s und abschließend alle Komponenten wiederum für 15 s vermischt. Die Mischung wird anschließend zum Aufschäumen in eine Aluminiumform (Volumen ca. 0,8 L, kleine Ansätze) oder eine Papierform (Volumen ca. 5,2 L, große Ansätze) gegeben. Je nach Ansatz werden die vollständig aufgestiegenen Schäume im Ofen ausgehärtet (große Ansätze mit IPDI für 5 min bei 60 °C, große Ansätze mit TDI für 15 min bei 90 °C). Die genauen Rezepturen mit den jeweils verwendeten A- und B-Komponenten sind dem Anhang (Tabelle I bis Tabelle V, Tabelle VIII, Tabelle IX, Tabelle XIV PU 40, Tabelle XIX und Tabelle XX PU 52 und PU 53) zu entnehmen. Bei PU 48 (Tabelle XIX) wird als Teil der B-Komponenten ein NCO-terminiertes Prepolymer eingesetzt, welches vor der Verwendung auf 45 °C temperiert wird, alle übrigen Komponenten werden nicht temperiert.

### 3.3.2 Statistische Versuchsplanung

Im Rahmen eines statistischen Versuchsplanes werden die Gehalte von Polyol (A), LB25 (B), Ethanol (C), Wasser (D) und PDI-basierten Polyisocyanat (E) variiert. Von den Schäumen unterschiedlicher Zusammensetzung werden anschließend die Dichte, die Stauchhärte, die Zug-Dehnungs-Eigenschaften und der Druckverformungsrest bestimmt. Zur Planung und Auswertung wird die Software Design-Expert (Version 11, Stat-Ease) verwendet.

Für die Versuche wird als Design ein Mischungsplan mit Beschränkungen gewählt. Alle variierten Komponenten zusammen ergeben 100%, dies wird bezogen auf die Gewichtsteile (Tle) einer Rezeptur. Anhand vorbereitender Versuche werden die folgenden Bedingungen für den Mischungsplan festgelegt, um stabile Schäume zu erhalten, dabei werden nur die variierten Komponenten berücksichtigt:

1. Mindestens 60% der A-Komponente sind Polyol:

$$\frac{A}{(A + B + C + D)} \geq 0,6$$

2. Maximal 40% der A-Komponente sind LB25:

$$\frac{B}{(A + B + C + D)} \leq 0,4$$

3. Maximal 15% der A-Komponente sind Ethanol:

$$\frac{C}{(A + B + C + D)} \leq 0,15$$

4. Der Wasseranteil in der A-Komponente beträgt zwischen 1,2% und 2,2%:

$$0,012 \leq \frac{D}{(A + B + C + D)} \leq 0,022$$

5. Der Index liegt zwischen 90 und 110, dazu muss die Äquivalentmasse ( $EW$ ) der jeweiligen Komponente berücksichtigt werden:

$$0,9 \leq \frac{\frac{E}{EW_E}}{\left(\frac{A}{EW_A} + \frac{B}{EW_B} + \frac{C}{EW_C} + \frac{D}{EW_D}\right)} \leq 1,1$$



6. Die Summe der Äquivalente von B und C darf maximal 55% der NCO-Äquivalente betragen:

$$\frac{B}{EW_B} + \frac{C}{EW_C} \leq 0,55 \frac{E}{EW_E}$$

Die übrigen Bestandteile (DEG (2,5 pphp (*parts per hundred parts polyol*)), DEA (1,5 pphp), Tegostab BF2370 (0,9 wt%), Me<sub>2</sub>SnNeo<sub>2</sub> (0,95 wt%), SnNeo<sub>2</sub> (0,5 wt%) und DBU (0,2 wt%)) werden konstant gehalten. Aufgrund der Einschränkungen in der Mischung wird in der Software ein optimales Design gewählt, diese berechnet dann mithilfe eines Algorithmus ausgehend vom Modell eines quadratischen Scheffé Polynoms für Mischungen die Faktorkombinationen für das bestmögliche Versuchsdesign. Es werden 27 Faktorkombinationen berechnet, davon sind 15 Kombinationen für das Modell notwendig und zwei zusätzliche Punkte für das Modell werden berechnet, um die Vorhersagen zu verbessern. Bei den übrigen zehn Kombinationen handelt es sich um fünf Lack-of-Fit Punkte und fünf Wiederholungen unterschiedlicher Faktorkombinationen.

Die Schaumrezeptur wird jeweils auf 100 Gewichtsteile Polyol und 450 g Einwaage berechnet. Die Vermischung erfolgt wie unter 3.3.1 beschrieben (A-Komponenten ohne Gelkatalysatoren: 1150 upm für 30 s, dann alle A-Komponenten: 1150 upm für 15 s; A- und B-Komponenten: 2100 upm für 15 s). Die Mischung wird anschließend zum Aufschäumen in eine Papierform gegeben. Die genauen Rezepturen sind dem Anhang zu entnehmen (Tabelle VI).

Für die Verifizierung der ermittelten Modelle und die Optimierung der Eigenschaften werden zwei unterschiedliche Rezepturen verwendet (Rezepturen: siehe Anhang, Tabelle VII). Der Schaum nach Optimierungsrezeptur 2 wird viermal hergestellt. Die Herstellung erfolgt analog zu den Schäumen aus dem statistischen Versuchsplan.

### **3.3.3 Schaumherstellung mit Vorreaktion**

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben wird die Schaumrezeptur berechnet. Kettenvernetzer (DEA), Treibmittel (Wasser), Treibkatalysator (1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG)) und ggf. Zellöffner und/oder UV-Stabilisator werden in eine Spritze eingewogen und durch Schütteln vermischt. Danach wird das Isocyanat in ein Rührgefäß eingewogen und anschließend die Polyole sowie gegebenenfalls Monole hinzugegeben. Die Polyol-, Monol- und Isocyanatkomponenten sind je nach Typ vorgeheizt auf 47 °C (bei ersten Vorversuchen 40 °C) um die Viskosität

zu senken oder werden untemperiert verwendet. Anschließend werden ein Stabilisator und der Gelkatalysator hinzugefügt und alles mit dem Labordissolver bei 1150 upm zwischen 20 s und 30 s vermennt. Nach einer je nach Ansatz definierten Reaktionszeit werden die Komponenten aus der Spritze zur Mischung gegeben und alles für 7 s bei 2100 upm vermischt. Die Mischung wird anschließend zum Aufschäumen in eine Aluminiumform (Volumen ca. 0,8 L, kleine Ansätze) oder eine Papierform (Volumen ca. 5,2 L, große Ansätze) gegeben. Für Schäume die zusätzlich Diisocyanat (PDI) enthalten, wird davon abweichend zunächst das Monol zum Polyisocyanat gegeben, mit Stabilisator und Gelkatalysator vermennt (1150 upm, 20 s) und nach einer definierten Vorreaktionszeit auch das Diisocyanat und das Polyol hinzugegeben. Danach erfolgt die Herstellung wieder identisch zu allen anderen Ansätzen mit Vorreaktion. Die genauen Rezepturen sind dem Anhang (Tabelle X bis Tabelle XIV und Tabelle XX PU 49 bis PU 51) zu entnehmen.

### ***3.3.4 Synthese von Quasi-Prepolymeren***

Es werden unterschiedlich zusammengesetzte Quasi-Prepolymere hergestellt. Dazu wird zunächst das Polyisocyanat mit Monol versetzt. Je nach Zusammensetzung wird nach erfolgter Reaktion ein Teil des Polyols und ggf. das Diisocyanat hinzugegeben (Zusammensetzung: siehe Anhang, Tabelle XV). Die Mischungen werden dann bei 45 °C gelagert, die erfolgte Reaktion wird durch FT-IR-Spektren und Messung des NCO-Gehaltes verifiziert. Die Quasi-Prepolymere können danach wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben als B-Komponente eingesetzt und konventionell verschäumt werden. Die Quasi-Prepolymere werden vor der Verarbeitung auf 45 °C vorgeheizt, um die Viskosität zu senken und sie besser verarbeiten zu können. Die genauen Rezepturen sind dem Anhang (Tabelle XVII und Tabelle XVIII) zu entnehmen.

Für die Simulationen zur Analyse der Zusammensetzung einfacher Quasi-Prepolymere bzw. modifizierter Polyisocyanate wird das auf 45 °C temperierte PDI-Trimer mit unterschiedlichen Gehalten an Ethanol (EtOH) gemischt und anschließend bei 45 °C gelagert. Die erfolgte Reaktion wird mithilfe des NCO-gehaltes verifiziert und die Proben anschließend mittels GPC-Messungen analysiert. Es werden Proben mit theoretischen Absättigungen der NCO-Gruppen von 5%, 10%, 15%, 20%, 25% und 40% hergestellt, die genauen Zusammensetzungen sind dem Anhang (Tabelle XVI) zu entnehmen.

## ***4. Ergebnisse und Diskussion***

### ***4.1 Weichschäume mit aliphatischen Di- und Polyisocyanaten***

Für konventionelle PU-Weichschäume werden in der Regel aromatische Diisocyanate, insbesondere TDI verwendet. In einem ersten Schritt sollen entsprechend aliphatische Diisocyanate als B-Komponente für Weichschäume eingesetzt werden. Außerdem sollen auch zwei kommerziell erhältliche aliphatische Polyisocyanate (Isocyanurate bzw. Trimere) als Alternative überprüft werden. Sie haben einen geringeren Dampfdruck als die Diisocyanate<sup>[12]</sup>, welches die Schutzmaßnahmen bei der Verarbeitung deutlich vereinfachen würde.

Um einen noch nachhaltigeren Schaum zu erhalten, wird das biobasierte Diisocyanat PDI beziehungsweise das entsprechende Trimer und ein Polyol mit inkorporiertem CO<sub>2</sub>, welches bereits erfolgreich für herkömmliche Weichschäume eingesetzt wird, als Basis für einen PU-Weichschaum untersucht. Dazu wird zunächst eine geeignete Startrezeptur gesucht und anschließend nach dieser Rezeptur Schäume hergestellt und typische Schaumeigenschaften untersucht. Zur Bewertung der Performance des biobasierten PDI und des PDI-Trimers werden zum Vergleich das ebenfalls lineare HDI, das entsprechende Trimer und das cyclische IPDI herangezogen.

#### ***4.1.1 Untersuchung einer geeigneten Katalysatorzusammensetzung und Rezeptur zur Herstellung dimensionsstabiler Schäume mit Diisocyanaten***

Wie bereits in Kapitel 2.8 erläutert, zeigen aliphatische Isocyanate eine deutlich geringere Reaktivität als aromatische Isocyanate. Um auch mit aliphatischen Diisocyanaten einen Schaum herstellen zu können, müssen verschiedene Rezepturbestandteile und insbesondere die Katalysatorzusammensetzung angepasst werden. Die Anpassungen sollen dafür sorgen, dass die Treib- und die Gelreaktion so ausbalanciert sind, dass ein dimensionsstabiler Schaum entsteht, der weder schrumpft noch kollabiert (vgl. Abbildung 20). Als Ausgangspunkt für eine erste Optimierung sollen die in Tabelle 2 aufgeführten Startrezepturen für die A-Komponenten dienen. Sie stammen aus Covestro internen Vorarbeiten zur Herstellung von aliphatischen Schäumen. Die weiteren Schaumeigenschaften werden bei der Optimierung zunächst nicht berücksichtigt, stattdessen werden die Reaktionszeiten und die Dimensionsstabilität der Schäume bewertet.

**Tabelle 2:** Startrezepturen (A-Komponenten) eines HDI- und eines TDI-basierten Schaumes; Index = 100, Tle = Gewichtsteile.

	HDI-basierter Schaum	TDI-basierter Schaum
<b>CO<sub>2</sub>-Polyol (Cardyon LC05) [Tle]</b>	90,00	100,00
<b>Wasser [Tle]</b>	1,37	2,50
<b>DEG [Tle]</b>	2,60	
<b>DEA [Tle]</b>	1,37	
<b>Zellstabilisator (BF 2370) [Tle]</b>	1,14 (0,9 wt%)	1,2 (0,9 wt%)
<b>UV-Stabilisator (Tinuvin 765) [Tle]</b>	0,52	
<b>Gelkatalysatoren</b>	Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub> , SnOct <sub>2</sub>	SnNeo <sub>2</sub>
<b>Treibkatalysatoren</b>	DBU	BDMAEE

In der Startrezeptur für aliphatische Weichschäume wurden bereits einige Änderungen im Vergleich zur Rezeptur für aromatische Schäume vorgenommen, um die geringere Reaktivität der Aliphaten zu kompensieren. Die Katalysatorzusammensetzung wurde angepasst. Neben SnOct<sub>2</sub>, welches dem SnNeo<sub>2</sub> sehr ähnlich ist, wurde ein weiterer zinnbasierter Gelkatalysator hinzugefügt (Me<sub>2</sub>SnNeo<sub>2</sub>) und der Treibkatalysator ausgetauscht. Außerdem wurden ein Kettenverlängerer (DEG) und ein Kettenvernetzer (DEA) zugesetzt und dadurch der Hartblockanteil erhöht. Das DEA erhöht zudem die Anzahl an kovalenten Netzwerkbindungen, wodurch der Schaum schneller eine ausreichende Dimensionsstabilität erhält und ein Kollaps der Schäume verhindert werden soll. Auch die Wassermenge (Treibmittel) wurde reduziert, dadurch steigt der Schaum langsamer, wodurch das Verhältnis zwischen Treib- und Gelreaktion verändert wird und das Polymernetzwerk am Ende des Steigprozesses zum Zeitpunkt des Zellöffnens besser ausgeprägt ist und dem Schaum die nötige Dimensionsstabilität verleiht. Ein Nachteil ist allerdings, dass sich auch die Dichte des Schaumes erhöht. Außerdem wurde den aliphatischen Schäumen ein UV-Stabilisator zugesetzt, um zu gewährleisten, dass sich der Schaum trotz der enthaltenen Polyole nicht verfärbt, denn wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben sind Polyether-Polyole empfindlich gegenüber dem Abbau durch UV-Strahlung<sup>[15, 38, 44]</sup>. Für die Betrachtung der Reaktivität und Dimensionsstabilität ist dieser allerdings irrelevant und wird im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Um die aliphatischen und aromatischen Schäume zu vergleichen, wäre es am einfachsten, wenn für alle Schäume die gleiche Rezeptur verwendet werden könnte. Dies ist aufgrund ihrer stark unterschiedlichen Reaktivität aber nicht möglich, vor allem die

Katalysatorzusammensetzung muss angepasst werden. In der in Tabelle 2 aufgeführten HDI-Startrezeptur wurden aber noch weitere Rezepturbestandteile verändert. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu ermöglichen, werden diese Änderungen auch für einen Schaum mit TDI übernommen, wobei dabei aber der Katalysatorgehalt der TDI-Startrezeptur beibehalten und der Stabilisatorgehalt gesenkt wird (genaue Rezeptur: siehe Anhang, Tabelle I, PU 3). Dies soll verhindern, dass das Polymernetzwerk am Ende der Treibreaktion bereits zu stark entwickelt ist, um Dimensionsstabilität zu gewährleisten.

Abbildung 28 zeigt den nach dieser Rezeptur hergestellten Schaum direkt nach dem Steigen und Abkühlen. Der Schaum zeigt einen starken Volumenschwund, die Dimensionsstabilität ist trotz der Reduktion des Stabilisatorgehalts nicht gegeben. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben ist in diesem Fall das Polymernetzwerk zum Ende der Treibreaktion bereits zu stark ausgeprägt, sodass ein Zellöffnen verhindert wird und beim Abkühlen des Schaumes der Volumenschwund eintritt.



**Abbildung 28:** TDI-Schaum nach der Rezeptur für HDI-basierte Schäume aus Tabelle 2. Links: ursprüngliche Schaumhöhe direkt nach der Reaktion; rechts: nach Abkühlen und Volumenschwund.

### *Optimierung der Katalysatorzusammensetzung*

In einem nächsten Schritt wird die Katalysatorzusammensetzung für die Tabelle 2 aufgeführte Aromaten- und Aliphaten-Rezeptur variiert. Der für diese Betrachtung unwichtige UV-Stabilisator wird aus der HDI-basierten Rezeptur entfernt und die Rezeptur auf 100 Gewichtsteile Polyol umgerechnet. Außerdem wird der Gehalt an DEG und Stabilisator in der neuen Grundrezeptur für aliphatische Schäume verringert, um die Dimensionsstabilität des Schaumes zu gewährleisten. Tabelle 3 zeigt die neue Grundrezeptur bezogen auf die A-Komponenten, abgesehen von den Katalysatoren.

**Tabelle 3: A-Komponenten (außer Katalysatoren) der für aliphatische Diisocyanate verwendeten Standardrezeptur.**

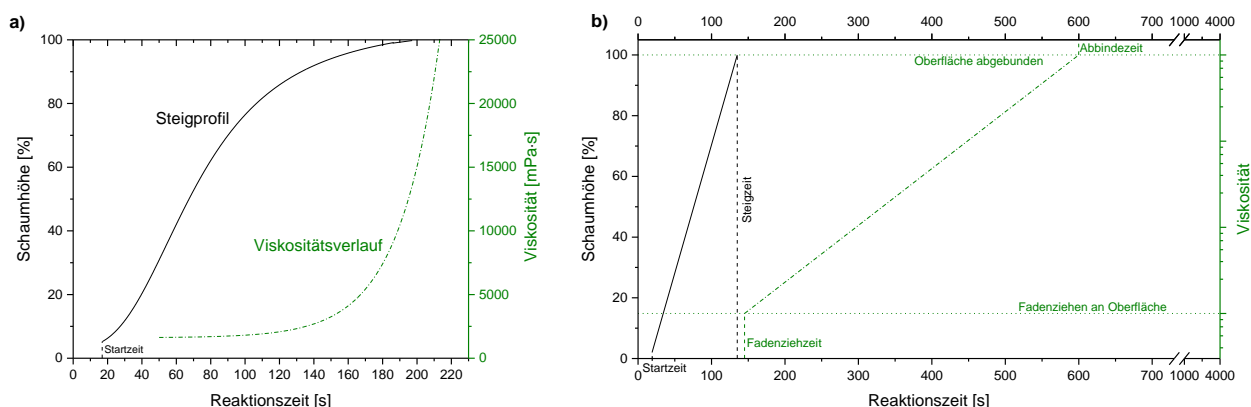
	<b>A-Komponenten</b>
<b>CO<sub>2</sub>-Polyol (Cardyon LC05) [Tle]</b>	100
<b>Wasser [Tle]</b>	1,50
<b>DEG [Tle]</b>	2,50
<b>DEA [Tle]</b>	1,50
<b>Stabilisator (BF 2370) [wt%]</b>	0,40 / 0,90 *

\* Anmerkung: In Einzelfällen wird die Stabilisatorkonzentration wieder auf 0,90 wt% erhöht, um auszuschließen, dass ein Schaum wegen einer zu geringen Konzentration (zu starke Koaleszenz) kollabiert

Auf Basis der neuen Grundrezeptur wird die für aliphatische Isocyanate am besten geeignete Katalysatorzusammensetzung ermittelt. Als Vergleich dienen TDI-basierte Schäume die nach der in Tabelle 2 aufgelisteten Rezeptur mit der jeweiligen Katalysatorzusammensetzung hergestellt werden.

Zur Bewertung werden neben der optischen Bewertung der Dimensionsstabilität auch die Reaktionszeiten der Schäume herangezogen. Idealerweise ergibt sich das in Abbildung 29a dargestellte Diagramm für das Steigprofil und die Viskositätsentwicklung des Schaumes<sup>[5]</sup>. Kurz vor Erreichen der maximalen Steighöhe beginnt die Viskosität stark anzusteigen und der Gelpunkt wird erreicht. In Abbildung 29b ist dieses idealisierte Modell in einer vereinfachten Form dargestellt, welche zur Bewertung der Katalysatorzusammensetzung genutzt wird. Zur Vereinfachung der Bewertung wird ein lineares Steigprofil angenommen, da das Steigen bis zur vollständigen Schaumhöhe im abgeflachten oberen Bereich nur noch schwer sichtbar ist und zudem nur die für die Katalysatorperformance relevante Start- und Steigzeit und keine weiteren Zwischenzeiten gemessen wurden. Für die Darstellung der Viskosität wird eine logarithmische Skala gewählt und die Viskositätszunahme ebenfalls als Gerade aufgetragen. Diese Darstellung wird verwendet, da ein Bereich über mehrere Dekaden abgedeckt werden muss und nur zwei Punkte (Fadenzieh- und Abbindezeit an der Oberfläche) bestimmt werden. Die Fadenziehzeit an der Oberfläche bestimmt hier, wann mit einem Spatel an der Oberfläche Fäden gezogen werden können, die Abbindezeit bestimmt, wann die Oberfläche des Schaumes nicht mehr klebrig ist. Es werden keine Viskositäten bestimmt, sondern lediglich zwei Haltepunkte (Fadenziehen Oberfläche und Oberfläche abgebunden) gesetzt und daher keine absoluten Werte angegeben. Der reale Verlauf der Viskositätszunahme ist nicht linear, diese

vereinfachte Darstellung soll lediglich zur Orientierung dienen, um die Kriterien für eine geeignete Katalysatorzusammensetzung zu veranschaulichen.

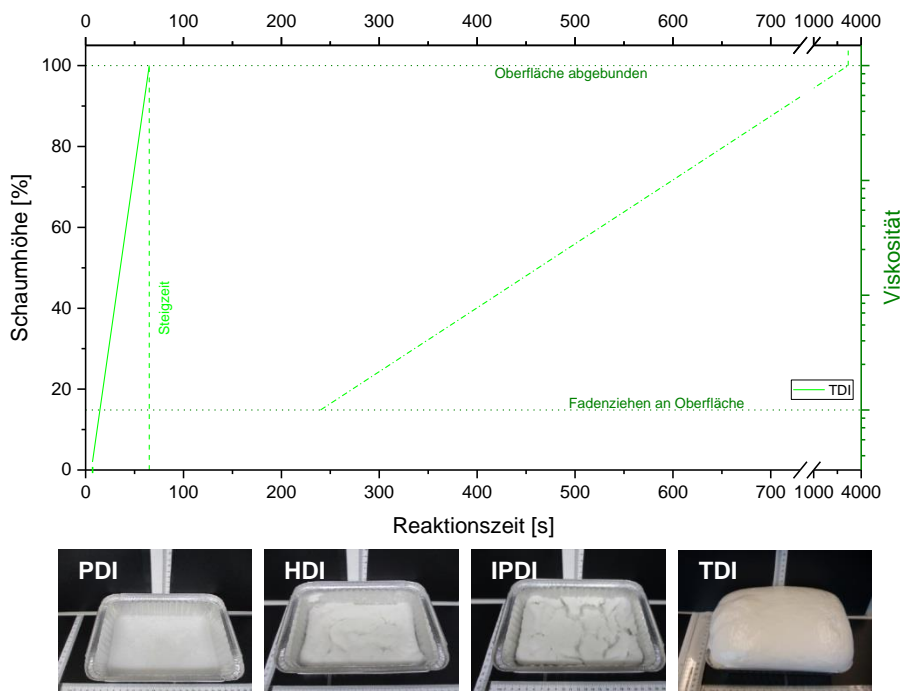


**Abbildung 29:** a) Schematische Darstellung des Steigprofils und Viskositätsverlaufs bei einem idealen Schäumungsprozess.<sup>[5]</sup> b) Vereinfachtes ideales Viskositäts- und Steigdiagramm zur Bewertung der Katalysatorzusammensetzungen. Durchgehende Linien entsprechen jeweils dem Steigprozess (linke y-Achse), Punkt-Strich Linien zeigen die Viskositätszunahme (rechte y-Achse). Die senkrechte gestrichelte Linie verdeutlicht das Ende der Steigzeit.

Im Idealfall ergibt sich ein ausbalanciertes Verhältnis von Gel- und Treibreaktion mit insgesamt kurzen Reaktionszeiten (Ziel: Steigzeit maximal um die 100 s). Ein Schaum ist dimensionsstabil, wenn die Fadenziehzeit bzw. Gelzeit der Steigzeit entspricht oder nah daran liegt.<sup>[5]</sup> Da die Steigzeit hier nur etwa bis zum Beginn des abgeflachten Steigbereichs gemessen wird, sollte die Fadenziehzeit knapp nach der gemessenen Steigzeit liegen. Dies bedeutet in der vereinfachten Grafik (Abbildung 29b), dass die Gerade des Viskositätsverlaufs die Vertikale bei der Steigzeit nicht schneiden sollte. Ergibt sich ein Schnittpunkt, so ist die Viskosität bei Erreichen der vollständigen Steighöhe bereits zu hoch, um ein Zellöffnen zu ermöglichen und der Schaum schrumpft. Liegt die Fadenziehzeit weit hinter der Steigzeit, so ist die Viskosität bei Erreichen der maximalen Steighöhe zu niedrig und der Schaum kollabiert.

Die beiden Startrezepturen beinhalten zwei unterschiedliche Katalysatorzusammensetzungen  $\text{Me}_2\text{SnNeo}_2$  und  $\text{SnOct}_2$  als Gel- und DBU als Treibkatalysator für die HDI-Schäume und  $\text{SnNeo}_2$  als Gel- und BDMAEE als Treibkatalysator für den TDI-Schaum. Als Ausgangspunkt für die Katalysatoroptimierung wird zunächst die Katalysatorzusammensetzung des TDI-Schaumes gewählt, um zu überprüfen, ob diese trotz der weiteren Rezepturanpassungen für alle eingesetzten aliphatischen Diisocyanate (un)geeignet ist.

In Abbildung 30 ist das vereinfachte Steig- und Viskositätsdiagramm und die entsprechend erhaltenen Schäume für die einzelnen Diisocyanate bei der TDI Katalysatorzusammensetzung (Katalysatorkombination 1: 0,12 wt%  $\text{SnNeo}_2$  und 0,11 wt% BDMAEE) dargestellt.

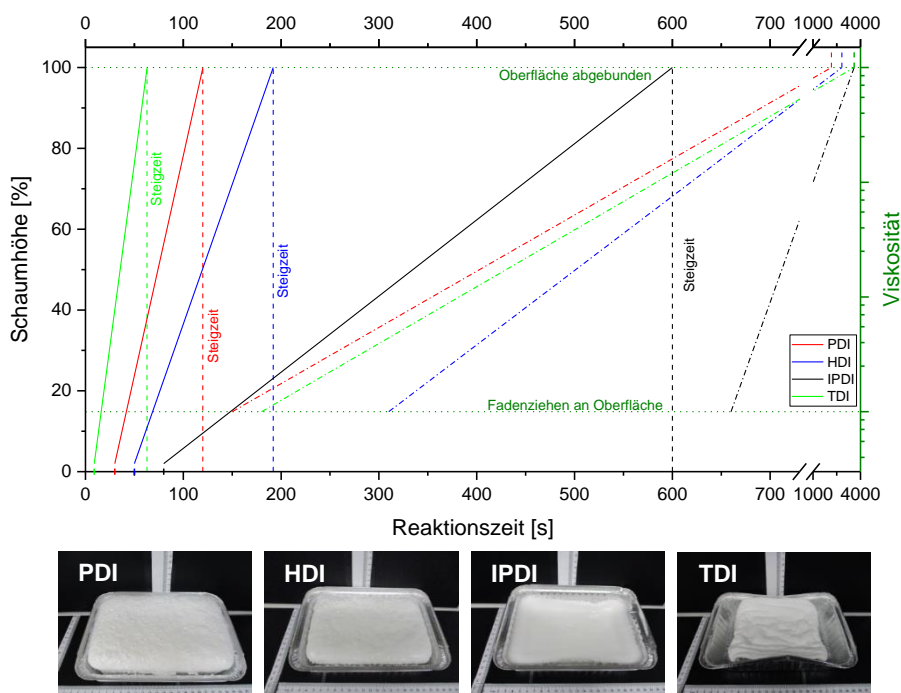


**Abbildung 30:** Steig- und Viskositätsdiagramm mit Fotos der entstandenen Schäume für Katalysatorkombination 1 (0,12 wt% SnNeO<sub>2</sub> und 0,11 wt% BDMAEE). Die durchgehende Linie entspricht dem Steigprozess (linke y-Achse), die Punkt-Strich Linie zeigt die Viskositätszunahme (rechte y-Achse). Die senkrechte gestrichelte Linie verdeutlicht das Ende der Steigzeit.

Wie zu erwarten entsteht nur beim TDI ein dimensionsstabiler Schaum, für alle anderen Schäume kommt es nicht zu einer Schaumbildung (siehe Fotos). Das heißt es konnten keine Reaktionszeiten bestimmt werden. Die Katalysewirkung des eingesetzten Gel- und Treibkatalysators ist demnach für die Schäume mit aliphatischen Diisocyanaten deutlich zu schwach und nur für den TDI-Vergleichsschaum geeignet. Hier zeigt sich klar die geringere Reaktivität der aliphatischen Diisocyanate. Abweichend vom idealen Diagramm zeigt der TDI-Schaum eine recht lange Fadenziehzeit (240 s), die deutlich hinter der Steigzeit von 65 s liegt und eine Abbindezeit von nahezu einer Stunde. Der erhaltene Schaum (siehe Foto) beweist aber eindeutig die Eignung der Startrezeptur, weshalb bei der weiteren Auswertung diese „erlaubte“ Abweichung vom idealen Verhalten berücksichtigt werden muss.

Um eine Schaumbildung auch mit den aliphatischen Diisocyanaten zu ermöglichen muss die Gelreaktion stärker und die Treibreaktion weniger stark katalysiert werden. Im nächsten Schritt werden daher der Treibkatalysator DBU, welcher auch die Gelreaktion katalysiert<sup>[5, 51]</sup>, und SnOct<sub>2</sub> als selektiver Gelkatalysator aus der Startrezeptur für aliphatische Schäume übernommen (Katalysatorkombination 2: 2,0 wt% SnOct<sub>2</sub> und 0,25 wt% DBU). Die Gelkatalysatorkonzentration wird gegenüber der Katalysatorkombination 1 um das nahezu 20-fache erhöht. In Abbildung 31 sind die Ergebnisse für diese Katalysatorzusammensetzung dargestellt.



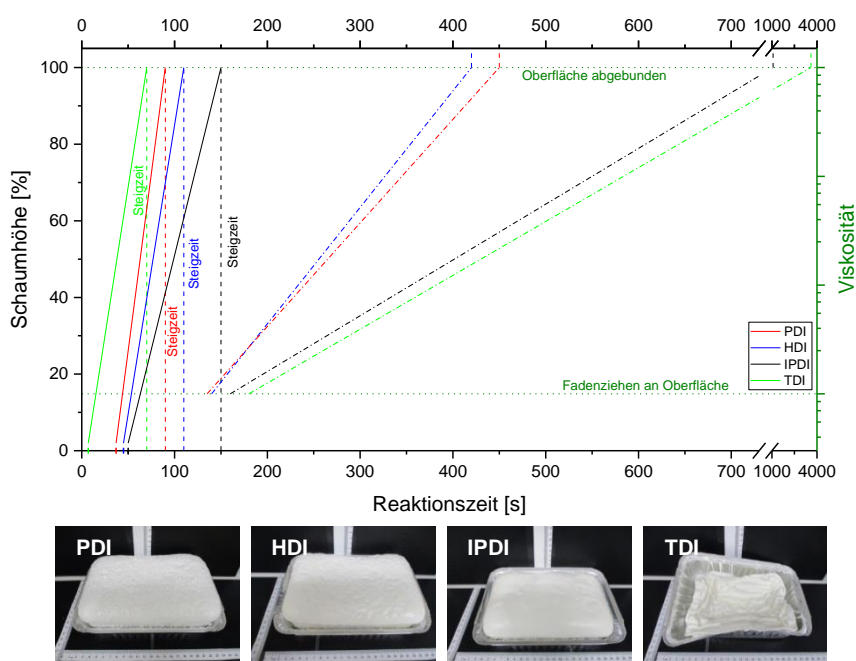


**Abbildung 31:** Steig- und Viskositätsdiagramm mit Fotos der entstandenen Schäume für Katalysatorkombination 2 (2,0 wt% SnOct<sub>2</sub> und 0,25 wt% DBU). Durchgehende Linien entsprechen dem Steigprozess (linke y-Achse), Punkt-Strich Linien zeigen die Viskositätszunahme (rechte y-Achse). Die senkrechten gestrichelten Linien verdeutlichen das Ende der Steigzeit.

Es kommt für alle Diisocyanate zur Schaumbildung. Wie anhand ihrer stark unterschiedlichen Reaktivität (vgl. Tabelle 1) zu erwarten, steigen TDI-Schäume deutlich schneller als die aliphatischen Schäume, IPDI reagiert insgesamt am langsamsten. Durch die höhere Gelkatalysatorkonzentration ist beim TDI-Schaum das Verhältnis von Treib- und Gelreaktion nicht mehr ausgeglichen, die Fadenziehzeit hat sich auf 180 s verkürzt. Wie anhand des Fotos zu erkennen ist, entsteht kein dimensionsstabiler Schaum mehr, die Fadenziehzeit ist zu kurz und die Viskosität steigt so schnell an, dass zum Zeitpunkt des eigentlichen Zellöffnens ein Bersten der Zellen nicht mehr möglich ist und es zum Volumenschrumpf kommt, obwohl die Fadenziehzeit hinter der Steigzeit liegt. Diese Abweichung vom idealen Verhalten für den TDI-Schaum wurde bereits bei der Katalysatorzusammensetzung der Startrezeptur beobachtet. Für den HDI-Schaum liegt die Fadenziehzeit hingegen über 100 s nach der Steigzeit, was dazu führt, dass der Schaum nicht dimensionsstabil ist (siehe Foto). Für IPDI ist der Abstand zwischen Steig- und Fadenziehzeit zwar nicht so groß, der Schaum reagiert aber insgesamt sehr langsam (600 s Steigzeit), daher ist der Schaum nicht dimensionsstabil und kollabiert (siehe Foto). Der PDI-Schaum reagiert schneller als die beiden anderen aliphatischen Schäume und zeigt eine größere Dimensionsstabilität. Demnach zeigen die aliphatischen Schäume im Gegensatz zum TDI-Schaum das klassischerweise erwartete Verhalten für die jeweilige Lage der

Fadenziehzeit im Vergleich zur Steigzeit. Allerdings ist für alle aliphatischen Schäume die Steigzeit und für alle Schäume die Abbindezeit sehr lang. Letztere liegt für alle Schäume über 30 min, wobei die linear aliphatischen Schäume schneller abbinden als IPDI und TDI (Abbindezeit >60 min).

Die Katalysatorkombination 2 gewährleistet also für keines der untersuchten Diisocyanate eine ausreichende Balance von Gel – und Treibreaktion. Insbesondere die Fadenziehzeit muss für die aliphatischen Schäume zu kürzeren Reaktionszeiten verschoben werden, das heißt die Gelreaktion noch stärker katalysiert werden, um dimensionsstabile Schäume zu erhalten. Deshalb wird anstelle des  $\text{SnOct}_2$  der stärker wirksame organometallische Gelkatalysator  $\text{Me}_2\text{SnNeo}_2$  eingesetzt, die Treibkatalysatorkonzentration hingegen bleibt gleich. Die Ergebnisse für diese Katalysatorzusammensetzung (Katalysatorkombination 3: 0,95 wt%  $\text{Me}_2\text{SnNeo}_2$  und 0,25 wt% DBU) sind in Abbildung 32 zusammengefasst.

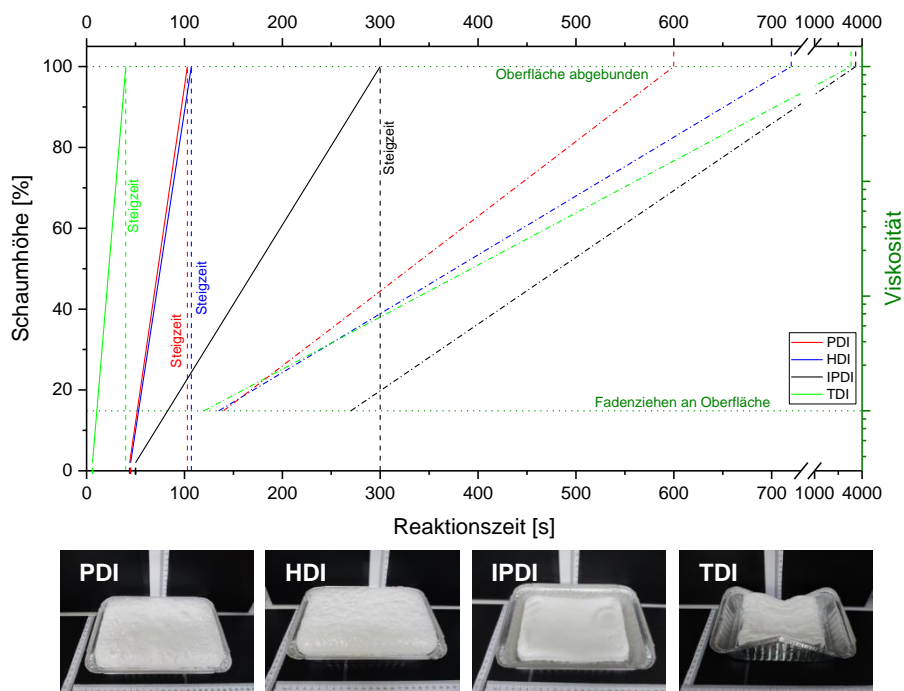


**Abbildung 32:** Steig- und Viskositätsdiagramm mit Fotos der entstandenen Schäume für Katalysatorkombination 3 (0,95 wt%  $\text{Me}_2\text{SnNeo}_2$  und 0,25 wt% DBU). Durchgehende Linien entsprechen dem Steigprozess (linke y-Achse), Punkt-Strich Linien zeigen die Viskositätszunahme (rechte y-Achse). Die senkrechten gestrichelten Linien verdeutlichen das Ende der Steigzeit.

Die Reaktionszeiten werden durch den stärkeren Gelkatalysator wie gewünscht deutlich verkürzt, sodass sich Steigzeiten von 90 s (PDI) bis 150 s (IPDI) und Fadenziehzeiten von unter 200 s für die aliphatischen Schäume ergeben. Insbesondere beim IPDI liegt die Fadenziehzeit, nur knapp hinter der Steigzeit, womit der Schaum ein ideales Reaktionsverhalten zeigt. Auch für PDI und HDI liegen die Fadenziehzeiten knapp hinter den Steigzeiten. Daher resultieren

für alle aliphatischen Diisocyanate dimensionsstabile Schäume (siehe Fotos). Zudem haben sich auch die Abbindezeiten stark verringert. Für die linearen Diisocyanate werden Abbindezeiten von etwa 7 min erhalten, sie liegen damit erneut deutlich unter den Zeiten für IPDI und TDI. Für den TDI-basierten Schaum ergibt sich bezüglich der Zeiten praktisch keine Veränderung im Vergleich zu vorher, auch hier ist die Fadenziehzeit also zu kurz und es zeigt sich ein ausgeprägter Volumenschrumpf. Anhand der ersten Auswertung ist diese Katalysatorkombination demnach als Startrezeptur für die drei aliphatischen Schäume geeignet und für TDI ungeeignet.

Wie die Rezeptur in Tabelle 2 zeigt wurde im Vorfeld dieser Arbeit eine Kombination aus  $\text{Me}_2\text{SnNeo}_2$  und  $\text{SnOct}_2$  als Gelkatalysatoren und DBU als Treibkatalysator verwendet. Daher wird auch diese Kombination untersucht, um sicherzustellen, dass für alle weiteren Versuche die für die gewählten Rezepturen am besten geeignete Katalysatorzusammensetzung genutzt wird. Abbildung 33 zeigt die Ergebnisse für die Verwendung beider Zinnkatalysatoren (Katalysatorkombination 4: 0,95 wt%  $\text{Me}_2\text{SnNeo}_2$ , 0,50 wt%  $\text{SnOct}_2$  und 0,20 wt% DBU).



**Abbildung 33:** Steig- und Viskositätsdiagramm mit Fotos der entstandenen Schäume für Katalysatorkombination 4 (0,95 wt%  $\text{Me}_2\text{SnNeo}_2$ , 0,50 wt%  $\text{SnOct}_2$  und 0,20 wt% DBU). Durchgehende Linien entsprechen dem Steigprozess (linke y-Achse), Punkt-Strich Linien zeigen die Viskositätszunahme (rechte y-Achse). Die senkrechten gestrichelten Linien verdeutlichen das Ende der Steigzeit.

Für den PDI- und HDI-Schaum ergeben sich bezüglich der Reaktionszeiten kaum Veränderungen, lediglich die Abbindezeit hat sich verlängert, liegt aber wieder deutlich unter der der beiden anderen Schäume. Da die Fadenziehzeit wiederum knapp hinter der Steigzeit liegt,

resultieren auch bei dieser Katalysatorzusammensetzung dimensionsstabile Schäume für HDI und PDI (siehe Fotos). Für den IPDI-Schaum hingegen haben sich mit Ausnahme der Startzeit alle Reaktionszeiten verlängert. Allerdings ergibt sich hier der oben beschriebene Schnittpunkt zwischen der Geraden der Viskositätszunahme und der Vertikalen bei der Steigzeit. Das bedeutet der Viskositätsaufbau ist zu schnell im Vergleich zur Steiggeschwindigkeit, ein Zellöffnen ist nicht mehr möglich und es kommt zum Volumenschrumpf (siehe Foto). Für TDI hingegen werden alle Zeiten nochmals verkürzt. Der Schaum steigt zwar sehr schnell, allerdings ist die Fadenziehzeit im Verhältnis zu kurz und es resultiert erneut ein Volumenschrumpf (siehe Foto). Diese Katalysatorkombination ist folglich nur für HDI und PDI geeignet, gegenüber Katalysatorkombination 3 ergeben sich hinsichtlich der Reaktionszeiten und Dimensionsstabilität aber keine Vorteile.

Um entscheiden zu können welche Katalysatorzusammensetzung für Schäume mit linear aliphatischen Diisocyanaten (hier HDI und PDI) besser geeignet ist, werden exemplarisch die physikalischen Eigenschaften zweier HDI-Schäume mit Katalysatorkombination 3 und 4 verglichen (vgl. Tabelle 4; Rezeptur: siehe Anhang, Tabelle II, Zusammensetzung analog zu PU 14 und 18).

**Tabelle 4:** Vergleich der Eigenschaften von HDI-Schäumen, hergestellt mit Katalysatorkombination 3 und 4.

	Dichte [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	$\sigma$ [kPa]	$\varepsilon$ [%]	$CV_{40}$ [kPa]	$DVR$ [%]
<b>Schaum mit Kombination 3</b>	58,5	58	134	4,6	26,1
<b>Schaum mit Kombination 4</b>	61,8	68	131	5,8	9,3

Für zwei Eigenschaften (Dichte und  $\varepsilon$ ) ergeben sich für beide Schäume ähnliche Werte. Unterschiede zeigen sich bei  $\sigma$ , dem  $DVR$  und der Stauchhärte ( $CV_{40}$ ). Letztere ist für den Schaum mit Katalyse 3 niedriger und somit besser. Die Werte für die Zugfestigkeit  $\sigma$  und den  $DVR$  hingegen sind für den Schaum mit Katalyse 4 besser. Insbesondere der Unterschied im  $DVR$  ist mit fast 17 Prozentpunkten sehr groß und spricht eindeutig für den Schaum mit Katalyse 4. Da HDI- und PDI-basierte Schäume auch bei einer Katalysatorzusammensetzung mit mehr DBU (Katalyse 3) stabil sind, wird ein weiterer Versuch mit den Gelkatalysatorkonzentrationen aus Katalysatorkombination 4 und 0,25 wt% DBU durchgeführt (Rezeptur siehe Anhang, Tabelle III, PU 20), um so die Start- und Steigzeit und die Zellstruktur des Schaumes noch zu verbessern. Dieser Schaum kollabierte jedoch, da die Treibreaktion im Verhältnis zur

---

Gelreaktion zu schnell verlief. Aufgrund dieser Ergebnisse ergeben sich für alle weiteren Versuche die Katalysatorkombination 1 für TDI-basierte Schäume, 3 für Schäume mit IPDI und 4 für PDI- und HDI-Schäume.

#### *Überprüfung weiterer Rezepturoptimierungen*

Mit dem Ziel abgesehen von der Katalysatorzusammensetzung möglichst identische und damit gut vergleichbare Schaumrezepturen zu erhalten wird mit den angepassten Katalysatorzusammensetzungen außerdem noch einmal die Notwendigkeit der aus früheren Ergebnissen resultierenden Modifikationen überprüft. Dazu wird als erstes ein HDI-Schaum nach der für TDI geeigneten Rezeptur mit angepasster Katalysatorzusammensetzung hergestellt, wobei die Mengen beider Gelkatalysatoren gegenüber Katalysatorkombination 4 nochmals um 0,5 wt% erhöht wurden, um die Chancen für eine erfolgreiche Schaumherstellung zu verbessern (Rezeptur: siehe Anhang, Tabelle III, PU 21). Es entsteht trotz der höheren Katalysatorkonzentration kein dimensionsstabiler Schaum, der Viskositätsaufbau ist zu langsam. In einem weiteren Schritt wird daher versucht die Rezeptur für TDI-basierte Schäume zu verwenden und für aliphatische Schäume lediglich den Wassergehalt zu senken, sodass die gleiche Menge wie in der Rezeptur für Aliphaten verwendet wird (Rezeptur: siehe Anhang, Tabelle III, PU 22), es wurde wiederum kein brauchbarer Schaum erhalten. Der Zusatz von Kettenverlängerer (DEG) und/oder Kettenvernetzer (DEA) ist demnach bei linear aliphatischen Diisocyanaten bei der gewählten Rezeptur notwendig. Um zu überprüfen, ob die Zugabe einer der beiden Komponenten zur Stabilisierung ausreicht, wird ein Versuch nur mit DEA und einer nur mit DEG durchgeführt (Rezeptur: siehe Anhang, Tabelle III, PU 23 und 24), in beiden Fällen ist der Viskositätsaufbau zu langsam und die Schäume kollabieren partiell. Demzufolge müssen bei der gewählten Rezeptur sowohl DEG als auch DEA verwendet werden, um einen ausreichenden Viskositätsaufbau des Schaumes während des Steigens zu gewährleisten. Zuletzt wird der Wassergehalt in der Aliphatenrezeptur erhöht, dies führt jedoch bei HDI-basierten Schäumen zum Kollaps und bei PDI-basierten Schäumen zu sehr groben Zellen (Rezepturen: siehe Anhang, Tabelle III, PU 25 und PU 26), da sich die Steigzeit deutlich verkürzt und im Verhältnis zum Viskositätsaufbau zu schnell wird.

Die Ergebnisse zeigen, dass alle in der Ursprungsrezeptur vorgenommenen Modifikationen im Vergleich zur Rezeptur für TDI-Schäume für HDI und PDI sinnvoll sind. Auch für IPDI entsteht bei Verwendung der TDI-Rezeptur und angepasster Katalysatorzusammensetzung kein brauchbarer Schaum (siehe Anhang, Tabelle III, PU 27). Der Viskositätsaufbau verlangsamt sich und die Steigzeit verkürzt sich durch den höheren Wassergehalt. Die Balance

zwischen Treib- und Gelreaktion ist nicht mehr gewährleistet und der Schaum kollabiert. Eine weitere Variation der Rezeptur für IPDI wurde allerdings nicht durchgeführt, da sie möglichst identisch zu der der anderen Aliphaten sein sollte.

### Besonderheiten bei linear aliphatischen Diisocyanaten

Bei der Betrachtung der Reaktionszeiten für alle Schäume in diesem Kapitel ergeben sich bei den Reaktionszeiten zwei Abweichungen für Schäume mit linear aliphatischen Diisocyanaten im Vergleich zum cyclischen IPDI und aromatischen TDI. Zum einen unterscheidet sich das Verhältnis von Start- und Steigzeit sehr stark. Während der aromatische Schaum schnell startet und dann eine um den Faktor 7 bis 10 längere Steigzeit hat, zeigen die linearen Aliphaten zwar große Startzeiten von bis zu 50 s, dafür aber eine nur zwei- bis maximal viermal so lange Steigzeit. Bei bestimmten Anwendungen ist eine solche verlängerte Topfzeit aber im Verhältnis dazu kurze Steigzeit durchaus gewünscht und muss dann bei aromatischen Schaumsystemen zum Beispiel durch den Einsatz spezieller Katalysatoren mit verzögerter Wirkung (*delayed action catalysts*) herbeigeführt werden.<sup>[51]</sup>

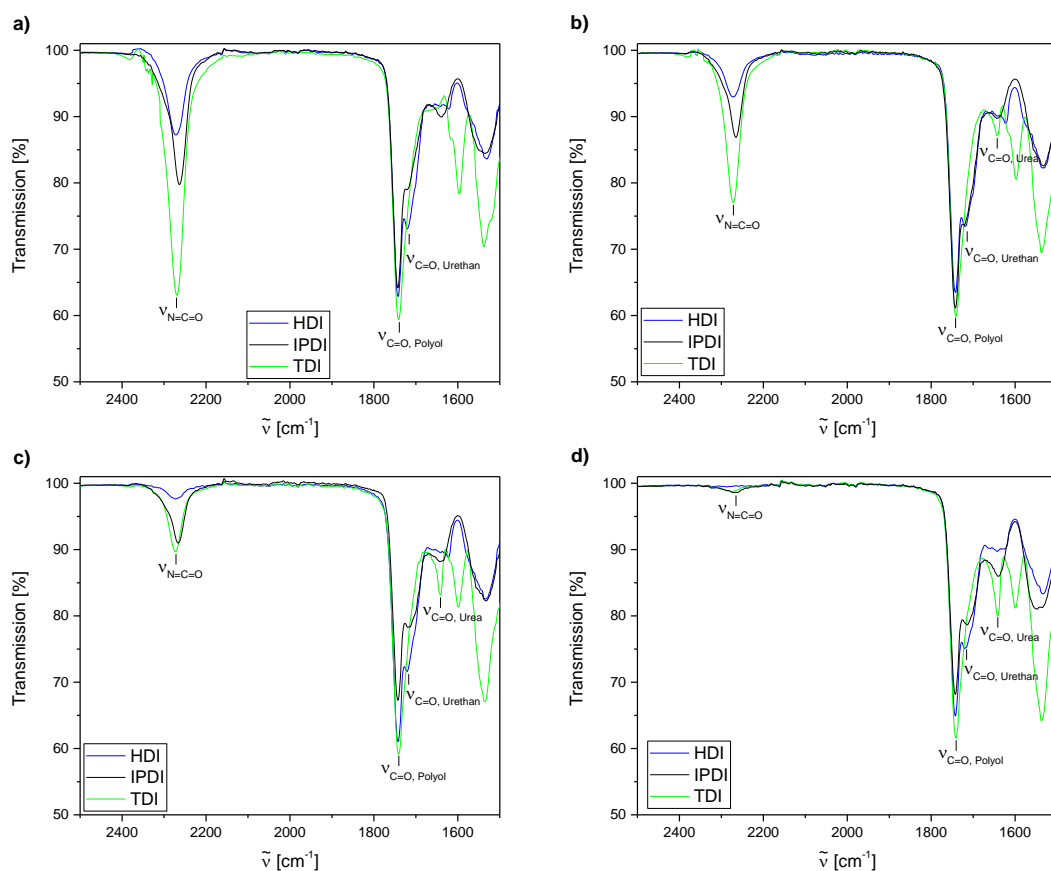


Abbildung 34: IR-Spektren ( $2500\text{ cm}^{-1}$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) der Oberfläche von Schäumen mit HDI (blau), IPDI (schwarz) und TDI (grün) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei Umgebungstemperatur. a) nach 7 min, b) nach 60 min, c) nach 180 min und d) nach 24 h.

In allen untersuchten Schaumrezepturen binden die linear aliphatisch basierten Schäume schneller ab. Dies würde man aufgrund ihrer geringeren Reaktivität im Vergleich zum TDI nicht erwarten. Eine mögliche Erklärung ist die deutlich unterschiedliche Reaktivität der beiden NCO-Gruppen der cyclischen Diisocyanate. Die erste Gruppe reagiert bereits recht schnell und die Reaktionsmischung beginnt fest zu werden, eine Reaktion der zweiten NCO-Gruppe wird so erschwert, sodass es vor allem an der Oberfläche länger dauert bis alle NCO-Gruppen, möglicherweise auch mit Feuchtigkeit aus der Luft, abreagiert haben. Ein Vergleich der IR-Spektren (im Bereich der NCO- und CO-Schwingungsbanden) von der Oberfläche von Schäumen (hergestellt nach Katalyse 3) im Verlauf der Zeit (vgl. Abbildung 34), unterstützt diese Annahme.

Für IPDI und TDI ergibt sich nach der Abbindezeit des HDI (7 min, vgl. Abbildung 34a) ein deutlich höherer NCO-Peak als für das HDI, dies bleibt auch bei fortschreitender Reaktionszeit so. Nach einem Tag (vgl. Abbildung 34d) sind sowohl beim TDI als auch beim IPDI-Schaum noch sehr schwache NCO-Banden zu sehen, beim HDI hingegen nicht. Das HDI reagiert demnach an der Oberfläche tatsächlich schneller ab. Auf die Banden im Carbonylbereich und deren Lage soll später noch genauer eingegangen werden, interessant ist aber, dass im Lauf der Zeit beim TDI und in geringerem Maße auch beim IPDI vor allem die Bande für bidentates Urea und nicht die Urethanbande an Intensität zunimmt. Dies würde dazu passen, dass IPDI und TDI mit Luftfeuchtigkeit zu Urea reagieren, zudem bilden sich erst nach dem Steigen des Schaumes die bidentaten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ureagruppen. Durch eine Nachhärtung bei erhöhter Temperatur im Ofen können die Abbindezeiten für IPDI- und TDI-Schäume verkürzt werden, für die Schäume mit linear aliphatischen Diisocyanaten ist dies nicht nötig.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse dieses Kapitels, dass es bei den hier gewählten Bedingungen nicht möglich ist, eine einheitliche Rezeptur für TDI-basierte und aliphatisch basierte Schäume zu finden, ohne sichtbare Qualitätsunterschiede der einzelnen Schäume zu erhalten. Insbesondere die Katalysatorzusammensetzung muss aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten angepasst werden. Es wurde jedoch für jedes Diisocyanat eine individuell angepasste Rezeptur gefunden, die zu dimensionsstabilen Schäumen führt und so weitere Eigenschaftsprüfungen ermöglicht. Für Schäume mit linear aliphatisch basierten Diisocyanaten (HDI und PDI) ergibt sich ein sehr kleines Verhältnis von Start- zu Steigzeit und eine schnellere Abbindezeit an der Oberfläche (siehe IR-Messungen) als für die Schäume mit TDI und IPDI, welches in bestimmten Anwendungen durchaus von Vorteil sein kann.

### 4.1.2 Vergleich der Eigenschaften aliphatischer und TDI-basierter Schäume

Die grundlegenden Eigenschaften von Schäumen wie Dichte, Porengröße und Offenzelligkeit müssen in einem je nach Anwendung definierten Zielbereich liegen, um eine weitere Prüfung der Schäume zu rechtfertigen. Neben diesen geometrischen Eigenschaften sind auch die bereits kurz diskutierten mechanischen Eigenschaften zur Beurteilung der Schaumproben zu berücksichtigen. In Tabelle 5 sind typische Zielbereiche für Schaumeigenschaften, die sich im Wesentlichen aus der bevorzugten Anwendung der Weichschäume als Sitz- und Matratzenschäume ableiten, aufgeführt. Die Zielbereiche dienen der Orientierung, das heißt meist ist nur eine Bereichsgrenze kritisch und entsprechend ist ein Über- bzw. Unterschreiten der Grenzwerte erlaubt, wenn andere Eigenschaften davon nicht negativ beeinflusst werden.

Tabelle 5: Zielbereiche für Schaumeigenschaften.

	Dichte [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	$\sigma$ [kPa]	$\varepsilon$ [%]	$CV_{40}$ [kPa]	$DVR$ [%]
<b>Zielbereich</b>	20 – 100 <sup>[9]</sup>	60 – 120 <sup>[9, 38]</sup>	80 – 200 <sup>[9, 38]</sup>	3 – 6 *	1 – 6 <sup>[11]</sup>

\*interne Information

Im Falle der Bruchdehnung ( $\varepsilon$ ) und Zugfestigkeit ( $\sigma$ ) sind grundsätzlich hohe Werte erstrebenswert. Der Druckverformungsrest ( $DVR$ ) hingegen sollte ebenso wie die Dichte möglichst niedrig sein. Eine zu hohe Dichte verursacht einen hohen Materialaufwand und damit verbunden hohe Kosten. Auch die Härte ist entscheidend für einen guten Weichschaum, je nach Anwendung werden unterschiedliche Härtegrade benötigt. Dabei sollte der Schaum jedoch weder zu hart, noch zu weich sein, um sowohl ausreichend Komfort und Polsterung als auch ausreichenden Widerstand gegenüber des aufgebracht Gewichts (z.B Körpergewicht bei einer Matratze) zu bieten und so ein Durchliegen (*bottoming out*) zu vermeiden.<sup>[5, 179]</sup> Weitere Messgrößen wie die Zellgröße, die Dämpfung oder der Glasübergangspunkt beeinflussen die anderen Eigenschaften und werden im Zuge des Vergleichs der einzelnen Isocyanate untersucht und gegebenenfalls diskutiert, jedoch nicht nach einem bestimmten Zielbereich bewertet.

Neben den in Kapitel 4.1.1 verwendeten aliphatischen Diisocyanaten (PDI, HDI, IPDI) werden auch Schäume mit Polyisocyanaten mit mehr als zwei Isocyanatgruppen hergestellt. Anstelle der entsprechenden Diisocyanate werden ein kommerziell erhältliches PDI-Trimer mit einer Funktionalität von rund 3,7 und ein kommerziell erhältliches HDI-Trimer mit einer Funktionalität von ca. 3,2 eingesetzt. In beiden Fällen liegt eine Funktionalität von mehr als drei vor, das heißt es handelt sich um Gemische in denen neben der Hauptspezies (dem Trimer) auch höhere funktionelle Spezies enthalten sind. Diese Gemische werden im Folgenden



aber vereinfacht als PDI- bzw. HDI-Trimer bezeichnet. Die Polyisocyanate haben neben einer höheren Funktionalität den Vorteil eines geringeren Dampfdrucks<sup>[12]</sup>, welches die Schutzmaßnahmen bei der Verarbeitung vereinfacht. Um die Eigenschaften der untersuchten aliphatischen Schäume vergleichend bewerten zu können, werden zudem typische TDI-basierte Schäume hergestellt.

### Schaumrezepturen

In Tabelle 6 sind die individuellen Schaumrezepturen mit den entsprechenden Isocyanaten aufgelistet. Die Rezeptur für die TDI-Schäume entspricht der aus Tabelle 2 im Kapitel 4.1.1. Für die Schäume mit aliphatischen Diisocyanaten wird jeweils die am besten bewertete Rezeptur aus Kapitel 4.1.1 übernommen. Allerdings zeigt der IPDI-basierte Schaum nach dem *Scale-up* einen sichtbaren Volumenschwund. Um dies zu vermeiden wird zusätzlich eine geringe Menge (0,05 pphp) an Zellöffner zugesetzt.

**Tabelle 6:** Gewählte Standardrezepturen für Schäume mit aliphatischen Diisocyanaten (PDI, HDI und IPDI), Polyisocyanaten (PDI- und HDI-Trimer) und TDI; Index =100; Stabi. 1 = Tegostab® BF2370.

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	Zell-öffner [Tle]	Stabi. 1 [wt%]	SnOct <sub>2</sub> / SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	Treibkat. [wt%]	Iso. [Tle]	$\eta_{Iso}$ [mPa*s]
<b>PDI</b>	100	2,5	1,5	1,5		0,40	0,50 (Oct)	0,95	0,20 (DBU)	27,3	<5
<b>PDI-Trimer</b>	100	2,5	1,5	1,5		0,40	0,50 (Neo)	0,90	0,25 (DBU)	69,2	13200
<b>HDI</b>	100	2,5	1,5	1,5		0,40	0,50 (Oct)	0,95	0,20 (DBU)	29,8	<5
<b>HDI-Trimer</b>	100	2,5	1,5	1,5		0,40	0,50 (Neo)	0,90	0,25 (DBU)	62,0	1200
<b>IPDI</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,05	0,40		0,95	0,25 (DBU)	39,4	10
<b>TDI</b>	100			2,5		0,87	0,12 (Neo)		0,11 (BDMAEE)	32,7	<5

Zur Herstellung der Schäume mit Polyisocyanaten wird die Katalysatorzusammensetzung aufgrund der höheren Funktionalität im Vergleich zu den Diisocyanat-Schäumen leicht angepasst. Das heißt der Gelkatalysatorgehalt (Me<sub>2</sub>SnNeo<sub>2</sub>) wird um 0,5 wt% verringert, der, mit dem SnOct<sub>2</sub> vergleichbare, aber nicht fruchtschädigende, SnNeo<sub>2</sub> Gelkatalysator eingesetzt

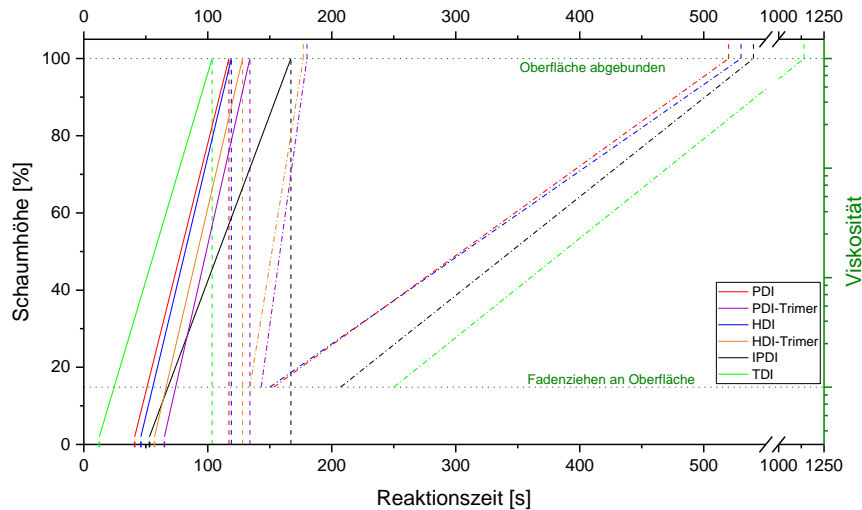
und der Treibkatalysatorgehalt entsprechend um 0,5 wt% erhöht. Dadurch wird die Gelreaktion verlangsamt und die Treibreaktion beschleunigt. Dies führt zu einer Reduktion der molaren Masse des Polymers beim Erreichen der maximalen Steighöhe und ermöglicht trotz der höheren Funktionalität ein Zellöffnen. Dadurch kann die Dichte der Schäume verringert und die Dimensionsstabilität gewährleistet werden.

Wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben konnte keine einheitliche Rezeptur für alle Isocyanate gefunden werden. Dies ist auf die stark unterschiedliche Reaktivität der Isocyanate zurückzuführen. Beim Vergleich der Eigenschaften muss daher zum einen die unterschiedliche Katalysator- und Stabilisatorzusammensetzung berücksichtigt werden, zum anderen ist beim Vergleich der Rezepturen mit aliphatischen Isocyanaten und TDI zu beachten, dass bei der Verwendung von aliphatischen Isocyanaten ein Kettenverlängerer (DEG) und –vernetzer (DEA) zugesetzt wird. Außerdem wird der Wassergehalt um 1 pphp im Vergleich zur Rezeptur mit TDI gesenkt.

### *Reaktionszeiten*

Für den Vergleich der Reaktionszeiten und typischer Schaumeigenschaften werden je drei bzw. für TDI fünf Wiederholungsversuche nach den Rezepturen in Tabelle 6 durchgeführt und jeweils der Mittelwert bestimmt (Schaumherstellung siehe Kapitel 3.2.1). Die Luftdurchlässigkeit wird an drei repräsentativen Proben aus einem Schaum gemessen. Die DMA-, DSC- und IR-Messungen werden ebenfalls nur für einen repräsentativen Schaum durchgeführt. Die aus allen Messungen resultierenden Ergebnisse werden im Folgenden vergleichend diskutiert. Dazu werden zunächst die Viskositäts- und Steigdiagramme der Schäume verglichen. Anschließend werden anhand ausgewählter Beispiele die aus den unterschiedlichen Charakterisierungen erhaltenen Messkurven erläutert und die daraus abgeleiteten Eigenschaften abschließend zusammenfassend für alle untersuchten Schäume diskutiert.

In Abbildung 35 sind die mittleren Reaktionszeiten für die individuellen Schaumrezepturen aus Tabelle 6 im Steig- und Viskositätsdiagramm dargestellt. In Kapitel 4.1.1 wurde beschrieben, dass TDI- und IPDI-Schäume deutlich langsamer abbinden als PDI und HDI. Dies ist für die Herstellung im Labor nicht praktikabel. Daher werden die Schäume mit TDI und IPDI nach 4 min ohne Abbinden der gängigen Laborpraxis folgend im Ofen nachgehärtet. Als Abbindezeiten sind hier die Zeiten inklusive Nachhärten im Ofen eingesetzt.



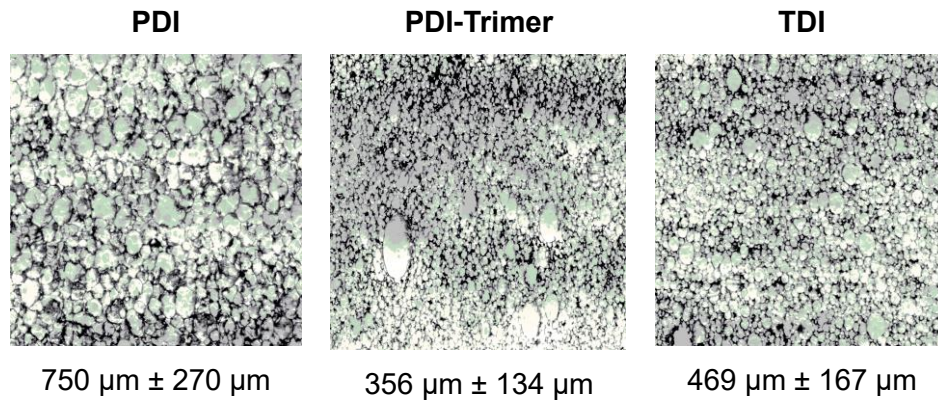
**Abbildung 35:** Steig- und Viskositätsdiagramm für Schäume mit aliphatischen Diisocyanaten, Polyisocyanaten und TDI mit individueller Katalyse. Durchgehende Linien entsprechen dem Steigprozess (linke y-Achse), Punkt-Strich Linien zeigen die Viskositätszunahme (rechte y-Achse). Die senkrechten gestrichelten Linien verdeutlichen das Ende der Steigzeit.

Für keinen Schaum ergeben sich Schnittpunkte von Viskositätsgeraden und Steigvertikalen. Die Fadenziehzeiten liegen kurz hinter den Steigzeiten, für die Trimere ergibt sich ein geringerer Abstand (unter 10 s) im Vergleich zu den entsprechenden Diisocyanaten (30 s bis 40 s). Für TDI ergibt sich abweichend entsprechend der Beobachtungen in Kapitel 4.1.1 ein größerer Abstand von Steig- und Fadenziehzeit. Trotz der deutlich niedrigeren Katalysatormenge starten TDI-Schäume wie erwartet mit Abstand am schnellsten. IPDI reagiert am langsamsten. PDI und HDI zeigen sehr ähnliche Reaktionszeiten, zudem ergibt sich auch nach dem *Scale-up* für diese Schäume ein Verhältnis von Start- und Steigzeit von zwei bis drei. Dies zeigt sich auch bei den jeweiligen Trimeren, allerdings sind trotz eines leicht erhöhten Gehalts an Treibkatalysator die Start- und Steigzeit im Vergleich zu den jeweiligen Diisocyanaten verlangsamt. Die Abbindezeit hingegen verringert sich noch weiter. Sie liegt für beide Trimere bei etwa drei Minuten und ist damit ca. fünf Minuten kürzer als für die entsprechenden Diisocyanate, wobei die Menge an organischem Zinnkatalysator noch leicht gesenkt wurde. Die kürzere Abbindezeit wird durch die höhere Funktionalität der Polyisocyanate bedingt, durch die sich das Polymernetzwerk schneller aufbaut.

In allen Fällen resultieren dimensionsstabile Schäume, weshalb eine weitere Charakterisierung der Schäume erfolgt. Für ausgewählte Beispiele werden im Folgenden die Zellgrößen-scans sowie die erhaltenen Messkurven bei Stauchhärte und DMA und die daraus ableitbaren Messgrößen erläutert. Für alle weiteren Schaumproben wird nur die Zusammenfassung der Ergebnisse dargestellt, einzelne Messkurven sind ggf. dem Anhang zu entnehmen.

### Zellgröße

Die Zellgröße für Schäume wird nach dem in Kapitel 3.2.15 dargestellten Verfahren aus den Scans angefärbter Schaumschnitte bestimmt. Abbildung 36 zeigt beispielhaft die Ausschnitte dreier repräsentativer Schaumproben.



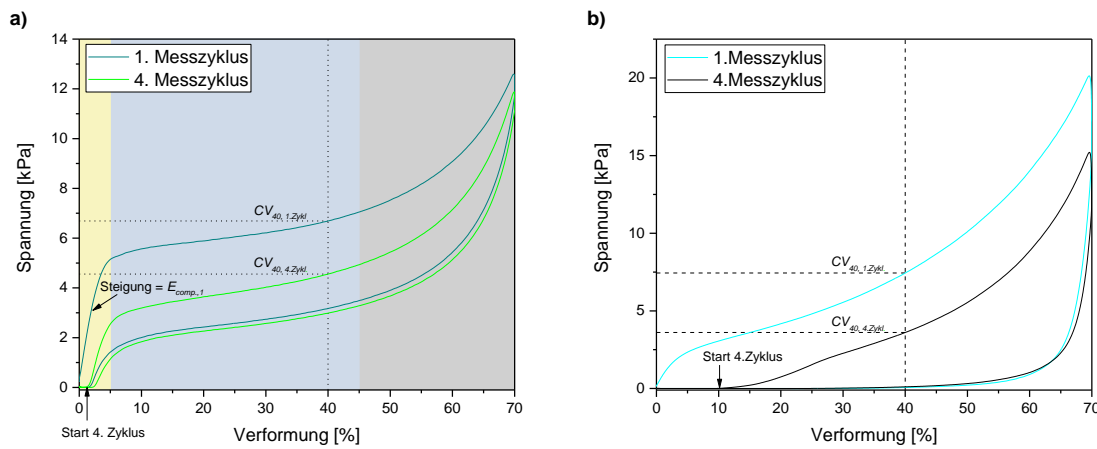
**Abbildung 36:** Scanaufnahmen der Schaumstruktur und mittlerer ECD mit Standardabweichung (bestimmt aus 3 Schäumen für aliphatische Isocyanate und 5 für TDI) für Schäume mit PDI, PDI-Trimer und TDI.

Neben der Zellgröße können anhand der Scans auch die Homogenität und die Form der Zellen sowie die Häufigkeit von Lunkern bewertet werden. Als Lunker bezeichnet man kugelförmige oder ellipsoide Störungen im Schaum mit einem Durchmesser von ca. 0,2 mm bis 2 mm, die durch eingemischte Luft, die nicht im Reaktionsgemisch gelöst ist, entstehen können. Der PDI-basierte Schaum zeigt zum Beispiel eher inhomogene und unförmige große Zellen, wohingegen beim PDI-Trimer und beim TDI klar eine ovale Zellform erkennbar ist. Der PDI-Trimer Schaum ist auch ein Beispiel für das gehäufte Auftreten großer Lunker. Zwar zeigen sich auch beim TDI einige etwas größere Zellen, der Größenunterschied ist hier jedoch deutlich geringer als beim PDI-Trimer. Unregelmäßigkeiten in der Zellstruktur bzw. die Zellgröße an sich können Einfluss auf weitere Eigenschaften, wie zum Beispiel die Bruchdehnung oder Luftdurchlässigkeit, haben und auf mögliche Grenzbereiche bezüglich der Dimensionsstabilität hindeuten. Zu beachten ist dabei jedoch immer, dass sich recht große Standardabweichungen bei den Messungen ergeben, kleine Unterschiede sind daher schwer zu detektieren, klare Tendenzen hinsichtlich der Größenentwicklung können aber trotzdem eindeutig beobachtet werden.

### Stauchhärtemessung

Die Stauchhärtemessung erfolgt nach dem in Kapitel 3.2.9 angegebenen Verfahren. Dabei ergeben sich sogenannte Hysteresekurven, die neben der Stauchhärte auch einen Rückschluss auf die Dämpfung bzw. Elastizität des Schaumes zulassen. In Abbildung 37a ist beispielhaft

die Messkurve für den 1. und den 4. Messzyklus eines TDI-Schaumes gezeigt, in Abbildung 37b die für einen IPDI-Schaum.



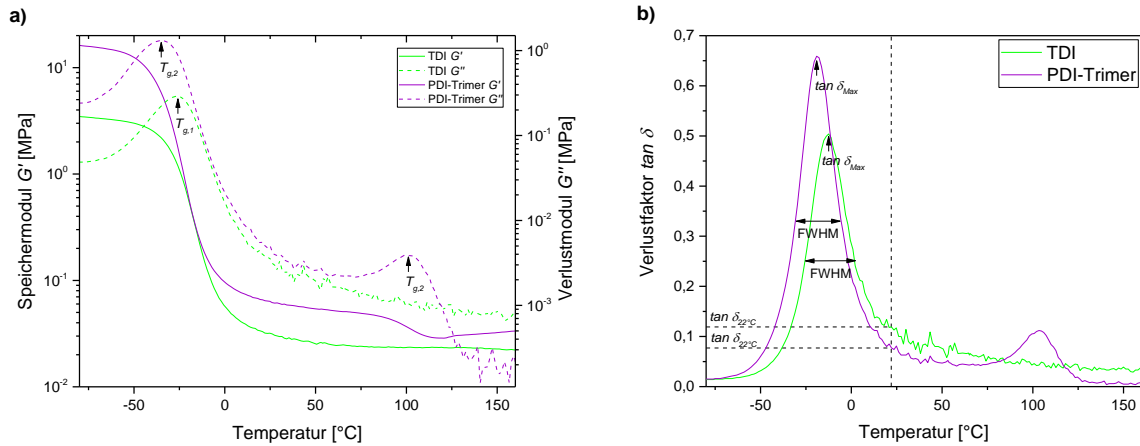
**Abbildung 37: Hysteresekurven der Stauchhärtemessung mit Markierung der ablesbaren Messgrößen für a) einem TDI-Schaum und b) einem IPDI-Schaum jeweils im 1. und 4. Messzyklus.**

Die Messkurven des TDI zeigen einen klassischen Verlauf für die Hysteresekurve eines Weichschaumes. Idealerweise zeigt eine solche Kurve für einen Weichschaum einen linear elastischen Bereich, in dem sich die Zellstege krümmen (*linear elastic bending region*, gelb hinterlegt), bis eine kritische Spannung erreicht ist.<sup>[5, 180-181]</sup> Dieser Punkt markiert den Beginn eines Plateaubereichs in dem trotz sehr geringer Erhöhung der Spannung die Verformung immer weiter zunimmt (*plateau region*, blau hinterlegt), in diesem Bereich beginnen die Zellen zu kollabieren.<sup>[180-181]</sup> An den Plateaubereich schließt sich bei hohen Verformungen wieder ein Kurvenabschnitt mit einer hohen Steigung an (*densification region*, grau hinterlegt), hier sind nahezu alle Zellen kollabiert, wodurch gegenüberliegende Zellstege beginnen sich zu berühren.<sup>[180-181]</sup> Mit zunehmender Spannung wird nun das Zellstegmaterial (Polymer) komprimiert, wodurch die Härte stark zunimmt. Nach der Entlastung kehren die Zellstege wieder in ihre Ursprungsform zurück. Wenn das Material aber viskoelastisch ist, ergibt sich eine Hystereseschleife. Die Fläche zwischen der Be- und Entlastung korreliert mit der Elastizität des Schaumes<sup>[38, 77]</sup> und wird im Rahmen dieser Arbeit als Dämpfung<sub>1</sub> für den ersten bzw. Dämpfung<sub>4</sub> für den vierten Messzyklus angegeben. Je stärker viskoelastisch der Schaum ist, desto größer ist die Fläche zwischen den Kurven. Der Schaum absorbiert mehr Energie und benötigt länger, um nach der Kompression wieder in seine Ursprungsform zurückzukehren. Ein solches stark viskoelastisches Verhalten zeigt beispielsweise der IPDI-Schaum (vgl. Abbildung 37b). Im Gegensatz zum TDI ergibt sich kein klassischer Plateaubereich, zudem beträgt die Spannung während der Entlastung bereits bei einer Restverformung von 40% nahezu 0 kPa.

Die Stauchhärte wird während des Belastungszyklus gemessen, im Rahmen dieser Arbeit wird der  $CV_{40}$ , welcher der Spannung bei 40% Verformung entspricht, für den 1. und 4. Messzyklus angegeben. Durch geschlossene Zellen oder Viskoelastizität des Schaumes entstehen Unterschiede sowohl in der Hysterese als auch Stauchhärte im Vergleich der beiden Zyklen.<sup>[14]</sup> Größere Unterschiede lassen folglich auf eine hohe Geschlossenzelligkeit und/oder Viskoelastizität des geprüften Schaumes schließen, daher werden beide Zyklen miteinander verglichen. Zudem kann es bei viskoelastischen Schäumen zu einer Restverformung zu Beginn des 4. Messzyklus kommen, so wie sie auch der IDPI-Schaum zeigt. Um auch mögliche Einflüsse der Restverformung auf die gemessene Stauchhärte beurteilen zu können, wird in den Auswertungen für alle Schäume zusätzlich der Verformungswert an dem die Spannung im 4. Zyklus wieder zunimmt als  $Start_{4.Zykl.}$  angegeben. Aus der Anfangssteigung im linearen Bereich lässt sich abschließend noch der E-Modul in Kompression ( $E_{comp.,1.}$ ) bestimmen. Er ist ein Maß für die Steifigkeit des Materials. Da Schäume mit einer Restverformung keinen linearen Anfangsbereich zeigen wird im Rahmen dieser Arbeit nur der Modul im 1. Zyklus verglichen. Wenn ein Wert für den 4. Zyklus angegeben wird, dient dies lediglich dazu, zu zeigen, dass bei niedrigen Verformungswerten noch ein linearer Bereich vorliegt.

#### *DMA*

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) wird wie in Kapitel 3.2.12 beschrieben durchgeführt. Bei den Ergebnissen ist jedoch zu beachten, dass die Messungen an Schaumproben durchgeführt werden. Die absoluten Messwerte für die Moduli in der DMA werden stark von der Schaumdichte und Zellstruktur beeinflusst. Da sich bei den gewählten Rezepturen oft sehr große Unterschiede für diese beiden Eigenschaften ergeben, ist eine detaillierte Auswertung der Absolutwerte nicht sinnvoll. Stattdessen dienen die DMA-Kurven nur als Richtlinie um relative Verhältnisse innerhalb einer Messung und die Lage und Breite der thermischen Übergänge und des gummielastischen Plateaus zu bewerten und daraus Rückschlüsse auf die beobachteten Eigenschaftsunterschiede ziehen zu können. In Abbildung 38 sind exemplarisch die Messkurven für den Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmodul ( $G''$ ) sowie den Verlustfaktor  $\tan \delta$  für einen klassischen aromatischen TDI-Schaum und einen PDI-Trimer-Schaum dargestellt.



**Abbildung 38:** Graphische Darstellung des a) Speichermoduls  $G'$  (durchgezogene Linie) und Verlustmoduls  $G''$  (gestrichelte Linie) und b) Verlustfaktors  $\tan \delta$  im Temperaturbereich von  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $160\text{ }^\circ\text{C}$  für Weichschäume auf Basis von TDI (grüne Kurven) und PDI-Trimer (lila Kurven) im Vergleich. Markiert sind jeweils die für die Auswertung verwendeten ablesbaren Messgrößen.

Bei niedrigen Temperaturen unterhalb der  $T_g$  verhalten sich beide Proben glasartig mit maximalem Wert für den Speichermodul  $G'$ . Im Glasübergangsbereich sinkt der Speichermodul ab, und erreicht im Idealfall einen Plateaubereich in dem  $G'$  über einen breiten Temperaturbereich nahezu konstant bleibt (gummielastisches Plateau) und der Schaum eine hohe Elastizität aufweist. An das gummielastische Plateau schließt sich im untersuchten Temperaturbereich für einige aliphatische Schäume noch ein zweiter Glasübergangsbereich an (siehe PDI-Trimer Kurve), der das Plateau im Vergleich zum TDI-Schaum verkürzt. Die Lage der Glasübergänge wird im Rahmen dieser Arbeit aus den Maxima des Speichermoduls  $G''$  bestimmt. Auch aus den Kurven für den Verlustfaktor  $\tan \delta$  lassen sich wichtige Informationen gewinnen. Er ist ein Maß für die Dämpfung des Schaumes und zeigt ebenso wie  $G''$  im Glasübergangsbereich ein Maximum. Die Halbwertsbreite (FWHM = *full width at half maximum*) und Lage des  $\tan \delta$  Peaks ( $\tan \delta_{Max}$ ) sowie der Wert des  $\tan \delta$  bei Umgebungstemperatur ( $22\text{ }^\circ\text{C}$ ) geben Aufschluss über die Dämpfung des Schaumes bei Umgebungstemperatur und das Vorliegen einer chemischen Viskoelastizität.

*Korrelation der zusammengefassten Messergebnisse*

Neben den exemplarisch erläuterten Charakterisierungen werden auch Zug-Dehnungs- (vgl. Kapitel 3.2.8) und DSC-Messungen (vgl. Kapitel 3.2.13) durchgeführt. Da hier ausschließlich die in den jeweiligen Kapiteln beschriebenen Werte dem Diagramm entnommen werden, wird auf eine Darstellung verzichtet. Außerdem werden die Dichte, Luftdurchlässigkeit und der *DVR* bestimmt, sowie die Netzwerk-, Urethan- und Ureadichte nach den in Kapitel 3.2.2 genannten Formeln berechnet. Tabelle 7 stellt die aus allen Charakterisierungen erhaltenen Messwerte sowie die aus der Rezeptur berechneten theoretischen Netzwerk-, Urethan- und Ureadichten dar. Farblich grün werden Eigenschaften markiert, die sich im vorgegebenen Zielbereich aus Tabelle 5 befinden. Die typischen Schaumeigenschaften, für die ein Zielbereich festgelegt wurde, sowie die Luftdurchlässigkeit werden anschließend mit ausgewählten Messwerten korreliert. In Abbildung 39 sind die einzelnen Korrelationen graphisch dargestellt.



Tabelle 7: Zusammenfassung aller erhaltenen Messwerte und der rechnerischen Netzwerk-, Urea- und Urethandichten für Schäume mit aliphatischen Di- und Polyisocyanaten sowie TDI. Eigenschaften im Zielbereich sind grün hinterlegt.

	PDI	PDI-Trimer	HDI	HDI-Trimer	IPDI	TDI
Dichte [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	60,2	107,6	63,3	102,9	63,6	39,1
Netzwerkdichte [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	0,31	1,16	0,31	0,95	0,29	0,77
Urethandichte [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	1,32	1,00	1,30	1,05	1,21	0,74
Ureadichte [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	0,72	0,56	0,72	0,58	0,67	1,03
Zellgröße [ $\mu\text{m}$ ]	750	356	659	307	541	469
Luftdurchlässigkeit [ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	0,40	0,10	0,56	0,08	0,49	4,20
Bruchdehnung $\varepsilon$ [%]	136	63	137	74	209	210
Zugfestigkeit $\sigma$ [kPa]	50	79	72	89	91	135
$CV_{40,1}/CV_{40,4}$ [kPa]	7,8/3,4	17,6/13,9	13,2/5,8	17,1/14,1	7,8/3,1	6,3/4,2
Dämpfung <sub>1./4.</sub> [%]	64/51	41/30	61/48	41/32	87/80	51/32
Start <sub>4.Zykl.</sub> [%]	1,1*	0,5	0,8*	0,3	10,4	0,7
$E_{comp, 1/4}$ [kPa]	0,4/0,2	2,2/1,6	0,7/-	2,5/1,9	0,5/-	1,3/0,9
DVR [%]	4,6	3,8	8,3	2,2	42,6	2,9
$T_{g,DMA}$ [°C]	-37,1	-35,0/101,1	-38,0	-35,0/82,8	-31,8	-25,8
$\tan \delta_{Max}$	-25,6/1,05	-19,1/0,66	-23,8/1,01	-17,8/0,65	-13,2/0,55	-12,5/0,50
FWHM $\tan \delta_{Max}$ [°C]	16	25	16	26	34	27
$\tan \delta$ bei 22 °C	0,034	0,077	0,021	0,087	0,192	0,119
$T_{g,DSC}$ [°C]	-33,5	-34,2	-33,9	-32,2	-31,1	-22,1
$T_{m,DSC}$ [°C]/ $\Delta H$ [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	64,4/6,4	68,8/4,7	63,1/8,2	69,8/3,3	76,4/9,2	68,8/2,5 124,7/0,1
$T_{g,DSC 2.Zykl.}$ [°C]	-32,4/68,9	-32,8/97,7	-32,5/60,8	-31,9/77,5	-29,2	-22,1

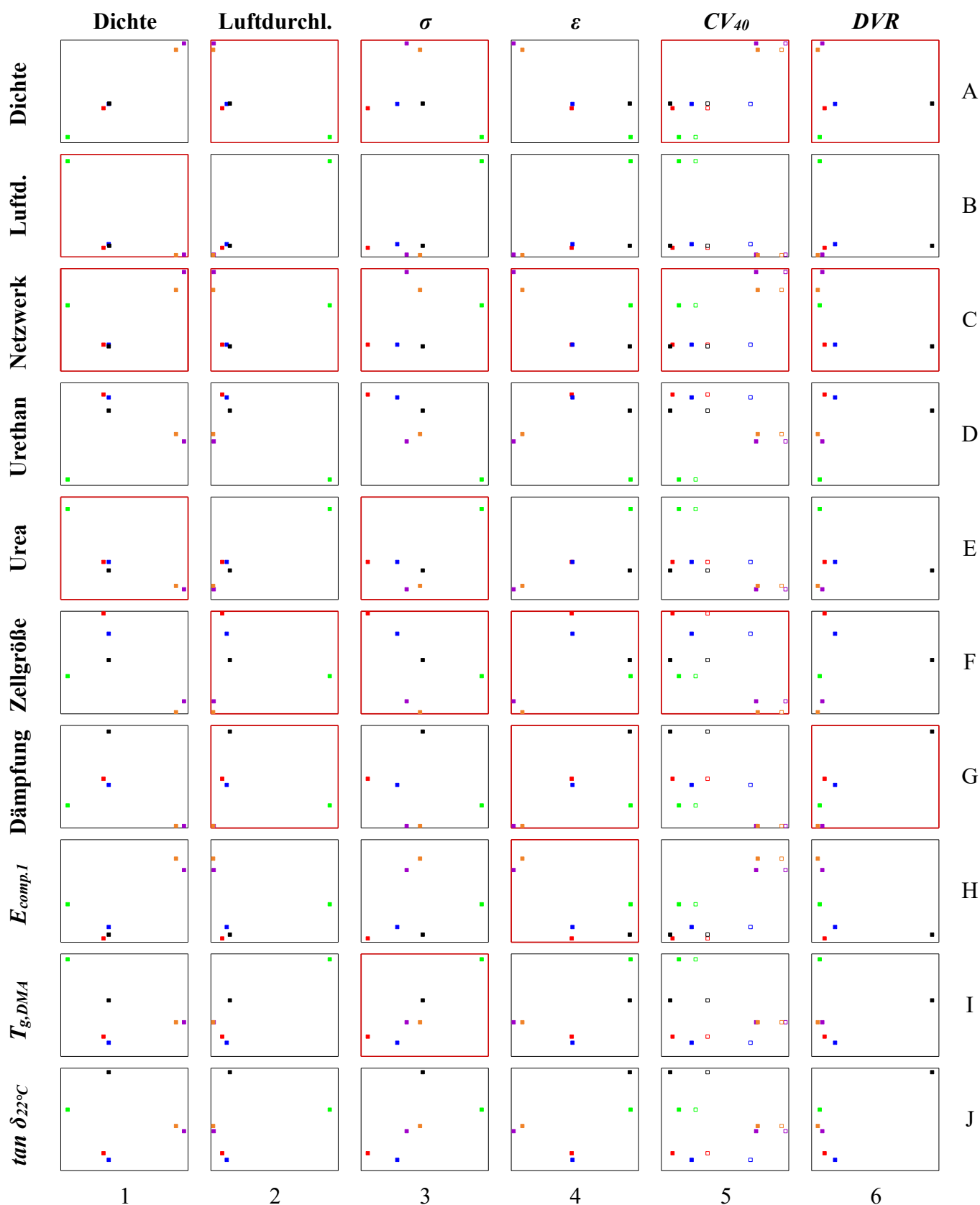


Abbildung 39: Zusammenfassung der Korrelationsplots für sechs Zielgrößen (x-Achsen) mit ausgewählten Messgrößen (y-Achsen). Die Spalten bezeichnen die x-Achse, die Zeilen die y-Achse. Die Farbcodierung entspricht der aus Abbildung 35 (rot = PDI, lila = PDI-Trimer, blau = HDI, orange = HDI-Trimer, schwarz = IPDI, grün = TDI). Für den  $CV_{40}$  wird sowohl der Wert aus dem 1. Zyklus (leeres Quadrat) als auch 4. Zyklus (gefülltes Quadrat) angegeben. Zur Vereinfachung für Verweise im Text sind Spalten und Zeilen nummeriert. Korrelationsplots, auf die im Text verwiesen wird, sind rot umrahmt.

---

### *Dichte*

Die Werte für alle Diisocyanate liegen im Zielbereich (grün markiert in Tabelle 7), für die entsprechenden Trimere hingegen sind die Dichten zu hoch. Da die Dichte neben ökonomischen Faktoren auch Einfluss auf die Materialeigenschaften hat, ist diese Abweichung als kritisch anzusehen. Die höheren Werte der Trimerschäume korrelieren mit der durch die größere Funktionalität erhöhten Netzwerkdichte (vgl. Abbildung 39 C1), wodurch sich die Gelzeit verkürzt und der Schaum weniger Zeit zum Aufsteigen hat, bevor der Gelpunkt erreicht wird. Ein weiterer Faktor ist die höhere Viskosität der Ausgangspolyisocyanate gegenüber den entsprechenden Diisocyanaten (vgl. Tabelle 6).

Gegenüber dem Schaum mit TDI sind die Werte der aliphatischen Schäume bei der gewählten Rezeptur erhöht, da aufgrund der deutlich geringen Reaktivität der Aliphaten weniger Wasser eingesetzt werden kann, um einen dimensionsstabilen Schaum zu erhalten (vgl. Tabelle 6). Folglich steht weniger Treibmittel zur Verfügung und die Treibreaktion verläuft zudem langsamer, woraus eine höhere Dichte resultiert. Dies zeigt sich auch in der Korrelation von Urea-gehalt und Dichte (vgl. Abbildung 39 E1). Im Vergleich der aliphatischen Diisocyanate untereinander ergeben sich trotz der Struktur- und Reaktivitätsunterschiede sehr ähnliche Werte, welches den Vergleich anderer Eigenschaften vereinfacht.

### *Luftdurchlässigkeit*

Die Luftdurchlässigkeit unterscheidet sich für die untersuchten aliphatischen Isocyanate deutlich von der für TDI-Schäume. Zwar schwanken die Werte recht stark, der TDI-Schaum zeigt im Mittel aber eine mehr als siebenmal so hohe Luftdurchlässigkeit. Die Luftdurchlässigkeit ist in erster Linie ein Maß für die Offenzelligkeit des Schaumes<sup>[5, 11, 182-183]</sup>, allerdings spielen auch die Dichte<sup>[182]</sup> und die Zellgröße<sup>[5, 183]</sup> eine Rolle. Insbesondere die Offenzelligkeit des Schaums hängt, wie bereits erwähnt, stark von der Balance zwischen Gel- und Treibreaktion ab, ist letztere zu langsam bzw. die Gelreaktion zu schnell können sich nicht genügend Zellen öffnen und die Luftdurchlässigkeit sinkt. Unter einer zu geringen Luftdurchlässigkeit leiden dann Komforteigenschaften wie Hitze- und Feuchtigkeitstransport. Üblicherweise liegt die Luftdurchlässigkeit für einen typischen Weichschaum bei mindestens 2 cfm (56,63 L·min<sup>-1</sup>)<sup>[179]</sup> oft sogar höher. Die Werte für diese Schäume liegen alle deutlich darunter.

Eine Korrelation von Zellgröße und Luftdurchlässigkeit ergibt sich nur im Vergleich von Schäumen mit aliphatischen Diisocyanaten und den entsprechenden Trimeren (vgl. Abbildung 39 F2). Die Zellen der Trimerschäume sind deutlich feiner, folglich liegt auch die

Luftdurchlässigkeit etwa 75% niedriger als für die Diisocyanatschäume. Durch die Verwendung der Polyisocyanate baut sich das Netzwerk im Schaum schneller auf, die Gelzeit ist somit kürzer, daraus resultieren feinere Zellen und oft auch ein größerer Anteil an geschlossenen Zellen. Je stabiler und kleiner die Zelle desto unwahrscheinlicher ist das Aufplatzen der Zellwände. Daher korreliert die Luftdurchlässigkeit für die aliphatischen Schäume auch mit der Netzwerkdicke (vgl. Abbildung 39 C2). Eine zusätzliche Abhängigkeit kann für alle Schäume bei der Dichte beobachtet werden, eine höhere Dichte verringert die Luftdurchlässigkeit (vgl. Abbildung 39 A2, bzw. B1). Des Weiteren sind die Schäume mit aliphatischen Diisocyanaten geschlossenzelliger, als der Schaum mit TDI. Die Zellen haben vermutlich nur kleine Öffnungen, welches sich mit der höheren Dämpfung in der Stauchhärtemessung (vgl. Abbildung 39 G2) und den teilweise deutlichen Unterschieden im 1. und 4. Messzyklus der Stauchhärtemessung deckt. Durch die nur teilweise geöffneten Zellen zeigen die Schäume eine pneumatische Viskoelastizität, wodurch sich die Rückstellzeiten des Schaumes verlängern. Ein *Crushen* der Schäume müsste die Werte für die Luftdurchlässigkeit folglich verbessern. Das *Crushen* zum Öffnen der Schäume wird auch industriell insbesondere bei Formweichschäumen eingesetzt.<sup>[5, 15, 38]</sup> Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse für die Luftdurchlässigkeit eines PDI- und eines HDI-Schaumes vor und nach dem *Crushen*. Tatsächlich kann die Luftdurchlässigkeit um das 180- bzw. 226-fache gesteigert werden, welches für eine hohe Geschlossenzelligkeit der Schäume ohne *Crushen* spricht.

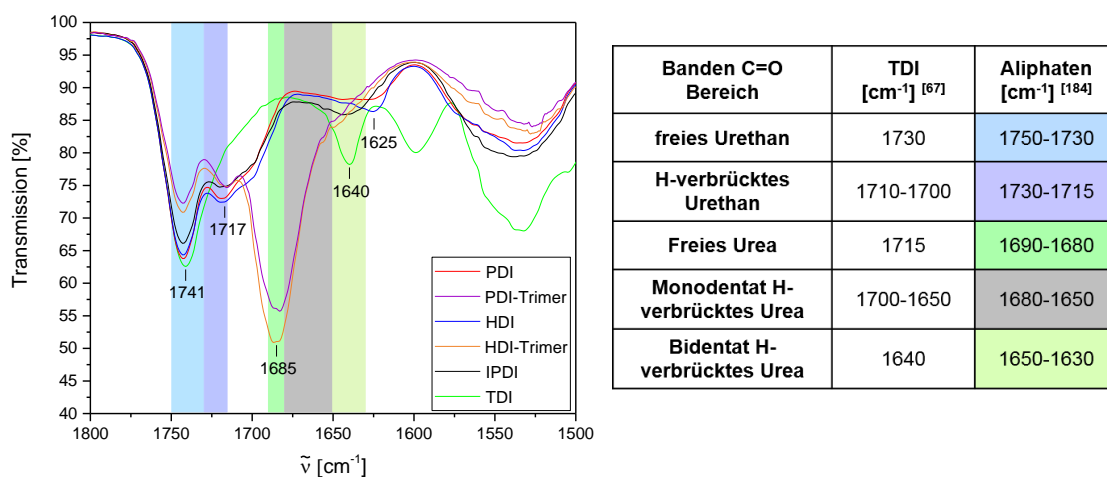
**Tabelle 8:** Veränderung der Luftdurchlässigkeit durch das *Crushen* für einen PDI- und HDI-Schaum.

	<b>PDI</b>	<b>HDI</b>
<b>Luftdurchlässigkeit vor dem <i>Crushen</i> [L·min<sup>-1</sup>]</b>	0,24	0,19
<b>Luftdurchlässigkeit nach dem <i>Crushen</i> [L·min<sup>-1</sup>]</b>	43,46	43,10

### *Zug-Dehnungs-Eigenschaften*

Durch eine bessere Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ureagruppen und der damit verbundene Phasenseparation sowie einen höheren Ureagehalt wird ein Schaum reißfester. Die Ureadichte liegt bei den aliphatischen Schäumen aufgrund des geringeren Wassergehaltes niedriger als beim TDI-Schaum (vgl. Tabelle 7). Zudem zeigen sich auch Unterschiede in der Phasenseparation und der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen als physikalische Vernetzungspunkte. Aufschluss über die Phasenseparation bietet die Rasterkraftmikroskopie (AFM), die für ausgewählte Schäume in Kapitel 4.1.3 genauer betrachtet wird. Zur Bewertung der Konnektivität von Ureagruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen kann

die Intensität und Lage von IR-Banden insbesondere im Carbonylbereich verwendet werden. Urethan- und Ureabindungen zeigen unterschiedliche IR-Banden für die Carbonylgruppen ihrer freien und durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Spezies. Dadurch können die verschiedenen Spezies unterschieden und Rückschlüsse auf die physikalische Vernetzung der Schäume gezogen werden. In Abbildung 40 sind vergleichend Ausschnitte der IR-Spektren für Schäume mit den verschiedenen verwendeten Isocyanaten dargestellt.



**Abbildung 40:** IR-Spektren (Bereich der Carbonylbanden) von Schaumproben mit aliphatischen Di- und Polyisocyanaten (PDI, HDI, IPDI, PDI- und HDI-Trimer) und TDI mit farbigen markierten Bandenbereichen und Angabe der entsprechenden Bereichsgrenzen<sup>[67, 184]</sup>.

Zwar ist eine exakte Trennung aller einzelnen Banden schwierig, da sich diese vielfach überlagern, zum Beispiel liegt die Bande bei  $1741\text{ cm}^{-1}$  im blau markierten Bereich für die Absorption der C=O Gruppe des freien Urethans, allerdings erscheint hier auch das Signal der C=O Gruppen aus dem CO<sub>2</sub>-Polyol (Vergleichsspektrum: siehe Anhang, Abbildung Ia). Ebenso tritt für die beiden Trimer-Schäume eine Bande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  auf, die aber hauptsächlich durch Isocyanurat ( $1685\text{ cm}^{-1}$ , verschoben von  $1677\text{ cm}^{-1}$  durch Reaktion mit Polyol) und nicht durch freies Urea hervorgerufen wird. Die Bande ist hier allerdings recht breit (vgl. Spektrum PDI-Trimer, siehe Anhang, Abbildung Ib), sodass es durchaus wahrscheinlich ist, dass auch freies Urea im Schaum vorliegt.

Eindeutig zuordnen lässt sich aber die Bande bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum des TDI-Schaums. Sie wird durch die C=O Gruppe von doppelt H-verbrücktem Urea hervorgerufen. Auch der IPDI-basierte Schaum zeigt in diesem Bereich eine Schwingungsbande, diese ist allerdings deutlich schwächer ausgeprägt. Anhand von Vergleichsspektren (siehe Anhang, Abbildung IIa) kann angenommen werden, dass die schwache Bande bei  $1624\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum des HDI-Schaumes ebenfalls auf bidentates Urea zurückzuführen ist. Beim PDI ist

diese Bande nochmals schwächer ausgeprägt, möglicherweise erleichtert die höhere Symmetrie des HDI die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen etwas. Für die Trimere lässt sich keine Bande detektieren hier sind lediglich Schultern in diesem Bereich zu erkennen (Bandenzuordnung Urea siehe Anhang, Abbildung IIb). Zwar ist ein quantitativer Vergleich der Spektren nicht direkt zulässig, innerhalb der einzelnen Spektren kann jedoch anhand der Intensitätsverhältnisse der Banden zueinander ein geringerer Gehalt bidentat verbrücktem Urea bei den hier untersuchten Rezepturen für aliphatischen Di- und Polyisocyanaten im Vergleich zum TDI angenommen werden. Der Grund ist das in aliphatischen Schäumen zur Reaktionsbeschleunigung eingesetzte DEA. Es erhöht zwar die Anzahl kovalenter Netzwerkbindungen,<sup>[69]</sup> stört aber gleichzeitig die Ausbildung von bidentaten H-Brücken zwischen Harnstoffgruppen im Hartblock und damit die für eine gute Mechanik vorteilhafte Phasenseparation in ausgeprägte Hart- und Weichphasen<sup>[67, 69, 81, 96, 100]</sup>.

Die Zugfestigkeit der Schäume korreliert nur für den Vergleich von aliphatischen Schäumen mit dem TDI-Schaum mit der Ureadichte (vgl. Abbildung 39 E3) und Menge an bidentatem Urea. Für den TDI-Schaum zeigt sich eine klare Bande für bidentates Urea im IR-Spektrum und eine um mindestens  $0,3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  höhere Ureadichte. Folglich ergibt sich für diese Schäume auch die höchste Zugfestigkeit, sie liegt mit 135 kPa mehr als 40 kPa über dem besten Wert für einen aliphatischen Schaum (IPDI). Allerdings zeigen die Trimerschäume von dieser Korrelation abweichend trotz der geringsten Ureadichte eine höhere Zugfestigkeit als die entsprechenden Diisocyanate (vgl. Abbildung 39 E3). Grund hierfür ist die mehr als dreimal so hohe Netzwerkdicke (vgl. Abbildung 39 C3) und die höhere Dichte (vgl. Abbildung 39 A3) im Vergleich zu den entsprechenden Diisocyanaten. Eine weitere Abweichung ergibt sich für den IPDI-Schaum. Der Schaum zeigt trotz der im Vergleich zu PDI und HDI um  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  niedrigeren Ureadichte eine um 19 kPa (für HDI) bzw. um 41 kPa (für PDI) höhere Zugfestigkeit, damit liegt die Zugfestigkeit für PDI trotz der höheren Ureadichte außerhalb des Zielbereiches. Zum einen zeigt sich für die Diisocyanate eine gute Korrelation von Zellgröße und Zugfestigkeit (vgl. Abbildung 39 F3), feinere Zellen erhöhen  $\sigma$ . Zudem spielt auch die unterschiedliche Struktur linearer und cyclischer Diisocyanate eine Rolle. Vergleichsversuche für unterschiedliche Isocyanate wurden bereits für andere segmentierte PUs (z.B. Elastomere) durchgeführt.<sup>[185-189]</sup> Zwar ist für Schäume neben der Struktur des zugrunde liegenden Elastomers auch die Zellmorphologie für die mechanischen Eigenschaften wichtig, aber die Erkenntnisse aus den Versuchen mit anderen PU-Typen können dennoch für die Interpretation der Ergebnisse hilfreich sein. Bei der Betrachtung von segmentierten PUs mit unterschiedlichen Diisocyanaten konnten Zusammenhänge zwischen der Struktur des Diisocyanats und

den Eigenschaften des Produktes festgestellt werden. Für die Bruchdehnung wurden je nach Zusammensetzung die höchsten Werte für TDI oder IPDI erhalten, jedoch immer der niedrigste für HDI (mit einer Ausnahme, die jedoch auf die Lage der Glasübergangstemperaturen zurückzuführen ist<sup>[187]</sup>).<sup>[185-186, 189]</sup> Auch bei der Zugfestigkeit schneiden cyclische Diisocyanate besser ab. Das IPDI zeigt dem TDI ähnliche oder etwas niedrigere Werte. Das linear aliphatische HDI zeigt im Vergleich die niedrigsten Werte.<sup>[185, 187, 189]</sup> Eine Theorie dazu ist, dass die aromatische cyclische Struktur von TDI mit den NCO-Gruppen direkt am aromatischen Ring eine hohe Festigkeit verleiht.<sup>[185, 187-188]</sup> Das IPDI zeigt ebenfalls eine gute Festigkeit durch die cyclische Struktur,<sup>[185, 189-190]</sup> die Substituenten allerdings reduzieren dessen Symmetrie,<sup>[14, 185]</sup> sodass dadurch eine geringere Zugfestigkeit und Härte als mit TDI erhalten wird<sup>[185]</sup>. Linear aliphatische Diisocyanate sind flexibler<sup>[14, 185, 189]</sup> und können dem Polymerrückgrat scheinbar nicht genügend Stabilität verleihen, wodurch  $\sigma$  abnimmt<sup>[185]</sup>. Diese Strukturunterschiede führen auch zu Unterschieden in den Glasübergangstemperaturen, weshalb deren Lage (abgesehen vom HDI das stärker abweicht) auch mit der Entwicklung der Stauchhärte korreliert (vgl. Abbildung 39 I3).

Auch bei der Bruchdehnung schneiden die linearen aliphatischen Diisocyanate deutlich schlechter ab als IPDI und TDI (vgl. Tabelle 7). Während der Wert des cyclischen IPDI auf dem Niveau von TDI liegt, zeigen HDI und PDI eine um etwa 70 Prozentpunkte niedrigere Bruchdehnung. Im Gegensatz zur Zugfestigkeit schneiden die Trimere durch die höhere Netzwerkdicke und den entsprechend höheren E-Modul bei der Bruchdehnung sehr viel schlechter ab als die Diisocyanate (vgl. Abbildung 39 C4 bzw. H4). Die Bruchdehnung hängt zudem auch von der Schaum- und Zellstruktur ab. Die feinzelligeren Trimer-Schäume zeigen eine geringere Bruchdehnung (vgl. Abbildung 39 F4), da die Zellen bei Dehnung schneller von einer geometrischen Längung in eine Materialdehnung übergehen. Für die Aliphaten korreliert eine Zunahme der Bruchdehnung auch mit einer Zunahme der Dämpfung (vgl. Abbildung 39 G4). Das Ausmaß der Phasenseparation, das hier einen zusätzlichen negativen Effekt auf die Zugdehnung der Trimerschäume hat, wird in Kapitel 4.1.3 diskutiert.

#### *Stauchhärtemessung*

Der  $CV_{40}$  liegt für alle Diisocyanatschäume im 4. Messzyklus innerhalb des Zielbereiches, für die entsprechenden Trimere liegen die Werte im Vergleich mehr als doppelt so hoch. Die Härtezunahme für die Trimere ist auf eine höhere Netzwerkdicke (vgl. Abbildung 39 C5) und Dichte (vgl. Abbildung 39 A5) sowie die feineren Zellen (vgl. Abbildung 39 F5) zurückzuführen. Aus einer höheren Dichte kann laut Literatur eine größere Härte resultieren<sup>[15, 191-192]</sup>.

Zudem berühren sich durch die feineren Zellen gegenüberliegende Zellstege schneller und das Polymer selbst muss komprimiert werden, wodurch die Härte stark ansteigt. Beim Vergleich der Schäume mit aliphatischen Diisocyanaten und TDI sind die höheren Dichten und gleichzeitig niedrigeren Netzwerkichten, die gegenläufige Entwicklungen der Stauchhärte verursachen, zu berücksichtigen. Hinzu kommt als weiterer Einflussfaktor der Kettenvernetzer DEA, dieser ist in den aliphatischen Schäumen enthalten und macht den Schaum weicher<sup>[5, 69]</sup>, indem er die Ordnung der Hartphase stört und die Bildung bidentater Wasserstoffbrücken verhindert<sup>[69]</sup>. Zudem sorgt der höhere Wassergehalt im TDI-basierten Schaum zwar für eine geringere Dichte, gleichzeitig ergibt sich dadurch aber auch eine höhere Ureadichte und die Möglichkeit für mehr physikalische Vernetzungen durch bidentate Wasserstoffbrücken, welches zu einer größeren Härte führt<sup>[69]</sup>. Daher ergeben sich hier keine sichtbaren Korrelationen zwischen den Messgrößen und der Zielgröße. Lediglich für die Dichte ergibt sich im ersten Messzyklus eine Korrelation zur Stauchhärte (vgl. Abbildung 39 A5). Sowohl der  $CV_{40}$  als auch die Dämpfung weisen im Vergleich von 1. und 4. Messzyklus für alle Schäume Abweichungen voneinander auf, dies ist wie bereits erwähnt bis zu einem gewissen Grad immer der Fall. Besonders beim HDI ist die Abweichung beim  $CV_{40}$  aber sehr ausgeprägt (vgl. Tabelle 7), welches für eine höhere Geschlossenelligkeit, bzw. Zellen mit nur kleinen Öffnungen im Schaum spricht. Dies führt dazu, dass sich der Schaum schlechter komprimieren lässt<sup>[15, 69]</sup> und die Härte ansteigt. Die Vermutung liegt nahe, dass bei der Messung die Zellen teilweise gecrusht werden, sodass sich im vierten Zyklus eine deutliche Verringerung der Härte ergibt. Zudem liegt bei diesem und beim IPDI-Schaum zu Beginn des 4. Zyklus eine Restverformung vor (vgl. Tabelle 7), dadurch kann der E-Modul nicht mehr bestimmt werden und die Kraft bei 40% Verformung wird verringert und der  $CV_{40}$  somit verfälscht. Dies ist ein weiterer Grund für fehlende Korrelationen.

Für den IPDI-Schaum ergibt sich die Restverformung aufgrund der hohen Viskoelastizität, diese lässt sich anhand der hohen Dämpfungswerte bei der Stauchhärtemessung, dem  $\tan \delta$  bei 22 °C sowie der Breite des  $\tan \delta$  Peaks erkennen. Für HDI und PDI hingegen zeigt sich ein geringer  $\tan \delta$  bei 22 °C, ein schmaler  $\tan \delta$  Peak und eine niedrige  $T_g$  welches einer hohen Elastizität auch bei tiefen Temperaturen entspricht. Dies könnte von Vorteil sein, wenn der Schaum auch bei niedrigen Temperaturen die gleiche Performance und Polsterqualität zeigen soll, wie bei Umgebungstemperatur. Anhand dieser Daten würde man für die Schäume mit linearen aliphatischen Diisocyanaten eine niedrige Dämpfung bei der Stauchhärtemessung erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall und lässt erneut auf eine höhere Geschlossenelligkeit bzw. pneumatische Viskoelastizität der Schäume als Ursache schließen.



---

*Druckverformungsrest*

Bei der *DVR*-Messung werden die Schäume für 22 h bei 70 °C unter 50% Verformung gelagert. Der Schaum sollte nach Möglichkeit auch nach einer längeren Kompression wieder seine ursprüngliche Form annehmen, damit es bei der Benutzung z.B. als Matratzenschaum nicht zu einem Eigenschafts- und insbesondere Komfortverlust kommt. Der *DVR* wird durch verschiedene Faktoren, wie zum Beispiel die Viskoelastizität des Schaumes und den Wassergehalt, beeinflusst. Entscheidenden Einfluss hat auch die Netzwerkstruktur. Die Hartphase muss eine ausreichende Rückstellkraft zeigen damit der Schaum nach der Deformation wieder die ursprünglichen Maße annehmen kann.<sup>[74, 193]</sup> Da die Schäume bei der *DVR*-Messung über einen längeren Zeitraum bei erhöhter Temperatur gelagert werden (70 °C) spielen auch die thermischen Eigenschaften eine große Rolle.

Anhand der aus DSC und DMA bestimmten Übergangstemperaturen wird ersichtlich, dass PDI- und HDI-Schäume einen zweiten thermischen Übergang im Bereich von 70 °C bzw. sogar darunter zeigen. Das bedeutet es kommt zur Erweichung des Hartblocks, die Wasserstoffbrückenbindungen im Netzwerk werden gestört und beim Abkühlen in der Erholungsphase in der deformierten Geometrie neu gebildet. Dies wirkt der Rückstellkraft des Hartblocks entgegen<sup>[193]</sup> und ist der Grund für den erhöhten *DVR* der linear aliphatischen Diisocyanate im Vergleich zum TDI-Schaum. Die symmetrische Struktur des HDI begünstigt die schnelle Ausbildung neuer Wasserstoffbrückenbindungen, zudem liegt die Übergangstemperatur im Vergleich zum PDI-Schaum niedriger. Diese beiden Faktoren führen beim HDI zu dem im Vergleich zum PDI um 3,7 Prozentpunkte höheren *DVR*, der damit oberhalb des Zielbereiches liegt. Auch der IPDI-Schaum zeigt mit 42% einen *DVR* deutlich oberhalb des Zielbereiches. Der Speichermodul sinkt für diesen Schaum mit steigender Temperatur stetig weiter ab und es zeigt sich in der DSC ein kristalliner Anteil, der bereits bei geringen Temperaturen zu schmelzen beginnt und im zweiten Aufheizzyklus nicht mehr vorhanden ist. Beim Erhitzen auf 70 °C während der *DVR*-Messung schmelzen demnach kristalline Anteile die beim Abkühlen nicht rekristallisieren. Auch bei den anderen aliphatischen Schäumen ergeben sich im ersten Aufheizzyklus Schmelzpeaks, diese sind aber zum einen weniger stark ausgeprägt und zum anderen zeigen sich im zweiten Aufheizzyklus stattdessen Glasübergänge. Zwar zeigt sich auch beim TDI-Schaum ein Schmelzpeak im ersten Aufheizzyklus der DSC, dieser ist aber nochmals deutlich weniger stark ausgeprägt als bei den anderen Isocyanaten. Ein weiterer Grund für den mit Abstand höchsten *DVR* beim IPDI-Schaum liegt zudem in seiner hohen Viskoelastizität begründet, denn typischerweise zeigen VE-Schäume einen eher hohen *DVR*<sup>[74]</sup>.

Die Viskoelastizität des IPDI-Schaumes spiegelt sich in den hohen Dämpfungswerten aus DMA ( $\tan \delta$  bei 22 °C) und Stauchhärtemessung sowie der Restverformung von 10% zu Beginn des vierten Messzyklus bei der Stauchhärtemessung wider. Für die Dämpfung ergibt sich eine sichtbare Korrelation zum *DVR* (vgl. Abbildung 39 G6), für den  $\tan \delta$  bei 22 °C ergibt sich keine eindeutige Korrelation für alle Schäume, auch da die Lagerung beim *DVR* bei Temperaturen deutlich oberhalb der Umgebungstemperatur erfolgt.

Auch die Schäume mit HDI- bzw. PDI-Trimer zeigen einen zweiten thermischen Übergang, dieser liegt jedoch im zweiten Aufheizzyklus der DSC und bei der DMA-Messung bei ca. 80 °C bzw. 100 °C und damit oberhalb der Lagerungstemperatur während der *DVR* Messung. Somit wird der *DVR* dadurch weniger stark bzw. gar nicht beeinflusst und liegt niedriger als bei den entsprechenden Diisocyanaten. Des Weiteren zeigen die Trimerschäume deutlich höhere Netzwerkichten welches im Vergleich zu den entsprechenden Diisocyanaten mit einer Abnahme des *DVR* korreliert (vgl. Abbildung 39 C6). Die kovalenten Vernetzungspunkte bleiben erhalten und werden nicht, wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen, gestört und in deformierter Form neu ausgebildet. Die Verringerung des *DVR* durch höhere Funktionalitäten ist literaturbekannt.<sup>[5]</sup> Einen weiteren Einfluss bei der Verringerung des *DVR* im Vergleich zu den Diisocyanaten hat auch die höhere Dichte der Schäume mit Polyisocyanaten (vgl. Abbildung 39 A6), diese kann zu einem verringerten *DVR* beitragen <sup>[194]</sup>.

Durch den zweiten thermischen Übergang, der insbesondere bei den linearen aliphatischen Diisocyanaten sehr niedrig liegt, ergibt sich neben dem erhöhten *DVR* möglicherweise eine bessere Thermoverformbarkeit im Vergleich zum TDI-basierten Schaum, die zum Beispiel bei der Anwendung als BH-Polsterschäume von Vorteil sein könnte. Dies müsste aber noch überprüft werden.

### *Zusammenfassung*

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass sowohl das biobasierte PDI als auch das PDI-Trimer zur Herstellung von dimensionsstabilen Schäumen geeignet sind. Im Vergleich zur Verwendung des petrochemischen HDI und dem HDI-Trimer ergeben sich keine Nachteile. Allerdings unterscheiden sich die linear aliphatische Diisocyanate (HDI und PDI) in den Schaumeigenschaften gegenüber dem aliphatischen cyclischen IPDI und dem aromatisch cyclischen TDI stark und zeigen teilweise Eigenschaften, die aus den Zielbereichen herausfallen. Ursächlich für die Unterschiede zum TDI sind besonders ein niedrigerer Wassergehalt und das Hinzufügen von DEA und DEG womit verstärkende bidentate Urea Strukturen reduziert werden. Gegenüber IPDI unterscheiden sich aliphatische lineare Diisocyanate durch einen

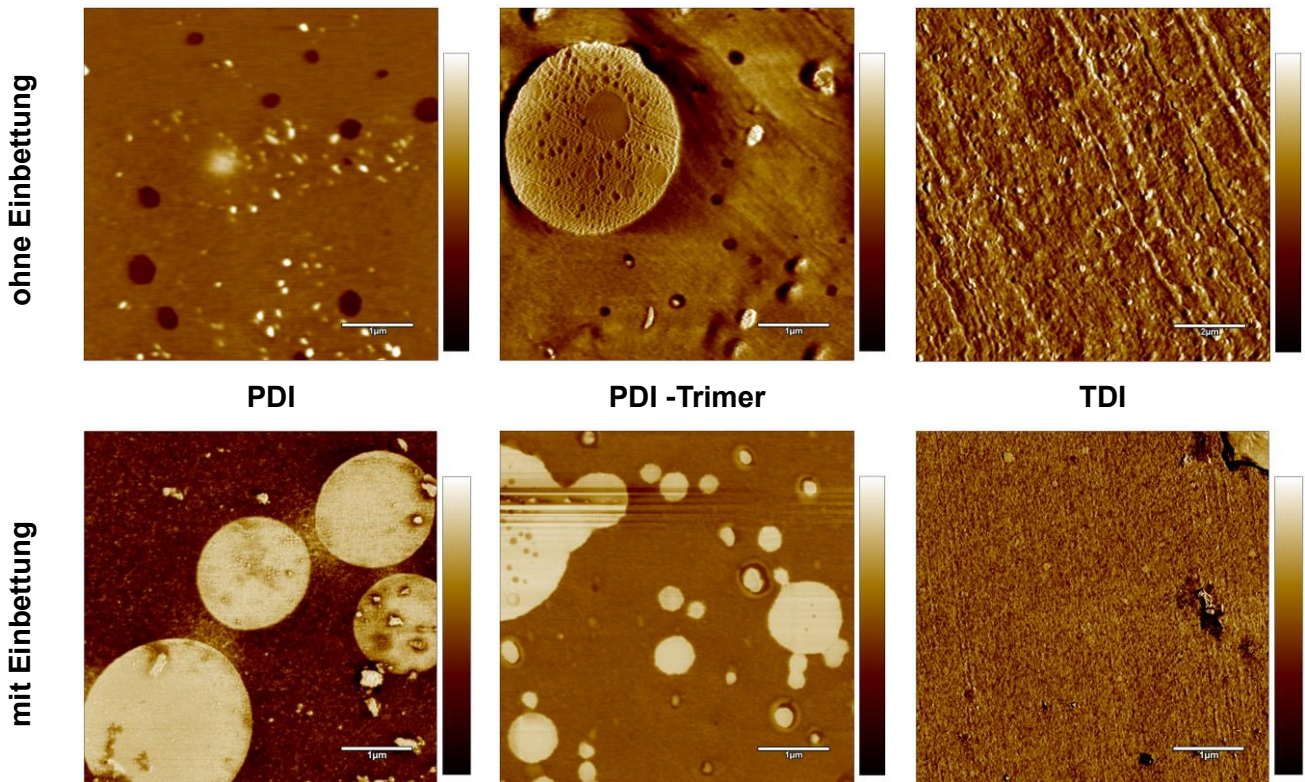
---

deutlich niedrigere  $T_g$  und eine auf die lineare Isocyanatstruktur zurückführbare zu hohe Flexibilität und bessere Fähigkeit H-Brückenbindende Verstärkungsstrukturen auszubilden. Durch die höhere Vernetzungsdichte bei Schäumen mit PDI- und HDI-Trimer ergeben sich zwar höhere Zugfestigkeiten, niedrigere  $DVR$ -Werte und eine geringere Viskoelastizität im Vergleich zu den linearen Diisocyanaten PDI und HDI, allerdings sinkt infolgedessen auch die Bruchdehnung und die Dichte und Härte der Schäume liegen oberhalb des Zielbereichs. Um eine konkurrenzfähige Alternative zu konventionellen TDI-Schäumen darstellen zu können, müssen die Eigenschaften der PDI- und PDI-Trimer-basierten Schäume, besonders hinsichtlich der Zug-Dehnungs-Eigenschaften, verbessert werden.

### ***4.1.3 Phasenmorphologie von Weichschäumen mit PDI, PDI-Trimer und TDI im Vergleich***

Bei Polyurethan-Weichschäumen kann, wie in Kapitel 2.5 erläutert, die Morphologie einen großen Einfluss auf die Eigenschaften derselben haben. Eine Betrachtung der Schaummorphologie und der Ausprägung der Phasenseparation kann daher sehr hilfreich bei der Interpretation der Schaumeigenschaften sein. Zwischen den Weichschäumen mit aromatischem TDI und den Schäumen mit biobasiertem PDI und PDI-Trimer ergaben sich in Kapitel 4.1.2 deutliche Unterschiede, die auch auf die Morphologie der Schäume zurückzuführen sind.

Untersuchen lässt sich die Schaummorphologie zum Beispiel mittels AFM (Durchführung der Messung vgl. Kapitel 3.2.14). Abbildung 41 zeigt zunächst übersichtlich die AFM-Aufnahmen von je zwei Querschnitten eines Schaumes mit PDI, PDI-Polyisocyanat und TDI. Die Schäume wurden jeweils ohne Vorbehandlung (obere Bildreihe) sowie eingebettet (untere Bildreihe) vermessen. Die Aufnahmen der Schäume sind, abgesehen vom TDI-Schaum ohne Einbettung, im gleichen Maßstab dargestellt. Beim Vergleich der verschiedenen Präparationsmethoden spiegelt sich die Diversität der Proben wider. Die eher weichen Schäume auf Basis von PDI und TDI können nur schwer ohne Vorbehandlung präpariert und vermessen werden. Die Qualität der Aufnahmen ist niedriger und die Phasenmorphologie teilweise schlechter erkennbar. Der mit Abstand härteste Schaum auf Basis des PDI-Trimers hingegen liefert auch ohne die Einbettung AFM-Aufnahmen guter Qualität.



**Abbildung 41:** Vergleich von AFM-Aufnahmen von Schaumquerschnitten hergestellt mit unterschiedlichen Isocyanaten. Oben: Schaumproben ohne Einbettung (Maßstab 1  $\mu\text{m}$ , TDI 2  $\mu\text{m}$ ), unten: Schaumproben mit Kalteinbettung (Messung bei tiefen Temperaturen, Maßstab 1  $\mu\text{m}$ ). Skala von weich (dunkel) bis hell (hart).

Sowohl bei den Proben mit als auch ohne Einbettung sind sehr deutliche Unterschiede zwischen den aliphatischen Schäumen und dem TDI-Schaum erkennbar. Der TDI-Schaum erscheint in seiner Morphologie im gewählten Ausschnitt sehr homogen, es zeigen sich nur vereinzelt größere harte oder weiche Domänen (siehe AFM-Aufnahme der eingebetteten Probe). Bei den aliphatischen Schäumen hingegen sind große harte Partikel (helle Bereiche) und weiche Entmischungen (dunkle Bereiche) erkennbar. Art und Ausprägung derselben unterscheiden sich dabei sowohl je nach Isocyanat (Di- oder Polyisocyanat) als auch nach gewählter Messstelle. Es ergeben sich teilweise auch große harte Partikel, die auf der Oberfläche wiederum eine Strukturierung aufweisen, besonders deutlich ist dies für den PDI-Trimer Schaum in Abbildung 41 oben sichtbar. Um einen Eindruck von der Größe, Menge und Verteilung der Partikel in den aliphatischen Schäumen sowie der Homogenität der Schaummorphologie aller drei Schäume zu erhalten, wird ein größerer Bildausschnitt der Querschnitte betrachtet (vgl. Abbildung 42).

Für den TDI-Schaum ergeben sich nur vereinzelte Fehlstellen bzw. größere Partikel in der Probe. Bei dem helleren Bereich am unteren rechten Bildrand handelt es sich lediglich um die Einbettung des Schaumes. Bei den aliphatischen Schäumen hingegen zeigt sich eine sehr

unregelmäßige Struktur mit vielen kleinen und großen Partikeln deren Verteilung stark variiert. Zudem erscheinen die Partikel teilweise sehr regelmäßig mit einer nahezu runden Form, stellenweise ergeben sich aber auch eher unförmige Partikel.

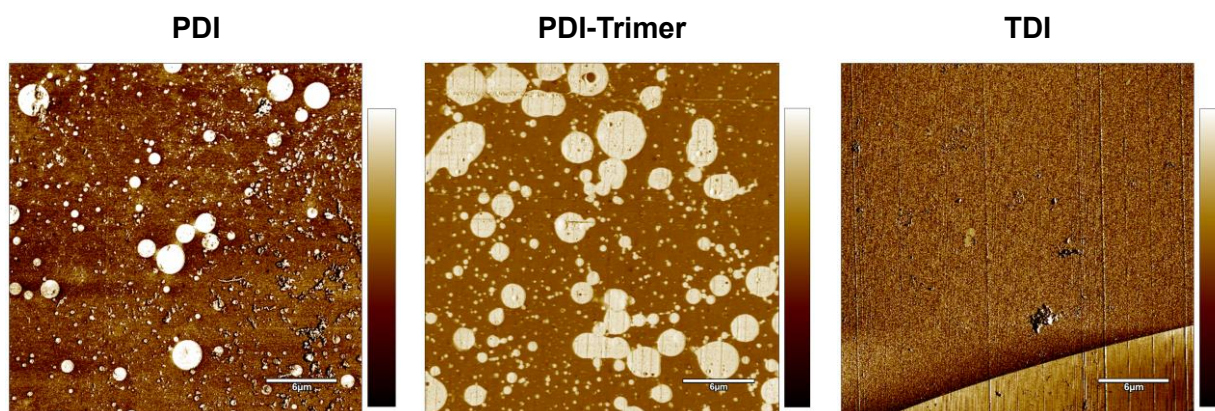


Abbildung 42: AFM-Aufnahmen größerer Bereiche der Querschnitte von Schäumen mit PDI, PDI-Trimer und TDI eingebettet in Epoxidharz (Maßstab 6 µm). Skala von weich (dunkel) bis hell (hart).

Eine Abschätzung der unterschiedlichen Partikelgrößen ergibt für den PDI-Schaum weiche Partikel mit Größen zwischen 100 nm und 500 nm und harte Partikel in einem Bereich von 100 nm bis 2500 nm. Für den härteren PDI-Trimer Schaum werden weiche Partikel mit Größen zwischen 100 nm und 300 nm und harte Partikel in einer Größenordnung von 100 nm bis 6000 nm gefunden. Im PDI-Trimer- Schaum liegen also kleinere weiche und größere harte Partikel vor als im PDI-Schaum. Der AFM-Aufnahme nach zu urteilen sind zudem auch vergleichsweise mehr große harte Partikel in der weichen Matrix vorhanden. Die harten Partikel in beiden Schäumen erklären den zweiten Glasübergangspunkt bei höheren Temperaturen in der DSC beziehungsweise DMA, bei dem diese großen harten Domänen erweichen. Der in der DMA klarer ausgeprägte Übergang im PDI-Trimer-Schaum passt ebenfalls dazu, dass in diesem Schaum eine höhere Anzahl von harten Partikeln, die zudem größer sind, vorliegt. Da im TDI-Schaum solche harten Partikel nicht vorhanden sind, entsteht auch kein zweiter Glasübergangspunkt bei höheren Temperaturen. Die harten Partikel könnten zudem teilkristallin sein und so den Schmelzpeak im ersten Aufheizzyklus erklären. Zwar tritt auch beim TDI im ersten Aufheizzyklus ein solcher Peak auf, dieser ist aber sehr viel geringer. Möglicherweise sind im Schaum vereinzelt kristalline Hartdomänen zu finden, die aber nicht rekristallisieren und die Gesamteigenschaften offenbar kaum beeinflussen.

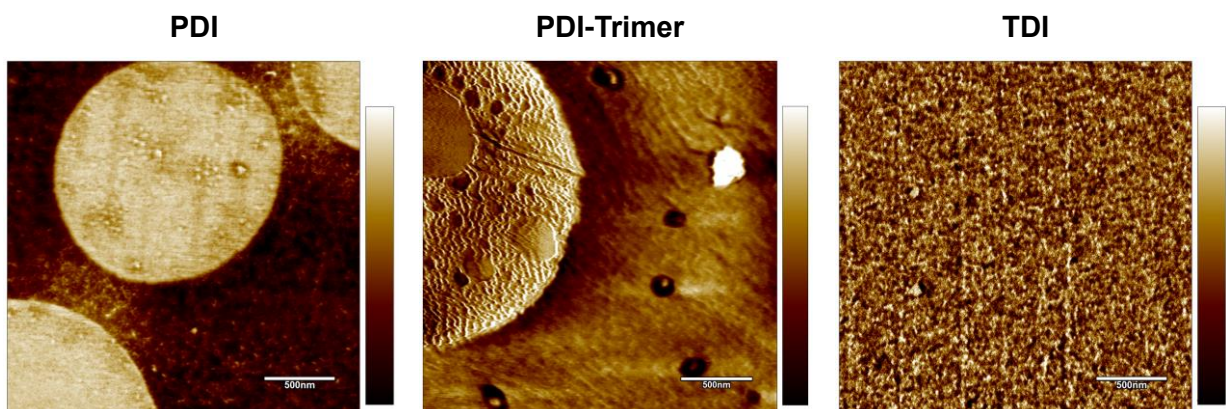
Die Partikel bzw. die Inkompatibilität der Phasen in den aliphatischen Schäumen haben vermutlich auch einen Einfluss auf die weiteren Schaumeigenschaften. Neben der höheren Vernetzungsdichte sorgen auch die großen harten Partikel im PDI-Trimer-Schaum für eine höhere



Zugfestigkeit und Stauchhärte. Gleichzeitig entstehen im Schaum dadurch Bereiche geringer Elastizität, die die Bruchdehnung zusätzlich negativ beeinflussen. Die Inhomogenität der Partikelverteilung kann zudem die Schwankungen in den Schaumeigenschaften bei verschiedenen Prüfkörpern oder verschiedenen Schaumwiederholungen vergrößern und die Schaumeigenschaften verschlechtern.

Wie in Kapitel 2.5 bereits beschrieben kommt es in Weichschäumen durchaus neben der Ausbildung einer Hart- und Weichphase zur Bildung von bis zu 300 nm großen Harnstoff Agglomeraten.<sup>[78, 96-97]</sup> Im TDI-Schaum scheinen keine solchen Partikel entstanden zu sein, da sie in den AFM-Aufnahmen nicht sichtbar sind. Dies ist vermutlich auf die Rezeptur der Schäume zurückzuführen, liegt der Wassergehalt wie in diesem Fall eher niedrig kommt es z.B. in der Regel nicht zur Ausbildung von *urea balls*.<sup>[5, 78, 90]</sup> Auch in den aliphatischen Schäumen liegen eher geringe Wassergehalte vor und die Größe vieler Partikel liegt über der üblichen Größe der Harnstoff Agglomerate. Es könnte sich dennoch um solche Harnstoff Agglomerate handeln, da sich die Untersuchungen in der Literatur lediglich auf aromatische Schäume beziehen. Allerdings deuten die IR-Aufnahmen zumindest nicht auf einen großen Anteil an H-verbrücktem Urea hin. Möglicherweise kommt es vor allem im PDI-Trimer-Schaum neben der Ausbildung vereinzelter Urea Agglomerate auch zur Bildung von Polyisocyanurat-Netzwerken. Zwar werden für die Trimerbildung höhere Temperaturen benötigt, wenn die Kerntemperatur der Schäume aber ausreichend ansteigt, kann das SnOct<sub>2</sub> auch als Katalysator für die Trimerisierung fungieren.

Neben den harten Partikeln ist im Hintergrund teilweise auch eine Struktur der Matrix erkennbar. Um diese besser bewerten zu können, werden abschließend noch drei AFM-Aufnahmen mit größerem Maßstab (vgl. Abbildung 43) verglichen.



**Abbildung 43:** AFM-Aufnahmen kleiner Bereiche von Querschnitten von Schäumen mit PDI, PDI-Trimer und TDI (Maßstab 500 nm). Der PDI- und der TDI-Schaum sind eingebettet, der PDI-Trimer-Schaum nicht, da ohne Einbettung die bessere Bildqualität erhalten wird. Skala von weich (dunkel) bis hell (hart).

Für den TDI-basierten Schaum zeigt sich die klassische Morphologie eines Polyurethan-Weichschaumes mit sehr regelmäßigen harten und weichen Phasen, wie sie in Kapitel 2.5 beschrieben ist. Die Größe der Phasen liegt im Durchschnitt bei 10 nm und ist damit etwa doppelt so groß wie üblicherweise für klassische Blockschaumstoffe<sup>[96-97]</sup>. Größere harte Bereiche sind nicht zu finden. Bei den aliphatischen Schäumen zeigt sich tatsächlich eine vergleichbare Matrix, gleicher Größenordnung neben den größeren harten und weichen Partikeln. Für den PDI-Schaum ist dies in Abbildung 43 besonders im linken unteren Bereich zwischen den zwei großen harten (hell dargestellten) Partikeln erkennbar. Beim PDI-Trimer-Schaum ist diese Matrixstruktur im gesamten Hintergrund erkennbar, aber weniger deutlich. Die Aufnahmen zeigen aber, dass für alle drei Schäume eine relativ homogene Matrix mit Hart- und Weichsegmenten in einer Dimension von 10 nm vorliegen.

Insgesamt zeigen sich bei der Untersuchung der Phasenmorphologie klare Unterschiede zwischen den Schäumen mit aliphatischen Isocyanaten und dem mit TDI. Zwar zeigen alle Schäume die gleiche homogene phasenseparierte Matrix, bei den aliphatischen Isocyanaten kommen aber noch große harte und weiche Partikel, die sich bei Di- und Polyisocyanat in Menge und Form unterscheiden, hinzu. Einige Eigenschaften wie die Härte oder die thermischen Übergänge korrelieren gut mit der gefundenen Morphologie der einzelnen Schäume, daher ist anzunehmen, dass die Unterschiede der Schaummorphologien und die starke Inkompatibilität der Phasen in den aliphatischen Schäumen auch ein Grund für die Abweichungen in den Eigenschaften der Schäume mit verschiedenen Isocyanaten sind.

## ***4.2 Weichschäume mit aliphatischen Polyisocyanaten und reduzierter Vernetzungsdichte***

Wie die Ergebnisse aus Kapitel 4.1 zeigen haben die aliphatischen Weichschäume mit Polyisocyanaten neben der höheren Verarbeitungssicherheit die Vorteile einer höheren Zugfestigkeit und eines geringeren *DVR* im Vergleich zu den entsprechenden Diisocyanaten. Allerdings zeigen die Schäume mit Diisocyanaten eine geringere Stauchhärte und höhere Bruchdehnung, die für Weichschäume ebenfalls wünschenswert ist. Um die Vorteile beider Isocyanattypen zu vereinen, soll die vernetzungswirksame Funktionalität der Polyisocyanate verringert werden. Dazu kann man die Polyisocyanate mit monofunktionellen isocyanatreaktiven Verbindungen umsetzen. Im Folgenden wird daher die Herstellung von Weichschäumen mit einem Polyisocyanat unter Zusatz von Alkoholen bzw. einem Polyethermonol untersucht. Da bevorzugt das

biobasierte PDI-Trimer verwendet werden soll und in Kapitel 4.1 eindeutig gezeigt wurde, dass dieses konkurrenzfähig zur petrochemischen Alternative auf Basis von HDI ist, sind nur die Ergebnisse für das PDI-Trimer dargestellt. Das Konzept dieser Funktionalitätssenkung ist aber auch auf Weichschäume mit HDI-Trimer anwendbar.

#### ***4.2.1 Schäume mit Polyethermonol und Ethanol***

In einer ersten Untersuchung werden als isocyanatreaktive Komponenten Ethanol (EtOH) und ein Polyethermonol verwendet. Bei Letzterem handelt es sich um einen monofunktionellen Polyether auf EO- und PO-Basis mit einer zahlenmittleren Molmasse von  $2250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , einer OH-Zahl von  $25 \text{ mg (KOH)}\cdot\text{g}^{-1}$  und einer Viskosität von  $4600 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die monofunktionellen Reaktionspartner dürfen nur in einer gewissen Menge eingesetzt werden, wenn zu viele NCO-Gruppen abreagieren und die durchschnittliche Funktionalität zu niedrig liegt, wird der Molekulargewichtsaufbau erschwert und der Schaum kollabiert. Sowohl Art als auch Menge an monofunktioneller Komponente beeinflussen die Schaumeigenschaften und werden daher im Folgenden variiert.

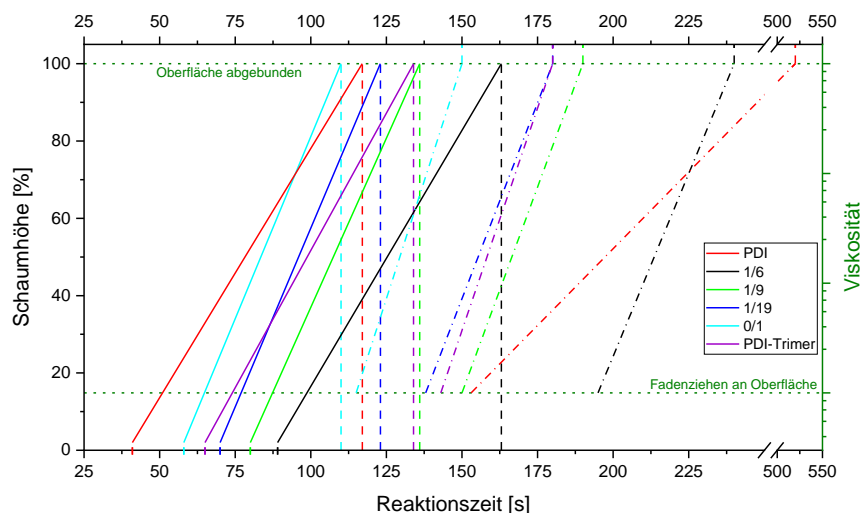
##### **Variation des Verhältnisses von Polyethermonol zu Ethanol**

In ersten Vergleichsversuchen werden rund 30% der NCO-Gruppen mit monofunktionellen Komponenten abgesättigt, sodass sich für das PDI-basierte Polyisocyanat eine durchschnittliche Funktionalität von etwa 2,6 ergibt. Es werden vier unterschiedliche molare Verhältnisse (1/6, 1/9, 1/19, 0/1) von Polyethermonol und EtOH zueinander betrachtet und mit den Ergebnissen für die reinen PDI-Trimer- bzw. PDI-basierten Schäumen aus Kapitel 4.1 verglichen. Es wird die Katalysatorzusammensetzung der PDI-Schäume verwendet und der Stabilisator auf 0,9 wt% erhöht, um trotz der Modifikation dimensionsstabile Schäume zu erhalten, Index und Gewichtsteile der übrigen A-Komponenten bleiben unverändert, daher wird auf eine Darstellung der Rezepturen verzichtet (Rezepturen: siehe Anhang, Tabelle V). Für die PDI-Trimer Schäume liegt somit wie auch in Kapitel 4.1.2 aufgrund ihrer höheren Funktionalität eine abweichende Katalysatorzusammensetzung vor, die bei der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt werden muss.

##### *Reaktionszeiten*

In Abbildung 44 sind die Viskositäts- bzw. Steigprofile für die Schäume mit unterschiedlichem molarem Polyethermonol/EtOH-Verhältnis sowie zum Vergleich auch die Graphen für den PDI- bzw. PDI-Trimer-Schaum aus Kapitel 4.1.2 dargestellt.





**Abbildung 44:** Steig- und Viskositätsdiagramm für Schäume mit PDI-Trimer und verschiedenen molaren Polyethermonol/EtOH-Gehalten (1/6, 1/9, 1/19 und 0/1) im Vergleich zu PDI (rot) und PDI-Trimer (lila). Durchgehende Linien entsprechen dem Steigprozess (linke y-Achse), Punkt-Strich Linien zeigen die Viskositätszunahme (rechte y-Achse). Die senkrechten gestrichelten Linien verdeutlichen das Ende der Steigzeit.

Je mehr Polyethermonol im Schaum enthalten ist, desto länger werden die Reaktionszeiten. Ursachen dafür könnten in der niedrigeren Reaktivität des Polyethers oder in der geringeren Viskosität des EtOH ( $\eta_{EtOH} < 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) liegen. Im Vergleich zu den Zeiten für den PDI-Schaum (rot) sind für alle Schäume die Startzeiten und für alle Schäume abgesehen vom rein EtOH modifizierten Schaum (0/1, cyan) die Steigzeiten verlängert, die Abbindezeiten hingegen sind deutlich verkürzt. Die charakteristischen Zeiten für die PDI-Trimer Schäume liegen in einem vergleichbaren Bereich wie die der modifizierten Schäume bei einer Zusammensetzung von 1/19 bzw. für die Steigzeit 1/9. Wird nur EtOH verwendet, verringern sich die Reaktionszeiten, insbesondere die Abbindezeit, gegenüber dem PDI-Trimer-Schaum noch weiter. Allerdings muss dabei der leicht verminderte Gehalt an Gelkatalysator im PDI-Trimer-Schaum, der die Abbindezeit verlängert, ebenfalls berücksichtigt werden. Ebenso wie bei den Diisocyanaten und Polyisocyanaten auf HDI- und PDI-Basis ergibt sich hier ein Verhältnis von Steig- zu Startzeit von zwei oder weniger. Dies ist für dieses System offenbar charakteristisch.

#### *Korrelation der zusammengefassten Messergebnisse*

Neben den Reaktionszeiten werden auch die Schaumeigenschaften durch die Zugabe der monofunktionellen Komponenten verändert. Tabelle 9 stellt zusammenfassend die aus allen Charakterisierungen erhaltenen Eigenschaften bzw. Messwerte sowie die aus den Rezepturen berechneten theoretischen Netzwerk-, Urethan- und Ureadichten dar.

Farblich grün werden Eigenschaften markiert, die sich im vorgegebenen Zielbereich aus Tabelle 5 befinden. Bei den zum Vergleich dargestellten Werten des PDI- und PDI-Trimer-Schaumes handelt es sich jeweils um die in Kapitel 4.1.2 gezeigten Werte.

**Tabelle 9:** Zusammenfassung aller erhaltenen Messwerte und der rechnerischen Netzwerk-, Urea- und Urethandichten für Schäume mit PDI-Trimer und unterschiedlichem Polyethermonol/EtOH-Verhältnis im Vergleich zu PDI und PDI-Trimer. Eigenschaften im Zielbereich sind grün hinterlegt.

	PDI	1/6	1/9	1/19	0/1	PDI-Trimer
<b>Dichte [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	60,2	156,2	153,2	131,6	110,8	107,6
<b>Netzwerkdichte [mol·kg<sup>-1</sup>]</b>	0,31	0,45	0,48	0,52	0,61	1,16
<b>Urethandichte [mol·kg<sup>-1</sup>]</b>	1,32	1,26	1,34	1,44	1,56	1,00
<b>Ureadichte [mol·kg<sup>-1</sup>]</b>	0,72	0,37	0,40	0,42	0,46	0,56
<b>Zellgröße [µm]</b>	750	739	629	502	354	356
<b>Bruchdehnung <math>\varepsilon</math> [%]</b>	136	56	66	70	79	63
<b>Zugfestigkeit <math>\sigma</math> [kPa]</b>	50	42	69	81	97	79
<b><math>CV_{40,1}/CV_{40,4}</math> [kPa]</b>	7,8/3,4	10,6/9,9	11,4/10,2	12,7/11,1	14,5/11,9	17,6/13,9
<b>Dämpfung<sub>1./4.</sub> [%]</b>	64 /51	18/15	23/18	30/24	48/41	41/30
<b>Start<sub>4.Zykl.</sub> [%]</b>	1,1*	0	0,3	0,6	0,8	0,5
<b><math>E_{comp, 1/4}</math> [kPa]</b>	0,4/0,2	0,9/0,8	0,8/0,7	1,2/1,0	1,7/1,4	2,2/1,6
<b>DVR [%]</b>	4,6	0,8	0,8	0,9	1,2	3,8
<b><math>T_{g,DMA}</math> [°C]</b>	-37,1	-47,0	-42,6	-37,3	-29,4	-35,0/101,1
<b><math>\tan \delta_{Max}</math></b>	-25,6/1,05	-27,1/0,80	-23,1/0,74	-17,0/0,72	-10,8/0,67	-19,1/0,66
<b>FWHM <math>\tan \delta_{Max}</math> [°C]</b>	16	35	35	33	32	25
<b><math>\tan \delta</math> bei 22 °C</b>	0,034	0,119	0,113	0,136	0,159	0,077

In Abbildung 45 sind die Korrelationen ausgewählter Messgrößen aus Tabelle 9 mit den fünf typischen Schaumeigenschaften (Dichte,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $CV_{40}$  und DVR) dargestellt.

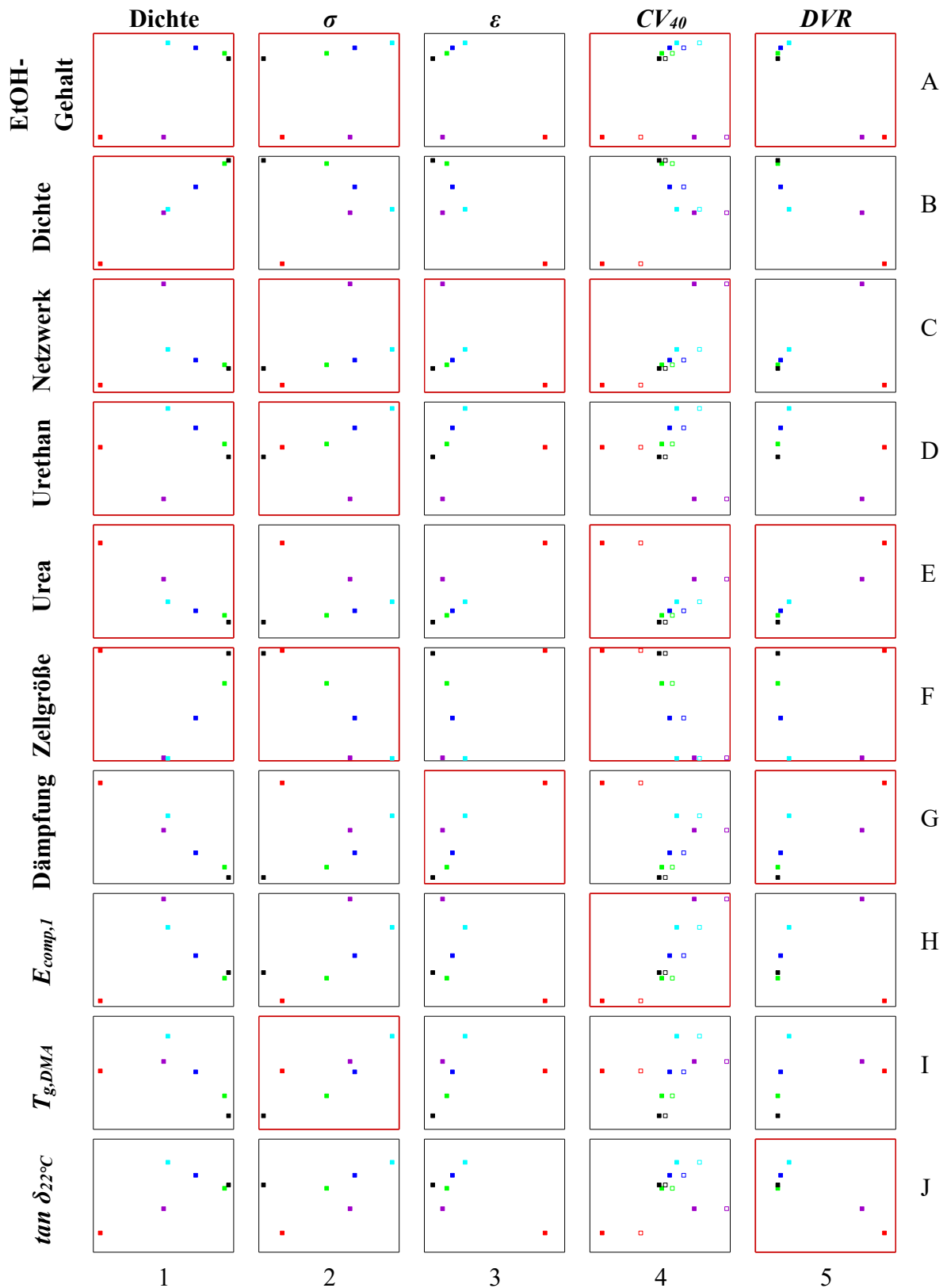


Abbildung 45: Zusammenfassung der Korrelationsplots für die fünf Zielgrößen (Dichte,  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $CV_{40}$  und  $DVR$ ) (x-Achsen) mit ausgewählten Messgrößen (y-Achsen). Die Spalten bezeichnen jeweils die x-Achse, die Zeilen die y-Achse. Die Farbcodierung entspricht der aus Abbildung 44 (rot = PDI, lila = PDI-Trimer, schwarz = 1/6, grün = 1/9, blau = 1/19, cyan = 0/1). Für den  $CV_{40}$  wird sowohl der Wert aus dem 1. Zyklus (leeres Quadrat) als auch 4. Zyklus (gefülltes Quadrat) angegeben. Zur Vereinfachung für Verweise im Text sind Spalten und Zeilen nummeriert. Die Korrelationsplots, auf die im Text verwiesen wird, sind rot umrahmt.

### *Dichte*

Wie in Kapitel 4.1.2 dargestellt, liegt die Dichte der Polyisocyanat-basierten Schäume deutlich höher als die der entsprechenden Diisocyanat-Schäume. Durch die Zugabe der monofunktionellen Komponenten wird diese weiter erhöht (vgl. Abbildung 45 A1, B1). Je höher der Gehalt an Polyethermonol ist, desto höher liegt die Dichte. Die modifizierten Schäume erfüllen hinsichtlich dieser Eigenschaft folglich nicht die Zielvorgaben. Die Dichte korreliert zudem für die modifizierten Schäume mit der Netzwerk- und Urethandichte (vgl. Abbildung 45 C1, D1) und für alle Schäume mit der Ureadichte (vgl. Abbildung 45 E1). Letztere Korrelation wurde auch schon in Kapitel 4.2.1 beobachtet. Für die modifizierten Schäume und den PDI-Trimer-Schaum ergibt sich zudem ein Zusammenhang zwischen Dichte und Zellgröße, je höher die Dichte ist, desto größer sind die Zellen (vgl. Abbildung 45 F1).

### *Zug-Dehnungs-Eigenschaften*

Die Zug-Dehnungs-Eigenschaften, die sowohl im Fall von PDI ( $\sigma$ ) als auch PDI-Trimer ( $\epsilon$ ) zu niedrige Werte zeigen, können durch die Zugabe der monofunktionellen Komponenten beeinflusst werden. Die Zugfestigkeit nimmt mit steigendem EtOH-Gehalt zu, für die Schäume ab einem molaren Verhältnis von 1/9 ergibt sich eine höhere Zugfestigkeit im Vergleich zum PDI, ab einem Verhältnis von 1/19 eine ähnliche bzw. höhere als beim PDI-Trimer (vgl. Abbildung 45 A2). Gründe für diese Zusammenhänge liegen zum einen in der Urea- und Netzwerkdicke (vgl. Abbildung 45 C2 bzw. D2). Die Netzwerkdicke liegt für die modifizierten Schäume im Vergleich zum PDI-Trimer niedriger, die Ureadichte sogar im Vergleich zu Di- und Polyisocyanat-Schaum, beides verringert die Zugfestigkeit der modifizierten Schäume. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Lage des Glasübergangspunktes, ähnlich wie in Kapitel 4.2.1 korreliert dessen Lage mit der Zugfestigkeit. Je niedriger die  $T_g$  desto niedriger liegt  $\sigma$  (vgl. Abbildung 45 I2). Dies trägt zum geringen  $\sigma$  für den 1/6- und 1/9-Schaum bei, sorgt aber gleichzeitig für die höheren Werte beim 1/19- und 1/0-Schaum trotz der deutlichen geringeren Ureadichte. Einen weiteren in der Tendenz positiven Einfluss hat die höhere Dichte der Schäume, sie kann die Zugfestigkeit erhöhen und wirkt so ebenfalls dem Einfluss der niedrigeren Ureadichte entgegen. Auch die Zellgröße hat einen Einfluss, je größer die Zellen desto geringer die Reißfestigkeit (vgl. Abbildung 45 F2). Diese Korrelation zeigte sich ebenfalls bereits in Kapitel 4.1.2.

Ebenso wie die Zugfestigkeit erhöht sich auch die Bruchdehnung bei steigendem EtOH-Gehalt. Abgesehen vom 1/6-Schaum ergeben sich für die modifizierten Schäume höhere Werte im Vergleich zum PDI-Trimer Schaum (vgl. Tabelle 9). Aufgrund der höheren Netzwerk-

dichte liegen die Werte allerdings niedriger als für den PDI-Schaum (vgl. Abbildung 45 C3) und zudem außerhalb des Zielbereiches. Wie auch in Kapitel 4.1.2 korreliert eine Zunahme der Dämpfung mit einer Zunahme der Bruchdehnung (vgl. Abbildung 45 G3).

#### *Stauchhärtemessung*

Die Verwendung von Polyisocyanaten führt zu hohen Stauchhärten außerhalb des Zielkorridors. Durch die Zugabe der monofunktionellen OH-Komponenten werden die vernetzungswirksame Funktionalität und damit die Vernetzungsdichte verringert, sodass sich die Stauchhärte gegenüber den PDI-Trimer Schäumen verringert (vgl. Abbildung 45 C4), jedoch immer noch oberhalb des Zielbereiches liegt. Je mehr Polyethermonol im Schaum enthalten ist, desto niedriger liegt der  $CV_{40}$  (vgl. Abbildung 45 A4) und entsprechend auch der E-Modul (vgl. Abbildung 45 H4). Ein weiterer Einflussfaktor ist die Ureadichte, eine Abnahme derselben korreliert für Schäume mit PDI-Trimer ebenfalls mit der Verringerung der Stauchhärte (vgl. Abbildung 45 E4). Ebenso führen größere Zellen zu einem geringeren  $CV_{40}$  (vgl. Abbildung 45 F4), da hier die Berührung der Zellstege erst später einsetzt als bei feineren Zellen. Diesen Faktoren wirkt die höhere Dichte der Schäume mit größerem Polyethermonol-Anteil entgegen, sodass die Unterschiede bei den Schäumen mit PDI-Trimer insgesamt verringert werden (vgl. Tabelle 9). Neben der Stauchhärte an sich wird auch die Dämpfung der Schäume durch die Zugabe der monofunktionellen Komponenten beeinflusst, je höher der Anteil an Polyethermonol desto niedriger liegt die Hysterese (Dämpfung) der Schäume. Dies korreliert auch mit dem geringeren  $\tan \delta$  bei 22 °C und dem früheren Start des 4. Messzyklus (vgl. Tabelle 9). Das Ethanol führt demnach zu einer stärkeren Viskoelastizität der Schäume, Grund hierfür ist die Verschiebung der  $T_g$  zu höheren Temperaturen (vgl. Tabelle 9).

#### *Druckverformungsrest*

Die Zugabe der monofunktionellen Komponenten wirkt sich positiv auf den  $DVR$  aus, trotz der geringeren Netzwerkichte liegen alle Werte unter denen des PDI-Trimer Schaumes und somit im Zielbereich (vgl. Tabelle 9). Zum einen korreliert die Verringerung mit der geringeren Ureadichte der modifizierten Schäume (vgl. Abbildung 45 E5) zum anderen wirkt sich auch die zunehmende Zellgröße positiv auf den  $DVR$  aus (vgl. Abbildung 45 F5). Mit sinkendem EtOH-Anteil verringert sich der  $DVR$  weiter (vgl. Abbildung 45 A5), dies korreliert neben den genannten Faktoren auch mit der geringeren Dämpfung (vgl. Abbildung 45 G5) und dem niedrigeren  $\tan \delta$  bei 22 °C (vgl. Abbildung 45 J5). Zudem ergeben sich in den thermischen Übergängen Unterschiede zwischen den Schäumen mit modifiziertem und mit reinem PDI-Trimer. Das zweite Maximum im  $\tan \delta$  verschiebt sich für die modifizierten Schäume zu

niedrigeren Temperaturen und ist deutlich weniger stark ausgeprägt. Es wird daher im Gegensatz zum PDI-Trimer Schaum nicht mehr als thermischer Übergang angegeben, für den 1/6-Schaum tritt sogar kein zweiter Peak auf (DMA-Kurven: siehe Anhang, Abbildung V ) und auch in der DSC ergibt sich für alle modifizierten Schäume nur eine  $T_g$  (vgl. Tabelle 9). Dies kann ebenfalls die Verringerung des  $DVR$  begünstigen.

### *Zusammenfassung*

Die dargestellten Ergebnisse zeigen eine Beeinflussung aller Schaumeigenschaften durch die Modifikation mit monofunktionellen OH-Komponenten. Dabei spielt auch die Zusammensetzung der Komponente eine wichtige Rolle. Positiv zu bewerten sind die Verringerung des  $CV_{40}$ ,  $DVR$  und die teilweise Zunahme von  $\epsilon$  gegenüber dem PDI-Trimer. Die Abnahme von  $\sigma$  und die Zunahme der Dichte sind hingegen von Nachteil.

### **Variation des Verhältnisses von monofunktioneller Komponente zu Isocyanat**

Neben dem Verhältnis der monofunktionellen Komponenten zueinander kann auch das Verhältnis zum Isocyanat und so die vernetzungswirksame Funktionalität des PDI-Trimers variiert werden. Der rein EtOH-modifizierte Schaum zeigt die besten Zug-Dehnungseigenschaften und die geringste Dichte der modifizierten Schäume, außerdem ist der Absättigungsgrad des Isocyanats bei der Verwendung des monofunktionellen Polyethers durch sein höheres Molekulargewicht stärker begrenzt. Daher wird zunächst nur für rein EtOH-modifizierte Schäume die Menge an monofunktioneller Komponente im Vergleich zum Isocyanat verändert.

### *Schaumrezepturen*

Es werden Schäume mit PDI-Trimer mit einer Absättigung der NCO-Gruppen von rund 26% (Bezeichnung: 0,255), 30% (Bezeichnung: 0,304, entspricht 1/0 aus dem vorherigen Abschnitt) und 46% (Bezeichnung: 0,464) hergestellt und mit den Werten für PDI- und PDI-Trimer-Schäume aus Kapitel 4.1.2 verglichen. In Tabelle 10 sind die Schaumrezepturen mit dazugehöriger theoretischer vernetzungswirksamer Funktionalität des Isocyanats ( $F_{n,theor.}$ ) aufgeführt.

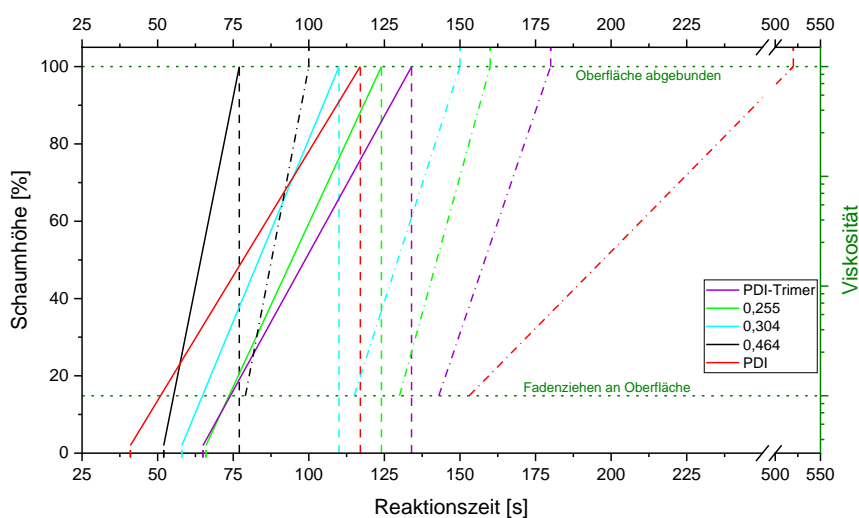
**Tabelle 10: Schaumrezepturen für Schäume mit PDI-Trimer modifiziert mit verschiedenen Gehalten an EtOH, sowie PDI-Trimer und PDI im Vergleich; Index =100. Stabi. 1 = Tegostab® BF2370**

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	EtOH [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	Stabi. 1 [wt%]	SnOct <sub>2</sub> / SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	DBU [wt%]	Iso. [Tle]	$F_{n, theor.}$
<b>PDI-Trimer</b>	100	2,5	1,5		1,5	0,40	0,50 (Neo)	0,95	0,25	69,2	3,7
<b>0,255</b>	100	2,5	1,5	5,6	1,5	0,90	0,50 (Neo)	0,95	0,20	93,5	2,8
<b>0,304</b>	100	2,5	1,5	7,2	1,5	0,90	0,50 (Neo)	0,95	0,20	100,1	2,6
<b>0,464</b>	100	2,5	1,5	14,2	1,5	0,90	0,50 (Neo)	0,95	0,20	129,9	2,0
<b>PDI</b>	100	2,5	1,5		1,5	0,40	0,50 (Oct)	0,95	0,20	27,3	2,0

Die Katalysatorzusammensetzung wird nicht verändert, sodass weiterhin der höhere Gel- und geringere Treibkatalysatorgehalt im Vergleich zum PDI-Trimer-Schaum beachtet werden muss. Des Weiteren muss bei der Diskussion auch berücksichtigt werden, dass sich bei gleichbleibendem Index (100) mit steigendem EtOH-Gehalt aufgrund der hohen OH-Zahl der Gewichtsanteil des Isocyanats stark erhöht.

*Reaktionszeiten*

In Abbildung 46 sind die Viskositäts- bzw. Steigprofile für die Schäume mit unterschiedlichem EtOH-Gehalt sowie zum Vergleich auch die Graphen für den PDI- bzw. PDI-Trimer-Schaum aus Kapitel 4.1.2 dargestellt.



**Abbildung 46: Steig- und Viskositätsdiagramm für Schäume mit PDI-Trimer und verschiedenen EtOH-Gehalten (angegeben ist die Absättigung der NCO-Gruppen von 0,255, 0,304 und 0,464) im Vergleich zu PDI (rot) und PDI-Trimer (lila). Durchgehende Linien entsprechen dem Steigprozess (linke y-Achse), Punkt-Strich Linien zeigen die Viskositätszunahme (rechte y-Achse). Die senkrechten gestrichelten Linien verdeutlichen das Ende der Steigzeit.**

Bereits im vorherigen Abschnitt zeigte sich, dass die Zugabe der monofunktionellen Komponente die Reaktionszeiten beeinflusst und sich die Zeiten mit steigendem EtOH-Anteil verkürzen. Dies bestätigt sich auch bei der Variation des Ethanol/Isocyanat-Äquivalentverhältnis, je höher der EtOH-Gehalt im Schaum ist, desto kürzer werden die Reaktionszeiten, wobei der Einfluss bei der Startzeit am geringsten ist. Die Steigreaktion ist für die Schäume mit PDI-Trimer im Gegensatz zum PDI verlangsamt, für die zwei Schäume mit höherem EtOH-Gehalt ergeben sich aber sogar kürzere Steigzeiten als beim PDI. Zu beachten ist dabei allerdings auch die veränderte Katalysatorzusammensetzung, die beim reinen PDI-Trimer-Schaum die Treibreaktion stärker und die Gelreaktion weniger stark katalysiert. Auch hier ergibt sich wieder das charakteristische Steig- zu Startzeit-Verhältnis von ca. 2.

#### *Korrelation der zusammengefassten Messergebnisse*

Die Menge des zugegebenen Ethanols hat auch Einfluss auf die Schaumeigenschaften. Tabelle 11 stellt zusammenfassend die aus allen Charakterisierungen erhaltenen Eigenschaften bzw. Messwerte sowie die aus den Rezepturen berechneten theoretischen Netzwerk-, Urethan- und Ureadichten dar. Farblich grün werden Eigenschaften markiert, die sich im vorgegebenen Zielbereich aus Tabelle 5 befinden. Bei den zum Vergleich dargestellten Werten des PDI- und PDI-Trimer-Schaumes handelt es sich jeweils um die in Kapitel 4.1.2 gezeigten Werte.



Tabelle 11: Zusammenfassung aller erhaltenen Messwerte und der rechnerischen Netzwerk-, Urea- und Urethandichten für Schäume mit PDI-Trimer und unterschiedlichem EtOH/Isocyanat-Äquivalentverhältnis im Vergleich zu PDI und PDI-Trimer. Eigenschaften im Zielbereich sind grün hinterlegt.

	PDI-Trimer	0,255	0,304	0,464	PDI
Dichte [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	107,6	101,3	110,8	113,8	60,2
Netzwerkdichte [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	1,16	0,67	0,61	0,15	0,31
Urethandichte [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	1,00	1,58	1,56	1,94	1,32
Ureadichte [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	0,56	0,46	0,46	0,39	0,72
Zellgröße [ $\mu\text{m}$ ]	356	313	354	439	750
Bruchdehnung [%]	63	74	79	176	136
Zugfestigkeit [kPa]	79	67	97	100	50
$CV_{40,1}/CV_{40,4}$ [kPa]	17,6/13,9	13,4/11,1	14,5/11,9	10,0/7,6	7,8/3,4
Dämpfung <sub>1./4.</sub> [%]	41/30	54/46	48/41	88/85	64 /51
Start <sub>4.Zykl.</sub> [%]	0,5	0,8	0,8	8,4	1,1*
$E_{comp, 1./4.}$ [kPa]	2,2/1,6	1,2/0,8	1,7/1,4	1,5/-	0,4/0,2
DVR [%]	3,8	1,6	1,2	0,5	4,6
$T_{g,DMA}$ [°C]	-35,0/101,1	-31,1/67,5	-29,4	-24,1	-37,1
$\tan \delta_{Max}$	-19,1/0,66	-12,5/0,68	-10,8/0,67	25,3/0,61	-25,6/1,05
FWHM $\tan \delta_{Max}$ [°C]	25	30	32	57	16
$\tan \delta$ bei 22 °C	0,077	0,162	0,159	0,598	0,034
$T_{g,DSC}$ [°C]	-34,2	-31,0	-29,0	-26,0	-33,5
$T_{m,DSC}$ [°C]/ $\Delta H$ [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	68,8/4,7	-	-	-	64,4/6,4
$T_{g,DSC 2.Zykl.}$ [°C]	-32,8/97,7	-29,0	-30,0	-24,0	-32,4/68,9

Für ausgewählte Messgrößen werden Korrelationsgraphen erstellt. Die Unterschiede in den Zellgrößen liegen für die Schäume mit PDI-Trimer mit und ohne EtOH niedriger als die Standardabweichung. Zudem ergeben sich sowohl bei der Urethandichte als auch dem E-Modul keine deutlich sichtbaren Korrelationen. Deshalb wird im Vergleich zum vorherigen Abschnitt auf die Darstellung dieser drei Messgrößen verzichtet.

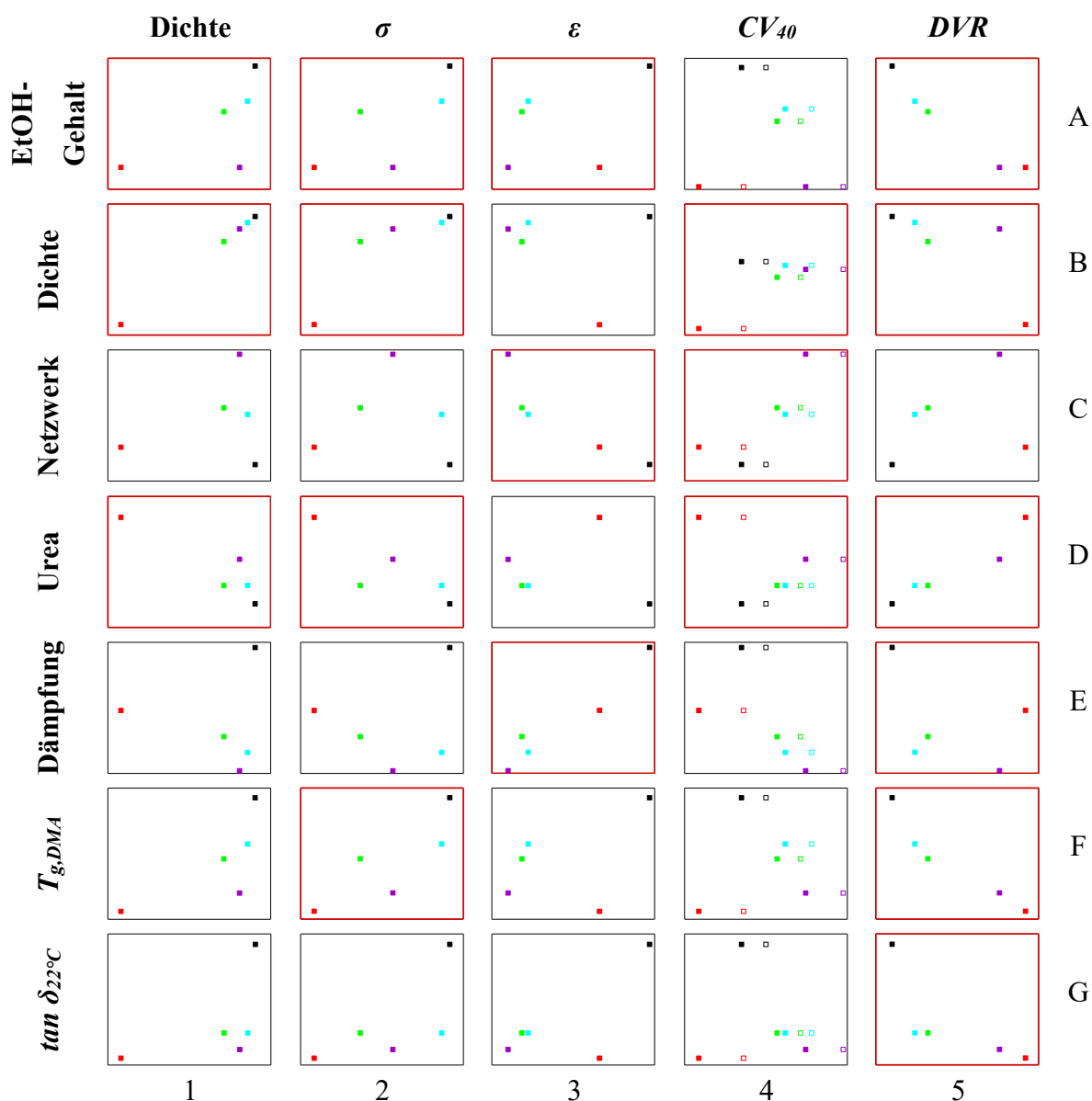


Abbildung 47: Zusammenfassung der Korrelationsplots für fünf Zielgrößen (Dichte,  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $CV_{40}$  und  $DVR$ ) (x-Achsen) mit ausgewählten Messgrößen (y-Achsen). Die Spalten bezeichnen die x-Achse, die Zeilen die y-Achse. Die Farbcodierung entspricht der aus Abbildung 46 (rot = PDI, lila = PDI-Trimer, grün = 0,255, cyan = 0,304, schwarz = 0,464). Für den  $CV_{40}$  wird sowohl der Wert aus dem 1. Zyklus (leeres Quadrat) als auch 4. Zyklus (gefülltes Quadrat) angegeben. Zur Vereinfachung für Verweise im Text sind Spalten und Zeilen nummeriert. Die Korrelationsplots, auf die im Text verwiesen wird, sind rot umrahmt.

### Dichte

Die Dichte wird durch die Zugabe einer monofunktionellen Komponente erhöht, bei der Verwendung von EtOH allerdings in deutlich geringerem Maße. So nimmt die Dichte zwar mit steigendem EtOH-Gehalt zu (vgl. Abbildung 47 A1, B1), liegt aber dennoch in einem ähnlichen Bereich wie die des PDI-Trimer-Schaumes. Damit sind die Werte allerdings weiterhin oberhalb des Zielbereiches. Wie in den vorhergehenden Abschnitten zeigt sich erneut eine Korrelation zur Ureadichte (vgl. Abbildung 47 D1), welche bei einer höheren Dichte niedriger liegt.

### *Zug-Dehnungs-Eigenschaften*

Durch die Erhöhung des EtOH-Gehaltes verbessern sich sowohl die Zugfestigkeit als auch die Bruchdehnung (vgl. Abbildung 47 A2 bzw. A3). Die Zugfestigkeit liegt für alle modifizierten Schäume innerhalb des Zielkorridors, die Bruchdehnung nur für den Schaum mit dem höchsten EtOH-Gehalt (vgl. Tabelle 11). Die Erhöhung korreliert für  $\sigma$  mit der zunehmenden Dichte der Schäume (vgl. Abbildung 47 B2). Dieser Effekt kompensiert offenbar den Einfluss der Ureadichte, bei der mit abnehmendem Wert eine niedrigere Zugfestigkeit zu erwarten ist, hier zeigt sich aber der gegenteilige Verlauf (vgl. Abbildung 47 D2). Wie auch bei den Korrelationen zuvor zeigt sich ein wenn auch weniger deutlicher Zusammenhang zwischen der Lage der  $T_g$  und  $\sigma$ . Liegt die  $T_g$  näher an der Umgebungs- und damit Messtemperatur, so erhöht sich die Zugfestigkeit (vgl. Abbildung 47 F2). Die Erhöhung der Bruchdehnung korreliert eindeutig mit der abnehmenden Netzwerkichte aufgrund der höheren Absättigung der NCO-Gruppen und damit geringeren vernetzungswirksamen Funktionalität des PDI-Trimers bei höheren EtOH-Gehalten (vgl. Abbildung 47 C3). Auch hier korreliert wie in Kapitel 4.1.2 und im vorherigen Abschnitt die Dämpfung mit der Bruchdehnung (vgl. Abbildung 47 E3).

### *Stauchhärtemessung*

Wie bereits festgestellt wurde, kann durch die Modifikation mit monofunktionellen Komponenten die Stauchhärte der PDI-Trimer-Schäume verringert werden. Durch die Erhöhung der EtOH-Menge wird die Vernetzungsdichte gesenkt, folglich nimmt der  $CV_{40}$  ab (vgl. Abbildung 47 C4). Eine weitere Korrelation zeigt sich bei der Ureadichte, sie nimmt mit steigendem EtOH-Gehalt ab und senkt so die Stauchhärte weiter (vgl. Abbildung 47 D4). Dem entgegen wirkt die zunehmende Dichte der Schäume (vgl. Abbildung 47 B4). Dies führt dazu, dass der Schaum mit 30% Absättigung eine höhere Stauchhärte aufweist als der Schaum mit dem geringsten EtOH-Gehalt und der Schaum mit 46% Absättigung trotz einer vergleichbaren Funktionalität und einer geringeren Netzwerk- sowie Ureadichte einen doppelt so hohen  $CV_{40}$  zeigt wie der PDI-Schaum. Im Vergleich zum PDI spielt außerdem die Ringstruktur des PDI-Trimers eine Rolle, die weniger flexibel ist als das lineare PDI und die Stauchhärte somit erhöht.

Die Dämpfung der Schäume nimmt mit steigendem Ethanolgehalt drastisch zu (vgl. Tabelle 11). Sie liegt beim höchsten Ethanolgehalt bei 88% im 1. bzw. 85% im 4. Messzyklus und damit fast dreimal so hoch wie beim PDI-Trimer Schaum. Die Zunahme der Dämpfung ist auf eine chemische Viskoelastizität der Schäume im Zuge der Verschiebung der  $T_g$  näher zur Raumtemperatur und der Verbreiterung des  $\tan \delta$  Peaks (vgl. Tabelle 11) zurückzuführen und

zeigt sich auch in einem erhöhten  $\tan \delta$  bei 22 °C und einem höheren Startwert im 4. Messzyklus (vgl. Tabelle 11).

### *DVR*

Der *DVR* liegt für alle Schäume im gewünschten Zielbereich (vgl. Tabelle 11), mit steigendem EtOH-Gehalt verringert sich der Wert (vgl. Abbildung 47 A5), die hohe Dämpfung und die Viskoelastizität des Schaumes bei Umgebungstemperatur haben hier keinen Einfluss (vgl. Abbildung 47 E5, G5), auch weil die Lagerungstemperatur bei 70 °C liegt. Stattdessen korreliert die Abnahme des *DVR* mit der Dichtezunahme (vgl. Abbildung 47 B5) und der Verringerung des Ureagehaltes (vgl. Abbildung 47 D5) bei steigendem EtOH-Gehalt. Zudem zeigt sich auch eine Abhängigkeit von der Lage der  $T_g$  (vgl. Abbildung 47 F5), durch die Verschiebung des Übergangs näher zur Umgebungstemperatur und den breiteren Übergang beginnt das gummielastische Plateau beim höchsten EtOH-Gehalt bei 70 °C, sodass während der Lagerung bei der *DVR*-Messung keine thermischen Übergänge stattfinden. Außerdem zeigen sich im Gegensatz zum PDI und PDI-Trimer in der DSC weder eine  $T_m$  noch eine zweite  $T_g$  (vgl. Tabelle 11), lediglich in der DMA (DMA-Kurven: siehe Anhang, Abbildung VI) ist ein zweiter schwacher thermischer Übergang bei höheren Temperaturen erkennbar. Er wird aber ebenso wie im vorherigen Abschnitt im Vergleich zum PDI-Trimer aufgrund der geringen Ausprägung nicht mehr als solcher angegeben und verschwindet bei hohen EtOH-Gehalten sogar vollständig. Das legt die Vermutung nahe, dass in den mit EtOH-modifizierten Schäumen keine kristallinen Phasen vorhanden sind, die beim Aufheizen schmelzen aber nicht rekristallisieren und dadurch die Struktur und Rückstellkraft des Hartblockes beeinflussen.

### *Zusammenfassung*

Durch die Verwendung der monofunktionellen Komponenten ist es möglich die Vorteile aus Di- und Polyisocyanat zu kombinieren, ohne das aufgrund des hohen Dampfdrucks problematische PDI einzusetzen. Dabei spielen sowohl Art als auch Menge der monofunktionellen Komponente eine Rolle. Insbesondere die Stauchhärte und der *DVR* können durch die Verwendung von EtOH und/oder einem Polyethermonol gegenüber den PDI-Trimer Schäumen gesenkt werden. Vor allem beim Zusatz höherer Mengen EtOH erhöhen sich zudem auch die Zugfestigkeit und Bruchdehnung sowohl gegenüber Schäumen mit PDI als auch mit reinem PDI-Trimer. Aus ökonomischer Sicht sind allerdings die Dichteerhöhung und die hohe Einsatzmenge an Isocyanat beim Einsatz monofunktioneller Komponenten von Nachteil. Zudem beschränkt die hohe Dämpfung bei hohen EtOH-Gehalten die Einsatzmöglichkeiten auf VE-Schäume.

### ***4.2.2 Statistische Versuchsplanung zur Eigenschaftsoptimierung***

Die Ergebnisse der Versuche in Kapitel 4.2.1 zeigen eindeutig einen Einfluss der monofunktionellen OH-Komponenten auf die Eigenschaften der Schäume. Jedoch ergeben sich durch die Modifikation nicht nur Verbesserungen und anhand der Ergebnisse können die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Parametern bisher nur qualitativ abgeschätzt werden. Es ist Ziel des folgenden Kapitels quantitative Empfehlungen für eine Zusammensetzung und Menge der monofunktionellen Komponente zu geben. Die Dichte der bisher erhaltenen Schäume ist in allen Fällen zu hoch, weshalb die weiteren Faktoren Wassergehalt und Index variiert werden. Um den Aufwand zu minimieren und trotzdem möglichst viele Informationen über die Einflüsse der verschiedenen Parameter und deren Wechselwirkungen zu gewinnen und ein Werkzeug zu erhalten, dass zur Rezepturoptimierung geeignet ist, wird ein statistischer Versuchsplan (DoE) verwendet.

Im Rahmen des DoE werden sowohl Art und Menge der monofunktionellen OH-Komponente als auch Wassergehalt und Index verändert und die Schäume auf die typischen Eigenschaften (Dichte,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $DVR$  und  $CV_{40}$ ) untersucht. Die Rezepturen für alle einzelnen Schäume sind im Anhang (Tabelle VI) zu finden. Die für den DoE relevanten Komponenten werden zur Vereinfachung im Folgenden mit Buchstaben bezeichnet (A = Polyol, B = Polyethermonol, C = Ethanol, D = Wasser und E = PDI-Trimer).

Insgesamt waren im Rahmen des Versuchsplanes 27 Versuche vorgesehen, ein Versuch (Versuch 17) ist allerdings teilkollabiert, sodass eine Charakterisierung des Schaumes nicht sinnvoll ist, dieser Schaum wird daher von der weiteren Auswertung ausgenommen. Diese Dimensionsinstabilität ist auf den recht großen Anteil Wasser und monofunktionellen Polyether in dieser Rezeptur zurückzuführen.

An die Ergebnisse für die verschiedenen Eigenschaften des Schaumes sollen Modellfunktionen angepasst werden. Anhand des F-Tests wird für die jeweilige Eigenschaft ein Modell vorgeschlagen von dem ausgehend Algorithmen zur Verbesserung der Anpassung benutzt werden. Das Vorgehen soll beispielhaft für die Dichte dargestellt werden, für alle übrigen Eigenschaften wird lediglich das final ausgewählte Modell mit dazugehöriger Zusammenfassung der Anpassungsgüte dargestellt, die ausführlichen ANOVA Tabellen dazu sind im Anhang (Tabelle XXI bis Tabelle XXIV) zu finden.

Als Startpunkt dient bei der Modellierung einer Funktion an die Dichte ein quadratisches Scheffé-Polynom, das speziell für das Anpassen an Mischungen geeignet ist, da es die

Einschränkungen die bei Mischungen daraus resultieren, dass alle Komponenten zusammen 100% ergeben müssen, berücksichtigt.<sup>[165]</sup> Mithilfe der in Kapitel 2.9.1 kurz vorgestellten automatischen Modellselektion werden unterschiedliche Modelle erhalten und verglichen. Da lediglich signifikante Faktoren berücksichtigt werden sollen, ergeben sich zwei unterschiedliche Modelle (vgl. Tabelle 12).

**Tabelle 12: Zusammenfassung der Parameter für die vorgeschlagenen Modelle (1 und 2) zur Anpassung einer Funktion an die erhaltenen Messwerte für die Dichte der Schäume aus dem DoE.**

<b>Modell 1</b>						
<b>Variationsquelle</b>	<b>Q</b>	<b>f</b>	<b>MQ</b>	<b>F-Wert</b>	<b>p-Wert</b>	
<b>Modell</b>	8981,85	5	1796,37	76,15	< 0,0001	Hoch signifikant
Lineare Mischung	8618,52	4	2154,63	91,34	< 0,0001	Hoch signifikant
BD	363,32	1	363,32	15,40	0,0008	Hoch signifikant
<b>Residuen</b>	471,78	20	23,59			
Lack-of-Fit	407,99	15	27,20	2,13	0,2065	Nicht signifikant
Fehler	63,79	5	12,76			
<b>Gesamt</b>	9453,62	25				
<b>Modell 2</b>						
<b>Variationsquelle</b>	<b>Q</b>	<b>f</b>	<b>MQ</b>	<b>F-Wert</b>	<b>p-Wert</b>	
<b>Modell</b>	9187,83	10	918,78	51,85	< 0,0001	Hoch signifikant
Lineare Mischung	8618,52	4	2154,63	121,60	< 0,0001	Hoch signifikant
AC	122,24	1	122,24	6,90	0,0191	Signifikant
AD	259,80	1	259,80	14,66	0,0016	Hoch signifikant
BC	80,89	1	80,89	4,57	0,0495	Signifikant
BE	111,49	1	111,49	6,29	0,0241	Signifikant
CE	119,22	1	119,22	6,73	0,0203	Signifikant
DE	199,62	1	199,62	11,27	0,0043	Hoch signifikant
<b>Residuen</b>	265,79	15	17,72			
Lack-of-Fit	202,00	10	20,20	1,58	0,3194	Nicht signifikant
Fehler	63,79	5	12,76			
<b>Gesamt</b>	9453,62	25				

Vergleicht man die ANOVA Tabellen, so passen zunächst beide Modelle gut zu den Messdaten, denn der p-Wert für das Modell ist jeweils hochsignifikant, der Lack-of-Fit hingegen ist in beiden Fällen nicht signifikant relativ zum Fehler. Der Wert für Modell 2 ist allerdings noch besser, da Q und folglich auch MQ und F für den Lack-of-Fit niedriger liegen, die Wahrscheinlichkeit, dass der Lack-of-Fit somit durch das Rauschen entsteht, ist hier noch höher. Während im ersten Modell neben der linearen Mischung nur ein weiterer Faktor berücksichtigt ist, sind im zweiten Modell sechs weitere Faktoren berücksichtigt. Nach dem Parsimonie-Prinzip, welches bei mehreren adäquaten Erklärungen eines wissenschaftlichen Problems die einfachsten als die beste/wahrscheinlichste Lösung annimmt,<sup>[166]</sup> wäre das Modell 1 zu favorisieren. Zur weiteren Entscheidung werden noch die  $R^2$ -Werte und das Maß für das Signal-zu-Rausch Verhältnis berücksichtigt (vgl. Tabelle 13).

**Tabelle 13: Bewertungsfaktoren zur weiteren Bestimmung der Anpassungsgüte von Modell 1 und 2 an die realen Daten.**

	<b>Adäq. Präzision</b>	<b>PRESS</b>	$R^2_{adj.}$	$R^2_{pred.}$
<b>Modell 1</b>	28,1380	829,93	0,9376	0,9122
<b>Modell 2</b>	24,8683	1100,48	0,9531	0,8836

Die adäquate Präzision und PRESS sind für Modell 1 besser, aus dem niedrigeren PRESS resultiert folglich ein besserer Wert für  $R^2_{pred.}$ . Zwar liegt für beide Modelle der Abstand zwischen den beiden  $R^2$ -Werten unter 0,2 und spricht damit für eine gute Anpassung des Modells, allerdings ist der Abstand für Modell 1 noch geringer. Die erhöhte Einfachheit und Vorhersagekraft ( $R^2_{pred.}$ ) sprechen insgesamt für Modell 1. Die sich ergebenden Abweichungen in einer Vorhersage der Dichte für andere Schaumrezepturen nach den verschiedenen Modellen sind aber gering.

Zur Bewertung der Anpassungsgüte können anschließend die mithilfe der aufgestellten Modellfunktion vorhergesagten Werte für die Dichte mit den tatsächlichen Messwerten (vgl. Abbildung 48) verglichen werden. Bei einer perfekten Anpassung bzw. Vorhersage lägen alle Punkte auf der abgebildeten Geraden. Zwar zeigen die Punkte hier eine Streuung um die Gerade, aber da die Abweichungen überwiegend eher gering sind, ist die Modellfunktion 1 durchaus geeignet, um die Dichte der Schäume adäquat vorherzusagen.

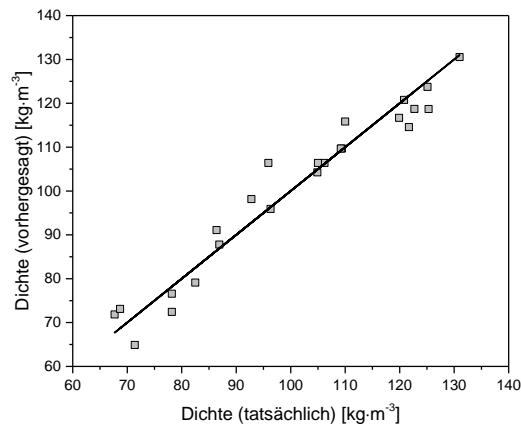


Abbildung 48: Abweichung der nach Modell 1 vorhergesagten Werte von den tatsächlichen Werten für die Dichte.

In Tabelle 14 sind die ausgewählten Modelle für die anderen vier Eigenschaften mit dazugehöriger Bewertung der Anpassung dargestellt.

Tabelle 14: Zusammenfassung der jeweils ausgewählten Modelle mit relevanten Faktoren und ihrer Anpassungsgüte für die Eigenschaften Zugfestigkeit ( $\sigma$ ), Bruchdehnung ( $\varepsilon$ ), Druckverformungsrest ( $DVR$ ) und Stauchhärte ( $CV_{40}$ ).

Zielgröße	$\sigma$	$\varepsilon$	$DVR^*$	$CV_{40}$
<b>Faktoren im Modell (zusätzl. zur linearen Mischung)</b>	AD, BD, CD, DE	AB, AD, AE, BD, BE, CE, DE	AC, BC, CD, CE	AD, BC, BD, CD, DE
<b>Modell p-Wert</b>	0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
<b>Lack-of-Fit p-Wert</b>	0,0243	0,5791	0,1039	0,3038
<b>Adäq. Präzision</b>	11,7683	44,4308	22,5706	43,3356
<b>PRESS</b>	7755,60	2071,95	0,6949	152,68
<b><math>R^2_{adj.}</math></b>	0,7070	0,9866	0,9099	0,9778
<b><math>R^2_{pred.}</math></b>	0,4366	0,9715	0,8511	0,9492

\*Anmerkung: Beim  $DVR$  war eine Transformation der Daten (inverse Quadratwurzel) notwendig.

Für alle Zielgrößen wird ein reduziertes quadratisches Modell als beste Anpassung bestimmt. Dieses berücksichtigt neben der linearen Mischung je nach Zielgröße unterschiedliche Wechselwirkungen von zwei Mischungskomponenten. Der Modell p-Wert ist für alle Zielgrößen hochsignifikant, dieses Kriterium zur Bewertung ist also erfüllt. Beim Lack-of-Fit ergeben sich allerdings Probleme. Das Modell für die Zugfestigkeit zeigt einen signifikanten p-Wert,

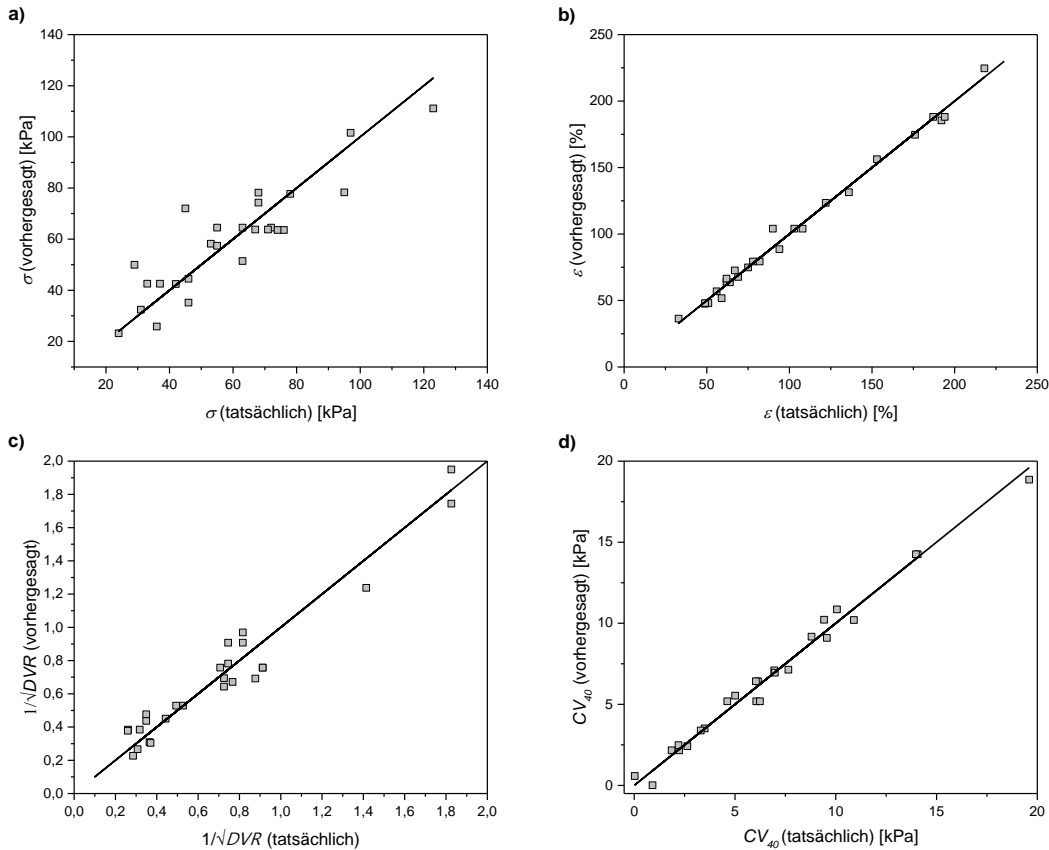


das bedeutet, das angepasste Modell stimmt nicht gut mit den realen Messwerten überein, dies zeigt sich auch in den  $R^2$ -Werten die zum einen sehr niedrig sind und zum anderen eine Differenz von mehr als 0,2 aufweisen. Die Vorhersagen, die mit diesem Modell getroffen werden, sind also eher ungenau, dies gilt es bei weiteren Schritten in der Analyse zu beachten. Ein möglicher Grund ist auch das schlechte Signal-zu-Rausch Verhältnis, welches sich in der niedrigen adäquaten Präzision widerspiegelt. Der Wert liegt zwar oberhalb der kritischen Grenze von 4 ist aber deutlich niedriger als bei den anderen Zielgrößen. Vermutlich treten innerhalb der Messung zu große Schwankungen auf, um geeignete Aussagen treffen zu können.

Für die Bruchdehnung, den  $DVR$  und den  $CV_{40}$  ergeben sich nicht signifikante p-Werte für den Lack-of-Fit und eine gute adäquate Präzision, auch die  $R^2$ -Werte sind hoch und die Differenz zwischen beiden gering. Die Modelle scheinen demnach gut zu den Messwerten zu passen. Allerdings wird beim  $DVR$  eine Transformation der Werte vorgenommen (inverse Quadratwurzel), diese Transformation wird in der Regel bei Geschwindigkeiten angewandt. Rein statistisch betrachtet ist diese Transformation sehr sinnvoll, da so die Güte des Vorhersagemodells deutlich verbessert wird. Nur so werden ein nicht signifikanter Lack-of-Fit und ausreichende  $R^2$ -Werte für das angepasste Modell erhalten. Ob diese Transformation auch die realen Zusammenhänge widerspiegeln kann, muss kritisch hinterfragt werden. Dass der  $DVR$  von der Rückstellgeschwindigkeit des Schaumes abhängt, könnte aber möglicherweise tatsächlich für eine solche Transformation sprechen.

Für den  $CV_{40}$  zeigt sich bei der Modellierung ein Ausreißer (Versuch 11) in den Daten, dieser wird daher in der Auswertung nicht berücksichtigt. Erst dadurch ergibt sich ein passendes Modell. Bei dem Ausreißer handelt es sich um einen sehr weichen Schaum mit einer sehr hohen Dämpfung, dies kann die Genauigkeit der Messergebnisse im 4. Messzyklus beeinflussen, wie die Ergebnisse aus vorherigen Kapiteln zeigen. Da dies bei mehreren Schäumen der Fall ist, sind auch hier die Vorhersagemöglichkeiten anhand des Modells möglicherweise weniger genau. Die hohe Viskoelastizität einiger Schäume könnte ggf. die Messung beeinflussen, da die Werte im vierten Zyklus aufgenommen werden. Bei einer sehr hohen Rückstellzeit ist es daher möglich, dass der Schaum zu Beginn der Messung noch nicht seine Ursprungshöhe erreicht hat und dadurch am Anfang weniger Kraft zur Kompression benötigt wird.

Auch für diese vier Modelle sollen die vorhergesagten mit den tatsächlichen Werten graphisch verglichen werden (vgl. Abbildung 49).

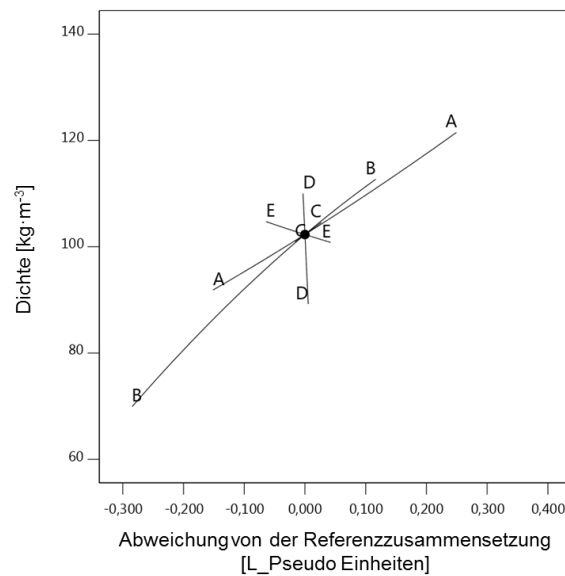


**Abbildung 49:** Abweichung der nach dem jeweiligen Modell vorhergesagten Werte von den tatsächlichen Werten für a) die Zugfestigkeit  $\sigma$ , b) die Bruchdehnung  $\varepsilon$ , c) den DVR und d) die Stauchhärte  $CV_{40}$ .

Wie bereits festgestellt wurde, passt das Vorhersagemodell für die Zugfestigkeit nicht gut zu den tatsächlichen Messdaten, dies zeigt sich auch graphisch anhand der breiten Streuung der Messwerte. Auch beim  $DVR$  zeigt sich im Vergleich zur Bruchdehnung und Stauchhärte eine etwas breitere Streuung der Mittelwerte um die Idealgerade, dies passt auch zu den im Verhältnis etwas schlechteren Werten für Lack-of-Fit und  $R_{pred}^2$ . Allerdings muss dabei auch berücksichtigt werden, dass bei der Stauchhärte ein Ausreißer in der Auswertung nicht berücksichtigt wurde. Zwar ergeben sich für alle Größen, insbesondere Dichte,  $\sigma$  und  $\varepsilon$  sichtbare Abweichungen bei Wiederholungsversuchen, die die Vorhersagegüte beeinflussen können, die Modelle scheinen aber insgesamt trotzdem sehr vielversprechend, es ergibt sich kein Trend in den Abweichungen von der Idealgeraden und die Streuung der Werte ist abgesehen von der Zugfestigkeit auch nicht zu breit.

Anhand der Modelle können nun Rückschlüsse auf die Einflüsse der einzelnen Komponenten auf die jeweiligen Eigenschaften gezogen werden. Eine hilfreiche Darstellung dafür sind die Trace(Cox)-Plots, bei denen die Werte für die Eigenschaften gegen die relative Abweichung von der Referenzzusammensetzung aufgetragen sind. Der markierte Punkt repräsentiert die

Referenzzusammensetzung, welche in den hier dargestellten Grafiken dem Mittelpunkt des Versuchsraumes entspricht. Entlang der dargestellten Linien wird die Menge der jeweiligen Komponente in  $-x$  Richtung verringert und in  $+x$  Richtung erhöht, dabei bleibt das stöchiometrische Verhältnis aller anderen Komponenten gleich, sodass ihr Anteil an der gesamten Formulierung entsprechend gegenteilig zur betrachteten Einzelkomponente zu- oder abnimmt. Aus den dabei entstehenden Veränderungen der Zielgröße, kann direkt der Einfluss der jeweiligen Komponente abgelesen werden. Daher sollen im Folgenden die Trace(Cox)-Plots für alle gemessenen Eigenschaften analysiert werden.



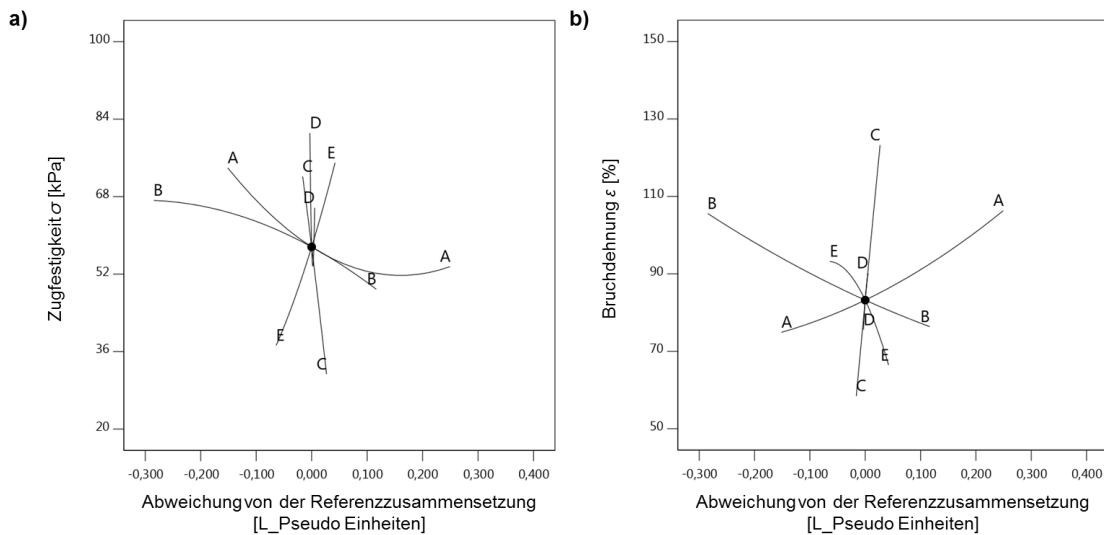
**Abbildung 50:** Trace(Cox)-Plot für die Dichte. A = Polyol, B = Polyethermonol, C = EtOH, D = H<sub>2</sub>O, E = PDI-Trimer

Abbildung 50 zeigt den Trace(Cox)-Plot für die Schaumdichte. Die Linien zeigen klar, dass die Dichte unterschiedlich stark von den verschiedenen Faktoren beeinflusst wird. Die Linie für Wasser (D) zum Beispiel zeigt eine große Steigung. Das bedeutet, dass die Menge des Wassers einen großen Einfluss auf die Dichte der Schäume hat. Je weniger Wasser im Schaum enthalten ist, desto höher ist die Dichte. Dies ist wenig überraschend und literaturbekannt<sup>[14-15, 77]</sup>, es spricht aber für die Güte des Modells, dass auch dieser Zusammenhang sichtbar wird.

Ebenfalls recht deutliche Einflüsse zeigen sich für das Polyol (A) und den monofunktionellen Polyether (B). Eine größere Menge dieser Komponenten erhöht die Dichte. Da die Gesamtmenge der Formulierung gleich bleibt, sinkt bei einer Erhöhung von A oder B der Anteil aller anderen Komponenten also auch von Wasser (D) und Isocyanat (E). Es sind somit weniger reaktive Gruppen und weniger Treibmittel im Schaum vorhanden, was zu einer Dichteerhöhung und im Grenzfall zu einem kollabierenden Schaum führt. Entsprechend gegenläufig zu A und B entwickeln sich die Kennlinien von D und E. Für E verringert sich die Dichte trotz der

damit einhergehenden Verringerung des Wassergehaltes, die Erhöhung des Indexes ist bei E also entscheidender als die Verringerung der Treibmittelmenge. Durch die Zugabe von B wird die Funktionalität des Isocyanats beziehungsweise der Gesamtreaktionsmischung gesenkt, es stehen also noch weniger reaktive Gruppen zum Netzwerkaufbau zur Verfügung, welches zusätzlich die Stabilität des Schaumes beeinflusst und die Dichte erhöhen kann. Dies könnte den noch größeren Einfluss von B im Vergleich zu A erklären. Bei C ergibt sich eine vergleichbare Entwicklung wie bei B, allerdings in einem sehr viel kleineren Bereich. Dies lässt sich durch die deutlich geringere Molmasse beziehungsweise höhere OH-Zahl des Ethanol begründen. Die gleiche Masse an C führt zu einer höheren Absättigung des Isocyanats. Die Absättigung des Isocyanats ist aber nur bis zu einem gewissen Grad möglich, bevor der Schaum kollabiert und daher durch die Bedingungen des DoE begrenzt. Diese Absättigungsgrenze ist bei EtOH folglich bei einer geringeren Masse erreicht, sodass C weniger variiert werden kann als B, wodurch sich auch die Dichte in einem kleineren Bereich verändert. Eine Erhöhung der Dichte mit zunehmendem Anteil an B im monofunktionellen Anteil zeigte sich auch in den Vorversuchen in Kapitel 4.2.1. Gleiches gilt in geringerem Ausmaß auch für Schäume mit steigendem Ethanolgehalt im Vergleich zu reinen Polyisocyanat Schäumen. Der Trace(Cox)-Plot bestätigt also diese Beobachtungen aus den Vorversuchen, welches wiederum für die Güte der Ergebnisse aus dem DoE spricht.

Auch für die Zug-Dehnungs-Eigenschaften der Schäume (vgl. Abbildung 51) ergeben sich interessante Abhängigkeiten. Insbesondere bei der Bruchdehnung spielt die Menge des Ethanol (C) eine große Rolle. Je mehr Ethanol enthalten ist, desto höher ist der Wert für  $\epsilon$ . Durch die Zugabe des Ethanol wird die Funktionalität des Polyisocyanats gesenkt, dadurch nimmt die kovalente Vernetzungsdichte ab und der Schaum wird dehnbarer. Entsprechend gegenteilig verhält sich die Zugfestigkeit, sie nimmt mit steigendem Ethanol-Gehalt ab. Die Zunahme von  $\epsilon$  durch Ethanol zeigte sich bereits bei Vorversuchen in Kapitel 4.2.1, allerdings wurde dort nicht die erwartete Abnahme von  $\sigma$ , sondern eine Zunahme beobachtet. Daran zeigt sich, dass die Erhöhung in Kapitel 4.2.1 nicht auf das Ethanol direkt, sondern eher auf die daraus folgende zunehmende Dichte und den höheren Polyisocyanatgehalt zurückzuführen ist. Im Trace(Cox)-Plot entspricht ein höherer Gehalt an EtOH einer Abnahme aller anderen Komponenten einschließlich des Isocyanats. Folglich verringert sich der Index, die Vernetzungsdichte nimmt ab und es ist weniger Isocyanurat und Urea im Schaum enthalten, das den Schaum reißfester macht. Diese Faktoren bewirken, dass die Zugfestigkeit mit steigendem Ethanolgehalt sinkt.



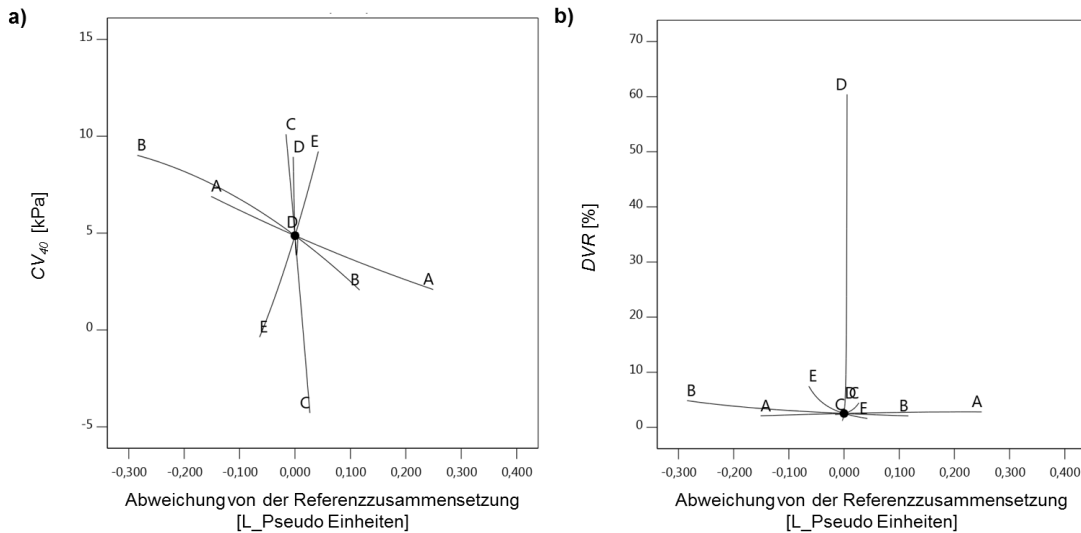
**Abbildung 51:** Trace(Cox)-Plots für a) die Zugfestigkeit  $\sigma$  und b) die Bruchdehnung  $\epsilon$ . A = Polyol, B = Polyethermonol, C = EtOH, D = H<sub>2</sub>O, E = PDI-Trimer

Ähnliche Abhängigkeiten wären auch für den monofunktionellen Ether zu erwarten, zeigen sich aber nur teilweise. Zwar verringert sich mit zunehmendem Gehalt von B auch die Zugfestigkeit, aber der Einfluss von B ist sowohl bei  $\sigma$  als auch bei  $\epsilon$  geringer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass B ein höheres Molekulargewicht hat als C. Bei der Verwendung von B ist die Absättigung des Polyisocyanats (E) viel geringer und dadurch die mittlere Funktionalität noch höher als beim Einsatz der gleichen Masse Ethanol (C), die Zugfestigkeit liegt also höher. Für die Bruchdehnung zeigt sich zudem ein zum Ethanol gegenteiliger Einfluss, sie nimmt mit steigendem Anteil von B ab. Auch dieser Zusammenhang zeigte sich bereits in Kapitel 4.2.1, als mögliche Begründungen wurden eine höhere Dimensionsinstabilität und eine geringere Netzwerkdichte bei zunehmendem Polyethermonolgehalt angenommen. Da im Trace(Cox)-Plot eine Zunahme von B gleichbedeutend mit einer Abnahme aller anderen Komponenten ist, wird die Dimensionsinstabilität weiter erhöht, denn der Index sinkt, was zu Netzwerkdefekten führt und es resultieren zusätzlich eine größere Absättigung des Isocyanats und ein geringerer Anteil an Polyol, wodurch noch weniger Netzwerk- und Molekulargewichtsaufbau stattfinden kann. Ein geringerer Index und eine höhere Isocyanatabsättigung sollten zwar eigentlich die Bruchdehnung verbessern, ist der Schaum aber zu instabil leiden alle Eigenschaften und damit auch die Zugfestigkeit und Bruchdehnung.

Die Einflüsse von Polyol (A) und Isocyanat (E) sind gegenläufig zueinander, dies ist sinnvoll, denn erhöht sich die Menge an Polyol so ist von den anderen Komponenten also auch dem Isocyanat weniger vorhanden. Dementsprechend hat sich der Index verringert, welches zu einer höheren Bruchdehnung aber einer geringeren Zugfestigkeit führt, da die

Vernetzungsdichte sinkt. Da die Wassermenge ( $D$ ) nur in einem kleinen Bereich variiert werden kann, ohne die Qualität des Schaumes durch Teilkollaps oder Schrumpf stark zu verschlechtern, zeigt sich in der Bruchdehnung recht wenig Veränderung. Allerdings nimmt die Bruchdehnung interessanter Weise bei einem höheren Wassergehalt zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass aufgrund der gleichen Gesamtmenge einer Mischung der Anteil der anderen Komponenten verringert wird, sodass wie bereits erwähnt auch der Index sinkt, dies würde wie die Kennlinie von E zeigt die Bruchdehnung erhöhen und die Zugfestigkeit senken. Allerdings ergibt sich für die Zugfestigkeit ein Minimum, unter- und oberhalb dieses Wertes verbessert sich der Wert für  $\sigma$ . Ist im Schaum mehr Wasser enthalten, so entsteht ein größerer Anteil an Urea, der den Schaum reißfester macht, gleichzeitig verringert sich aber auch die Dichte, welches diesem Effekt bis zu einem bestimmten Punkt entgegenwirkt. Oberhalb dieses Punktes hat offenbar die Zunahme an Urea-Bindungen und den damit verknüpften Wasserstoffbrückenbindungen den größeren Einfluss, wodurch sich eine Erhöhung der Zugfestigkeit erklären lässt.

Diese Erklärung passt auch zur Veränderung der Stauchhärte bei unterschiedlichem Wassergehalt (vgl. Abbildung 52). Diese zeigt bei einem ähnlichen Wassergehalt wie bei der Zugfestigkeit ebenfalls ein Minimum. Durch eine Erhöhung des Wassergehaltes nimmt die Dichte ab, die Stauchhärte verringert sich, Harnstoff allerdings macht den Schaum härter und erhöht den  $CV_{40}$ . Ab einem gewissen Punkt ist die Zunahme der Harnstoffbindungen entscheidender und trotz weiter abnehmender Dichte erhöht sich die Stauchhärte wieder etwas. Denkbar ist in beiden Fällen auch ein zusätzlicher Einfluss der abnehmenden Isocyanatmenge, wie bereits vorher erwähnt, der Index verringert sich, wodurch der Schaum zunächst weniger reißfest und weicher wird, wie der Einfluss von E eindeutig zeigt. Die Zunahme an Harnstoffbindungen wirkt auch diesem Effekt entgegen und übertrifft ihn offenbar ab einem gewissen Punkt.



**Abbildung 52:** Trace(Cox)-Plots für a) die Stauchhärte  $CV_{40}$  und b) den  $DVR$ . A = Polyol, B = Polyethermonol, C = EtOH, D =  $H_2O$ , E = PDI-Trimer

Naheliegender sind hingegen die Effekte aller anderen Komponenten auf die Stauchhärte. Die Abnahme von E bzw. Zunahme von A, verringert den Index und damit die Vernetzungsdichte, der  $CV_{40}$  sinkt. Die monofunktionellen Komponenten senken die Funktionalität des Isocyanats, die Menge an kovalenten Netzwerkbindungen nimmt folglich ab und die Stauchhärte wird verringert. Hinzu kommt auch hier, dass mehr von B oder C gleichbedeutend ist mit einer geringeren Menge aller anderen Komponenten. Dementsprechend sinkt der Index und der Absättigungsgrad des Isocyanats steigt, wodurch der Schaum weicher wird. Deutlich sichtbar ist zudem, dass der Einfluss von C sehr viel größer ist als der von B. Begründet werden kann dies erneut durch das geringere Molekulargewicht beziehungsweise die höhere OH-Zahl des Ethanol. Die gleiche Masse Ethanol führt zu einer viel stärkeren Absättigung des Isocyanats und damit einer geringeren Vernetzungsdichte im Vergleich zum monofunktionellen Polyether. Zu beachten ist auch bei A, B, C und E die Zunahme der Dichte, sie wirkt der Härteabnahme leicht entgegen. Die geringere Wassermenge bei Erhöhung der Konzentration an A, B, oder C begünstigt zum einen die höhere Dichte führt andererseits aber auch zu einem geringeren Urea-Gehalt im Schaum, welches die Härteabnahme positiv beeinflusst und, wie bereits beim Einfluss von D erwähnt, dem Effekt der Dichtezunahme entgegen wirkt. Bei E sinkt die Dichte hingegen bei höheren Gehalten, das heißt hier steigt die Stauchhärte trotz einer geringeren Dichte und einem geringeren Urea-Gehalt an. Dementsprechend haben bei E die Zunahme an steifen Isocyanuratrings und kovalenten Netzwerkbindungen durch den Anstieg des Indexes einen stärkeren Einfluss als der abnehmende Urea-Gehalt und die Dichte.

Beim  $DVR$  (vgl. Abbildung 52b) zeigt sich im Gegensatz zu den anderen Komponenten die

mit Abstand deutlichste Veränderung durch die Variation der Wassermenge. Eine Zunahme erhöht den Wert drastisch. Dieser Einfluss ist vor allem für Messungen des *DVR* nach einer Lagerung bei hoher Luftfeuchtigkeit und Temperatur (*humid aging*) literaturbekannt und wird auf den höheren Gehalt an Urea im Schaum und die Störung der bidentaten H-Brücken zurückgeführt.<sup>[5, 192, 195]</sup> Im DoE zeigt sich eine Verschlechterung des *DVR* bei höherem Wassergehalt aber auch ohne diese Vorbehandlung. Da der *DVR* auch stark temperaturabhängig ist,<sup>[193]</sup> sorgt möglicherweise die niedrige  $T_g$  der Hartphase dafür, dass schon bei der Lagerung bei 70 °C die Wasserstoffbrückenbindungen gestört werden und sich in der komprimierten Geometrie neu ausbilden. Je mehr Urea im Schaum vorhanden ist, desto mehr bidentate Wasserstoffbrücken können sich neu bilden. Eine Zunahme des *DVR* bei steigender Ureadichte wurde in Kapitel 4.2.1 bereits beobachtet. Außerdem verlieren die Schäume bei zu hohen Wassergehalten an Stabilität, wodurch die Zellstruktur inhomogener wird und die Eigenschaften inklusive des *DVR* verschlechtert werden. Da zudem eine Erhöhung des Wassergehaltes einer Verringerung der übrigen Komponenten entspricht, wird bei einer größeren Wassermenge ein geringerer Index erhalten, wodurch Netzwerkdefekte entstehen können, die den *DVR* weiter erhöhen.

Die anderen Komponenten zeigen im Vergleich zu Wasser eher geringe Effekte. Sie sind für die Komponenten A, C und E überwiegend auf die damit verbundenen Änderungen des Netzwerkes zurückzuführen. Verringert man zum Beispiel die Isocyanatmenge (E), so entstehen, wie bei der Erhöhung des Wassergehaltes bereits beschrieben, bei einem Index von unter 100 Netzwerkdefekte, die Rückstellkraft des Netzwerkes verschlechtert sich, wodurch der *DVR* etwas ansteigt. Die entsprechend gegenläufigen Effekte sind für A und C zu sehen, haben aber wie bereits erwähnt eher wenig Einfluss auf den *DVR*. Insbesondere beim Polyol A zeigt sich über den gesamten Mengenbereich praktisch keine Veränderung des *DVR*, wahrscheinlich da aufgrund der deutlich geringeren OH-Zahl im Vergleich zu Ethanol oder Wasser der Index bei gleicher Massenänderung weniger stark beeinflusst wird. Beim monofunktionellen Polyether ergibt sich im Gegensatz dazu bei zunehmender Menge eine leichte Verringerung des *DVR*. Dies zeigt sich auch in den Vorversuchen zum DoE (Kapitel 4.2.1) und korrelierte dort gut mit einer Abnahme der Dämpfung bei der Stauchhärtemessung, sowie einer verringerten Ureadichte und in sehr geringerem Ausmaß auch mit größeren Zellen und höheren Dichten. Ein höherer Anteil an Polyethermonol im Trace(Cox)-Plot entspricht zudem einer verringerten Wassermenge und somit auch Ureadichte.

Die Modelle des DoE und die daraus abgeleiteten Einflüsse spiegeln sowohl logisch zu



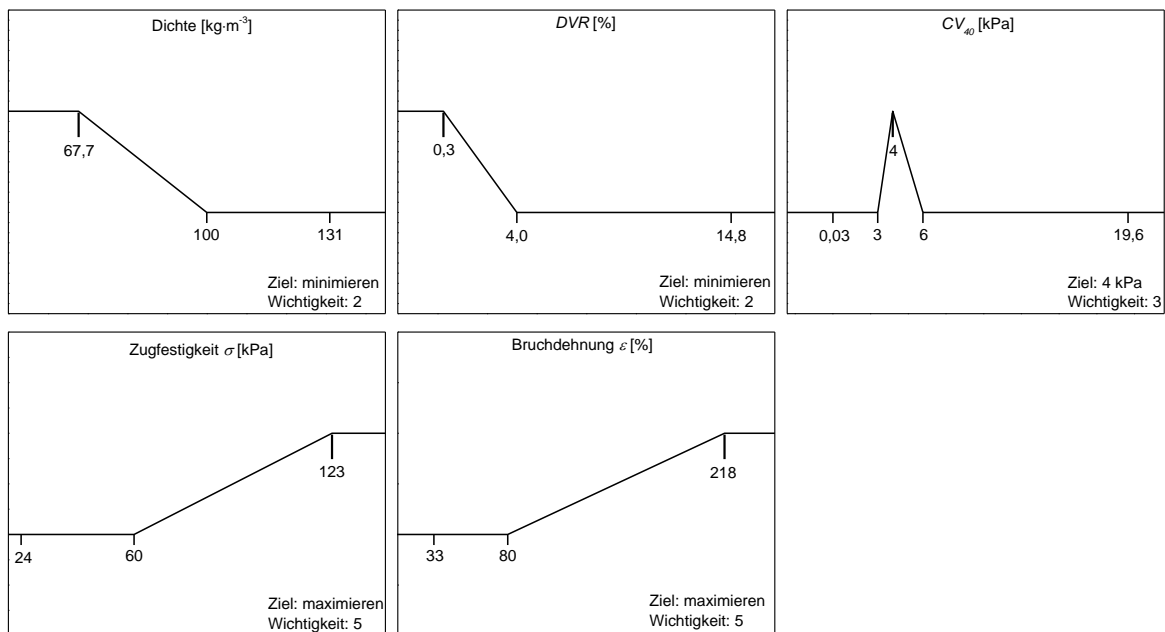
erwartende Effekte, wie zum Beispiel eine Dichteabnahme bei erhöhtem Wassergehalt, als auch neue vorher nicht diskutierte Zusammenhänge hinsichtlich der Verwendung monofunktionaler Komponenten wider. Die Gültigkeit der Modelle und der daraus abgeleiteten Wechselwirkungen zur Vorhersage von Schaumeigenschaften gilt es weiter anhand der Literatur und verfügbarem chemischen Hintergrundwissen zu prüfen und zu hinterfragen. Bereits literaturbekannte Effekte und Beobachtungen aus den Vorversuchen in Kapitel 4.2.1, welche gut mit den Ergebnissen des DoE korrespondieren, unterstützen allerdings die Plausibilität der gefundenen Zusammenhänge.

### **Optimierung und Bestätigung**

Um die aufgestellten Modelle zu verifizieren und die Eigenschaften im Versuchsraum zu optimieren und so möglichst alle in Tabelle 5 aufgeführten Kriterien für die Schaumeigenschaften zu erfüllen wird mithilfe der statistischen Software eine Zielgrößenoptimierung durchgeführt.

#### *Kriterien für die Zielgrößenoptimierung*

Für die Zielgrößenoptimierung werden die in Abbildung 53 graphisch dargestellten Bedingungen festgelegt.



**Abbildung 53:** Graphische Darstellung der gewählten Optimierungskriterien für den DoE.

Die äußeren Werte sind jeweils die niedrigsten bzw. höchsten Werte, die für diese Zielgröße im Rahmen des DoE-Plans erreicht wurden. Die höhere Stufe ist jeweils die gewünschte Stufe, das heißt zum Beispiel die Dichte soll minimiert, die Zugfestigkeit hingegen maximiert

werden. Bei allen Zielgrößen außer der Stauchhärte ist jeweils ein Grenzwert für die Ober- oder Untergrenze angegeben, die Dichte soll zum Beispiel wie in Tabelle 5 aufgeführt nicht größer als  $100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  sein. Für den  $CV_{40}$  wird ein Zielwert von 4 kPa gesetzt, damit der Schaum weder zu hart noch zu weich ist, zudem entspricht der Wert in etwa dem der TDI-Schäume aus Kapitel 4.1.2. Es wird eine Priorisierung der gesetzten Ziele vorgenommen, die mögliche Skala reicht dabei von eins (eher unwichtig) bis fünf (sehr wichtig). Da die Zug-Dehnungs-Eigenschaften der aliphatischen Schäume bisher besonders kritisch waren, wird diese Eigenschaft hoch gewichtet. Für die anderen Werte ist vor allem entscheidend, dass sie innerhalb der abgesteckten Grenzen liegen, eine Verringerung der Dichte und des  $DVR$  ist zwar ebenfalls wünschenswert, wird im Rahmen dieser Optimierung aber nicht priorisiert und erhält daher eine weniger starke Gewichtung (Wichtigkeit 2).

### Erste Bewertung der optimierten Schäume

Anhand der Ziele und deren Gewichtung berechnet die Software unterschiedliche Rezepturen und deren vorhergesagte Eigenschaften. Von den vorgeschlagenen Rezepturen werden zwei ausgewählt und die vom Programm priorisierte Optimierungsrezeptur 2 weitere dreimal wiederholt (Rezepturen: siehe Anhang, Tabelle VII). Es ergeben sich die in Tabelle 15 aufgeführten Daten.

Tabelle 15: Vergleich von vorhergesagten und tatsächlichen Eigenschaften für Schäume nach Optimierungsrezeptur 1 und 2 (fett markierte Werte liegen außerhalb des vorhergesagten 95%-Konfidenzintervalls). Die Werte für Optimierungsrezeptur 2 wurden aus 4 Schaumwiederholungen bestimmt.

<b>Optimierungsrezeptur 1</b>					
	<b>Dichte [<math>\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}</math>]</b>	<b><math>\sigma</math> [kPa]</b>	<b><math>\varepsilon</math> [%]</b>	<b><math>DVR</math> [%]</b>	<b><math>CV_{40}</math> [kPa]</b>
<b>vorhergesagt (95%)</b>	84,3 – 106,7	51,6 – 113,6	139,3 – 171,5	0,3 – 0,7	4,0 – 7,6
<b>Vorhergesagter Mittelwert</b>	95,5	82,6	155,4	0,5	5,9
<b>Tatsächlicher Wert (<math>\pm s</math>)</b>	92,9 ( $\pm 0,4$ )	103 ( $\pm 2$ )	158 ( $\pm 10$ )	<b>0,8</b> ( $\pm 0,1$ )	5,9 ( $\pm 0,4$ )
<b>Optimierungsrezeptur 2</b>					
	<b>Dichte [<math>\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}</math>]</b>	<b><math>\sigma</math> [kPa]</b>	<b><math>\varepsilon</math> [%]</b>	<b><math>DVR</math> [%]</b>	<b><math>CV_{40}</math> [kPa]</b>
<b>vorhergesagt (95%)</b>	72,6 – 85,6	55,2 – 91,3	143,3 – 163,8	0,5 – 1,0	3,0 – 5,0
<b>Vorhergesagter Mittelwert</b>	79,1	73,3	153,5	0,7	4,0
<b>Tatsächlicher Wert (<math>\pm s</math>)</b>	83 ( $\pm 3$ )	78 ( $\pm 7$ )	150 ( $\pm 6$ )	0,6 ( $\pm 0,2$ )	<b>2,9</b> ( $\pm 0,6$ )

Die Vorhersagebereiche sind je nach Güte der angepassten Modelle unterschiedlich breit. Insbesondere bei der Zugfestigkeit, für die nur ein eher schlechtes Vorhersagemodell gefunden werden konnte, ergibt sich ein sehr großes Konfidenzintervall. Die Intervalle werden allerdings durch die mehrfache Wiederholung bei Optimierungsrezeptur 2 sichtbar schmaler. Für Optimierungsrezeptur 1 liegen alle Werte außer dem des *DVR* innerhalb des 95%-Konfidenzintervalls und vor allem für die Dichte, die Bruchdehnung und die Stauchhärte sogar sehr nah am vorhergesagten Mittelwert, welches für die Güte der Vorhersagemodelle spricht. Der Schaum erfüllt alle in Tabelle 5 genannten Kriterien. Der *DVR* weicht leicht von der Vorhersage ab, liegt aber in einem sehr guten Bereich bezüglich der Zielvorgaben. Die Dichte und die Härte des Schaumes liegen sehr nah an der oberen Grenze des jeweiligen Zielbereichs, daher scheint es sinnvoll eine Rezeptur auszuwählen, bei der diese Werte niedriger liegen. Bei den Ergebnissen muss zudem berücksichtigt werden, dass der Versuch nur einmal durchgeführt wurde und in Anbetracht der bisherigen Ergebnisse durchaus Schwankungen der Werte bei einzelnen Wiederholungen zu erwarten sind. Denkbar ist außerdem, dass die Änderung der Außenbedingungen wie Luftfeuchtigkeit und insbesondere Umgebungstemperatur gegenüber der Durchführung des DoE einen geringen Einfluss auf die Ergebnisse haben.

Auch für Optimierungsrezeptur 2 liegen alle Werte bis auf einen innerhalb des 95%-Konfidenzintervalls und sehr nah am jeweils vorhergesagten Mittelwert. Dies bestätigt wiederum eine gute Vorhersagekraft der Modelle. Die Standardabweichung der tatsächlichen Werte zeigt, dass sich für einzelne Wiederholungen des Schaumes verhältnismäßig geringe Schwankungen ergeben, die Schäume sind also gut reproduzierbar. Die Dichte der Schäume nach Rezeptur 2 liegt etwa  $10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  niedriger als bei Optimierungsrezeptur 1 und die Stauchhärte ist niedriger. Allerdings liegt der mittlere  $CV_{40}$  der Schäume nun geringfügig (0,1 kPa) außerhalb des Zielbereiches. Wie bereits bei der Anpassung der Modelle festgestellt, ist die Stauchhärtemessung mit größeren Fehlern behaftet, wenn die Schäume sehr weich und stark viskoelastisch sind, wodurch es zu der Abweichung von der Modellvorhersage kommen könnte. Durch den höheren Anteil an monofunktionellem Polyether und Ethanol sowie vermutlich auch die geringere Dichte ergibt sich eine schlechtere Zugfestigkeit als bei Optimierungsrezeptur 1, die Werte liegen aber noch im unteren Teil des Zielbereiches aus Tabelle 5. Auch Optimierungsrezeptur 2 ist damit gut zur Herstellung eines Schaumes mit Eigenschaften im Zielbereich geeignet. Dass bis auf eine geringe Abweichung alle Werte auch bei mehrfacher Wiederholung in den von den angepassten Modellen vorhergesagten Bereichen liegen, kann als Bestätigung der Modelle angesehen werden.

### *Zusammenfassung*

Die Ergebnisse in diesem Abschnitt geben Grund zu der Annahme, dass die im Rahmen des DoE entwickelten Modelle recht gut geeignet sind, um die Schaumeigenschaften vorherzusagen, auch wenn nicht alle Modellanpassungen gleich gut sind. Auch gilt dies nur innerhalb des untersuchten Bereiches, eine Extrapolation der Zusammenhänge ist nicht zulässig. Der Versuchsraum ist recht klein, da die Variation der einzelnen Parameter, insbesondere die des Wassergehalts, stark eingeschränkt ist, um die Dimensionsstabilität der Schäume zu gewährleisten. Die im Rahmen des DoE untersuchten Schäume mit PDI-Trimer unter Zusatz monofunktioneller OH-Komponenten zeigen vielversprechende und überwiegend verbesserte Eigenschaften gegenüber den Schäumen ohne Modifikation. Unter Berücksichtigung der weiteren Faktoren Treibmittelmenge und Index ist es mithilfe der Zielgrößenoptimierung möglich, Schäume herzustellen die den Eigenschaftskatalog aus Tabelle 5 abgesehen von der geringfügig zu niedrigen bzw. zu hohen Stauchhärte vollständig erfüllen.

### **Detaillierte Analyse Optimierungsrezeptur 2**

Aufgrund der geringeren Dichte und Stauchhärte sind die Schäume nach Optimierungsrezeptur 2 interessanter als die nach Optimierungsrezeptur 1. Daher werden unabhängig von den Ergebnissen des DoE die Zeiten und Eigenschaften der Schäume nach Optimierungsrezeptur 2 noch näher betrachtet.

### *Reaktionszeiten*

Als charakteristische Zeiten bei der Schaumherstellung, jeweils als Mittelwert aus 4 Versuchen, ergeben sich eine Startzeit von 50 s, eine Steigzeit von 74 s und eine Abbindezeit von 155 s. Damit sind die Schäume zwar bezüglich der Startzeit immer noch deutlich langsamer als TDI-basierte Schäume, aber auch hier zeigt sich wie bei allen Schäumen zuvor ein sehr kleines Verhältnis von Start- zu Steigzeit. In diesem Fall ist letztere nur rund 50% länger als die Startzeit und liegt damit im Bereich der Steigzeit für TDI-basierte Schäume. Diese Tatsache verbunden mit der etwas verlängerten Topfzeit und der sehr schnellen Abbindezeit kann ein großer Vorteil dieser Schäume mit modifiziertem PDI-Trimer sein. Zu beachten ist dabei allerdings auch der höhere Wassergehalt und die notwendige stärkere Katalyse im Vergleich zum TDI-Schaum, die die Zeiten des aliphatischen Schaumes zusätzlich verbessern.

### *Korrelation der zusammengefassten Messergebnisse*

In Tabelle 16 sind die im Rahmen des DoE bereits analysierten Eigenschaften sowie die für Optimierungsrezeptur 2 zur genaueren Analyse bestimmten Eigenschaften und errechnete

Netzwerk-, Urethan- und Ureadichte aufgeführt. Farblich grün werden Eigenschaften markiert, die sich im vorgegebenen Zielbereich aus Tabelle 5 befinden.

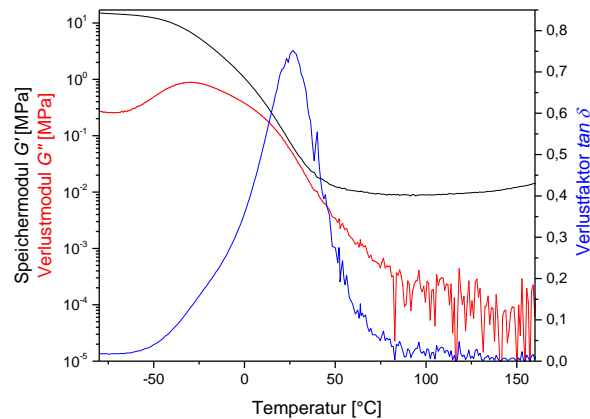
**Tabelle 16:** Zusammenfassung aller erhaltenen Messwerte und der rechnerischen Netzwerk-, Urea- und Urethandichten für Schäume nach Optimierungsrezeptur 2. Eigenschaften im Zielbereich sind grün hinterlegt.

	Optimierungsrezeptur 2
<b>Dichte [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	82,8
<b>Netzwerkdichte [mol·kg<sup>-1</sup>]</b>	0,16
<b>Urethandichte [mol·kg<sup>-1</sup>]</b>	1,81
<b>Ureadichte [mol·kg<sup>-1</sup>]</b>	0,54
<b>Zellgröße [µm]</b>	814
<b>Luftdurchlässigkeit [L·min<sup>-1</sup>]</b>	0,6
<b>Bruchdehnung <math>\varepsilon</math> [%]</b>	150
<b>Zugfestigkeit <math>\sigma</math> [kPa]</b>	78
<b><math>CV_{40,1}/CV_{40,4}</math> [kPa]</b>	4,0/2,9
<b>Dämpfung<sub>1/4</sub> [%]</b>	84/82
<b>Start<sub>4.Zykl.</sub> [%]</b>	6,2
<b><math>E_{comp, 1/4}</math> [kPa]</b>	0,5/-
<b><math>DVR</math> [%]</b>	0,6
<b><math>T_{g,DMA}</math> [°C]</b>	-30,0
<b><math>\tan \delta_{Max}</math></b>	26,8/0,75
<b>FWHM <math>\tan \delta_{Max}</math> [°C]</b>	46
<b><math>\tan \delta</math> bei 22 °C</b>	0,708
<b><math>T_{g,DSC; 1.Zykl/2.Zykl}</math> [°C]</b>	-31,8/-31,5

Im Vergleich zu den bisherigen Schäumen ergeben sich sehr große Zellen, die Werte liegen sogar über denen von Schäumen mit aliphatischen Diisocyanaten. Wie bereits in den Vorversuchen in Kapitel 4.2.1 festgestellt wurde, vergrößern sich durch die Zugabe des Monols die Zellen. Dies trägt neben anderen Faktoren auch zum niedrigen  $DVR$  des Schaumes bei. Trotz der großen Zellen ergibt sich aber eine sehr geringe Luftdurchlässigkeit, die deutlich unter dem Wert für die TDI-Schäume (4,2 L·min<sup>-1</sup>) liegt. Allerdings ist der Wert fast fünfmal höher

als für den rein PDI-Trimer-basierten Schaum und  $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  höher als für die ähnlich grobzelligen PDI-Schäume. Die Luftdurchlässigkeit kann in diesem Fall durch den höheren Wassergehalt und die Zugabe der monofunktionellen Komponenten zwar verbessert werden, bleibt aber gering. Die niedrigen Werte deuten zusammen mit den hohen Dämpfungswerten und der Restverformung beim 4. Zyklus der Stauchhärtmessung (vgl. Tabelle 16) darauf hin, dass die Zellen nur kleine Öffnungen zeigen und dadurch eine pneumatische Viskosität entsteht.

Betrachtet man zusätzlich die Werte für den  $\tan \delta$  bei  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  und die Breite (FWHM) und Lage des  $\tan \delta$ -Peaks bzw. Glasübergangsbereiches so zeigt sich, dass neben der vermutlich pneumatischen vor allem auch eine chemische Viskoelastizität vorliegt. In Abbildung 54 sind die DMA-Kurven für einen nach Optimierungsrezeptur 2 hergestellten Schaum dargestellt.



**Abbildung 54:** Graphische Darstellung des Speichermoduls  $G'$  (schwarz) und des Verlustmoduls  $G''$  (rot) sowie des Verlustfaktors  $\tan \delta$  (blau) im Temperaturbereich von  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  für einen nach Optimierungsrezeptur 2 hergestellten Schaum.

Bereits bei den Vorversuchen in Kapitel 4.2.1 zeigte sich bei dem mit Ethanol modifizierten Schaum mit 46% Absättigung der Isocyanatgruppen nur ein breiter Glasübergangsbereich und kein zweiter Peak bei hohen Temperaturen. Dieses thermische Verhalten kann auch bei diesem Schaum beobachtet werden. Zwar liegt die  $T_g$  sowohl in der DSC als auch der DMA deutlich unter der Umgebungstemperatur (vgl. Tabelle 16), durch den hohen Monolanteil wird der Glasübergangsbereich aber so stark verbreitert und der  $\tan \delta$ -Peak verschoben, dass sich der Schaum bei Umgebungstemperatur und damit der Messtemperatur für die Stauchhärte noch im Glasübergangsbereich befindet, wodurch die extrem hohe Dämpfung verursacht wird. Dadurch beginnt allerdings auch das gummielastische Plateau erst bei ca.  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , sodass sich bei der Lagerungstemperatur des DVR ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) kein thermischer Übergang ergibt und ein

niedriger *DVR* resultiert.

Die starke Viskoelastizität dieser und anderer Schäume aus dem DoE bei Umgebungstemperatur kann also tatsächlich ein Grund dafür sein, dass sich größere Fehler in der Stauchhärtemessung ergeben, welche die Abweichungen des  $CV_{40}$  für die Schäume nach Optimierungsrezeptur 2 von der Vorhersage erklären. Betrachtet man den Wert aus dem 1. Messzyklus, so liegt dieser exakt auf dem mithilfe des DoE vorhergesagten Mittelwert für den  $CV_{40}$ . Durch die Viskoelastizität ergibt sich im 4. Zyklus aber ein niedrigerer mittlerer  $CV_{40}$ , und eine Restverformung (vgl. Tabelle 16), der klassische Verlauf der Stauchhärtekurve mit linearer Anfangssteigung und Plateaubereich bleibt aber erhalten. Aufgrund der geringen Netzwerk- und Ureadichte ergibt sich auch insgesamt ein niedriger E-Modul und eine geringe Stauchhärte (vgl. Tabelle 16), die in beiden Zyklen unter der des TDI-Schaumes aus Kapitel 4.1.2 liegt.

#### *Einfluss der Phasenmorphologie*

Die beobachteten Veränderungen insbesondere der thermischen Eigenschaften des Schaumes nach Optimierungsrezeptur 2 sprechen dafür, dass die Modifizierung mit monofunktionellen Komponenten auch Einfluss auf die Phasenmorphologie des Schaumes hat. Daher werden zusätzlich auch AFM-Aufnahmen eines Schaumes nach dieser Rezeptur bewertet. In Abbildung 55 sind zum Vergleich die AFM-Aufnahmen gleicher Auflösung (Maßstab 2  $\mu\text{m}$ ) eines reinen PDI-Trimer Schaumes (aus Kapitel 4.1.2), eines mit 30 Äquivalentprozent EtOH modifizierten Schaumes (aus Kapitel 4.2.1, 0/1-Schaum) und des Schaumes nach Optimierungsrezeptur 2 dargestellt.

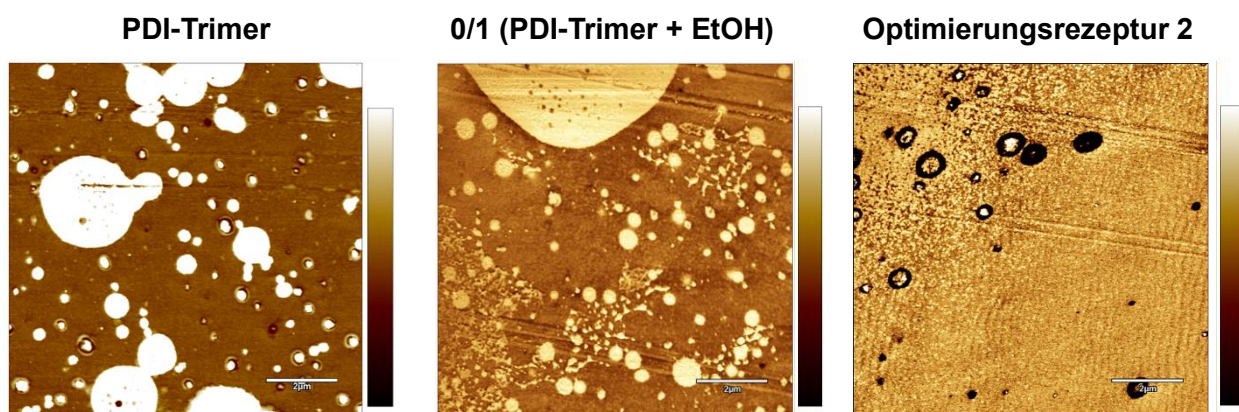
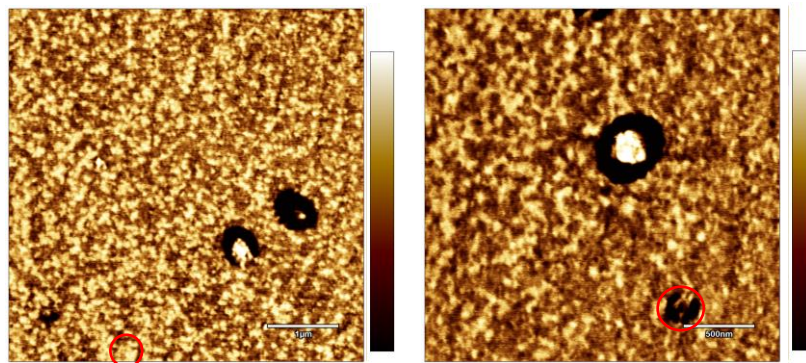


Abbildung 55: AFM-Aufnahmen gleicher Auflösung (Maßstab 2  $\mu\text{m}$ ) der Querschnitte von Schäumen mit PDI-Trimer, PDI-Trimer modifiziert mit EtOH und nach Optimierungsrezeptur 2 des DoE eingebettet in Epoxidharz. Skala von weich (dunkel) bis hart (hell).

Vergleicht man die Aufnahmen für die drei unterschiedlichen Schaumproben, so zeigt sich für

den Schaum nach Optimierungsrezeptur 2 eine klar veränderte Morphologie. Während ähnlich wie im reinen PDI-Trimer Schaum auch im mit EtOH modifizierten Schaum große harte Partikel (bis zu 9  $\mu\text{m}$  Durchmesser) auftreten, zeigen sich im Optimierungsschaum nur vereinzelt harte Partikel, mit weicher Hülle mit maximal 3,8  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Dies passt auch zu den in der DMA auftretenden Unterschieden. Während sich für den PDI-Trimer Schaum ein klarer und für den mit EtOH modifizierten Schaum ein schwacher zweiter thermischer Übergang zeigt, der durch die großen harten Partikel verursacht wird, ergibt sich für den optimierten Schaum nur einen breiter thermischer Übergang. Offenbar ist die Inkompatibilität der Phasen, die in Kapitel 4.1.3 beobachtet wurde, verringert, welches vermutlich auch die Eigenschaften des Schaumes beeinflusst. Im Hintergrund ist für den Optimierungsschaum zudem eine nicht vollständig homogene Matrix klar erkennbar. Daher sind in Abbildung 56 zwei kleinere Bildausschnitte dieses Schaumes dargestellt, um die Matrix genau bewerten zu können.



**Abbildung 56:** AFM-Aufnahmen mit verschiedenem Maßstab (links 1  $\mu\text{m}$ , rechts 500 nm) des Querschnitts eines Schaumes nach Optimierungsrezeptur 2 des DoE eingebettet in Epoxidharz. Skala von weich (dunkel) bis hell (hart). Rot umrahmt sind jeweils ein größerer harter Bereich (links) und weicher Bereich (rechts).

Ebenso wie die Schäume in Kapitel 4.1.3 zeigt sich auch für den PDI-Trimer Schaum mit EtOH und den Schaum nach Optimierungsrezeptur 2 eine Matrix aus Hart- und Weichsegmenten. Aufgrund der großen harten Partikel ist diese Matrix in drei der vier im Rahmen dieser Arbeit mittels AFM untersuchten aliphatischen Schäume aber nur im Hintergrund und zudem schwach sichtbar. Für den Optimierungsschaum hingegen zeigen sich in den beiden kleineren Bildausschnitten (vgl. Abbildung 56) klar relativ regelmäßige Hart- und Weichsegmente, die vergleichbar sind mit der im TDI gefundenen Phasenmorphologie. Allerdings liegen in diesem Schaum teilweise harte Teilchen in größeren Agglomeraten (vgl. Abbildung 56, links, roter Kreis) und größere weiche Entmischungen (vgl. Abbildung 56, rechts, roter Kreis) vor, sodass die Matrix insgesamt weniger homogen ist als beim TDI-Schaum in Kapitel 4.1.3.



Bei den harten Agglomeraten könnte es sich zum Teil um *urea balls* handeln, da hier ein höherer Wassergehalt vorliegt als bei den Schäumen in Kapitel 4.1.2. Die harten Partikel mit weicher Hülle, könnten daraus resultieren, dass alle Funktionalitäten des Isocyanats mit monofunktionellen Komponenten abreagieren und so vom weichen Polyetherpolyol umgeben sind und nicht mehr ins Netzwerk eingebaut werden.

#### *Zusammenfassung*

Abgesehen von der hohen Viskoelastizität, die aber keine Zielgröße beim DoE war und somit nicht optimiert wurde, zeigt der Schaum mit modifiziertem PDI-Trimer nach Optimierungsrezeptur 2 vielversprechende und gegenüber reinen PDI-Trimer Schäumen überwiegend verbesserte Eigenschaften. Betrachtet man statt des vierten den ersten Messzyklus bei der Stauchhärtmessung liegen sogar alle Eigenschaften im Zielbereich. Es ergibt sich eine veränderte Phasenmorphologie des Schaumes im Vergleich zum reinen PDI-Trimer und nur mit 30 Äquivalentprozent EtOH und geringerem Wassergehalt modifizierten Schaum. Statt vieler großer harter Partikel liegen nur vereinzelt harte Partikel mit weicher Hülle vor. Die Phaseninkompatibilität wird offenbar gesenkt und es zeigt sich eine überwiegend homogene Matrix aus Hart- und Weichsegmenten, die der des TDI-Schaumes aus Kapitel 4.1.3 ähnelt.

### ***4.2.3 Schäume mit verschiedenen Alkoholen***

Durch partielles Absättigen der Funktionalität eines aliphatischen Polyisocyanats mit Ethanol und Polyethermonol konnten die Eigenschaften der resultierenden Schäume gezielt verändert werden. Im Folgenden wird diese Modifizierung des PDI-Trimers mit weiteren Alkoholen verschiedener Kettenlänge untersucht sowie die Reaktivität von Alkoholen anhand des Vergleichs eines primären, sekundären und tertiären Alkohols bewertet.

#### **Lineare primäre Alkohole**

Um den Einfluss der Kettenlänge des Alkohols zu untersuchen werden zum Vergleich Schäume mit Methanol (MeOH), Ethanol (EtOH), 1-Butanol (BuOH) und 1-Octanol (OctOH), jeweils mit etwa 31% Absättigung der NCO-Gruppen hergestellt. Das bedeutet es liegt für das PDI-Trimer eine vernetzungswirksame Funktionalität von ca. 2,6 vor.

#### *Schaumrezepturen*

In Tabelle 17 sind die individuellen Schaumrezepturen für die mit den vier linearen Alkoholen modifizierten Schäume dargestellt.

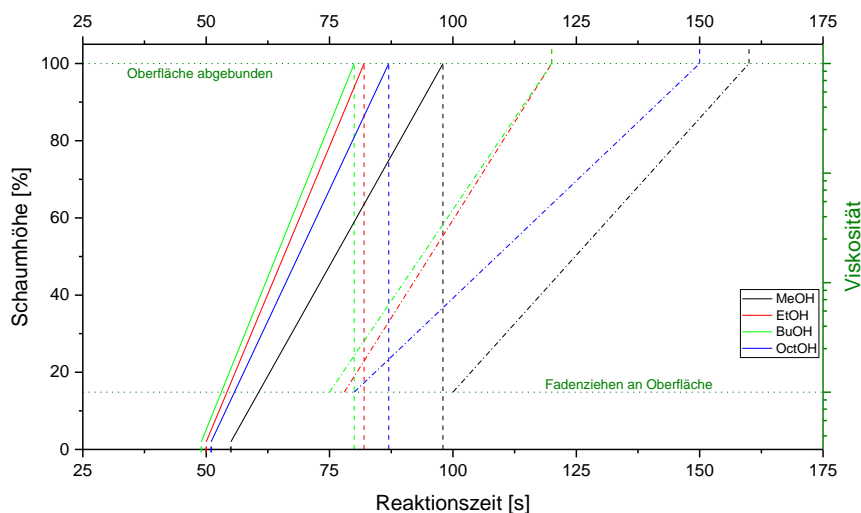
**Tabelle 17:** Schaumrezepturen für Schäume mit PDI-Trimer modifiziert mit linearen primären Alkoholen verschiedener Kettenlänge im Vergleich; Index =100; Stabi. 1 = Tegostab® BF2370, Stabi. 2 = Tegostab® B8783LF2.

	CO <sub>2</sub> - Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	ROH [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	Stabi. 1 [wt%]	Stabi. 2 [wt%]	Zellöffner [wt%]	SnNeO <sub>2</sub> [wt%]	Me <sub>2</sub> SnNeO <sub>2</sub> [wt%]	DBU [wt%]	Iso. [Tle]
<b>MeOH</b>	100	2,5	1,5	6,0	2,0	0,90			0,50	0,95	0,20	117,2
<b>EtOH</b>	100	2,5	1,5	8,7	2,0	0,90			0,50	0,95	0,20	117,2
<b>BuOH</b>	100	2,5	1,5	13,9	2,0		0,16	0,04	0,30	0,95	0,20	117,4
<b>OctOH</b>	100	2,5	1,5	24,5	2,0		0,17	0,04	0,30	0,95	0,20	117,4

In Vorversuchen zeigte sich, dass die Schäume mit längererkettigen primären Alkoholen stärker zu Schrumpfen neigen, daher wird der Wassergehalt im Vergleich zu den Versuchen aus Kapitel 4.2.1 erhöht und für BuOH und OctOH die Menge an SnNeO<sub>2</sub> (Gelkatalysator) verringert. Weiter wird ein anderer Zellstabilisator und ein zusätzlicher Zellöffner verwendet, um einen Volumenschrumpf und eine zu hohe Geschlossenheit zu vermeiden. Für MeOH und EtOH führt die Katalysatorreduktion und Änderung des Stabilisators dagegen zum Kollaps der Schäume. Daher wird hier nur der Wassergehalt erhöht, die übrigen A-Komponenten bleiben im Vergleich zu Kapitel 4.2.1 aber unverändert. Je größer die Kettenlänge des Alkohols, desto größer ist sein Gewichtsanteil im Schaum, es wird für jeden Alkohol aber die gleiche Stoffmenge eingesetzt.

#### *Reaktionszeiten*

Abbildung 57 zeigt die charakteristischen Zeiten bei der Schaumherstellung im Steig- und Viskositätsdiagramm.



**Abbildung 57:** Steig- und Viskositätsdiagramm für Schäume mit PDI-Trimer modifiziert mit verschiedenen Alkoholen. Durchgehende Linien entsprechen dem Steigprozess (linke y-Achse), Punkt-Strich Linien zeigen die Viskositätszunahme (rechte y-Achse). Die senkrechten gestrichelten Linien verdeutlichen das Ende der Steigzeit.

Zwischen den Startzeiten ergeben sich nur geringe Unterschiede, die Steigzeit hingegen nimmt mit steigender Kettenlänge zunächst leicht ab, für das OctOH hingegen wieder zu. Wie auch bei allen Schäumen zuvor ist die Steigzeit maximal doppelt so lang wie die Startzeit. Abgesehen vom MeOH modifizierten Schaum liegen die Fadenziehzeiten für alle Schäume knapp vor der Steigzeit (Viskositätslinie schneidet die Vertikale bei der Steigzeit), die Schäume befinden sich damit an der Grenze der Dimensionsstabilität, liegt die Fadenziehzeit zu weit vor der Steigzeit, sind die Schäume zu geschlossenzellig und es kommt zum Volumenschrumpf. Die Abbindezeiten sind mit maximal 160 s sehr kurz und zeigen einen vergleichbaren Trend, wie die Steigzeiten. Beim Vergleich aller Reaktionszeiten muss allerdings die leicht veränderte Katalysatorzusammensetzung des BuOH und OctOH Schaumes im Vergleich zum MeOH und EtOH Schaum beachtet werden. Sie ist der Grund dafür, dass sich im Vergleich zwischen MeOH und EtOH eine klarere Veränderung der Zeiten zeigt als zwischen EtOH und BuOH. Die Verlängerung aller Zeiten beim OctOH im Vergleich zum BuOH kann jedoch nicht dadurch begründet werden, da hier die gleiche Katalysatorzusammensetzung wie beim BuOH vorliegt.

#### *Korrelation der zusammengefassten Messergebnisse*

Auch die Schaumeigenschaften werden durch die Kettenlänge des Alkohols beeinflusst. Tabelle 18 stellt zusammenfassend die aus allen Charakterisierungen erhaltenen Eigenschaften bzw. Messwerte sowie die aus den Rezepturen berechneten theoretischen Netzwerk-, Urethan-

und Ureadichten für die vier mit unterschiedlichen Alkoholen modifizierten Schäume dar. Farblich grün werden Eigenschaften markiert, die sich im vorgegebenen Zielbereich aus Tabelle 5 befinden.

**Tabelle 18:** Zusammenfassung aller erhaltenen Messwerte und der rechnerischen Netzwerk-, Urea- und Urethandichten für Schäume mit PDI-Trimer modifiziert mit linearen primären Alkoholen verschiedener Kettenlänge. Eigenschaften im Zielbereich sind grün hinterlegt.

	MeOH	EtOH	BuOH	OctOH
<b>Dichte</b> [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	80,8	84,0	85,4	93,8
<b>Netzwerkdichte</b> [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	0,56	0,55	0,54	0,52
<b>Urethandichte</b> [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	1,59	1,57	1,53	1,47
<b>Ureadichte</b> [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	0,55	0,54	0,52	0,51
<b>Zellgröße</b> [ $\mu\text{m}$ ]	460	525	495	568
<b>Luftdurchlässigkeit</b> [ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	0,31	0,26	0,24	0,30
<b>Bruchdehnung</b> $\varepsilon$ [%]	82	102	138	121
<b>Zugfestigkeit</b> $\sigma$ [kPa]	44	63	86	57
<b><math>CV_{40,1}/CV_{40,4}</math></b> [kPa]	11,3/6,8	14,3/8,4	12,4/6,1	10,3/6,9
<b>Dämpfung</b> <sub>1./4.</sub> [%]	76/63	83/73	83/64	90/84
<b>Start</b> <sub>4.Zykl.</sub> [%]	4,7	4,7	6,7	8,8
<b><math>E_{comp, 1./4.}</math></b> [kPa]	2,0/-	3,3/-	3,4/-	1,5/-
<b>DVR</b> [%]	9,1	4,2	1,6	1,5

In Abbildung 58 sind die Korrelationen ausgewählter Messgrößen aus Tabelle 18 mit den fünf typischen Schaumeigenschaften (Dichte,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $CV_{40}$  und  $DVR$ ) und der Kettenlänge des Alkohols dargestellt. Sowohl bei der Netzwerk-, Urethan- und Ureadichte als auch bei der Luftdurchlässigkeit ergeben sich nur sehr geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Alkoholen, daher wird auf eine Korrelation derselben mit den Zielgrößen verzichtet.

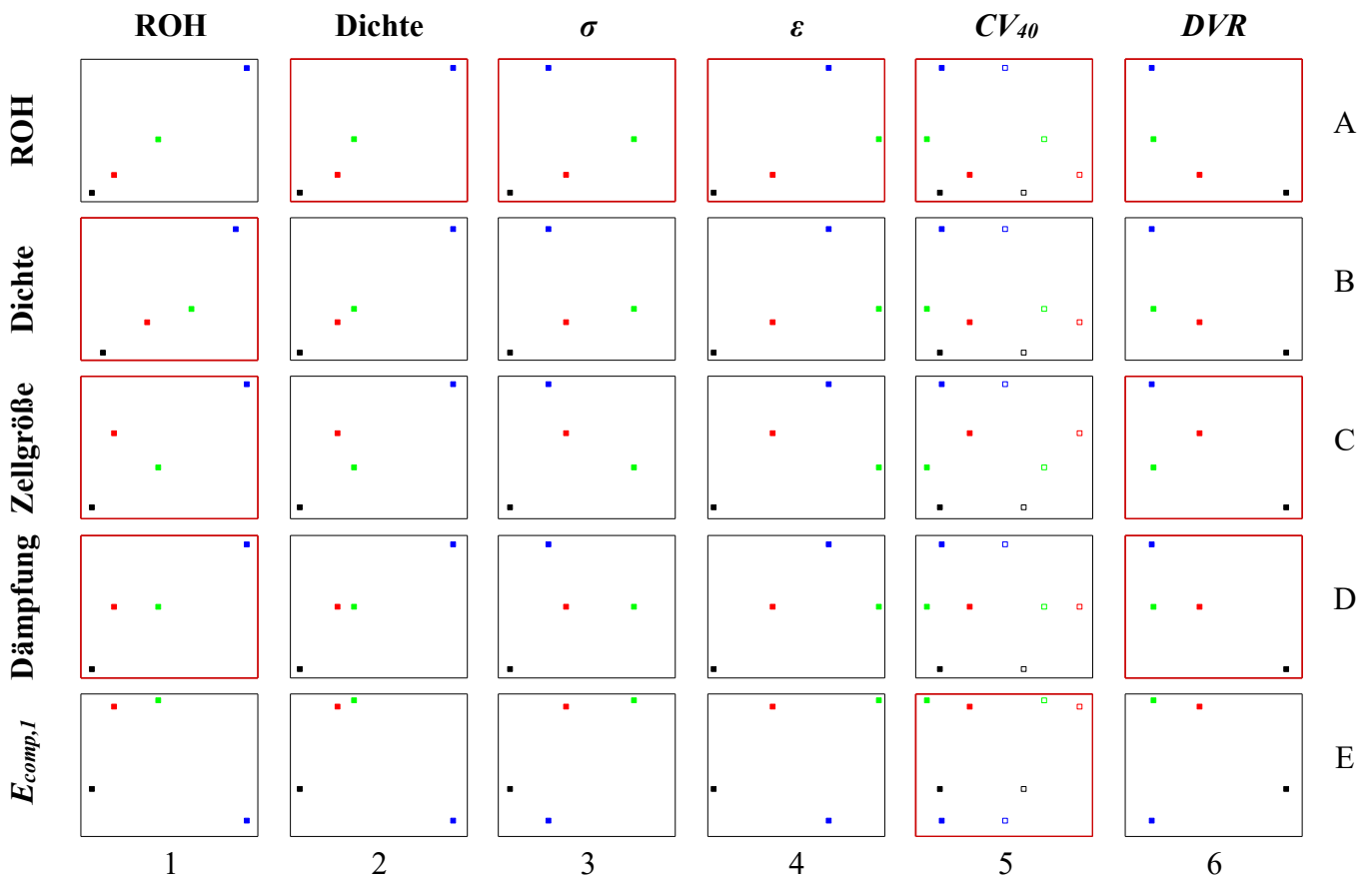


Abbildung 58: Zusammenfassung der Korrelationsplots für die fünf Zielgrößen (Dichte,  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $CV_{40}$  und  $DVR$ ) und die Kettenlänge des Alkohols (ROH) (x-Achsen) mit ausgewählten Messgrößen (y-Achsen). Die Spalten bezeichnen jeweils die x-Achse, die Zeilen die y-Achse. Die Farbcodierung entspricht der aus Abbildung 57 (schwarz = MeOH, rot = EtOH, grün = BuOH, blau = OctOH). Für den  $CV_{40}$  wird sowohl der Wert aus dem 1. Zyklus (ungefülltes Quadrat) als auch 4. Zyklus (gefülltes Quadrat) angegeben. Zur Vereinfachung für Verweise im Text sind Spalten und Zeilen nummeriert. Die wichtigsten Korrelationsplots, auf die im Text verwiesen wird, sind rot umrahmt.

### *Einfluss der Kettenlänge des Alkohols*

Die Zunahme der Kettenlänge korreliert recht gut mit einer Erhöhung der Schaumdichte (vgl. Abbildung 58 A2, B1). Die Unterschiede betragen allerdings nur maximal  $13 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  und die Werte liegen für alle Schäume im oberen Teil des gewünschten Zielbereichs (vgl. Tabelle 18). Alle weiteren Schaumeigenschaften korrelieren in ähnlicher Weise mit der Dichte wie mit der Kettenlänge des Alkohols. Somit ist die Dichte ein Haupteinflussfaktor für die Eigenschaftsveränderungen. Auch die Zellgröße nimmt mit steigender Kettenlänge des Alkohols leicht zu (vgl. Abbildung 58 C1), hier können jedoch direkt nur der MeOH- mit dem EtOH- und der BuOH- mit dem OctOH-Schaum verglichen werden, da die Zusammensetzung des Zellstabilisators verändert wurde. Gleiches gilt auch für die Dämpfung der Schäume (vgl. Abbildung 58 D1). Bei den Zug-Dehnungs-Eigenschaften der Schäume zeigt sich sowohl bei  $\sigma$  als auch  $\epsilon$  zunächst eine Zunahme der Werte bei steigender Kettenlänge des Alkohols, beim OctOH hingegen nehmen beide Werte wieder leicht ab (vgl. Abbildung 58 A3 bzw. A4). Die besten

Eigenschaften werden für BuOH erhalten, aber auch für EtOH liegen beide Werte im Zielbereich, für die beiden anderen Alkohole ergeben sich Zugfestigkeiten unterhalb der Zielvorgaben (vgl. Tabelle 18).

Im Gegensatz zu den anderen Zielgrößen verringern sich tendenziell sowohl die Stauchhärte als auch der  $DVR$  mit steigender Kettenlänge des Alkohols (vgl. Abbildung 58 A5 bzw. A6). Beim  $DVR$  liegt nur der Wert des MeOH-Schaums außerhalb des gewünschten Zielbereiches. Die Stauchhärte hingegen liegt für alle Schäume höher als gewünscht. Zudem ergeben sich hier beim MeOH im Vergleich zu den anderen Alkoholen und beim Vergleich vom 1. und 4. Messzyklus deutliche Unterschiede. Im 1. Zyklus zeigt sich von EtOH bis OctOH eine klare Abnahme der Stauchhärte, der MeOH-Schaum ist hingegen weicher als der EtOH-Schaum (vgl. Abbildung 58 A5). Gründe dafür liegen zum einen in der unterschiedlichen Dimensionsstabilität, nur für den MeOH-Schaum ergibt sich eine Fadenziehzeit knapp nach der Steigzeit, dies beeinflusst die Dimensionsstabilität. Zum anderen wirkt eine Dichtezunahme einer Verringerung des  $CV_{40}$  entgegen. Die Unterschiede zwischen 1. und 4. Zyklus können durch eine pneumatische oder chemische Viskoelastizität oder einen hohen Anteil geschlossener Zellen hervorgerufen werden. Aufgrund der geringen Luftdurchlässigkeiten und der hohen Dämpfungswerte ist anzunehmen, dass bei den Schäumen ähnlich wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, nur kleine Öffnungen in den Zellen vorliegen. Diese partiell geöffneten Zellen können bei der Messung teilweise gecrusht werden, sodass sich im 4. Zyklus ein sehr viel geringeres  $CV_{40}$  ergibt. Hinzu kommt außerdem, dass durch die Viskoelastizität die Spannung im 4. Messzyklus nicht von Beginn an wieder zunimmt, sondern Restverformungen im Schaum vorliegen (vgl. Tabelle 18,  $Start_{4.Zyklus}$ ) die das Messergebnis beeinflussen bzw. verfälschen. Beim EtOH und BuOH ergeben sich besonders deutliche Unterschiede im  $CV_{40}$  der beiden Messzyklen und beim BuOH zusätzlich auch in der Dämpfung (vgl. Tabelle 18). Aufgrund dessen ergibt sich im 4. Messzyklus keine eindeutige Korrelation der Kettenlänge mit der Stauchhärte mehr. Auch hier muss zudem die Veränderung des Stabilisators berücksichtigt werden, die die Offenheit des Schaumes und damit seine pneumatische Viskoelastizität beeinflussen kann.

#### *Einfluss weiterer Messgrößen*

Für die anderen Messgrößen abgesehen von der Dichte, deren Korrelationen weitestgehend mit denen der Alkoholkettenlänge übereinstimmen, ergeben sich keine klaren Korrelationen. Lediglich der E-Modul korreliert im 1. Messzyklus vom BuOH abgesehen mit der Stauchhärte (vgl. Abbildung 58 E5) und der Anstieg der Zellgröße und Dämpfung korreliert ebenfalls abgesehen vom BuOH in der Tendenz mit einer Abnahme des  $DVR$  (vgl. Abbildung 58 C6

bzw. D6).

### *Zusammenfassung*

Der Vergleich der Schäume mit unterschiedlichen linearen Alkoholen zeigt, dass sich durch die Kettenlänge des verwendeten Alkohols verschiedene Schaumeigenschaften steuern lassen. Bei dieser Schaumzusammensetzung mit erhöhtem Wassergehalt schneidet insgesamt der Schaum mit BuOH am besten ab, lediglich die Härte liegt außerhalb des Zielbereiches und der Schaum zeigt recht hohe Dämpfungen. Der Einsatz von BuOH als Alternative zu EtOH und der Kombination aus EtOH und Polyethermonol ist also möglich. Von Nachteil sind lediglich die höhere Neigung der Schäume zu Geschlossenzelligkeit und der unangenehme Geruch des BuOH. Die Herstellung der Schäume ohne Polyethermonol hat zudem den Vorteil, dass statt der petrochemischen Alkohole auch Bioethanol und Biobutanol eingesetzt und so der Anteil an nachhaltigen und biobasierten Komponenten im Schaum erhöht werden kann.

### **Vergleich von primärem, sekundärem und tertiärem Alkohol**

Neben der Kettenlänge wird auch der Einfluss der Reaktivität des Alkohols (primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol) untersucht. Da die besten Ergebnisse für den mit 1-Butanol modifizierten Schaum erhalten wurden, erfolgt ein Vergleich von 1-Butanol (BuOH), sec-Butanol (sec-BuOH) und tert-Butanol (tert-BuOH).

### *Schaumrezepturen*

Es ist literaturbekannt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von Hydroxylgruppen mit Isocyanatgruppen von primären über sekundäre bis hin zu tertiären Alkoholen abnimmt.<sup>[5, 11, 15]</sup> Um dennoch für alle drei Alkohole dimensionsstabile Schäume zu erhalten, müssen die Schaumrezepturen entsprechend angepasst werden. In Tabelle 19 sind diese angepassten Schaumrezepturen dargestellt.

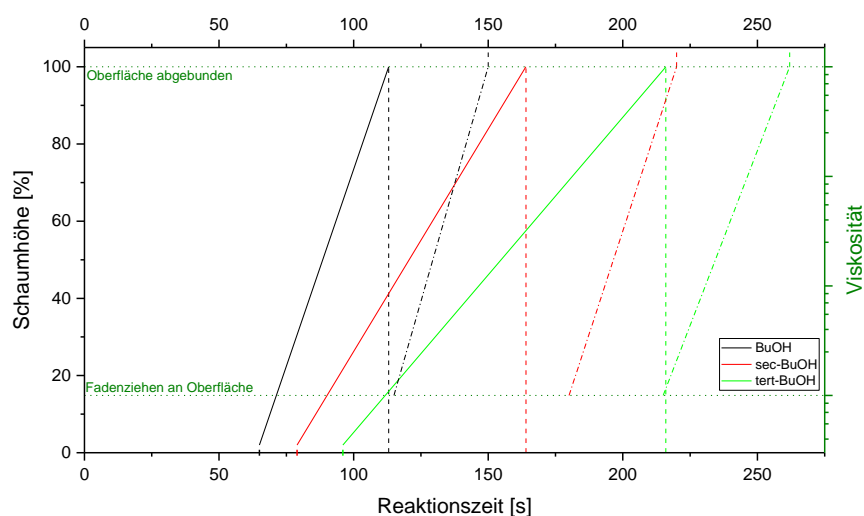
**Tabelle 19: Schaumrezepturen für Schäume mit PDI-Trimer modifiziert mit primärem, sekundärem und tertiärem Alkohol im Vergleich; Index =100; Stabi. 1 = Tegostab® BF2370, Stabi. 2 = Tegostab® B8783LF2.**

	CO <sub>2</sub> - Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	ROH [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	Stabi. 1 [wt%]	Stabi. 2 [wt%]	Zellöffner [wt%]	SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	DBU [wt%]	Iso. [Tle]
<b>BuOH</b>	100	2,5	1,5	11,6	1,5		0,18	0,05	0,30	0,95	0,20	100,3
<b>sec- BuOH</b>	100	2,5	1,5	11,6	1,5	0,90			0,50	0,95	0,20	100,1
<b>tert- BuOH</b>	100	2,5	1,5	13,9	2,0	0,90			0,50	0,95	0,20	100,1

Zum einen wird die Gelkatalysatormenge ( $\text{SnNeO}_2$ ) für die Schäume mit sek- und tert-BuOH gegenüber dem BuOH-Schaum erhöht und die Stabilisatorzusammensetzung verändert (Stabi 1 und kein Zellöffner), zum anderen wird der Wassergehalt für alle Schäume im Vergleich zu den Rezepturen im vorherigen Abschnitt verringert, um in allen Fällen dimensionsstabile Schäume zu erhalten, gleichzeitig aber die Vergleichbarkeit möglichst hoch zu halten. Diese Anpassungen müssen bei der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt werden. Die Notwendigkeit derselben deutet außerdem schon auf eine geringere Dimensionstabilität der Schäume aufgrund der geringeren Reaktivität des sekundären und tertiären Alkohols hin. Zudem sollte bei der Diskussion auch berücksichtigt werden, dass der Schmelzpunkt von tert-BuOH bei 25 °C liegt und somit die Schaumstruktur und die Eigenschaften bei Umgebungstemperatur zusätzlich beeinflussen kann.

### Reaktionszeiten

Die unterschiedliche Reaktivität der Alkohole hat Einfluss auf die Reaktionszeiten. In Abbildung 59 sind die charakteristischen Zeiten bei der Schaumherstellung für die drei verschiedenen Alkohole in Form eines Viskositäts- /Steigdiagramms dargestellt.

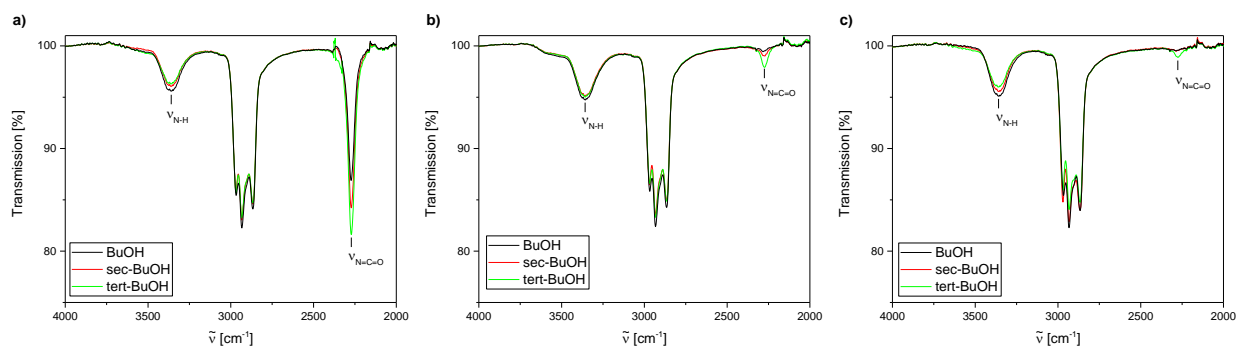


**Abbildung 59:** Steig- und Viskositätsdiagramm für Schäume mit PDI-Trimer modifiziert mit BuOH (schwarz), sec-BuOH (rot) und tert-BuOH (grün). Durchgehende Linien entsprechen dem Steigprozess (linke y-Achse), Punkt-Strich Linien zeigen die Viskositätszunahme (rechte y-Achse). Die senkrechten gestrichelten Linien verdeutlichen das Ende der Steigzeit.

Bei der Betrachtung der charakteristischen Zeiten muss zwar der unterschiedliche Katalysatorgehalt berücksichtigt werden, aber trotz des geringeren Gelkatalysatorgehaltes zeigt der Schaum mit BuOH die kürzesten Reaktionszeiten. Das tert-BuOH hingegen zeigt bei der gleichen Katalysatorkombination wie sec-BuOH die langsamste Reaktion. Für alle Schäume liegt



die Fadenziehzeit nah an der Steigzeit, wobei der Abstand beim sec-BuOH im Vergleich zu den anderen etwas größer ist. Die erwartete Verlangsamung der Isocyanat-Alkohol Reaktion aufgrund der Verwendung von sekundärem oder tertiärem statt primärem Alkohol spiegelt sich tatsächlich in den charakteristischen Zeiten bei der Schaumherstellung wider. In allen Fällen bleibt dennoch das charakteristische Verhältnis von zwei bis drei zwischen Steig- und Startzeit erhalten. Eine Betrachtung der IR-Spektren im Bereich der NCO-Bande verdeutlicht die abnehmende Reaktivität der Alkohole nochmals (vgl. Abbildung 60).



**Abbildung 60:** IR-Spektren (4000 cm<sup>-1</sup> bis 2000 cm<sup>-1</sup>) von Schäumen mit BuOH (schwarz), sec-BuOH (rot) und tert-BuOH (grün) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei Umgebungstemperatur. a) Schaumoberfläche nach 60 min, b) Schaumoberfläche nach 20 h, c) Schauminneres nach 30 min (BuOH) bzw. 60 min (sec- und tert-BuOH).

Nach einer Reaktionszeit von 60 min zeigen die Schäume an der Oberfläche noch eine deutliche Bande für die Isocyanatgruppe deren Ausprägung von tert-BuOH über sec-BuOH bis BuOH abnimmt (vgl. Abbildung 60a). Ein direkter quantitativer Vergleich ist nicht möglich, aber es sind dennoch Unterschiede im Reaktionsfortschritt anzunehmen. Auch im Schauminneren zeigen sich Unterschiede, beim BuOH ist bereits nach 30 min keine NCO-Bande erkennbar, beim sec-BuOH und beim tert-BuOH hingegen ist nach 60 min noch eine sehr schwache (sec-BuOH) bzw. schwache (tert-BuOH) Bande erkennbar (vgl. Abbildung 60b). Insgesamt schreitet die Reaktion im Schauminneren aber deutlich schneller voran als an der Oberfläche. Allerdings ist auch an der Schaumoberfläche nach 20 h Reaktionszeit nur noch eine sehr schwache NCO-Bande für den tert-BuOH Schaum erkennbar und für die anderen beiden Schäume keine (vgl. Abbildung 60c). Eine Untervernetzung der Schäume ist anhand dieser Spektren nicht anzunehmen, die Verlängerung der Reaktionszeiten kann aber dennoch Einfluss auf die Dimensionsstabilität und die Eigenschaften der Schäume haben.

#### *Korrelation der zusammengefassten Messergebnisse*

Tabelle 20 stellt zusammenfassend die aus allen Charakterisierungen erhaltenen Eigenschaften bzw. Messwerte für die drei Schäume dar. Auf eine Darstellung der Netzwerk-, Urethan-

und Ureadichte wird verzichtet, da die berechneten (theoretischen) Werte für die drei Schäume identisch sind. Farblich grün werden Eigenschaften markiert, die sich im vorgegebenen Zielbereich aus Tabelle 5 befinden.

**Tabelle 20:** Zusammenfassung aller erhaltenen Messwerte für Schäume mit PDI-Trimer modifiziert mit BuOH, sec-BuOH und tert-BuOH. Eigenschaften im Zielbereich sind grün hinterlegt.

	BuOH	sec-BuOH	tert-BuOH
<b>Dichte [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	96,2	91,5	83,1
<b>Zellgröße [µm]</b>	356	311	428
<b>Bruchdehnung <math>\varepsilon</math> [%]</b>	102	82	70
<b>Zugfestigkeit <math>\sigma</math> [kPa]</b>	71	29	39
<b><math>CV_{40,1}/CV_{40,4}</math> [kPa]</b>	11,8/7,5	7,0/4,7	9,2/6,5
<b>Dämpfung<sub>1./4.</sub> [%]</b>	79/66	77/61	56/42
<b>Start<sub>4.Zykl.</sub> [%]</b>	3,4	9,9	2,7
<b><math>E_{comp, 1./4.}</math> [kPa]</b>	1,4/-	0,7/-	1,4/-
<b>DVR [%]</b>	2,1	7,6	5,1
<b><math>T_{g,DMA}</math> [°C]</b>	-29,4	-31,0	-30,2
<b><math>\tan \delta_{Max}</math></b>	-10,0/0,63	-13,2/0,72	-14,0/0,65
<b>FWHM <math>\tan \delta_{Max}</math> [°C]</b>	36	29	28
<b><math>\tan \delta</math> bei 22 °C</b>	0,195	0,190	0,088

### *Einfluss der Reaktivität*

Die unterschiedliche Reaktivität der Alkohole führt zu einer Veränderung der Schaumdichte. Diese nimmt vom Schaum mit dem primären bis zu dem mit dem tertiären Alkohol ab. Durch die Verlängerung der Steig- und Fadenziehzeit kann der Schaum länger aufsteigen, bevor am Gelpunkt die Viskosität stark ansteigt und eine weitere Expansion verhindert. Diese Dichteabnahme wiederum kann alle weiteren Schaumeigenschaften zusätzlich beeinflussen. Des Weiteren wird auch die Zellstruktur der Schäume durch die Reaktivität des Alkohols verändert. Abbildung 61 zeigt Ausschnitte der Scanaufnahmen von Schaumquerschnitten, anhand derer die Zellstruktur bewertet werden kann.

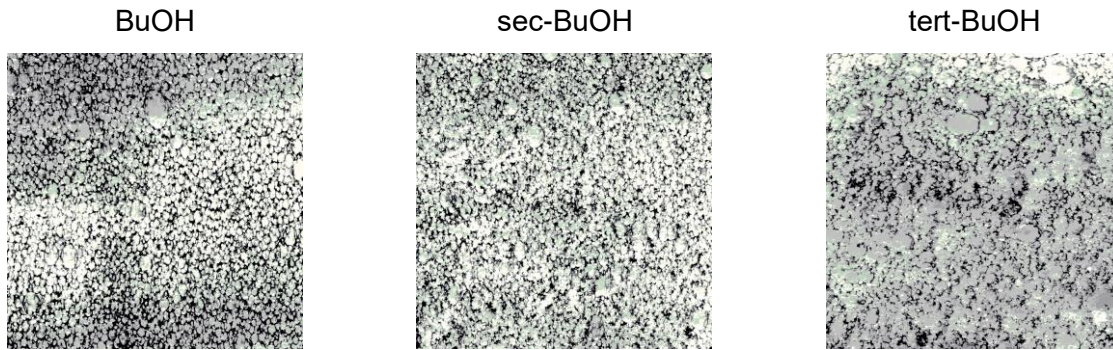


Abbildung 61: Scanaufnahmen der Schaumstruktur von Schäumen mit PDI-Trimer modifiziert mit primärem (BuOH), sekundärem (sec-BuOH) und tertiärem Alkohol (tert-BuOH).

Zum einen nimmt die Zellgröße beim tert-BuOH im Vergleich zu den anderen Schäumen leicht zu, unter anderem aufgrund der längeren Reaktionszeiten, durch die mehr Koaleszenz stattfinden kann. Zum anderen ist klar erkennbar, dass die Homogenität der Zellstruktur von BuOH über sec-BuOH bis tert-BuOH sinkt, wodurch die Bestimmung der Zellgrößen erschwert wird und deren Genauigkeit abnimmt. Grund für die zunehmende Inhomogenität ist wiederum die geringere Reaktivität von sekundärem und tertiärem Alkohol, wodurch trotz der Rezepturanpassungen weniger dimensionsstabile Schäume im Vergleich zum mit BuOH modifizierten Schaum resultieren.

Diese geringere Stabilität spiegelt sich auch in der deutlichen Abnahme der Zug-Dehnungseigenschaften wider. Sowohl Zugfestigkeit als auch Bruchdehnung liegen beim tert-BuOH außerhalb des Zielbereiches, beim sec-BuOH liegt nur  $\varepsilon$  knapp im Zielbereich (vgl. Tabelle 20). Vor allem  $\sigma$  ist beim sekundären und tertiären Alkohol im Vergleich zum BuOH stark verringert. Des Weiteren ergeben sich mehr als doppelt so hohe *DVR*-Werte für den sekundären und tertiären Alkohol im Vergleich zum primären, der Wert für sec-BuOH liegt oberhalb der Zielvorgaben (vgl. Tabelle 20). Aus der geringeren Dimensionsstabilität resultiert eine niedrigere Rückstellkraft des Hartblocks nach der dauerhaften Deformation und somit ein höherer *DVR*. Die Reaktivität beeinflusst zudem die Stauchhärte der Schäume. Zum einen ergeben sich wie bereits erwähnt verringerte Dichten bei sec- und tert-BuOH, die wiederum die Stauchhärte verringern, zum anderen unterscheidet sich die Dimensionsstabilität der Schäume, sodass die instabileren Schäume mit sec- und tert-BuOH einen geringeren  $CV_{40}$  zeigen. Dennoch erfüllt nur der Schaum mit sec-BuOH die Vorgaben (vgl. Tabelle 20).

#### *Einfluss anderer Messgrößen/Eigenschaftsunterschiede*

Neben der Reaktivität haben auch die Eigenschaften des Alkohols einen Einfluss auf die Schaumeigenschaften. So ergeben sich leicht veränderte  $T_g$  (vgl. Tabelle 20) abhängig vom

Alkoholtyp. Diese wiederum korreliert wie auch in Kapitel 4.2.1 mit der Zugfestigkeit, eine niedrigere  $T_g$  geht mit einem höheren  $\sigma$  einher. Außerdem zeigt sich im Bereich der Lagerungstemperatur vom *DVR* (70 °C) ein Abfall des Moduls bzw. ein unscharfer schwacher Peak im  $\tan \delta$ , der für sec- und tert-BuOH stärker ausgeprägt ist (DMA-Kurven: siehe Anhang, Abbildung VII). Das bedeutet, es findet ein schwacher zweiter thermischer Übergang statt, der den *DVR* neben der geringeren Dimensionsstabilität zusätzlich negativ beeinflusst. Auch die größeren Zellen des Schaumes mit tert-BuOH (vgl. Tabelle 20) können den *DVR* verringern und sind eine mögliche Begründung für den höheren Wert beim sec-BuOH.

Zudem spielt auch die Dämpfung der Schäume eine wichtige Rolle. Die Werte für die Dämpfung korrelieren mit dem  $\tan \delta$  bei 22 °C (vgl. Tabelle 20) und weisen auf eine steigende Viskoelastizität der Schäume von tertiärem über sekundärem zu primärem Alkohol hin. Alle Schäume zeigen zu Beginn des 4. Messzyklus in der Stauchhärtemessung noch eine Restverformung aus den vorherigen Zyklen. Bei den Schäumen mit BuOH und tert-BuOH steigt die Kraft erst bei rund 3% Verformung an, beim sec-BuOH sogar erst bei 10%. Dadurch wird die Stauchhärtemessung im 4. Zyklus insbesondere beim sec-BuOH beeinflusst und der  $CV_{40}$  zusätzlich verringert.

### *Zusammenfassung*

Im Vergleich zu den Schäumen mit sec-BuOH und tert-BuOH liegen beim Schaum mit BuOH die meisten Eigenschaften im Zielkorridor, lediglich die Stauchhärte ist etwas zu hoch. Für die Verbesserung der Eigenschaften von Schäumen mit PDI-Trimer sind folglich primäre Alkohole am besten geeignet. Im Vergleich zu den nicht modifizierten Schäumen mit gleichem Wassergehalt aber etwas veränderter Katalysator- und Stabilisatorzusammensetzung (vgl. Kapitel 4.1.2) ergeben sich wie erwartet eine erhöhte Bruchdehnung und eine verringerte Stauchhärte und *DVR* aber auch eine leicht verringerte Zugfestigkeit. Diese Zusammenhänge wurden auch bei allen bisherigen Versuchen mit primären Alkoholen und im DoE für EtOH nachgewiesen. Zwar kann keiner der Schäume in Kapitel 4.4.3 die Eigenschaften der Schäume aus der DoE-Optimierung, welche mit EtOH und ggf. Polyethermonol modifiziert sind, übertreffen, grundsätzlich ist der Einsatz anderer primärer Alkohole bevorzugt von 1-Butanol aber möglich.

### 4.3 Weichschäume mit Vorreaktion von Polyol und Isocyanat

Durch den Zusatz monofunktionaler Komponenten zu Polyisocyanaten können Schäume hergestellt werden, die den Eigenschaftskriterien entsprechen, dafür werden aber hohe Katalysatormengen und zudem ein organischer Zinnkatalysator benötigt. Ziel des nachfolgenden Kapitels ist es daher konkurrenzfähige und umweltfreundlichere Katalysatoren zu suchen. Um die Katalysatormenge zu verringern, soll die Gelreaktion zudem bereits teilweise vor der Treibreaktion stattfinden. In den folgenden Kapiteln werden unterschiedliche Ansätze dazu untersucht.

#### 4.3.1 Vergleich zu konventionell hergestellten aliphatischen Weichschäumen

Die erste Möglichkeit, die untersucht wird, ist die Vorreaktion von Polyol und Isocyanat. Primäres Ziel dabei ist, einen stabilen Schaum ohne den organischen Zinnkatalysator  $\text{Me}_2\text{SnNeo}_2$  herstellen zu können. Dazu wird im Gegensatz zur konventionellen Verschäumung die Gelreaktion getrennt von der Treibreaktion gestartet, indem zunächst nur Polyol, ggf. Monol und Isocyanat mit Stabilisator und Gelkatalysator vermischt werden. Durch die vorgezogene Gelreaktion wird der Netzwerk-/Kettenaufbau bereits teilweise gestartet, wodurch der Schaum während des Steigprozesses stabiler wird. Um die Unterschiede und Vorteile, die aus der Vorreaktion resultieren, zu untersuchen, werden drei unterschiedliche Rezepturen sowohl konventionell als auch mit einer Vorreaktion (Durchführung vgl. Kapitel 3.3.3) verschäumt.

#### Anpassung der Schaumrezepturen

In Tabelle 21 sind die individuellen Schaumrezepturen für den Vergleich von konventionellem Verschäumen und dem mit Vorreaktion dargestellt.

**Tabelle 21:** Schaumrezepturen für Schäume mit und ohne Vorreaktion für drei verschiedene Rezepturen mit HDI- und PDI-Trimer; Index =110; Stabi. 1 = Tegostab® BF2370.

	CO <sub>2</sub> - Polyol [Tle]	DEA [Tle]	EtOH [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	Stabi. 1 [wt%]	SnOct <sub>2</sub> [wt%]	TMG [wt%]	Iso. [Tle]
<b>HDI-Trimer</b>	100	1,5		3,0	0,90	0,50	0,20	91,9 (HDI-Trimer)
<b>HDI-Trimer + EtOH</b>	100	1,6	8,8	3,3	0,90	0,50	0,20	124,1 (HDI-Trimer)
<b>PDI-Trimer + EtOH</b>	100*	1,6	8,8	3,3	0,90	0,30	0,20	138,6 (PDI-Trimer)*

\*temperiert auf 40 °C

Die angepassten Rezepturen enthalten nur noch SnOct<sub>2</sub> bzw. SnNeo<sub>2</sub> als Gelkatalysator, teilweise sogar in niedrigerer Konzentration als bei der konventionellen Verschäumung, sowie einen höheren Wassergehalt. Um die Katalysatormischung weiter zu verbessern wird statt des DBU als Treibkatalysator ein unbedenklicheres Amin (1,1,3,3-Tetramethylguanidin = TMG) eingesetzt. Da die Viskosität der Vorreaktionsmischung im Fall des PDI-Trimer sehr hoch war und nur zu schlechten Schäumen führte, werden Polyol und PDI-Trimer bei Vorreaktionen immer vorgeheizt, dadurch kann auch die Katalysatorkonzentration noch weiter gesenkt werden. Damit bei der Vorreaktion ein größerer Überschuss an Isocyanat vorliegt, wird zudem zunächst ein Index von 110 verwendet.

### Reaktionszeiten

In Tabelle 22 sind die charakteristischen Zeiten für die Schäume aufgeführt.

**Tabelle 22:** Charakteristische Zeiten sowie Temperaturen der beiden Hauptkomponenten (Polyol und Isocyanat) bei der Schaumherstellung für Schäume mit Polyisocyanaten mit und ohne Vorreaktion im Vergleich.

	HDI-Trimer		HDI-Trimer + EtOH		PDI-Trimer + EtOH	
<b>Temp. Polyol+Iso. [°C]</b>	22	22	22	22	40	40
<b>Vorreaktionszeit [s]</b>	-	60	-	120	-	100
<b>Startzeit [s]</b>	80	36	40	46	90	30
<b>Steigzeit [s]</b>	300	180	390	180	210	105
<b>Abbindezeit [min]</b>	34*	17	30*	10	-	8

\* Nicht vollständig abgebunden

Durch die Vorreaktion werden die Start-, Steig- und Abbindezeiten bis auf eine Ausnahme bei der Startzeit der Schäume mit HDI-Trimer und EtOH in allen Fällen annähernd um die Hälfte oder sogar mehr verkürzt. Dies ist durch den bereits teilweise vor der Vermischung aller Komponenten stattfindenden Molekulargewichtsaufbau zu begründen. Dadurch erhält der Schaum schneller eine höhere Stabilität als beim konventionellen Verschäumen. Die für die konventionelle Verschäumung sehr niedrige Gelkatalysatorkonzentration führt dazu, dass die Schäume ohne Vorreaktion nach dem Aufsteigen teilweise kollabieren und sehr lange Abbindezeiten zeigen. Trotz der geringen Katalysatorkonzentration werden in den Versuchen mit Vorreaktion bereits akzeptable Reaktionszeiten erhalten, die Startzeit kann gegenüber den Schäumen mit höheren Katalysatorkonzentrationen aus den vorherigen Kapiteln sogar verbessert werden, für das PDI-Trimer muss dabei allerdings auch die höhere Temperatur von Polyol und Isocyanat berücksichtigt werden, welches die Reaktion zusätzlich beschleunigt. An den Zeiten ist zudem erkennbar, dass die Schäume mit EtOH eine längere Vorreaktionszeit benötigen. Bereits bei den Versuchen in Kapitel 4.2 war für Schäume mit monofunktionaler

Komponente im Vergleich zu Polyisocyanat-Schäumen ohne Modifikation eine Anpassung der Katalysatorzusammensetzung nötig, um dimensionsstabile Schäume zu erhalten. Die monofunktionellen Komponenten tragen nicht zum Netzwerkaufbau bei, wodurch sich im Vergleich zu Schäumen auf Basis reiner Polyisocyanaten während des Steigens eine geringere Stabilität ergibt. Dies kann hier durch die längere Vorreaktionszeit kompensiert werden, sodass im Gegensatz zu Schäumen ohne Vorreaktion die gleiche Katalysatorzusammensetzung für Schäume mit und ohne EtOH verwendet werden kann. Beim PDI-Trimer-Schaum mit EtOH ergeben sich obgleich der niedrigeren Katalysatorkonzentration bedingt durch das Vorheizen der Komponenten (Polyol und Isocyanat) schnellere Reaktionszeiten als für die Schäume auf Basis des HDI-Trimers.

#### *Korrelation der zusammengefassten Messergebnisse*

Tabelle 23 stellt zusammenfassend die aus allen Charakterisierungen erhaltenen Eigenschaften bzw. Messwerte sowie die aus den Rezepturen berechneten theoretischen Netzwerk-, Urethan- und Ureadichten für die Schäume mit und ohne Vorreaktion dar. Farblich grün werden Eigenschaften markiert, die sich im vorgegebenen Zielbereich aus Tabelle 5 befinden.

Tabelle 23: Zusammenfassung aller erhaltenen Messwerte und der rechnerischen Netzwerk-, Urea- und Urethandichten für Schäume mit HDI-Trimer sowie HDI-Trimer und PDI-Trimer modifiziert mit EtOH, jeweils mit und ohne Vorreaktion. Eigenschaften im Zielbereich sind grün hinterlegt.

	HDI-Trimer	HDI-Trimer (Vorrkt)	HDI-Trimer + EtOH	HDI-Trimer + EtOH (Vorrkt)	PDI-Trimer + EtOH	PDI-Trimer + EtOH (Vorrkt)
Dichte [kg·m <sup>-3</sup> ]	81,2	62,9	53,7	53,8	56,4	47,7
Netzwerkdichte [mol·kg <sup>-1</sup> ]	1,20	1,20	0,57	0,57	0,78	0,78
Urethandichte [mol·kg <sup>-1</sup> ]	0,65	0,65	1,29	1,29	1,21	1,21
Ureadichte [mol·kg <sup>-1</sup> ]	0,92	0,92	0,79	0,79	0,74	0,74
Zellgröße [µm]	-	417	-	399	-	401
ε [%]	24	54	53	105	39	58
σ [kPa]	33	112	52	85	19	125
CV <sub>40,1</sub> /CV <sub>40,4</sub> [kPa]	8,4/5,9	21,6/13,8	5,1/2,5	9,3/5,4	9,1/3,4	18,1/6,2
Dämpfung <sub>1/4</sub> [%]	41/29	63/56	66/53	79/74	73/57	84/66
Start <sub>4,Zykl.</sub> [%]	1,7	2,2	0	6,1	12,7	23,3
E <sub>comp, 1/4</sub> [kPa]	4,4/-	2,9/-	0,1/-	1,9/-	0,4/-	5,4/-
DVR [%]	15,3	0,9	1,5	0,6	22	7,3

### Einfluss der Vorreaktion

Beim Vergleich der Eigenschaften von Schäumen mit und ohne Vorreaktion ist ein entscheidender Einflussfaktor die Dimensionsstabilität der Schäume. Zwar entsteht bei der konventionellen Verschäumung trotz der geringen Katalysatorkonzentration in allen Fällen ein Schaum, allerdings kollabieren diese teilweise, welches einen Einfluss auf die Zellstruktur der Schäume hat. In Abbildung 62 sind Proben der sechs unterschiedlichen Schäume dargestellt, die obere Probe entspricht dabei jeweils dem konventionell hergestellten Schaum, die untere dem mit Vorreaktion.





Abbildung 62: Optischer Vergleich von Proben aus konventionell hergestellten Schäumen (jeweils oben) und mit Vorreaktion hergestellten Schäumen (jeweils unten) für drei unterschiedliche Schaumrezepturen.

Anhand dieser Proben ist erkennbar, dass die Schäume ohne Vorreaktion eher instabil sind. Die Struktur der Schäume ist sichtbar inhomogener und gröber, die Probenränder bedingt durch die Instabilität der Schäume sehr unregelmäßig. Zwar zeigen die unteren Schaumproben auch kleine Fehlstellen, diese sogenannten Lunker werden aber durch die Herstellung der Schäume im Labormaßstab begünstigt. Die schlechtere Qualität der Schäume ohne Vorreaktion zeigt sich auch deutlich anhand der Scans eines Schaumquerschnitts (vgl. Abbildung 63).

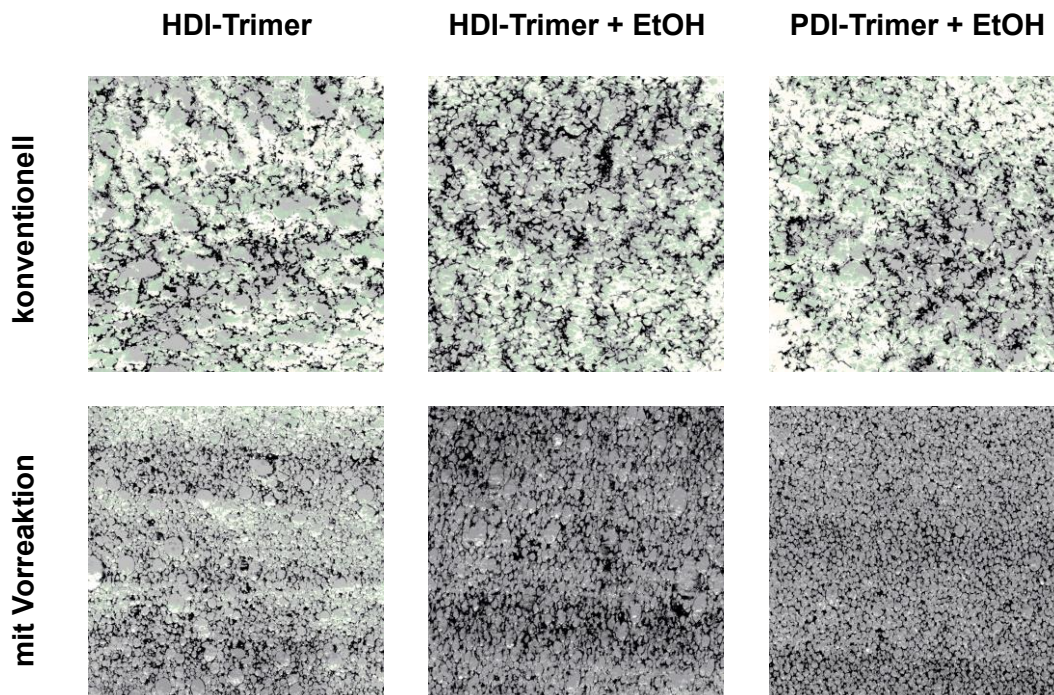


Abbildung 63: Vergleich der Zellgrößenscans für Schäume mit Polyisocyanaten mit und ohne Vorreaktion.

Eine Zellgrößenbestimmung ist bei den konventionell hergestellten Schäumen nicht möglich, die Schaumstruktur ist vollständig inhomogen, es sind keine klassischen Zellen erkennbar. Durch die hohe Porosität der Schäume infolge ihrer Instabilität wurde das Anfärben der Schäume zusätzlich erschwert. Bei den Schäumen mit Vorreaktion hingegen ist die klassische Zellstruktur von Weichschäumen erkennbar und die Zellen bei allen drei Schäumen ähnlich groß (vgl. Tabelle 23). Zwar zeigen sich wie bereits erwähnt teilweise Lunker, insgesamt ist die Zellstruktur aber recht regelmäßig. Die Eigenschaften werden durch die Qualität der Schaumstruktur und die Stabilität der Schäume stark beeinflusst. Die Inhomogenität und Instabilität der Schäume ohne Vorreaktion trägt maßgeblich zu den veränderten Eigenschaften im Vergleich zu den jeweiligen Schäumen mit Vorreaktion bei.

So liegt die Dichte der Schäume zwar im Zielbereich (vgl. Tabelle 23), durch die Vorreaktion verringern sich die Werte aber in zwei von drei Fällen, welches positiv zu bewerten ist. Die höhere Dichte der Schäume ohne Vorreaktion resultiert aus ihrem partiellen Kollaps. Auch bei den Zug-Dehnungs-Eigenschaften (vgl. Tabelle 23) ergeben sich Unterschiede durch die Vorreaktion bei der Schaumherstellung. Die niedrige Gelkatalysatorkonzentration und der hohe Wassergehalt führen ohne die Vorreaktion zum Teilkollaps der Schäume, wodurch diese unbrauchbar sind und eine niedrige mechanische Festigkeit aufweisen. Daher liegt die Zugfestigkeit bei den konventionellen Schäumen um mindestens 40% niedriger als bei den Vorreaktionsschäumen und damit in zwei Fällen sehr deutlich unterhalb des Zielbereichs. Auch die Bruchdehnung ist bei den konventionellen Schäumen um ca. 30% bis 55% verringert, allerdings liegen hier abgesehen vom HDI-Trimer Schaum mit EtOH alle Werte unterhalb des Zielkorridors. Vergleicht man den *DVR* der Schäume mit und ohne Vorreaktion (vgl. Tabelle 23) so zeigt sich auch hier ein positiver Einfluss der Vorreaktion, der Wert wird in allen Fällen verringert. Für die zwei Vorreaktionsschäume mit HDI-Trimer liegen die Werte im Zielbereich und sogar unter einem Prozent. Ein wichtiges Kriterium für den *DVR* ist die Rückstellkraft des Netzwerkes beziehungsweise Hartblocks. Da die Schäume ohne Vorreaktion sehr schlechte mechanische Eigenschaften aufweisen und teilkollabiert sind, zeigen sie eine geringe Rückstellkraft des Netzwerkes und bedingt dadurch einen deutlich erhöhten *DVR*. Interessant ist allerdings, dass dies für den HDI-Trimer-Schaum mit EtOH nicht zutrifft, da sich hier ein ebenfalls sehr geringer *DVR* von 1,5% ergibt. Aufgrund der übrigen Eigenschaften, insbesondere der ähnlichen Dichte und Startzeit dieses Schaumes im Vergleich zu dem mit Vorreaktion kann eine größere Dimensionsstabilität dieses Schaumes im Vergleich zu den anderen konventionellen Schäumen als Ursache für die Abweichung angenommen werden. Für die Stauchhärte (vgl. Tabelle 23) ergibt sich durch die Vorreaktion zunächst kein Vorteil. Die

Schäume zeigen sowohl im 1. als auch im 4. Messzyklus einen höheren  $CV_{40}$  als die konventionellen Schäume. Dies ist allerdings nicht auf eine bessere Qualität der Schäume ohne Vorreaktion zurückzuführen und muss daher kritisch betrachtet werden. Die Inhomogenität der Schäume führt lediglich dazu, dass das Netzwerk eine geringe Rückstellkraft hat, wie sich auch an dem überwiegend niedrigen E-Modul zeigt, und sehr grobporig und offenzellig ist und sich so leichter komprimieren lässt. Die Veränderungen zeigen sich auch daran, dass für diese Schäume weder im 1. noch im 4. Zyklus ein klassischer Verlauf der Hysteresekurve erhalten wird, es zeigt sich kein Plateaubereich (siehe Anhang, Abbildung IV). Für alle Schäume mit Vorreaktion wird zumindest im 1. Zyklus der klassische Verlauf beobachtet, je nach Ausmaß der Dämpfung ergibt sich im 4. Zyklus ein davon abweichender Verlauf und der Plateaubereich wird verkürzt oder ist nicht mehr sichtbar (siehe Anhang, Abbildung IV).

#### *Einfluss der Rezepturveränderungen*

Es ergeben sich nicht nur Unterschiede zwischen dem jeweiligen Schaum mit und ohne Vorreaktion, sondern auch zwischen den drei unterschiedlichen Rezepturen und im Vergleich zu den Schäumen nach konventioneller Rezeptur mit höherem Katalysatorgehalt. Vergleicht man zum Beispiel die Dichte der Schäume mit denen aus bisherigen Kapiteln ist eine eindeutige Verringerung zu erkennen. Sie liegen etwa halb so hoch wie die der Polyisocyanat-basierten Schäume, etwas niedriger als die der Diisocyanat-basierten Schäume und auch niedriger als die der optimierten Schäume aus der statistischen Versuchsplanung. Die Unterschiede zu den aliphatischen Di- und Polyisocyanat-Schäumen ergeben sich vor allem durch den höheren Wassergehalt, der aufgrund der verbesserten Stabilität der Vorreaktionsschäume verwendet werden kann und dem höheren Index. Im Vergleich zum Optimierungsschaum aus dem DoE begünstigen der geringere Gehalt an monofunktionellen Komponenten und der höhere Index eine Dichteabnahme. Im Vergleich der drei Schäume untereinander ergeben sich recht ähnliche Werte, für die mit EtOH modifizierten Schäume liegt die Dichte allerdings noch etwas niedriger als beim reinen HDI-Trimer Schaum, auch bedingt durch den höheren Wassergehalt (vgl. Tabelle 23). Die Werte für die mit Ethanol modifizierten Schäume liegen damit schon recht nah an der Dichte für die konventionellen TDI-basierten Schäume von durchschnittlich  $39 \text{ kg/m}^3$ .

Zusätzlich verändert sich bei den Rezepturen die Netzwerk-, Urethan- und Ureadichte (vgl. Tabelle 23). Wie bereits in früheren Kapiteln festgestellt, wird die Vernetzungsdichte durch die Zugabe des EtOH monofunktionelle Komponente gesenkt. Die niedrigste Netzwerkdichte beim Schaum mit HDI-Trimer und EtOH führt zu einem niedrigeren Wert für  $\sigma$  und einem

höheren für  $\varepsilon$  im Vergleich zu den anderen beiden Schäumen (vgl. Tabelle 23). Im Vergleich zu den konventionellen Schäumen aus den vorherigen Kapiteln zeigen sich trotz der geringeren Dichte der Schäume sehr hohe Zugfestigkeiten, der höchste Wert wird für den PDI-Trimer Schaum erhalten und liegt nur 10 kPa unterhalb des Wertes für die konventionellen TDI-Schäume (vgl. Kapitel 4.1.2). Dies lässt sich auf zwei unterschiedliche Aspekte zurückführen. Zum einen wurde der Index auf 110 erhöht, um einen deutlicheren Isocyanatüberschuss während der Vorreaktion zu gewährleisten, dadurch erhöht sich die Vernetzungsdichte und der Hartblockanteil und die Zugfestigkeit steigen. Zum anderen wurde ein höherer Wasseranteil eingesetzt, wodurch sich der Hartblockanteil weiter erhöht und zudem mehr Urea gebildet wird, sodass  $\sigma$  weiter steigt. Letzteres zeigt sich auch im IR-Spektrum des HDI-Trimer-Schaumes mit Vorreaktion (siehe Anhang, Abbildung III). Zwar ist ein quantitativer Vergleich auch aufgrund der unterschiedlichen Menge an Isocyanat nicht möglich, aber man sieht im Vergleich zum Schaum nach der klassischen Rezeptur mit weniger Wasser anstelle einer kaum ausgeprägten Schulter eine eher schwache breite Bande im Bereich für Carbonylschwingungen von bidentatem Urea und eine Bande für die Deformationsschwingung der NH-Gruppen des Ureas, welches ebenfalls auf einen erhöhten Ureagehalt schließen lässt. Für  $\varepsilon$  ergeben sich durch die veränderten Rezepturen hingegen keine Vorteile gegenüber den Schäumen aus vorangegangenen Kapiteln.

Ebenso wie die Zug-Dehnung wird auch der  $DVR$  durch die Zugabe des EtOH beeinflusst. Wie in Kapitel 4.2 beobachtet, wird auch hier eine geringfügige Abnahme des  $DVR$  beobachtet, wenn man die beiden HDI-Trimer Schäume mit und ohne EtOH vergleicht (vgl. Tabelle 23). Auch im Vergleich zu anderen Rezepturen aus vorherigen Kapiteln mit geringerem Wassergehalt ergibt sich für beide HDI-Trimer-Schäume ein sehr niedriger  $DVR$ . Für den Schaum mit PDI-Trimer und EtOH liegt der Wert über sechs Prozentpunkte höher als für die HDI-Trimer-Schäume und damit außerhalb des Zielbereiches (vgl. Tabelle 23). Dies korreliert zum einen mit einer niedrigeren Dichte des Schaumes und zum anderen mit einer deutlich höheren Viskoelastizität, wie sich anhand der Dämpfungswerte und dem extrem hohen Startwert im 4. Zyklus der Stauchhärtemessung erkennen lässt (vgl. Tabelle 23). Dadurch wird auch die Stauchhärte des Schaumes im 4. Zyklus verfälscht und es ergibt sich eine Verringerung des  $CV_{40}$  von über 50% im Vergleich zum 1. Zyklus. Auch für die beiden anderen Schäume ergeben sich Restverformungen zu Beginn des 4. Zyklus diese liegen aber deutlich niedriger ebenso wie die Unterschiede im  $CV_{40}$  im Vergleich der Messzyklen und den Dämpfungen (vgl. Tabelle 23). Im Vergleich der HDI-Trimer Schäume wird zudem sichtbar, dass, wie in Kapitel 4.2 auch, durch die Zugabe einer monofunktionellen Komponente die Stauchhärte sowohl bei

Schäumen mit als auch ohne Vorreaktion gesenkt wird. Für den HDI-Trimer-Schaum mit EtOH und Vorreaktion liegt die Stauchhärte im 4. Zyklus sogar innerhalb des Zielbereiches. Die höheren Werte bei den beiden PDI-Trimer-Schäumen sind auf die höhere Funktionalität des PDI-Trimers und die daraus resultierende erhöhte Netzwerkdichte zurückzuführen. Aber auch ein Unterschied in der Geschlossenheit der Schäume ist als weiterer Einflussfaktor denkbar. Im Vergleich zu ähnlichen Schäumen konventioneller Herstellung mit geringerem Wassergehalt aus den vorherigen Kapiteln ergibt sich trotz des höheren Index sowie des höheren Wassergehaltes und der damit einhergehenden höheren Ureadichte keine deutlich vergrößerte Stauchhärte. Allerdings wirkt auch die verringerte Dichte diesen Faktoren entgegen.

### *Zusammenfassung*

Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen, dass durch die Vorreaktion von Isocyanat und Polyol beziehungsweise Monol erfolgreich Schäume hergestellt und dadurch eine große Menge an Gelkatalysator eingespart werden kann. Die Eigenschaften der Schäume sind in vielen Bereichen sogar verbessert gegenüber den Schäumen ohne Vorreaktion und oft auch gegenüber den in vorherigen Kapiteln dargestellten Schäumen. Lediglich die Bruchdehnung muss noch erhöht und die Stauchhärte verringert werden. Die besten Ergebnisse werden für den Schaum mit HDI-Trimer und EtOH erhalten, hier liegen alle Eigenschaften im Zielbereich. Für den entsprechenden PDI-Trimer-Schaum liegen nur zwei Eigenschaften im Zielkorridor, er ist aber dennoch als biobasierte Alternative verwendbar. Insbesondere die deutlich verringerte Dichte gegenüber den Schäumen mit einer konventionellen Rezeptur bei gleichzeitigem Erhalt oder sogar Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist ein großer Vorteil der Vorreaktion.

### **4.3.2 Alternative Katalysatoren**

Wie in Kapitel 4.3.1 gezeigt wurde, ist es möglich mithilfe einer Vorreaktion auf den organischen Zinnkatalysator zu verzichten und die Menge an SnOct<sub>2</sub> zu verringern, ohne eine Qualitätsminderung der Schäume zu erhalten. Das SnOct<sub>2</sub> enthält aber auch Zinn und zudem 2-Ethylhexansäure, welche fruchtschädigend ist. In einem weiteren Schritt soll daher versucht werden, dass SnOct<sub>2</sub> durch einen anderen geeigneten Katalysator zu ersetzen. Eine denkbare Alternative ist das SnNeO<sub>2</sub>, das bereits erfolgreich in anderen Versuchen im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde. Es enthält statt der 2-Ethylhexansäure Neodecansäure. Um aber vollständig ohne eine zinnbasierte Verbindung als Katalysator arbeiten zu können, wird auch der Einsatz von Bismut und Zink in Form des jeweiligen Octanoats (BiOct<sub>3</sub>, ZnOct<sub>2</sub>) bzw.

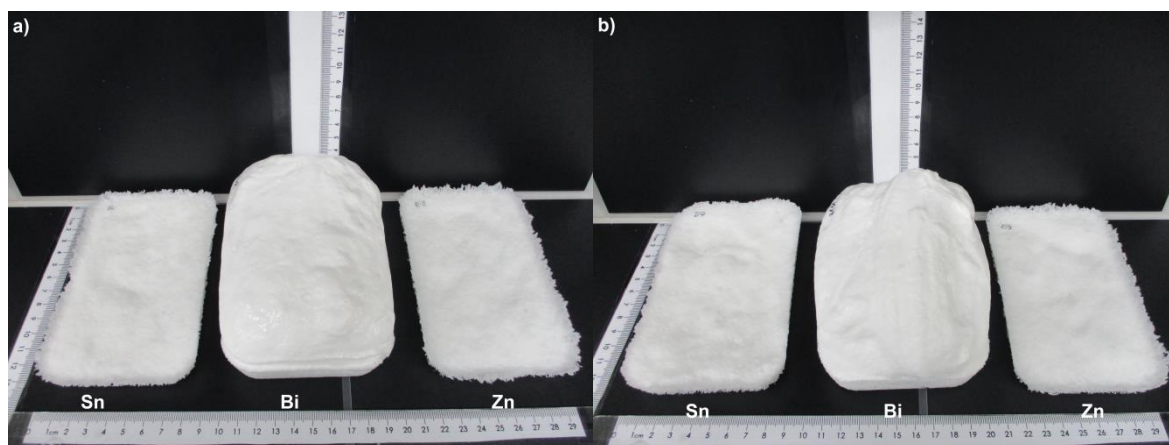
Neodecanoats ( $\text{BiNeO}_3$ ,  $\text{ZnNeO}_2$ ) untersucht.

Als Vergleichsrezeptur wird ein Schaum mit PDI-Polyisocyanat und Ethanol (25% Absättigung) gewählt. In Tabelle 24 ist diese allgemeine Vergleichsrezeptur dargestellt.

**Tabelle 24:** Vergleichsrezeptur zur Beurteilung der Effektivität verschiedener Gelkatalysatoren bei gleicher Einsatzmenge [wt%]; Stabi. 2 = Tegostab® B8783LF2.

CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	EtOH [Tle]	DEA [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	Zellöffner [Tle]	Stabi. 2 [Tle]	Gelkat. [wt%]	TMG [wt%]	Iso. [Tle]	Index
100	7,3	1,5	3,0	0,1	0,4	0,15	0,20	124,7	100

Im Vergleich zu den Schäumen aus Kapitel 4.3.1 wird der Wassergehalt und Index gesenkt und die Stabilisatorzusammensetzung verändert, um die Härte zu senken und die Bruchdehnung zu verbessern und einen Volumenschumpf zu vermeiden. Es wird jeweils der Katalysatortyp variiert, die Konzentration an Katalysator in Gewichtsprozent ist jedoch identisch (genaue Rezepturen: siehe Anhang, Tabelle XI). In Abbildung 64 sind zum Vergleich die nach der angepassten Rezeptur mit Vorreaktion hergestellten Schäume abgebildet.



**Abbildung 64:** Vergleich von Schäumen mit gleicher Katalysatorkonzentration [wt%] von a)  $\text{SnOct}_2$ ,  $\text{BiOct}_3$  und  $\text{ZnOct}_2$  und b)  $\text{SnNeO}_2$ ,  $\text{BiNeO}_3$  und  $\text{ZnNeO}_2$ .

Sowohl bei den jeweiligen Octanoaten (links) als auch Neodecanoaten (rechts) wird bei dieser Katalysatorkonzentration nur für das Bismut ein stabiler Schaum erhalten. Alle anderen Schäume kollabieren. Dies lässt vermuten, dass diese Verbindungen als stärkerer Gelkatalysator während der Vorreaktion fungieren als die bisher verwendeten Zinnverbindungen. Auch die Zinkverbindung zeigt offensichtlich eine Wirkung als Gelkatalysator, allerdings eine sehr viel schwächere als das Bismut. Da die Neodecanoate der jeweiligen Metalle ähnlich reagieren wie die Octanoate, aber keine potenziell gesundheitsschädliche 2-Ethylhexansäure enthalten, werden nur Bismutneodecanoat ( $\text{BiNeO}_3$ ) und Zinkneodecanoat ( $\text{ZnNeO}_2$ ) im Vergleich zu

den gängigen Zinnkatalysatoren SnOct<sub>2</sub> und SnNeo<sub>2</sub> für weitere Untersuchungen verwendet.

### Vergleich der Eigenschaften bei individueller Katalyse

Um die Eigenschaften der mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellten Schäume vergleichen zu können, wird die Grundrezeptur aus den vorherigen Versuchen zur Katalysatoraktivität verwendet und der Katalysatorgehalt und die Vorreaktionszeit für jeden Katalysator so angepasst, dass ein stabiler Schaum entsteht (genaue Rezepturen: siehe Anhang, Tabelle XII). Diese angepasste Rezeptur wurde zur Verifizierung auch einmal zur Herstellung eines Schaumes ohne Vorreaktion mit SnNeo<sub>2</sub> als Katalysator (Rezeptur analog zu Schaum SnNeo<sub>2</sub> in Tabelle XII) benutzt. Der Schaum kollabierte aber vollständig, eine Untersuchung der Eigenschaften war nicht möglich. Bei dieser Rezeptur zeigen sich noch deutlicher die Notwendigkeit und der große Vorteil der Vorreaktion.

#### *Reaktionszeiten*

Die individuell eingesetzte Gelkatalysatorkonzentration und Vorreaktionszeit sowie die Reaktionszeiten der resultierenden Schäume mit den unterschiedlichen Gelkatalysatoren sind in Tabelle 25 aufgeführt.

**Tabelle 25:** Auflistung der charakteristischen Zeiten (Mittelwerte aus je 3 Schaumwiederholungen) bei der Schaumherstellung mit unterschiedlichen Katalysatoren sowie die dazugehörige Gelkatalysatorkonzentration [wt%] und Vorreaktionszeit.

	SnOct <sub>2</sub>	SnNeo <sub>2</sub>	BiNeo <sub>3</sub>	ZnNeo <sub>2</sub> (Testbenzin)	ZnNeo <sub>2</sub> (Fettsäureester)
<b>Konzentration [wt%]</b>	0,3	0,3	0,15	0,5	0,5
<b>Vorreaktionszeit [s]</b>	40	40	30	450	450
<b>Startzeit [s]</b>	14	12	10	12	10
<b>Steigzeit [s]</b>	48	36	52	40	35
<b>Abbindezeit [min]</b>	5	3	32	6	4

Wie bereits anhand der Vorversuche zu erkennen ist, ist BiNeo<sub>3</sub> tatsächlich der stärkste Katalysator für die Vorreaktion. Denn trotz der geringsten Katalysatorkonzentration wird die kürzeste Vorreaktionszeit benötigt und die Start- und Steigzeit liegen dennoch in einem ähnlichen Bereich wie die für zinnkatalysierte Schäume. Lediglich die Abbindezeit an der Oberfläche ist deutlich verlängert gegenüber den anderen Schäumen. Bismutcarboxylate sind sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit,<sup>[196]</sup> Guhl zeigte beispielsweise für eine Beschichtungsanwendung, dass BiNeo<sub>3</sub> bei sehr geringen Wasserkonzentrationen die Gelreaktion stärker katalysiert als DBTL, die Aktivität durch Wasser aber erheblich mehr beeinflusst wird.<sup>[197]</sup>



Die Vorreaktion findet zunächst ohne Wasser statt, darum reagiert der BiNeO<sub>3</sub> katalysierte Schaum schneller, nach Zugabe des Wassers wird der Katalysator aber vermutlich stärker deaktiviert als die Zinnkatalysatoren, sodass sich die Abbindezeit verlängert. Beim Zink hingegen zeigt sich eine deutlich verminderte Aktivität als Gelkatalysator, die Katalysatormenge muss erhöht werden und die Vorreaktionszeit ist gegenüber Schäumen mit Zinnkatalysator mehr als 11-mal so lang. Die Reaktionszeiten danach sind allerdings sehr ähnlich zu denen der zinnkatalysierten Schäume und auch die beiden Zinkkatalysatoren untereinander zeigen kaum Unterschiede. Im Vergleich von SnOct<sub>2</sub> zu SnNeO<sub>2</sub> zeigen sich im Schnitt geringfügig kürzere Reaktionszeiten für das Neodecanoat, grundsätzlich ist die Aktivität wie bereits erwähnt aber sehr ähnlich. Bezüglich der Reaktionszeiten ist vor allem das BiNeO<sub>3</sub> eine interessante Alternative zu den Zinnkatalysatoren, das ZnNeO<sub>3</sub> könnte für eine verzögerte Reaktionsführung mit langer Topfzeit von Vorteil sein.

#### *Korrelation der zusammengefassten Messergebnisse*

Die Wahl des Gelkatalysators und die damit einhergehende unterschiedliche Vorreaktionszeit haben auch Einfluss auf die Schaumeigenschaften. Tabelle 26 stellt zusammenfassend die aus allen Charakterisierungen erhaltenen Eigenschaften bzw. Messwerte für die Schäume mit Vorreaktion und unterschiedlichem Gelkatalysator dar. Farblich grün werden Eigenschaften markiert, die sich im vorgegebenen Zielbereich aus Tabelle 5 befinden. Auf eine Darstellung der aus den Rezepturen berechneten theoretischen Netzwerk-, Urethan- und Ureadichten wird verzichtet, da diese durch die Wahl des Gelkatalysators nicht beeinflusst werden und damit für alle Schäume identisch sind.



Tabelle 26: Zusammenfassung aller erhaltenen Messwerte für Schäume mit HDI-Trimer sowie HDI-Trimer und PDI-Trimer modifiziert mit EtOH und unterschiedlichen Gelkatalysatoren (jeweils Mittelwert aus 3 Wiederholungen abgesehen von DMA und DSC). Eigenschaften im Zielbereich sind grün hinterlegt.

	SnOct <sub>2</sub>	SnNeo <sub>2</sub>	BiNeo <sub>3</sub>	ZnNeo <sub>2</sub> (Testbenzin)	ZnNeo <sub>2</sub> (Fettsäureester)
<b>Dichte [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	55,8	58,2	53,8	61,8	62,2
<b>Zellgröße [µm]</b>	636	607	565	917	883
<b>Luftdurchlässigkeit [L·min<sup>-1</sup>]</b>	0,57	0,88	0,30	0,98	0,56
<b>Bruchdehnung ε [%]</b>	95	82	88	68	72
<b>Zugfestigkeit σ [kPa]</b>	74	76	79	73	77
<b>CV<sub>40,1</sub>/CV<sub>40,4</sub> [kPa]</b>	13,9/7,1	13,6/7,4	11,4/6,2	14,4/7,9	13,6/7,7
<b>Dämpfung<sub>1./4.</sub> [%]</b>	76/65	73/63	78/69	71/60	71/61
<b>Start<sub>4.Zykl.</sub> [%]</b>	4,8	5,0	5,0	4,2	4,2
<b>E<sub>comp, 1./4.</sub> [kPa]</b>	5,4/-	4,9/-	4,2/-	4,4/-	4,4/-
<b>DVR [%]</b>	1,7	2,0	0,6	1,1	0,7
<b>T<sub>g,DMA</sub> [°C]</b>	-27,6	-27,6	-27,6	-30,2	-
<b>tan δ<sub>Max</sub></b>	36,2/0,32	38,3/0,32	43,9/0,33	-16,1/0,27	-
<b>FWHM tan δ<sub>Max</sub> [°C]</b>	89	93	89	109	-
<b>tan δ bei 22 °C</b>	0,292	0,279	0,294	0,231	-
<b>T<sub>g,DSC</sub> [°C]</b>	-26	-26	-31	-40	-
<b>T<sub>g,DSC 2.Zykl.</sub> [°C]</b>	-25	-27	-25	-40	-

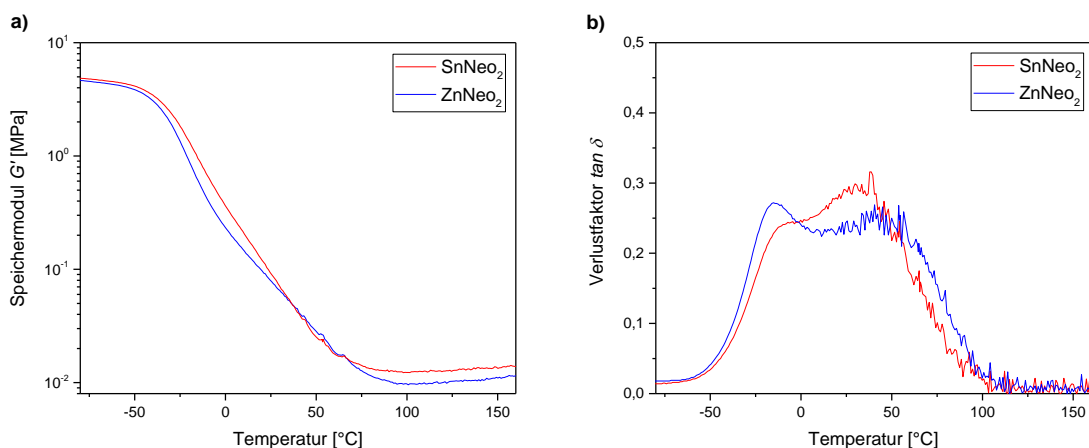
Insgesamt ergeben sich bei der Verwendung der unterschiedlichen Gelkatalysatoren in den angepassten Rezepturen überwiegend geringe Unterschiede in den Schaumeigenschaften und Messwerten. Lediglich bei vereinzelt Werten und bei den mit ZnNeo<sub>2</sub> katalysierten Schäumen zeigen sich teilweise etwas größere Abweichungen. Die Schäume erfüllen überwiegend die Kriterien des Zielbereiches, nur die Bruchdehnung liegt bei den zinkkatalysierten Schäumen zu niedrig und die Stauchhärte für alle Schäume zu hoch.

Wie bereits in Kapitel 4.3.1 gezeigt, können durch die Vorreaktion Schäume mit niedrigeren Dichten hergestellt werden, da hier ein höherer Wassergehalt verwendet werden kann. Die

höchste Dichte wird hier für die zinkkatalysierten Schäume erhalten, die niedrigste für bismutkatalysierte. Die Unterschiede liegen aber insgesamt bei maximal  $8,4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , welches einen direkten Vergleich der anderen Eigenschaften sehr vereinfacht. Die Zellen der mit Bi- $\text{Neo}_3$  katalysierten Schäume sind etwas feiner als die der zinnkatalysierten Schäume. Dies passt auch zur höheren Aktivität des Bismutkatalysators. Die Gelzeit ist schneller erreicht, wodurch feinere Zellen entstehen können, zudem ist die Vorreaktionszeit, in der bereits Koaleszenz der, durch die eingerührte Luft entstehenden, Gasblasen stattfinden kann, etwas kürzer. Bei beiden Zinkkatalysatoren hingegen ergeben sich sichtbar gröbere Zellen im Vergleich zu den anderen Schäumen. Die Vorreaktionszeit ist hier deutlich länger, es kann mehr Koaleszenz stattfinden, dadurch sind weniger Zellkeime in der Mischung vorhanden und es resultieren am Ende weniger und folglich größere Zellen. Die unterschiedliche Zellgröße korreliert teilweise auch mit Veränderungen in der Luftdurchlässigkeit. Für bismutkatalysierte Schäume liegt der Wert im Mittel um mindestens  $0,25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  niedriger als bei allen anderen Schäumen, der höchste Wert wird hingegen für einen zinkkatalysierten Schaum erhalten.

Für die Zug-Dehnungs-Eigenschaften ergeben sich praktisch keine Unterschiede bei bismut- und zinnkatalysierten Schäumen. Aufgrund der geringeren Stabilität und inhomogeneren und zu großen Zellstruktur liegt der Wert bei den zinkkatalysierten Schäumen hingegen unterhalb des Zielbereiches. Die mittlere Stauchhärte liegt wie bereits erwähnt für alle Schäume oberhalb des Zielbereiches. Sowohl im 1. als auch im 4. Messzyklus ergeben sich im Vergleich der Schäume mit variierendem Gelkatalysator aber nur geringe Unterschiede bezüglich  $CV_{40}$ , E-modul und Dämpfung sowie dem Startwert im 4. Zyklus. Der niedrigste E-Modul und die niedrigste Stauchhärte sowie die höchste Dämpfung werden für die Bi- $\text{Neo}_3$ -Schäume erhalten. Hier kann die etwas geringere Dichte im Vergleich zu den anderen Schäumen eine Rolle spielen, sie macht den Schaum weicher.

Der  $DVR$  wiederum ist für alle Schäume ähnlich und sehr niedrig. Der Grund hierfür liegt in den thermischen Eigenschaften der Schäume. Im Gegensatz zu Schäumen ohne Vorreaktion mit geringerem Wassergehalt aber ähnlicher Ethanolabsättigung (vgl. Kapitel 4.2.1) ergibt sich ein deutlich verbreiteter Glasübergang (siehe FWHM, Tabelle 26) und ein veränderter Verlauf der DMA-Kurven. In Abbildung 65 sind beispielhaft die Verläufe von  $G'$  und  $\tan \delta$  für einen Schaum mit Vorreaktion katalysiert mit  $\text{SnNeo}_2$  und einen mit  $\text{ZnNeo}_2$  in Testbenzin dargestellt.



**Abbildung 65:** Graphische Darstellung des a) Speichermoduls  $G'$  und b) Verlustfaktors  $\tan \delta$  im Temperaturbereich von  $-80$  °C bis  $160$  °C für Weichschäume mit Vorreaktion und unterschiedlichen Gelkatalysatoren hier SnNeo<sub>2</sub> (rot) und ZnNeo<sub>2</sub> (blau).

Sowohl bei der DSC als auch der DMA ergeben sich abgesehen vom mit ZnNeo<sub>2</sub> katalysierten Schaum sehr ähnliche Glasübergangstemperaturen (vgl. Tabelle 26). Der Verlauf der DMA-Kurven ähnelt denen des Schaumes nach Optimierungsrezeptur 2 aus dem DoE (vgl. Abbildung 54), allerdings ergibt sich im  $\tan \delta$  ein breiter Doppelpeak (vgl. Abbildung 65b). Bisher zeigte sich immer ein ausgeprägter Peak bei niedrigen Temperaturen und ggf. ein gering ausgeprägter bei hohen Temperaturen. Im Fall von hohen Monolgehalten wurde zwar ein sehr breiter Peak erhalten, eine deutliche Schulter oder zwei einzelne Peaks ähnlicher Intensität lagen hier aber nicht vor. Die Ausprägung der zwei Maxima variiert für die unterschiedlichen Katalysatoren etwas, in der Dämpfung bei Raumtemperatur ergeben sich aber kaum Differenzen (vgl. Tabelle 26). Der in Abbildung 65b sichtbare Doppelpeak im  $\tan \delta$  würde für das Vorliegen von zwei Übergängen sprechen, die aber nahezu fließend ineinander übergehen und daher im Speichermodul nur als ein breiter Übergang sichtbar sind. Dieser breite Übergang hat zur Folge, dass der Plateaubereich im  $G'$  erst bei etwa  $70$  °C je nach Schaum beginnt (vgl. Abbildung 65a). Dadurch befinden sich die Schäume bei Umgebungstemperatur ( $22$  °C) im Glasübergangsbereich und sind stärker dämpfend, wie die Werte für Dämpfung,  $\tan \delta$  bei  $22$  °C und Start im 4. Messzyklus bei der Stauchhärte zeigen. Zudem liegt so bei der Lagerungstemperatur des DVR das gummielastische Plateau vor, welches ein Grund für die niedrigen DVR-Werte aller Schäume ist.

Abbildung 65 zeigt auch, dass der Schaum mit ZnNeo<sub>2</sub> in seinem thermischen Verhalten von den übrigen abweicht (hier ist stellvertretend der SnNeo<sub>2</sub>-Schaum dargestellt). Es ergibt sich ein noch breiterer Glasübergang (vgl. Abbildung 65), zudem liegt eine niedrigere  $T_g$  vor, und die Abweichung zwischen dem aus DSC und DMA ermittelten Wert ist deutlich (vgl. Tabelle

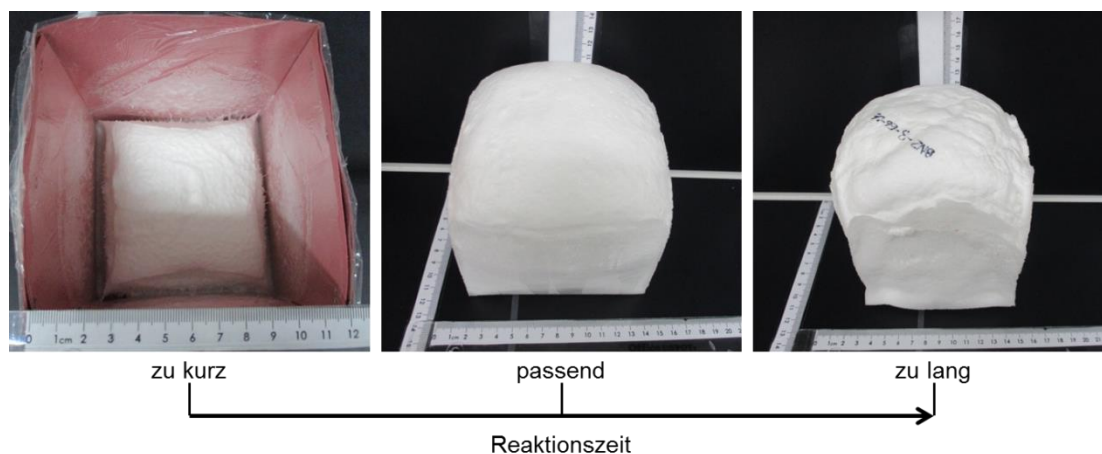
26). Des Weiteren sind beim  $\text{ZnNeO}_2$  die beiden Maxima des Doppelpicks im  $\tan \delta$  annähernd gleich groß wohingegen bei den anderen Schäumen das zweite Maximum etwas höher liegt. Auch in den anderen Eigenschaften zeigen die Schäume mit Zinkkatalysator die größten Abweichungen von den übrigen Schäumen. Ein Grund für die Unterschiede ist die geringere katalytische Aktivität und die damit verbundenen sehr viel längeren Reaktionszeiten, die vermutlich auch die Morphologie des Schaumes und damit alle weiteren Schaumeigenschaften beeinflussen.

### *Zusammenfassung*

Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen, dass es möglich ist aliphatische Schäume ohne die Verwendung von zinnbasierten Katalysatoren zu synthetisieren. Es ergeben sich zwar geringe Abweichungen in den Eigenschaften der unterschiedlich katalysierten Schäume, insbesondere das  $\text{BiNeO}_3$  scheint aber eine sehr gute Alternative zu den gängigen Zinnkatalysatoren zu sein. Auch das  $\text{ZnNeO}_2$  kann verwendet werden, benötigt aber höhere Konzentrationen, längere Reaktionszeiten und die damit hergestellten Schäume zeigen eine Bruchdehnung unterhalb des Zielbereiches und leicht veränderte thermische Eigenschaften.

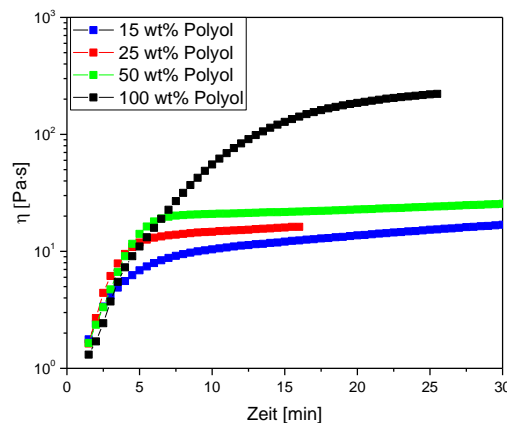
### **4.3.3 Nachteile der Vorreaktion**

Zwar ist die Herstellung von Schäumen mithilfe einer Vorreaktion im Labormaßstab möglich und die Ergebnisse reproduzierbar, allerdings ist das Zeitfenster, in dem ein stabiler Schaum erhalten wird, sehr eng. Aus falsch gewählten Reaktionszeiten können gravierende Unterschiede in der Schaumqualität resultieren (vgl. Abbildung 66).



**Abbildung 66:** Einfluss der Vorreaktionszeit auf die Schaumqualität.

Bei einer zu kurzen Reaktionszeit kollabiert der Schaum, bei einer zu langen hingegen schrumpft er stark, dadurch ist der Schaum in beiden Fällen unbrauchbar. Zwischen der perfekten und der falschen Vorreaktionszeit liegen allerdings nur wenige Sekunden, welches eine kontinuierliche Produktion unmöglich macht und zudem die Wiederholung der Versuche deutlich erschwert. Weshalb das perfekte Zeitfenster für die Vorreaktion so eng ist kann mithilfe von Abbildung 67 erklärt werden. Hier wurde die Vorreaktion mit kleinen Probenmengen im Rheometer durchgeführt, dabei wurden unterschiedliche Polyolmengen verwendet (Durchführung der Messung vgl. Kapitel 3.2.4).



**Abbildung 67:** Viskositätsentwicklung unterschiedlich zusammengesetzter Vorreaktionsmischungen im Lauf der Zeit (Messung bei 45 °C).

Zwar sind durch die geringe Probenmenge die Zeitspannen etwas verlängert, allerdings ist zu Beginn der Reaktion in allen Fällen eine starke Zunahme der Viskosität zu beobachten. In diesem Bereich liegt die Vorreaktionszeit für zinnkatalysierte Schäume. Eine geringfügige Änderung der Reaktionszeit resultiert also in einer starken Änderung der Viskosität und damit dem Fortschritt der Reaktion, welche dann zu den drastischen Qualitätsunterschieden der Schäume führt. Ist die Gelreaktion noch nicht weit genug fortgeschritten (zu geringe Viskosität), reicht die Stabilität des Netzwerkes während des Steigprozesses nicht aus und der Schaum kollabiert, ist die Stabilität umgekehrt bereits zu hoch, kann kein Zellöffnen mehr stattfinden und der Schaum schrumpft.

Anhand der Viskositätsverläufe wird aber auch erkennbar, dass die Viskosität eine Art Plateaubereich erreicht, in dem sie nur noch langsam steigt, wenn nur ein Teil des Polyols eingesetzt wird. Für die Probe mit 50 wt% Polyol konnte dies sogar bis zu einem Zeitraum von 60 Minuten (im Graphen nicht dargestellt) beobachtet werden.

Um die Verarbeitung der Schaummischungen also weniger zeitkritisch zu gestalten und die Verlässlichkeit der Ergebnisse zu erhöhen, wird versucht, mit den Zusammensetzungen der Vorreaktionsmischungen und den Zeitspannen in einem solchen Plateaubereich zu arbeiten. Es werden daher Mischungen mit PDI-Trimer, EtOH, einem Teil des Polyols und dem Gelkatalysator hergestellt, um diese für eine Zeitspanne von mehreren Minuten reagieren zu lassen. Doch bereits bei der Verwendung von 10 wt% der eigentlichen Polyolmenge zeigt die Mischung nach 8 Minuten Reaktionszeit eine so hohe Viskosität, dass kein Schaum mehr hergestellt werden kann (Zusammensetzung Vorreaktionsmischung: siehe Anhang, Tabelle XIV, PU38). Auch weitere Versuche mit veränderten Rezepturen ergeben keine brauchbaren Schäume. Der Viskositätsanstieg ist bei größeren Ansätzen offenbar beschleunigt, wodurch sich der Plateaubereich stark verkleinert. Diese Beobachtung stimmt auch damit überein, dass bei den rheologischen Messungen der Viskositätsanstieg später einsetzt als bei der tatsächlichen Schaumherstellung.

Durch die Verwendung des niedrigviskosen Diisocyanats PDI in Kombination mit dem PDI-Trimer in der Vorreaktionsmischung ist es allerdings möglich eine Reaktion im Plateaubereich durchzuführen (Rezeptur: siehe Anhang, Tabelle XIV, PU 39, Durchführung vgl. Kapitel 3.3.3). Es wird eine Vorreaktionszeit von insgesamt 28 min (13 Minuten Vorreaktion von EtOH und PDI-Trimer mit Gelkatalysator, weitere 15 min nach der Zugabe von PDI und 50 wt% Polyol) verwendet. Die Startzeit (15 s) und Steigzeit (65 s) des Schaumes liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei Schäumen mit kurzer Vorreaktionszeit auch. Der Schaum ist aber sehr fest und zeigt eine verhältnismäßig hohe Dichte ( $\approx 76 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) im Vergleich zu Schäumen mit kurzer Vorreaktion, weshalb auf weitere Versuche und Eigenschaftsuntersuchungen verzichtet wird. Insgesamt ist also auch die Herstellung von Schäumen mit Mischungen im Plateaubereich, wie die obigen Ergebnisse zeigen, im Labormaßstab nur bedingt möglich. Zudem müsste PDI, welches einen hohen Dampfdruck hat, eingesetzt werden.

Mit steigender Ansatzgröße verkürzt sich die benötigte Vorreaktionszeit, wie sich anhand der längeren Zeitspanne bis zum Viskositätsanstieg bei der Rheologiemessung kleiner Probenmengen im Vergleich zu Schäumen mit deutlich größeren Einwaagen zeigt. Möglicherweise könnte bei einer ausreichenden Ansatzgröße also auch ohne Vorreaktion der Viskositätsanstieg schnell genug sein, um ohne einen organischen Zinnkatalysator einen stabilen Schaum zu erhalten. Um dies zu überprüfen wird ein noch größerer Ansatz (800 g Reaktionsmischung statt üblicherweise 450 g bis 550 g) mit PDI-Trimer modifiziert mit EtOH und einem erhöhten Katalysatorgehalt ohne Vorreaktion untersucht (Rezeptur: siehe Anhang, Tabelle XIV, PU 40).

Dabei entsteht zwar ein Schaum, dieser zeigt jedoch keinerlei mechanische Festigkeit und eine inhomogene Zellstruktur und ist somit unbrauchbar. Möglicherweise könnte im Rahmen einer großtechnischen Produktion aufgrund der noch deutlich höheren Eduktmengen zwar auf die Vorreaktion verzichtet und dennoch ein stabiler Schaum erhalten werden, für die hier untersuchten Schäume im Labormaßstab gilt dies aber nicht.

#### ***4.4 Weichschäume mit Prepolymeren***

Aufgrund der engen Zeitfenster bei der katalysierten Vorreaktion soll als weitere Verbesserung die unkatalysierte Vorreaktion betrachtet werden. Dazu werden stabile Mischungen der gesamten Isocyanatmenge mit einem Teil des Polyols und ggf. Monols hergestellt. Diese Mischungen sollen auf einem Viskositätsniveau liegen, dass eine gute Verarbeitung erlaubt, gleichzeitig aber bereits ausreichend Stabilität für das Netzwerk während der Reaktion bietet. Es handelt sich dabei um Quasi-Prepolymere mit einem hohen Rest-NCO-Gehalt, sofern keine weitere Aufreinigung erfolgt. Durch die Verwendung der Quasi-Prepolymere ist die Schaumherstellung weniger zeitkritisch. Zudem wird auch bei der zusätzlichen Verwendung von PDI als Isocyanat durch den Einsatz der Mischungen mit PDI-Trimer und einem Teil des Polyols ein geringerer Dampfdruck resultieren und die Verarbeitungssicherheit dadurch erhöht werden.

##### ***4.4.1 Stabilität der Quasi-Prepolymere***

Ein wichtiges Kriterium für die Arbeit mit den Mischungen aus Isocyanat und Teilen des Polyols und Monols (Quasi-Prepolymeren) bei der Schaumherstellung ist, dass sie über einen längeren Zeitraum stabil bleiben. Zur Überprüfung der Stabilität werden unterschiedliche Quasi-Prepolymer Mischungen hergestellt, über mehrere Monate gelagert und die Entwicklung der Viskosität und der IR-Spektren beobachtet. In Tabelle 27 sind beispielhaft die Viskositäten für verschiedene Quasi-Prepolymere mit PDI-Polyisocyanat bei einer Messtemperatur von 45 °C zusammengefasst. Die genauen Zusammensetzungen der Mischungen sind dem Anhang (Tabelle XV) zu entnehmen. Bei der Mischung aus PDI-Trimer und EtOH handelt es sich im Prinzip um ein modifiziertes Polyisocyanat, allerdings erfolgt hier im Gegensatz zu den Versuchen in den vorherigen Kapiteln die Vermischung nicht erst unmittelbar bei der Schaumherstellung. Stattdessen werden Mischungen aus Polyisocyanat und der zur gewünschten Absättigung benötigten Menge EtOH hergestellt, die unkatalysiert abreagieren und

dann zur Quasi-Prepolymer- oder Schaumherstellung eingesetzt werden.

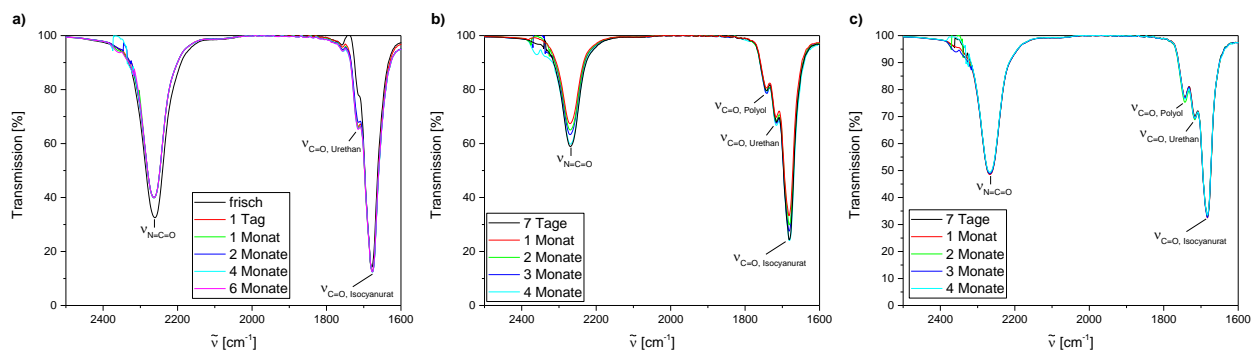
**Tabelle 27:** Viskositätsentwicklung (Messung bei 45 °C) unterschiedlich zusammengesetzter Quasi-Prepolymere während der Lagerung. Trimer = PDI-Trimer, Polyol = CO<sub>2</sub>-Polyol

	$\eta$ frisch [mPa · s]	$\eta$ 1 Monat [mPa · s]	$\eta$ 2 Monate [mPa · s]	$\eta$ 4 Monate [mPa · s]	$\eta$ 6 Monate [mPa · s]
<b>Trimer+EtOH (Prep 1)</b>	5030	5200	5020	5280	
<b>(Trimer+EtOH)+Polyol (Prep 2)</b>	45000				
<b>(Trimer+EtOH)+PDI+Polyol (Prep 3)</b>	8780	11400	12360	13400	13500
<b>(Trimer+EtOH)+PDI+Polyol (Prep 4)</b>	2440	4180	4330	4390	

Zwar nehmen die Viskositäten aller Mischungen über einen längeren Zeitraum zu, jedoch nur in recht geringem Maße. Insbesondere bei der Mischung von PDI-Trimer und EtOH findet praktisch keine Änderung statt. Dies ist besonders wichtig, da es für die Herstellung der Quasi-Prepolymere mit PDI verwendet wird. Gewisse Schwankungen der Werte können auch auf Messungenauigkeiten oder leichte Inhomogenitäten der Mischungen zurückzuführen sein, denn die Viskosität nimmt für Prep 1 zunächst zu, dann wieder ab und dann wieder zu. Insgesamt sind die Quasi-Prepolymere aber anhand dieser ersten Charakterisierung als verhältnismäßig stabil einzustufen. Durch die Zugabe von niedrigviskosem PDI kann die Viskosität deutlich gesenkt werden, wie ein Vergleich der unteren drei Quasi-Prepolymere zeigt. Das Quasi-Prepolymer mit Polyol aber ohne PDI (Prep 2) hat eine sehr hohe Viskosität von 45 000 mPa·s, welches die Verarbeitung erschwert. Eine weitere Viskositätsmessung nach der Lagerung ist nicht möglich, da das Prepolymer bereits zu fest ist. Die beiden Quasi-Prepolymere mit PDI hingegen zeigen um über 80% niedrigere Viskositäten. Eine Zugabe von PDI zu den Quasi-Prepolymeren ist für eine bessere Verarbeitbarkeit derselben notwendig.

Die niedrigen Viskositätszunahmen deuten bereits auf allenfalls geringfügige Weiterreaktionen des freien Isocyanats im Quasi-Prepolymer hin, weiteren Aufschluss darüber gibt aber auch die Intensität der Valenzschwingungsbande der Isocyanatgruppe (2270 cm<sup>-1</sup>) im IR-Spektrum. In Abbildung 68 sind beispielhaft Ausschnitte der Spektren dreier unterschiedlicher Quasi-Prepolymere dargestellt.





**Abbildung 68:** Ausschnitte (Bereich der Carbonylbanden) der IR-Spektren unterschiedlicher Quasi-Prepolymere im Verlauf der Zeit. a) Prep 1 (PDI-Trimer + EtOH) über einen Zeitraum von 6 Monaten. b) Prep 2 (PDI-Trimer + EtOH + Polyol) über einen Zeitraum von 4 Monaten. c) PDI-Prep 3 (Prepolymer mit Zusammensetzung ähnlich wie Prep 4; PDI-Trimer + EtOH + PDI+ Polyol) über einen Zeitraum von 4 Monaten.

Während sich beim Prep 1 und PDI-Prep 3 praktisch keine Veränderung in der Intensität der Bande zeigt, schwankt diese für das Prepolymer 2 etwas stärker. Zwar sind die IR-Spektren nicht vollständig quantitativ, eine massive Weiterreaktion des Isocyanats würde aber dennoch zu einer sichtbaren Reduktion der Bandenintensität führen. Die Schwankungen bei Prep 2 könnten durch eine geringere Stabilität hervorgerufen werden, da aber keine kontinuierliche Abnahme der Intensität erfolgt, ist es wahrscheinlicher, dass die Mischung aufgrund der hohen Viskosität nicht vollständig homogen ist und zudem ein gleichmäßiger Probenauftrag nur schwer möglich ist, sodass sich Messungenauigkeiten ergeben. Dafür spricht auch, dass die Intensität der Isocyanuratbande ebenfalls schwankt, das C=O im Isocyanurating aller Wahrscheinlichkeit nach aber keine Reaktion eingeht. Eine starke Weiterreaktion der Isocyanatgruppen ist für alle drei Quasi-Prepolymere auszuschließen.

Zusätzlich zu IR- und Viskositätsmessungen werden für Prep 1 und Prep 3 auch Kontrollmessungen des NCO-Gehaltes nach 3 Monaten beziehungsweise 6 Monaten durchgeführt, in beiden Fällen ergeben sich nur geringe Unterschiede. Der Wert für Prep 1 sinkt in 6 Monaten von 15,4% auf 15,2% für Prep 3 ergibt sich eine geringfügige Erhöhung des Wertes von 10,9% auf 11,1% in 3 Monaten und auf 11,5% nach 6 Monaten. Die Unterschiede können zum einen durch Messungenauigkeiten hervorgerufen werden, zum anderen können die Mischungen geringfügig inhomogen sein, da keine dauerhafte Durchmischung der Proben bei der Quasi-Prepolymer Herstellung erfolgt. Trotz der Viskositätszunahme für Quasi-Prepolymere mit PDI ist aufgrund der geringen Änderungen im NCO-Gehalt und in der Intensität der IR-Bande für freie NCO-Gruppen davon auszugehen, dass die hergestellten Quasi-Prepolymere überwiegend stabil und somit für den Einsatz in der Schaumherstellung geeignet sind.

#### ***4.4.2 Monte Carlo Simulation zur Untersuchung der Zusammensetzung von mit Ethanol modifiziertem PDI-Trimer***

Ein entscheidender Faktor für die Eignung der Quasi-Prepolymere ist ihre Funktionalität. Durch die Verwendung von Monolen können Spezies mit nur einer reaktiven Gruppe entstehen, die dann zu losen Kettenenden führen. Auch das Auftreten von vollständig abgesättigten Spezies, die nicht mehr in das Polymernetzwerk des Schaumes eingebaut werden können, sind möglich. Die Modifikation mit Monolen wird eingesetzt, um die Funktionalität des PDI-Polyisocyanats (kommerziell erhältliches PDI-Trimer) zu senken und so, wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt, die Schaumeigenschaften zu verbessern. Dabei wäre es ideal, wenn möglichst wenig monofunktionelle und insbesondere unreaktive Spezies entstehen und die Funktionalitätssenkung relativ homogen für alle Moleküle erfolgen würde. Ziel dieses Kapitels ist es daher mithilfe von GPC-Messungen und einer Monte Carlo Simulation die Zusammensetzung und die relative Reaktivität der Edukt- und Produktspezies ausgewählter Quasi-Prepolymere bzw. modifizierter Polyisocyanate zu untersuchen. Dafür werden mit Ethanol modifizierte PDI-Trimere ohne Katalysator (siehe Kapitel 4.4.1) verwendet, da sie die Basis für alle weiteren Quasi-Prepolymere sind, und sich aufgrund ihrer einfachen Zusammensetzung die Produktverteilung in der GPC differenzierter analysieren lässt.

##### *Experimentelle Daten für die Simulation*

Es werden sechs Ansätze mit unterschiedlichen theoretischen Absättigungsgraden bzw. Umsätzen (0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,40; bezogen auf die funktionellen Gruppen des Edukts) hergestellt (Herstellung: vgl. Kapitel 3.3.4, Zusammensetzung: siehe Anhang, Tabelle XVI). Die stabilen Mischungen werden nach erfolgter Reaktion mittels NCO-Wert Bestimmung (vgl. Kapitel 3.2.1) und GPC (vgl. Kapitel 3.2.5) untersucht. Außerdem wird für die Auswertung auch eine GPC-Messung und ESI-MS Messung (vgl. Kapitel 3.2.6) des Eduktes (kommerziell erhältliches PDI-Trimer) durchgeführt. Das Edukt hat eine mittlere Funktionalität von 3,7, das heißt neben dem Trimer liegen auch noch Spezies mit einer höheren Funktionalität vor, dieses Gemisch wird aber vereinfacht als PDI-Trimer bezeichnet. Es ergibt sich die in Abbildung 69a dargestellte Molmassenverteilung.

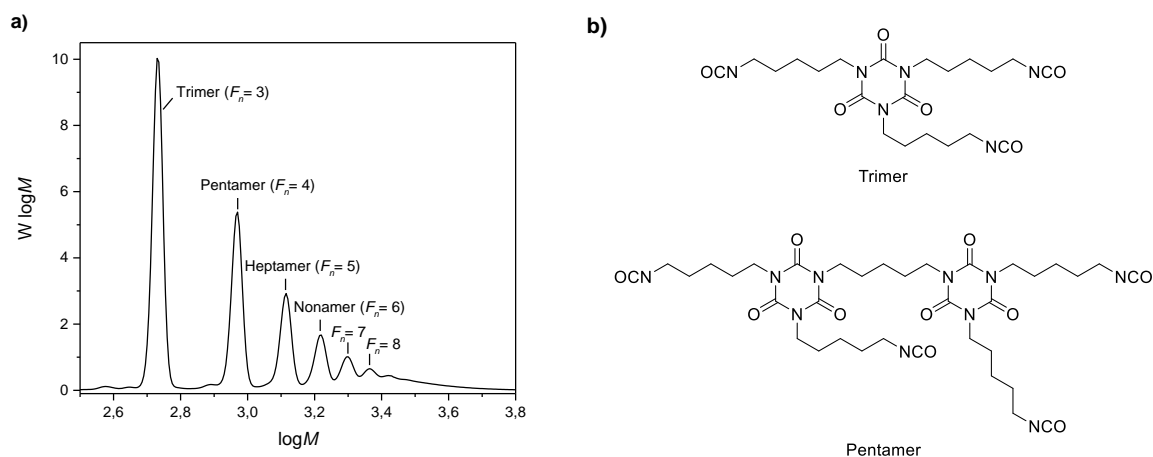
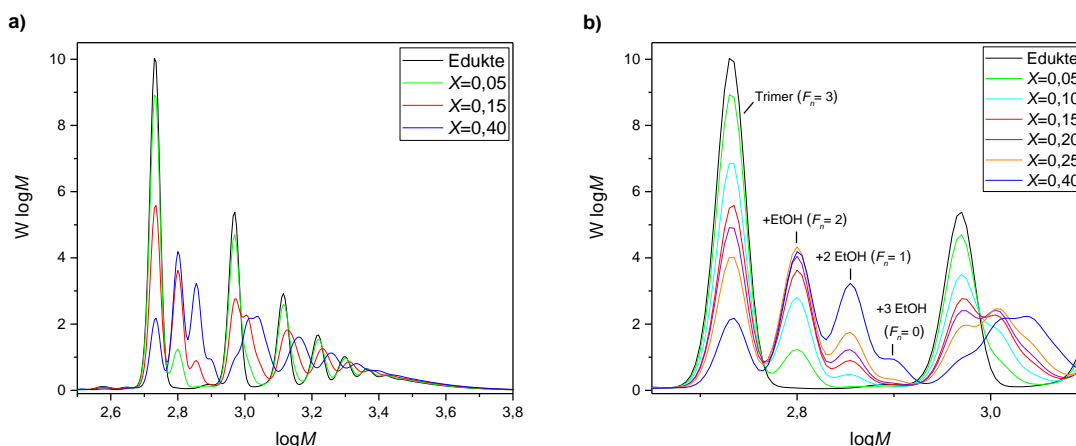


Abbildung 69: a) Molmassenverteilung des Eduktes (kommerziell erhältliche PDI-Trimer) und b) Struktur des Trimers bzw. Pentamers die im Edukt enthalten sind.

Es werden für Spezies bis zu einer Funktionalität ( $F_n$ ) von acht klar definierte Peaks erhalten. Der letzte Peak zeigt eine breite rechte Flanke, neben der Spezies mit  $F_n=9$  liegen hier also vermutlich weitere Spezies mit Funktionalitäten von zehn und mehr vor. Die höherfunktionellen Spezies ( $F_n > 3$ ) bestehen aus verknüpften Isocyanuraten (Trimeren). Vom Trimer zum Pentamer werden also zum Beispiel zwei weitere Einheiten PDI angelagert, die Funktionalität steigt von drei auf vier und es ergibt sich die in Abbildung 69b dargestellte Struktur. Als Hauptspezies bezogen auf die Massenanteile können aus der GPC eindeutig das Trimer und das Pentamer (Strukturen vgl. Abbildung 69b) identifiziert werden. Im Vergleich zu den tatsächlichen Massen (vgl. Anhang, Tabelle XXV) treten alle Peaks bei scheinbar veränderten Molekulargewichten auf, dies ist auf die Kalibration der GPC auf Polystyrol zurückzuführen und muss beim weiteren Vorgehen bzw. der Auswertung beachtet werden.

Durch die Reaktion mit Ethanol verändert sich die Molmassenverteilung, es kommt zur Ausbildung neuer Peaks bzw. Verbreiterungen und Verschiebungen der vorhandenen Peaks aus der Molmassenverteilung des Edukts. In Abbildung 70a sind die erhaltenen Molmassenverteilungen für drei ausgewählte Proben (Umsatz von 0,05; 0,15 und 0,40) gezeigt. Abbildung 70b stellt den Ausschnitt für die Hauptspezies (Trimer und Pentamer) für alle untersuchten Umsätze im Vergleich zu den Edukten dar.

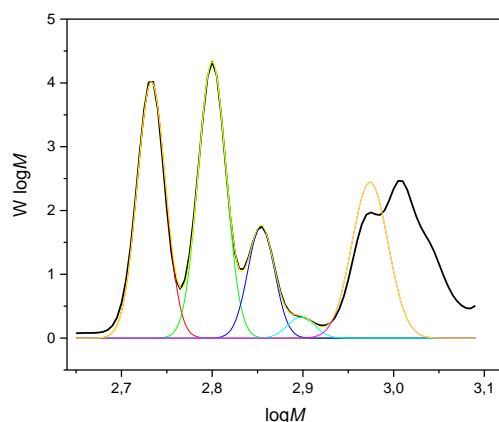


**Abbildung 70:** Äquidistante Molmassenverteilungen von mit EtOH modifizierten PDI-Polyisocyanaten im Vergleich zu den Edukten a) Gesamtverteilung für drei ausgewählte Umsätze (0,05; 0,15; 0,40) b) Bereich der Trimer- und Pentamerpeaks für alle sechs untersuchten Umsätze.

Zwar ergeben sich auch hier aufgrund der Kalibration der GPC veränderte Massen im Vergleich zur tatsächlichen Masse, es zeigt sich aber klar, dass im Vergleich zum Edukt neue Peaks für unterschiedlich stark abgesättigte Spezies des Edukts entstehen, deren Flächen mit steigendem Umsatz zunehmen, wohingegen die Fläche der Eduktpeaks abnimmt. Für die höher funktionellen Spezies (ab Heptamer) ist lediglich eine Verbreiterung und Verschiebung der Eduktpeaks hin zu höheren Massen erkennbar (vgl. Abbildung 70a). Hier ist auch bedingt durch die logarithmische Skala eine Unterscheidung der Edukt- und verschiedenen Produktspezies nicht mehr möglich. Insbesondere für das Trimer ist die Entwicklung der Produktzusammensetzung bei steigendem Modifizierungsgrad aber klar anhand einzelner Peaks erkennbar (vgl. Abbildung 70b). Es bilden sich sowohl einfach als auch zweifach und dreifach mit Ethanol abgesättigte Spezies. Beim Pentamer ist noch die Bildung eines weiteren Peaks erkennbar (vgl. Abbildung 70b), die Trennung der unterschiedlichen Produktspezies ist hier jedoch deutlich erschwert, da die rechte Flanke des Peaks sehr breit ist und keine einzelnen Peaks für mehrfach abgesättigte Pentamerspezies mehr erkennbar sind. Für die weitere Auswertung und Simulation werden aufgrund der Möglichkeit zur Unterscheidung zumindest einzelner Produktspezies nur das Trimer und das Pentamer berücksichtigt.

In einem nächsten Schritt wird aus den Molmassenverteilungen der relative Flächen- bzw. Massenanteil der einzelnen Edukte und Produkte an der Gesamtfläche der Signale für das Trimer bzw. Pentamer beim jeweiligen Modifizierungsgrad (Umsatz) bestimmt. Dazu werden an die gemessenen Molmassenverteilungen einzelne Gauß-Kurven angepasst. In Abbildung 71 ist dies beispielhaft für den Modifizierungsgrad von 25% ( $X_{\text{theoretisch}}=0,25$ ) für das Trimer dargestellt. Die Tabellen mit den einzelnen Flächen- bzw. Massenanteilen der Edukt- und

Produktspezies für alle Umsätze für Trimer und Pentamer sind dem Anhang zu entnehmen (vgl. Tabelle XVI und Tabelle XXVII).



**Abbildung 71:** Ausschnitt der Molmassenverteilung für ein modifiziertes PDI-Polyisocyanat ( $X = 0,25$ ) im Bereich der Trimerspezies. Die einzelnen Peaks (rot, grün, blau, cyan und pink) entsprechen den an die Messkurve (schwarz) angepassten Gauß-Kurven, die gelbe Kurve entspricht der Umhüllenden (Summe aller Peakflächen).

Für das Trimer können vier Gauß-Kurven an die Messkurve angepasst werden, das heißt, in diesem Fall liegen Edukt (rot) sowie einfach (grün), zweifach (blau) und vollständig mit Ethanol abgesättigtes (cyan) PDI-Trimer vor. Um die rechte Flanke des vierten Peaks gut darstellen zu können wird auch an die linke Flanke des Pentamer-Peaks eine Kurve angepasst. Die Fläche dieses Peaks wird jedoch nicht für die Berechnung der anteiligen Flächen und den Umsatz des Trimers berücksichtigt. Die Summe der einzelnen angepassten Peaks ergibt die Umhüllende (gelb) die gut mit der gemessenen Kurve (schwarz) übereinstimmt. Aus den Flächen der angepassten Peaks kann im Verhältnis zur Gesamtfläche der Massenanteil des Edukts und der Produkte und daraus auch der anteilige Umsatz des Trimers bezogen auf die funktionellen Gruppen bestimmt werden. In Tabelle 28 sind die ermittelten Flächenanteile des Edukts (PDI-Trimer) und der drei Produktspezies sowie der errechnete Umsatz ( $X_{Trimer}$ ) für einen theoretischen Umsatz von 0,25 zusammengefasst.

**Tabelle 28:** Flächenanteile für das Edukt (PDI-Trimer) und die drei Produktspezies (mit EtOH modifiziertes PDI-Trimer) sowie der daraus berechnete Umsatz bezogen auf die funktionellen Gruppen für einen theoretischen Umsatz von 0,25.

$X_{theoretisch}$	Flächenanteil				$X_{Trimer}$
	Edukt	+ EtOH	+ 2 EtOH	+ 3 EtOH	
0,25	0,393	0,416	0,165	0,026	0,275

Der aus den Peakflächen berechnete partielle Umsatz des Trimers liegt mit 0,275 etwas höher als der theoretische Umsatz von 0,25, der Unterschied ist aber gering. Bei dem hier dargestellten theoretischen Umsatz von 0,25 entstehen, wie bereits anhand der GPC Messkurven zu erkennen ist, alle drei möglichen Produktspezies. Die einfach abgesättigte und damit difunktionelle Produktspezies ist die präferierte. Sie macht bei diesem Umsatz den größten Massenanteil (0,416) aus. Es bilden sich auch dreifach abgesättigte und damit unreaktive Spezies, die unerwünscht sind, da sie bei der späteren Schaumherstellung nicht mehr in das Polymernetzwerk eingebaut werden können. Der Massenanteil dieser Spezies liegt allerdings bei diesem Umsatz lediglich bei 0,026.

Für alle sechs theoretischen Umsätze bezogen auf die reaktiven Gruppen des Edukts ( $X_{\text{theoretisch}}$ ) wird auf die hier dargestellte Weise sowohl für das Trimer als auch das Pentamer der partielle Umsatz berechnet ( $X_{\text{Trimer}}$  und  $X_{\text{Pentamer}}$ ). Zusätzlich kann aus den bestimmten NCO-Werten (siehe Anhang, Tabelle XVI) der tatsächliche durchschnittliche Umsatz für alle Eduktspezies ( $X_{\text{NCO-Wert}}$ ) berechnet werden. In Tabelle 29 sind die so erhaltenen Werte zusammengefasst.

**Tabelle 29:** Zusammenfassung der berechneten Gesamtumsätze aus dem NCO Wert sowie der nach Formel (26) berechneten partiellen Umsätzen für das Trimer bzw. Pentamer für die sechs theoretischen Umsätze.

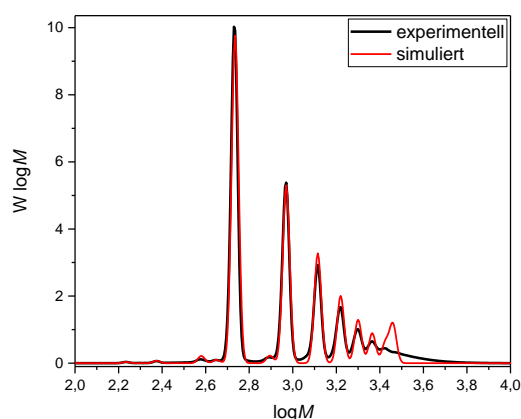
$X_{\text{theoretisch}}$	$X_{\text{NCO-Wert}}$	$X_{\text{Trimer}}$	$X_{\text{Pentamer}}$
0,05	0,049	0,027	0,041
0,10	0,099	0,125	0,148
0,15	0,144	0,182	0,209
0,20	0,201	0,211	0,228
0,25	0,245	0,275	0,286
0,40	0,409	0,422	0,472

Beim Vergleich von theoretisch angestrebtem und tatsächlich erreichtem Gesamtumsatz ( $X_{\text{NCO-Wert}}$ ) ergeben sich eher geringe Unterschiede. In den meisten Fällen liegt der tatsächliche Umsatz etwas niedriger, da der theoretische Wert einem vollständigen Umsatz (Ausbeute von 100%) entspricht. Auch im Vergleich der jeweiligen Umsätze für Trimer und Pentamer mit dem theoretischen Umsatz zeigen sich nur geringe Abweichungen. Sie liegen bei maximal 0,072 für das Pentamer und 0,032 für das Trimer. Der partielle Umsatz liegt immer über dem theoretischen, lediglich beim geringsten Umsatz ergibt sich ein niedrigerer Wert. Dies ist

darauf zurückzuführen, dass bei diesem geringen Umsatz nur eine Schulter für die einfach modifizierte Spezies zu sehen ist (vgl. Abbildung 70b) die Anpassung von Gauß-Kurven an die Produktpeaks ist somit erschwert und ungenauer. Aus einem ähnlichen Grund sind auch die Abweichungen beim Pentamer größer als beim Trimer, da sich hier nur der Peak der einfach abgesättigten Produktspezies klar vom Edukt unterscheiden lässt. Es ergibt sich ein Doppelpeak mit breiter rechter Flanke (vgl. Abbildung 70b), sodass sich die weiteren Produktpeaks deutlich schwerer anpassen lassen als beim Trimer und die Genauigkeit abnimmt.

### *Darstellung der Simulation*

Die Simulation wurde von Dr. Marco Drache eigens für diese Anwendung in C++ entwickelt und läuft unter Windows. Ziel der Simulation ist es die Produktverteilung aus der Reaktion von kommerziell erhältlichem PDI-Trimer und EtOH zu simulieren. Bei den Edukt- und Produktspezies handelt es sich um Moleküle mit einer exakten Masse, daher wird eigentlich eine diskrete Produktverteilung erhalten. Da in der GPC eine Verbreiterung stattfindet, werden keine scharfen Signale wie beispielsweise im ESI erhalten, sondern Peaks. Daher muss für den Vergleich von Experiment und Simulation eine Verbreiterung der diskreten Masse-Signale der Molmassenverteilung vorgenommen werden. Diese sollte so durchgeführt werden, dass die Simulation die experimentell erhaltene Molmassenverteilung gut wiedergeben kann, dafür wird ein Parameter verwendet. Die Verbreiterung wird nach der von *Buback et al.*<sup>[198]</sup> beschriebenen Methode durchgeführt. Anhand des Vergleichs der simulierten und experimentellen Molmassenverteilung des Eduktes (siehe Abbildung 72) wird die Güte der Anpassung mithilfe der Verbreiterung überprüft. Beide Verteilungen sind äquidistant interpoliert im Bereich für  $\log M$  von 0 bis 8 mit 1600 Punkten, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.



**Abbildung 72:** Simulierte (rot) und tatsächliche, experimentell erhaltene (schwarz) Molmassenverteilung für das Edukt im Vergleich.

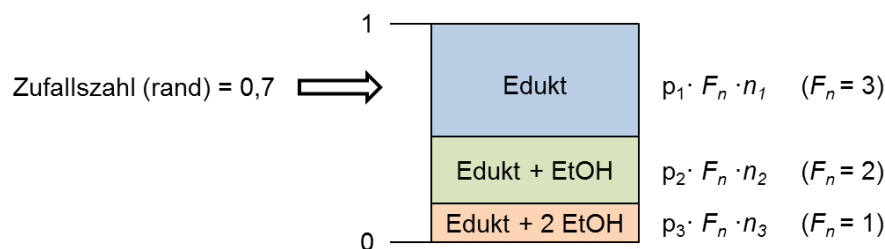
Der für die Simulation gewählte Verteilungsparameter von 0,016 ist offenbar gut geeignet. Bis zu einer Funktionalität von  $F_n = 8$ , bis zu der im Experiment klar sichtbare Peaks erhalten werden, stimmen die simulierte und die gemessene Verteilung überein, lediglich bei höheren Funktionalitäten bzw. Molekulargewichten weicht die Simulation ab. Dies ist damit zu begründen, dass wie bereits erwähnt bei hohen Molekulargewichten eine breite rechte Flanke entsteht und weitere höher funktionelle Eduktspezies vorliegen, deren genaue Funktionalität bzw. Masse in der GPC und Anteil an der Gesamtverteilung unbekannt ist und somit durch die Simulation nicht genau wiedergegeben werden kann.

Neben dem Verteilungsparameter zur Anpassung der Peakbreite ist auch die Lage der Peaks wichtig für die Übereinstimmung der simulierten und tatsächlichen Produktverteilung. Wie bereits erwähnt entsprechen die Massen der Edukte die in der GPC erhalten werden nicht den tatsächlichen und auch die Differenz zwischen dem jeweiligen Edukt und dem einfach abgesättigten Produkt bzw. zwischen den verschiedenen stark abgesättigten Produktspezies entspricht nicht der Masse von EtOH. Darum wird die Lage der Peaks in der Simulation auf die aus den Experimenten ermittelten Werte festgelegt. Klar trennen lassen sich die Edukt- und Produktspezies, wie bereits erwähnt, nur für das Trimer und in geringerem Maße auch für das Pentamer. Daher werden nur für die Trimer- und Pentamerspezies getrennt voneinander die entsprechenden Produktspektren simuliert.

Für die Durchführung der Simulation werden neben dem Verteilungsparameter, der nicht variiert wird, weitere Parameter festgelegt. Dies sind zum einen zwei weitere konstante Parameter und vier bzw. für das Pentamer fünf Größen, die für jede Simulation verändert werden. Die unveränderten Parameter sind das Raster (1600 Punkte) und die Ensemblegröße, welche



der Anzahl an Molekülen, die für die Simulation verwendet werden, entspricht und hier auf  $10^6$  Moleküle festgelegt wird. Für die sechs untersuchten unterschiedlichen Ansätze wird jeweils der Umsatz variiert und als Parameter für die Simulation angegeben. Er entspricht nicht dem theoretisch vorgesehenen Umsatz ( $X_{theoretisch}$ ), sondern dem jeweils aus den Flächen der Edukt- und Produktpeaks ermittelten partiellen Umsätzen für das Trimer bzw. Pentamer (vgl. Tabelle 29). Die anderen drei bzw. vier veränderlichen Parameter für die Simulation sind die Reaktivitätsparameter, sie variieren mit dem jeweiligen Umsatz und der untersuchten Spezies (Trimer oder Pentamer). Sie werden für die Edukt- ( $p_1$ ) und reaktive Produktspezies ( $p_2$  (Edukt + 1 EtOH) und  $p_3$  (Edukt + 2EtOH) für das Trimer, für das Pentamer zusätzlich noch  $p_4$  (Edukt + 3 EtOH)) angegeben und können zwischen 0 und 1 liegen. Multipliziert mit der Funktionalität der jeweiligen Spezies ergeben sie die relative Reaktionswahrscheinlichkeit. Nach Festlegung dieser Parameter kann die Simulation durchgeführt werden. Der Ablauf einer solchen Simulation ist im Folgenden für das Trimer anhand eines vereinfachten Schemas (vgl. Abbildung 73) erklärt.



**Abbildung 73:** Vereinfachtes Übersichtsschema für den Ablauf einer Monte Carlo Simulation für die Produktverteilung der Trimer Spezies nach der Reaktion mit Ethanol (EtOH).

Beim Trimer gibt es drei reaktive Spezies (eine Edukt- und zwei Produktspezies), die in Abbildung 73 durch die drei gefärbten Sektoren (blau, grün und orange), repräsentiert werden. Die Größe der Sektoren richtet sich nach der aktuellen Reaktionswahrscheinlichkeit (berechnet aus den Reaktivitätsparametern ( $p_1$ ,  $p_2$  und  $p_3$ ) und  $F_n$ ) und der aktuellen Zahl der Moleküle dieser Spezies ( $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$ ). Zu Beginn der Reaktion entspricht  $n_1$  also der Gesamtzahl an Molekülen ( $10^6$ ) die beiden reaktiven Produktspezies sind noch nicht vorhanden und es liegt nur der blaue Sektor vor, mit fortschreitender Reaktion bzw. Simulation ändert sich die Größe der Sektoren aber. Für die Simulation wird nun zunächst eine Zufallszahl (rand) zwischen 0 und 1 gewählt (hier 0,7), dadurch wird eine reaktive Edukt- oder Produktspezies ausgewählt (symbolisiert durch den Pfeil) in diesem Fall der Sektor des Edukts (blau). Je größer also der Sektor ist, desto wahrscheinlicher ist es, dass er getroffen wird. Aus dem Ensemble der durch die Zufallszahl getroffenen Spezies wird zufällig ein Molekül ausgewählt und EtOH addiert,

das heißt die Funktionalität wird um eins gesenkt und die Molmasse erhöht. Das Molekül wird damit in die nächste Spezies (hier von blau nach grün) überführt. Sollte das gewählte Molekül aus dem Ensemble der zweifach abgesättigten Spezies (orange) stammen, wird es durch die Reaktion in das Ensemble der unreaktiven dreifach abgesättigten Spezies (nicht dargestellt) überführt und kann somit nicht erneut reagieren, es wird dann für weitere Reaktionsschritte nicht mehr berücksichtigt. Dieses beschriebene Vorgehen wird nun wiederholt, dabei wird die Anzahl der Wiederholungen bzw. Reaktionen nach Formel (26) bestimmt.

$$\text{Anzahl Reaktionen} = X_{\text{Eduktspezies}} \cdot F_n \cdot n_{\text{Moleküle}} \quad (26)$$

Mit:

$X_{\text{Eduktspezies}}$  = Umsatz (bezogen auf die funktionellen Gruppen) des Edukts berechnet aus den Flächenanteilen der GPC Peaks (hier  $X_{\text{Trimer}}$  bzw.  $X_{\text{Pentamer}}$ )

$F_n$  = Funktionalität der Eduktspezies (hier 3 für das Trimer bzw. 4 für das Pentamer)

$n_{\text{Moleküle}}$  = Anzahl der Moleküle die für die Simulation angenommen werden (hier  $10^6$ )

Für das Trimer ( $F_n = 3$ ) werden bei einem Umsatz ( $X_{\text{Trimer}}$ ) von 0,245 im Rahmen der Simulation also z.B. 735000 Reaktionen durchgeführt. Am Ende wird dann ein Produktspektrum erhalten, aus dem die entsprechende Molmassenverteilung begrenzt für den Bereich des Trimers bzw. Pentamers generiert wird.

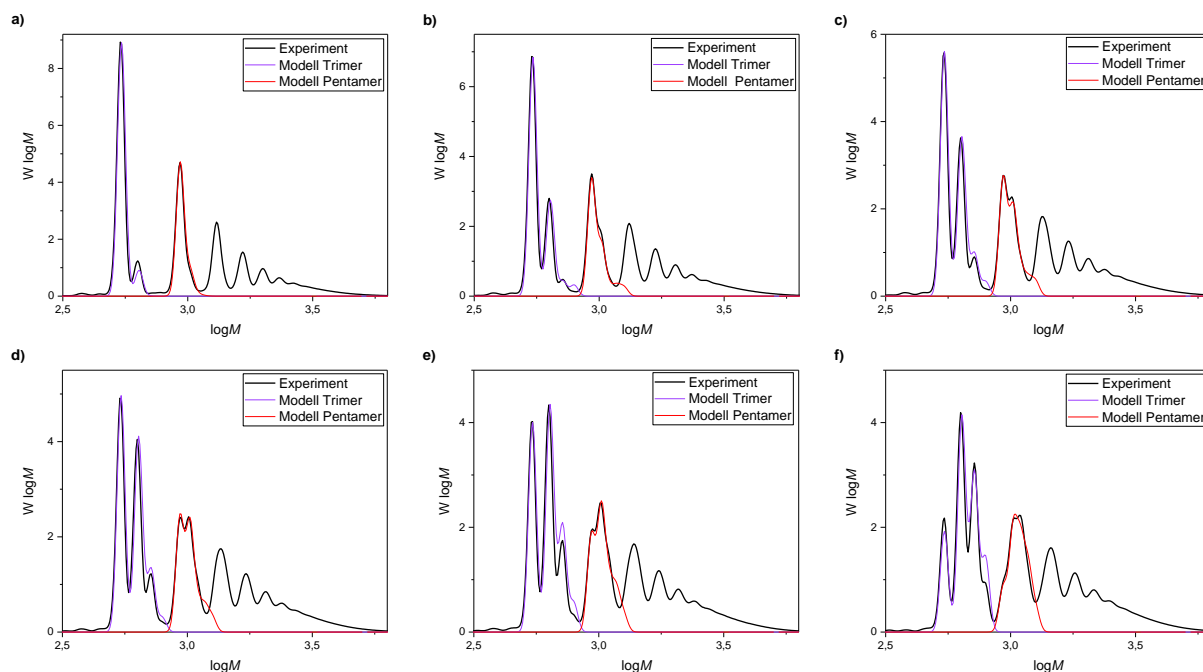
Die Simulation wird mit einer stochastischen Optimierung (umgesetzt in Python) gekoppelt, die die Simulation steuert. Ziel dieser Optimierung ist es die gemessene Molmassenverteilung bestmöglich beschreiben zu können. Als Kriterium wird dabei die Abstandskadratsumme  $d^2$  (auf der y-Achse) zwischen gemessener und simulierter Molmassenverteilung benutzt, welche minimiert werden soll. Um dieses Ziel zu erreichen werden für das Trimer vier und für das Pentamer fünf Freiheitsgrade (Fitparameter) variiert. Dies sind zum einen die Reaktivitätsparameter  $p_1$  bis  $p_3$  bzw.  $p_4$  für das Pentamer zum anderen kommt noch ein Flächenparameter (A) hinzu. Letzterer berücksichtigt, dass nur Ausschnitte der Molmassenverteilung im Bereich des Trimers bzw. Pentamers betrachtet werden und sich die Signale der unterschiedlichen Spezies überlagern, sodass Produktanteile außerhalb der begrenzten betrachteten Bereiche bei der Flächenbestimmung nicht berücksichtigt werden. Als Beschränkungen (*constraints*) für die Fitparameter wird festgelegt, dass die Werte für die Reaktivitätsparameter (p) zwischen 0 und 1 liegen und maximal 10% Flächendefekt auftreten, also A zwischen 0,9 und 1 liegt. Als Optimierungsalgorithmus wird ein Metropolis Hastings Algorithmus<sup>[199-200]</sup> verwendet und es

werden 10000 Optimierungsschritte durchgeführt. Der Ablauf eines Optimierungsschrittes wird im Folgenden kurz erklärt.

Zunächst wird mit den gerade gültigen Parametern für  $p$  und  $A$  die Simulation nach dem oben beschriebenen Schema durchgeführt und anschließend  $d^2$  berechnet. Ist der Wert für  $d^2$  kleiner als der vorherige wird der Optimierungsschritt akzeptiert. Ist der Wert größer, wird der Quotient aus dem vorherigen und dem neuen Wert von  $d^2$  gebildet und eine Zufallszahl zwischen 0 und 1 gezogen, ist diese Zahl kleiner als der Quotient, wird der Optimierungsschritt akzeptiert, ist sie größer, wird der Schritt verworfen. Danach erfolgt eine Mutation aller Parameter und mit diesem neuen Parametersatz wird der nächste Optimierungsschritt durchgeführt. Für die Mutation wird ein Mutationsparameter (hier 0,005) festgelegt, der steuert, wie stark sich die Parameter im Vergleich zum letzten Optimierungsschritt verändern können. Er beschreibt die Halbwertsbreite einer Gauß-Verteilung (Wahrscheinlichkeitsverteilung) aus der dann ein Punkt ausgewählt wird. Das heißt zum einen, dass die Wahrscheinlichkeit einen Punkt in der Mitte auszuwählen höher ist als aus den Randbereichen und zum anderen ist die Verteilung schmaler, je geringer der Mutationsparameter ist. Der beschriebene Vorgang für einen Optimierungsschritt wird wiederholt, bis 10000 Optimierungsschritte durchgeführt wurden.

#### *Diskussion der Ergebnisse aus der Simulation*

Aus den Simulationen kombiniert mit dem Optimierungsalgorithmus werden zum einen die vier bzw. für das Pentamer fünf Fitparameter ( $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$ , ( $p_4$ ),  $A$ ) und zum anderen die simulierte Produktkurven (äquidistant) begrenzt auf den Bereich der Trimer- bzw. der Pentamer-spezies erhalten. Letztere sind in Abbildung 74 dargestellt.



**Abbildung 74:** Vergleich der äquidistanten Molmassenverteilungen aus der GPC (schwarz) mit den simulierten Verteilungen für die Trimer- (lila) und Pentamerspezies (rot) für alle Umsätze. a) 0,05 b) 0,10 c) 0,15 d) 0,20 e) 0,25 f) 0,40.

Für alle Umsätze ergeben sich sehr gute Übereinstimmungen der Ergebnisse aus Simulation (lila bzw. rote Kurve) und Experiment (schwarze Kurve). Die Simulation ist also gut geeignet, um die experimentellen Ergebnisse widerzuspiegeln. Vor allem für den Eduktpeak und die einfach abgesättigten Produktspezies ergeben sich kaum Abweichungen. Aufgrund der Überlagerung der Peaks von höher abgesättigten Spezies mit den Peaks der nächsten Spezies ist die rechte Flanke der Peaks ungenauer. Der Anteil an höher abgesättigten Spezies wird daher durch die Simulation teilweise geringfügig überschätzt. Klar sichtbar ist aber dennoch, dass mit steigendem Anteil an EtOH bzw. steigendem Umsatz der Anteil höher abgesättigter und damit zum Teil unreaktiver Spezies zunimmt.

Die simulierten Kurven ergeben sich mithilfe der Verwendung der optimalen Reaktivitätsparameter aus der Optimierung für die Simulation. In Tabelle 30 sind daher die aus der Optimierung erhaltenen und für die Modellkurven verwendeten Fitparameter für Trimer und Pentamer zusammengefasst, wobei die Reaktivitätsfaktoren mit der jeweiligen Funktionalität multipliziert sind um die relativen Reaktivitäten zu erhalten.

Tabelle 30: Zusammenfassung der Zielparameter aus der Optimierung für das Trimer und das Pentamer.

	Trimer				Pentamer				
$X_{\text{theoretisch}}$	$p_1 \cdot 3$	$p_2 \cdot 2$	$p_3 \cdot 1$	A	$p_1 \cdot 4$	$p_2 \cdot 3$	$p_3 \cdot 2$	$p_4 \cdot 1$	A
0,05	1,106	0,130	0,566	0,994	0,261	0,229	0,969	0,374	0,993
0,10	0,177	0,203	0,840	0,959	0,093	0,159	0,927	0,461	0,928
0,15	0,446	0,425	0,639	0,952	0,172	0,203	0,622	0,578	0,935
0,20	0,649	0,540	0,514	0,932	0,236	0,226	0,800	0,466	0,942
0,25	0,685	0,606	0,469	0,929	0,351	0,324	0,722	0,443	0,929
0,40	0,764	0,572	0,459	0,957	0,641	0,556	0,613	0,348	0,951

Zum einen ist an den Werten für A erkennbar, dass die Abweichung in der Flächengröße durch das Begrenzen der Peaks gering ist und bei maximal 7,2% liegt, für das Pentamer, bei dem die Trennung der Peaks unschärfer ist, ergeben sich insgesamt etwas höhere Abweichungen. Betrachtet man die Reaktivitätsparameter lassen sich unterschiedliche Zusammenhänge feststellen. Zunächst unterscheiden sich jeweils ( $p_1 \cdot 3$ ) und ( $p_2 \cdot 2$ ) nicht so stark untereinander, ebenso gilt dies für ( $p_1 \cdot 4$ ) im Vergleich zu ( $p_2 \cdot 3$ ), wobei in vielen Fällen der Wert für ( $p_2 \cdot 2$ ) bzw. ( $p_2 \cdot 3$ ) geringfügig niedriger liegt. Dies ist darauf zurückzuführen ist, dass es sich hier um die zweite Reaktionsstufe handelt. Das heißt es muss zum einen bereits eine Reaktion stattgefunden haben und zum anderen ist durch diese erste Reaktion die Menge an EtOH bereits verringert. Die Parameter für ( $p_3 \cdot 1$ ) bzw. ( $p_3 \cdot 2$ ) und ( $p_4 \cdot 1$ ) schwanken aufgrund der größeren Ungenauigkeit an der jeweiligen rechten Flanke der Peaks stärker und zeigen keine eindeutigen Trends, sie werden in den weiteren Betrachtungen daher nicht berücksichtigt.

Im Vergleich der unterschiedlichen Modifizierungsgrade (Zielumsätze) ergibt sich sowohl beim Trimer als auch beim Pentamer eine Zunahme der relativen Reaktivität ( $p_1 \cdot 3$ ) und ( $p_2 \cdot 2$ ) bzw. ( $p_1 \cdot 4$ ) und ( $p_2 \cdot 3$ ) mit steigendem Modifizierungsgrad. Davon weicht lediglich die Probe 0,05 ab, Grund hierfür ist wie bereits erwähnt die höhere Ungenauigkeit aufgrund des sehr geringen Umsatzes. Die Zunahme der Reaktivitäten lässt sich darauf zurückführen, dass mit steigendem Modifizierungsgrad der molare Anteil an Ethanol in der Mischung zu Beginn der Reaktion höher ist, dadurch sind die einzelnen Eduktmoleküle besser zugänglich und können besser reagieren. Zwischen ( $p_1 \cdot 3$ ) und ( $p_2 \cdot 2$ ) bzw. ( $p_1 \cdot 4$ ) im Vergleich zu ( $p_2 \cdot 3$ ) ergeben sich wie bereits erwähnt nur geringe Unterschiede, was darauf schließen lässt, dass die Reaktion einer funktionellen Gruppe wenig bis keinen Einfluss auf die Reaktivität der anderen Gruppen

eines Moleküls hat. Entscheidend für die Reaktivität ist hier die Zugänglichkeit des Moleküls und nicht die der einzelnen reaktiven Gruppen. Die Unterschiede in den Anteilen der verschiedenen Produkte ergeben sich also nur aufgrund der statistisch geringeren Wahrscheinlichkeiten für die stärker abgesättigten Spezies zu reagieren. Das bedeutet, dass nicht die gewünschte gleichmäßige Verteilung des EtOH auf alle Moleküle erfolgt, sondern auch unerwünschte unreaktive Spezies entstehen, deren Anteil mit steigendem Umsatz zunimmt. Auch zwischen dem Trimer und dem Pentamer ergeben sich Reaktivitätsunterschiede. Zwar zeigen beide vergleichbare Trends bezüglich der relativen Reaktivitäten bei verschiedenen Absättigungsgraden, im Vergleich der Werte untereinander ergeben sich aber für das Trimer ausschließlich höhere Werte bei gleichem Modifizierungsgrad. Demnach scheint das Trimer eine bessere Zugänglichkeit und damit Reaktivität aufzuweisen als das Pentamer.

### *Zusammenfassung*

Die einfache Monte Carlo Simulation ist sehr gut geeignet, um die experimentell erhaltenen Molmassenverteilungen darzustellen. Die Ergebnisse zeigen, dass die relative Reaktivität der Edukt- und Produktspezies durch den Modifizierungsgrad beeinflusst wird. Dabei spielt die Zugänglichkeit des Moleküls an sich und nicht der unterschiedlichen funktionellen Gruppen eine Rolle. Im Vergleich der unterschiedlich stark modifizierten Produktspezies einer Eduktspezies nimmt lediglich aus statistischen Gründen mit geringerer Funktionalität des Moleküls die Reaktionswahrscheinlichkeit ab. Dementsprechend ergeben sich bei höheren Umsätzen auch monofunktionelle und vollständig abgesättigte Moleküle, die beim Schäumvorgang zu losen Kettenenden bzw. nicht ins Polymernetzwerk eingebauten Molekülen führen. Daher sollte zur Herstellung von Quasi-Prepolymeren kein zu hoher Absättigungsgrad gewählt werden, andernfalls resultiert ein zu hoher Anteil unreaktiver Spezies, unter dem die Eigenschaften der mit den Quasi-Prepolymeren hergestellten Schäume leiden können. Bis zu einem Absättigungsgrad von 25% ( $X_{theoretisch} = 0,25$ ) entstehen aufgrund der statistisch geringeren Reaktionswahrscheinlichkeit für di- und monofunktionelle Spezies aber dennoch überwiegend die gewünschten einfach abgesättigten Trimerspezies, sodass eine Verwendung der modifizierten PDI-Trimere mit diesem Absättigungsgrad auch aufgrund der bisherigen Ergebnisse aus anderen Kapiteln sinnvoll erscheint.

#### 4.4.3 Vergleich der Eigenschaften von Schäumen mit Quasi-Prepolymeren

Die Quasi-Prepolymere, die alle auf Basis eines mit Ethanol modifizierten PDI-Trimers mit 25% Absättigung hergestellt werden, sollen nun als B-Komponente in der konventionellen Schaumherstellung eingesetzt werden. Bei der Herstellung von Schäumen mit Vorreaktion war die Mischung von PDI-Trimer und PDI vielversprechend für die Synthese von Schäumen einer angemessenen Härte und Dichte. Zudem sind diese Quasi-Prepolymere aufgrund ihrer im Vergleich geringeren Viskosität für die Verarbeitung und homogene Durchmischung aller Komponenten von Vorteil und sind verhältnismäßig stabil. Es werden daher Quasi-Prepolymere mit unterschiedlichen Gehalten an PDI hergestellt und für die Schaumherstellung auf konventionelle Weise genutzt (Durchführung: siehe Kapitel 3.3.4).

##### Anpassungen der Schaumrezepturen

Durch die Verwendung der Quasi-Prepolymere ergeben sich verschiedene Anpassungen der Rezepturen und Verarbeitung für eine erfolgreiche Schaumherstellung. In Tabelle 31 sind die individuellen Schaumrezepturen für Schäume mit Quasi-Prepolymeren mit unterschiedlichem PDI-Gehalt aufgeführt. Der Probenname entspricht jeweils dem Verhältnis der Äquivalente von PDI-Trimer+Ethanol-Quasi-Prepolymer zu PDI im Quasi-Prepolymer. Zudem sind auch die Viskositäten und NCO-Werte der einzelnen Quasi-Prepolymere aufgelistet, eine genaue Zusammensetzung derselben ist dem Anhang (Tabelle XV) zu entnehmen.

**Tabelle 31:** Schaumrezepturen für Schäume mit Quasi-Prepolymeren mit unterschiedlichem PDI-Gehalt im Vergleich (Index =80) sowie Viskosität und NCO-Wert der verwendeten Quasi-Prepolymere; Stabi. 1 = Tegostab® BF2370.

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	Stabi. 1 [wt%]	SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	TMG [wt%]	Prepolymer [Tle]	$\eta_{\text{frisch}}$ [mPa · s]	NCO-Wert [%]
1/0	40	2,5	1,5	3,0	0,40	1,0	0,20	195,7 * (Prep 2)	45000	8,0
9/1	40	2,5	1,5	3,0	0,40	1,0	0,20	155,0 * (PDI-Prep 1)	28600	10,1
7/3	40	2,5	1,5	3,0	0,40	1,0	0,20	144,6 * (PDI-Prep 2)	10900	10,8
1/1	40	2,5	1,5	3,0	0,40	1,0	0,20	125,6 * (PDI-Prep 3)	3300	12,5

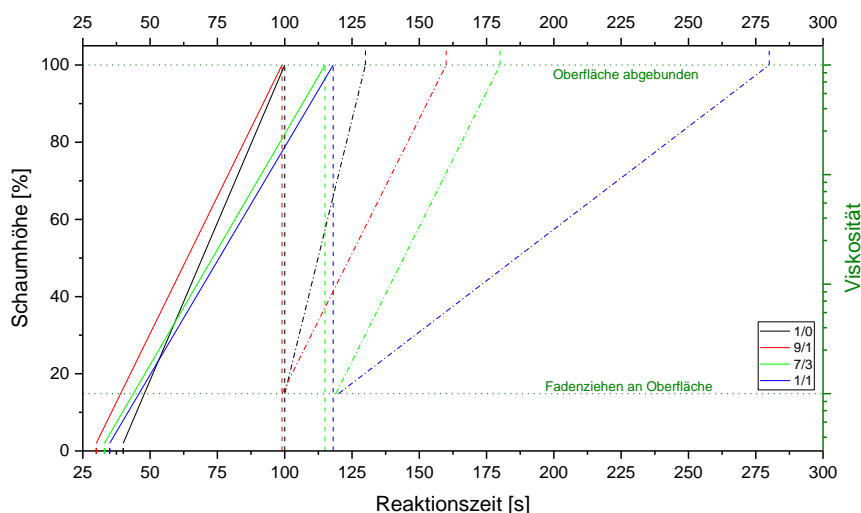
\*temperiert auf 45 °C

Aufgrund der meist hohen Viskositäten muss das Quasi-Prepolymer auf 45 °C temperiert werden, um eine gute Vermischung aller Komponenten zu gewährleisten. Wie bereits anhand

des Vergleichs der Quasi-Prepolymere aus Tabelle 27 festgestellt wurde, kann durch die Zugabe von PDI zu den Quasi-Prepolymeren deren Viskosität aber deutlich verringert werden. Dies bestätigt sich auch bei Vergleich der Quasi-Prepolymere mit unterschiedlichem PDI-Gehalt, je mehr PDI enthalten ist, desto geringer ist die Viskosität. Die Viskosität von PDI-Prep 2 bei 45 °C liegt im Bereich der Viskosität des reinen PDI-Trimers bei Umgebungstemperatur, der Wert für das PDI-Prep 3 sogar nochmal 70% niedriger. Diese beiden Quasi-Prepolymere können bei einer Temperierung auf 45 °C gut verarbeitet und homogen mit den übrigen Schaumkomponenten vermischt werden. Des Weiteren wird im Vergleich zu Schäumen mit Vorreaktion die Gelkatalysatorkonzentration erhöht, allerdings wird weiterhin kein organischer Zinnkatalysator benötigt. Da die Schäume mit Quasi-Prepolymeren in ersten Versuchen bedingt durch die zu hohe Viskosität der Reaktionsmischungen eine sehr hohe Dichte aufwiesen, wird zudem der Index auf 80 gesenkt, so kann die Dichte der Schäume verringert werden.

### Reaktionszeiten

In Abbildung 75 sind die Viskositäts- bzw. Steigprofile für die Schäume mit unterschiedlichen Quasi-Prepolymeren dargestellt.



**Abbildung 75:** Steig- und Viskositätsdiagramm für Schäume mit Quasi-Prepolymeren mit verschiedenem PDI-Anteil im Vergleich. Durchgehende Linien entsprechen dem Steigprozess (linke y-Achse), Punkt-Strich Linien zeigen die Viskositätszunahme (rechte y-Achse). Die senkrechten gestrichelten Linien verdeutlichen das Ende der Steigzeit.

Die Startzeiten der Schäume sind alle recht ähnlich, tendenziell verringern sie sich mit steigendem PDI-Anteil im Quasi-Prepolymer leicht. Die Steigzeiten sind für die beiden Schäume mit geringem PDI-Anteil nahezu identisch und kürzer im Vergleich zu den ebenfalls recht



ähnlichen Werten bei hohem PDI-Anteil. Das Verhältnis zwischen Steig- und Startzeit liegt hier zwischen 2,5 und 3,5 und damit etwa im Bereich des bisher bei allen anderen Schäumen beobachteten charakteristischen Verhältnisses. Bei der Viskositätszunahme ergeben sich im Vergleich der unterschiedlichen Quasi-Prepolymere deutlichere Unterschiede. Zwar liegt auch hier die Fadenziehzeit jeweils für die zwei Schäume mit hohem und die zwei mit niedrigem PDI-Anteil sehr ähnlich und für alle Schäume knapp nach der Steigzeit, bei der Abbindezeit ergibt sich aber eine sichtbare Verlangsamung mit steigendem PDI-Anteil. Diese Entwicklung zeigte sich auch beim Vergleich der Diisocyanat- und Polyisocyanat-Schäume bereits und ist auf die Verminderung der Funktionalität zurückzuführen (vgl. Kapitel 4.1.2). Insgesamt zeigen aber alle Schäume trotz der im Verhältnis zu den Schäumen aus Kapitel 4.2 und 4.3 geringeren Gelkatalysatorkonzentration kurze Reaktionszeiten. Die Start- und Steigzeiten liegen im Bereich der Zeiten für reine Diisocyanatschäume oder sogar darunter und die Abbindezeiten unter fünf Minuten für den 1/1-Schaum und unter drei Minuten für alle anderen Schäume.

#### *Korrelation der zusammengefassten Messergebnisse*

Auch die Eigenschaften der Schäume werden durch den PDI-Anteil im Quasi-Prepolymer stark beeinflusst. Tabelle 32 stellt zusammenfassend die aus allen Charakterisierungen erhaltenen Eigenschaften bzw. Messwerte für die Schäume mit Quasi-Prepolymeren mit unterschiedlichem PDI-Anteil dar. Farblich grün werden Eigenschaften markiert, die sich im vorgegebenen Zielbereich aus Tabelle 5 befinden. Die theoretischen Netzwerk-, Urethan- und Ureadichten können mit den einfachen zuvor verwendeten Formeln nicht mehr berechnet werden, da die genaue Zusammensetzung der Quasiprepolymere und deren Funktionalität nicht bekannt sind. Die Netzwerkdichte kann qualitativ insofern bewertet werden, dass sie mit steigendem PDI-Anteil im Quasi-Prepolymer sinken muss, da PDI nur eine Funktionalität von zwei aufweist und der Anteil an PDI-Trimer+EtOH Quasi-Prepolymer mit höherer Funktionalität im Quasi-Prepolymer abnimmt.

Tabelle 32: Zusammenfassung aller erhaltenen Messwerte für Schäume mit Quasi-Prepolymeren mit variierendem PDI-Anteil. Eigenschaften im Zielbereich sind grün hinterlegt.

	1/0	9/1	7/3	1/1
<b>Dichte [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	83,2	75,4	56,0	49,0
<b>Zellgröße [µm]</b>	356	313	354	439
<b>Bruchdehnung <math>\varepsilon</math> [%]</b>	92	103	130	120
<b>Zugfestigkeit <math>\sigma</math> [kPa]</b>	78	61	55	52
<b><math>CV_{40,1}/CV_{40,4}</math> [kPa]</b>	32,4/11,8	22,8/8,3	16,9/0,5	9,4/2,6
<b>Dämpfung<sub>1./4.</sub> [%]</b>	92/89	93/90	78/66	83/74
<b>Start<sub>4.Zykl.</sub> [%]</b>	17,3	23,3	33,1	9,9
<b><math>E_{comp, 1./4.}</math> [kPa]</b>	7,4/-	7,0/-	2,5/-	1,0/-
<b><math>DVR</math> [%]</b>	3,9	7,9	14,4	1,3
<b><math>T_{g,DMA}</math> [°C]</b>	-30,2	-32,4	-30,6	-33,8
<b><math>\tan \delta_{Max}</math></b>	40,5/0,46	41,4/0,45	37,0/0,35	-16,6/0,40
<b><math>\tan \delta</math> bei 22 °C</b>	0,319	0,310	0,304	0,255

In Abbildung 76 sind die Korrelationen ausgewählter Messgrößen aus Tabelle 32 mit den fünf typischen Schaumeigenschaften (Dichte,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $CV_{40}$  und  $DVR$ ) und der PDI-Anteil im Quasi-Prepolymer dargestellt.

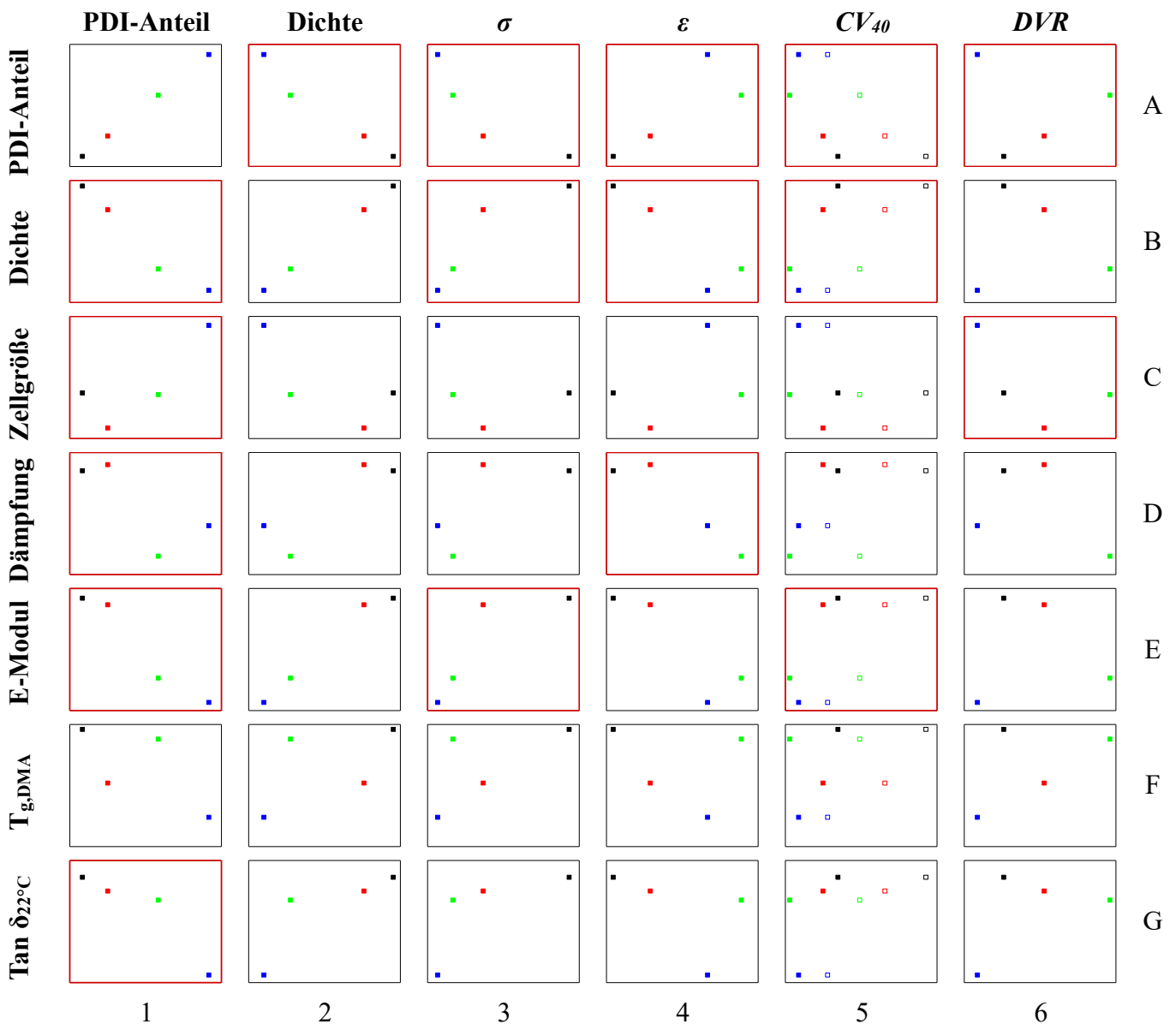


Abbildung 76: Zusammenfassung der Korrelationsplots für die fünf Zielgrößen (Dichte,  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $CV_{40}$  und  $DVR$ ) und den PDI-Anteil (x-Achsen) mit ausgewählten Messgrößen (y-Achsen). Die Spalten bezeichnen jeweils die x-Achse, die Zeilen die y-Achse. Die Farbcodierung entspricht der aus Abbildung 75 (schwarz = 1/0, rot = 9/1, grün = 7/3, blau = 1/1). Für den  $CV_{40}$  wird sowohl der Wert aus dem 1. Zyklus (ungefülltes Quadrat) als auch 4. Zyklus (gefülltes Quadrat) angegeben. Zur Vereinfachung für Verweise im Text sind Spalten und Zeilen nummeriert. Die wichtigsten Korrelationsplots, auf die im Text verwiesen wird, sind rot umrahmt.

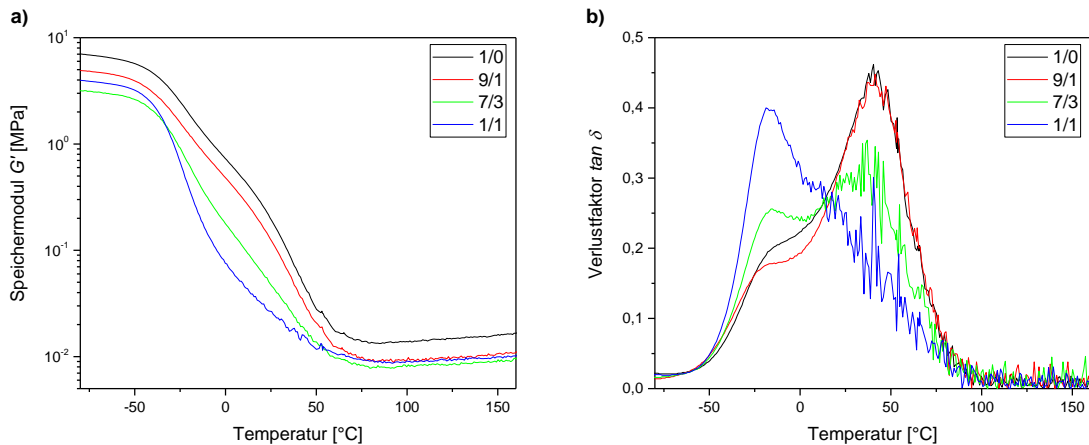
### Einfluss des PDI-Anteils

Mit steigendem Gehalt an PDI im Quasi-Prepolymer nimmt die Dichte des Schaumes stark ab (vgl. Abbildung 76 A2, B1). Ein ähnlicher Zusammenhang zeigte sich bereits beim Vergleich der Dichte von Polyisocyanat- und Diisocyanat-basierten Schäumen (vgl. Kapitel 4.1.2). Grund hierfür sind die geringere Vernetzungsdichte und damit verbundene langsamere Gelzeit. Nichtsdestotrotz liegen die Dichten aller Quasi-Prepolymer Schäume im Zielbereich (vgl. Tabelle 32) und für die beiden Schäume mit hohem PDI Gehalt (7/3 und 1/1) sogar

unterhalb der Dichte für PDI-Schäume und im Bereich der Schäume mit Vorreaktion. Alle weiteren Schaumeigenschaften korrelieren in einer ähnlichen Weise mit der Dichte wie mit dem PDI-Anteil im Quasi-Prepolymer, die Entwicklungen sind allerdings genau gegenläufig (vgl. Abbildung 76 Zeile B), sodass angenommen werden kann, dass die Dichte ein Haupteinflussfaktor bei den Eigenschaftsunterschieden ist. Weitere Korrelationen ergeben sich für den E-Modul, der mit steigendem PDI-Anteil bzw. abnehmender Dichte sinkt (vgl. Abbildung 76 E1) und dem  $\tan \delta$  bei 22 °C, der mit steigendem PDI-Anteil/abnehmender Dichte ebenfalls sinkt (vgl. Abbildung 76 G1). Für die drei Schäume in denen PDI enthalten ist zeigt sich zudem eine Korrelation von PDI-Anteil und Zellgröße, die Schäume werden etwas größer bei steigendem PDI-Anteil (vgl. Abbildung 76 C1). Die Zunahme der mittleren Zellgröße ist auf die zunehmende Steigzeit und die geringe durchschnittliche Funktionalität der Isocyanatkomponente mit steigendem PDI-Anteil zurückzuführen.

Aufgrund der abnehmenden durchschnittlichen Funktionalität der Isocyanatkomponente und damit auch der abnehmenden Vernetzungsdichte und Dichte sinkt bei steigendem PDI-Gehalt die Zugfestigkeit (vgl. Abbildung 76 A3, B3), die Bruchdehnung hingegen nimmt zu (vgl. Abbildung 76 A4, B4). Letztere liegt für alle Schäume im Zielbereich,  $\sigma$  hingegen nur für die beiden Schäume mit geringem PDI-Anteil (vgl. Tabelle 32). Bezüglich der Stauchhärte ergibt sich aus den gleichen Gründen ebenfalls eine Korrelation. Der  $CV_{40}$  nimmt im 1. Zyklus mit steigendem PDI-Anteil nahezu linear ab (vgl. Abbildung 76 A5, B5), liegt aber oberhalb des Zielbereichs (vgl. Tabelle 32). Im 4. Zyklus hat die Härte im Vergleich zum 1. Zyklus deutlich abgenommen, die Abnahme ist allerdings unterschiedlich stark ausgeprägt (vgl. Tabelle 32, Abbildung 76 A5), sodass der 7/3 Schaum vom linearen Trend abweicht. Zudem ergeben sich für alle Schäume hohe Dämpfungswerte, die aber nicht mit dem PDI-Anteil korrelieren (vgl. Abbildung 76 D1). Die hohen Dämpfungswerte und Startwerte im 4. Zyklus bei der Stauchhärtemessung, sowie die hohen Werte für den  $\tan \delta$  bei 22 °C gepaart mit den deutlichen Unterschieden im  $CV_{40}$  zwischen den Zyklen (vgl. Tabelle 32) sprechen für eine starke, je nach Schaum variierende Viskoelastizität, die den  $CV_{40}$  im 4. Messzyklus verfälscht.

Ein Grund für die Unterschiede und die in allen Fällen hohe Viskoelastizität ist der breite  $\tan \delta$  Peak bzw. Glasübergangsbereich (vgl. Abbildung 77).



**Abbildung 77:** Graphische Darstellung des a) Speichermoduls  $G'$  und b) Verlustfaktors  $\tan \delta$  im Temperaturbereich von  $-80\text{ °C}$  bis  $160\text{ °C}$  für Weichschäume mit unterschiedlichem PDI-Anteil im Quasi-Prepolymer.

Ähnlich wie bei den Schäumen mit Vorreaktion liegen hier Doppelpeaks im  $\tan \delta$  vor, je geringer der PDI-Gehalt ist, desto breiter ist der Übergang. Es ist zudem deutlich erkennbar, dass bei geringem PDI-Gehalt bzw. dem Schaum ohne PDI das zweite Maximum im Verlustfaktor bei etwa  $50\text{ °C}$  am höchsten ist, während unter  $0\text{ °C}$  eine Schulter im Kurvenverlauf zu erkennen ist. Für die Zusammensetzung 7/3 sind die Maxima ähnlich hoch, für die Zusammensetzung 1/1 zeigt sich ein ausgeprägter Peak unter  $0\text{ °C}$  und eine kleine Schulter oberhalb von  $0\text{ °C}$  aber bei niedrigeren Temperaturen als für die anderen Schäume, wodurch sich ein niedriger  $\tan \delta$  bei  $22\text{ °C}$  ergibt. Zudem zeigen die Kurven der Schäume mit höherem PDI-Gehalt bereits bei niedrigeren Temperaturen starke Schwankungen der Werte, ähnlich wie die Diisocyanat-basierten Schäume. Die Verschiebung der Maxima im Verlustfaktor wird durch den unterschiedlichen PDI-Gehalt in den Schäumen verursacht. Bei den Diisocyanat-Schäumen zeigte sich ein zweiter Glasübergang bei etwa  $70\text{ °C}$ , bei Schäumen mit PDI-Trimer und dem hier verwendeten Gehalt an Ethanol zeigte sich auch ein weiteres deutlich schwächer ausgeprägtes Maximum leicht oberhalb von  $50\text{ °C}$ . Durch die Mischung der Isocyanatkomponenten mit einem Teil des Polyols im Quasi-Prepolymer sind diese Maxima deutlich stärker ausgeprägt. Zudem zeigen alle Schäume über einen weiten Temperaturbereich hohe Dämpfungswerte, der Plateaubereich im  $G'$  mit einem nahezu konstanten Modul beginnt erst bei über  $50\text{ °C}$  (vgl. Abbildung 77a). Die Nutzungstemperatur liegt somit vollständig im Glasübergangsbereich und die Schäume sind daher stark dämpfend.

Auch bei  $70\text{ °C}$ , der Lagerungstemperatur für den  $DVR$  ist der Plateaubereich noch nicht vollständig erreicht. Dies führt auch zu den teilweise recht hohen Werten für den  $DVR$  (vgl. Tabelle 32). Dieser steigt mit zunehmendem PDI-Anteil zunächst deutlich an (vgl. Abbildung 76

A6), der niedrigste Wert wird allerdings für den 1/1 Schaum erhalten, nur zwei Werte liegen im Zielbereich (vgl. Tabelle 32). Der Schaum mit dem höchsten PDI-Anteil zeigt den niedrigsten  $\tan \delta$  bei Umgebungstemperatur, den schmalsten Glasübergangsbereich und den größten Anteil an Dämpfung bei niedrigen Temperaturen unter 0 °C (vgl. Abbildung 77b), wodurch sich der bessere *DVR* ergibt. Der zunächst beobachtete Anstieg mit steigendem PDI-Anteil ist zum einen auf die höheren Dämpfungswerte auch bei hohen Temperaturen (vgl. Abbildung 77b) zum anderen aber auch auf die abnehmende Netzwerkdicke und damit Rückstellkraft des Hartblocks zurückzuführen.

#### *Einfluss anderer Messgrößen*

Neben dem PDI-Anteil und der Dichte spielen auch noch andere Messgrößen und Rezepturbestandteile eine Rolle bei den Eigenschaftsunterschieden der Schäume. Zum einen zeigen vor allem die beiden fezzelligeren Schäume mit geringem PDI-Anteil (1/0 und 9/1) eine große Anzahl von Lunkern im Schaum. Dies kann durch die hohe Viskosität der Quasi-Prepolymere (vgl. Tabelle 31) verursacht werden und hat einen negativen Einfluss auf die Zug-Dehnungs-Eigenschaften. Die Probekörper der beiden Schäume enthielten große Lunker im Messbereich. Dadurch zerreißt der Schaum schneller, und die Zugfestigkeit und Bruchdehnung werden verfälscht und liegen niedriger. Durch eine geänderte Prozessführung könnte die Bildung der Lunker ggf. aber reduziert werden. Des Weiteren kann die Zellgröße, wie in anderen Kapiteln beobachtet, Einfluss auf den *DVR* haben. Mit Ausnahme des 7/3-Schaumes korreliert die Zellgröße hier ebenfalls mit dem *DVR* (vgl. Abbildung 76 C6). Der E-Modul, welcher vom PDI-Anteil beeinflusst wird, korreliert ebenso wie der PDI-Anteil tendenziell mit der Zugfestigkeit und Stauchhärte im 1. Zyklus (vgl. Abbildung 76 E3 bzw. E5). Zwischen der Dämpfung bei der Stauchhärtemessung und dem PDI-Anteil zeigt sich hingegen kein Zusammenhang, eine Verringerung derselben korreliert aber leicht mit einer Abnahme der Bruchdehnung (vgl. Abbildung 76 D4).

#### *Zusammenfassung*

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass eine Herstellung von Schäumen auf Basis von Quasi-Prepolymeren mit aliphatischen Isocyanaten ohne die Verwendung zinnorganischer Katalysatoren möglich ist. Die Schaumeigenschaften liegen überwiegend im Zielbereich, jedoch kann keiner der Schäume alle Eigenschaftskriterien erfüllen. Bei den Ergebnissen ist zu beachten, dass jeder Schaum nur einmal hergestellt wurde und nicht der exakte theoretisch errechnete NCO-Wert für die Quasi-Prepolymere erreicht werden konnte. Die starke Viskoelastizität der Schäume beeinflusst zudem die Ergebnisse der Stauchhärtemessung. Bei den Schäumen mit

einem geringen PDI-Gehalt ergeben sich durch die hohe Viskosität des Quasi-Prepolymers Inhomogenitäten im Schaum und die Härte und Dichte der Schäume liegen sehr hoch.

#### 4.4.4 Erste Optimierungen

Die Ergebnisse in Kapitel 4.4.3 zeigen, dass die Verwendung von PDI in den Quasi-Prepolymeren notwendig ist, um eine gute Verarbeitung zu gewährleisten und Eigenschaften nah am Zielbereich zu erhalten, kein Schaum konnte jedoch alle Kriterien erfüllen. Ziel des folgenden Kapitels ist es daher die Schaumeigenschaften weiter zu verbessern. Dazu werden zwei unterschiedliche Ansätze gewählt. Zum einen soll die vorhandene Schaumrezeptur für Quasi-Prepolymere optimiert werden, zum anderen soll anstelle eines Quasi-Prepolymers mit PDI ein NCO-terminiertes PDI-Prepolymer verwendet werden.

#### Optimierung der Schäume mit Quasi-Prepolymer

Um die Eigenschaften der Schäume mit Quasi-Prepolymeren mit PDI zu optimieren, werden auf Basis der Ergebnisse aus Kapitel 4.4.3 die Schaumrezepturen und Quasi-Prepolymer-Zusammensetzungen optimiert.

#### *Anpassungen der Schaumrezeptur*

In Tabelle 33 sind die optimierten Schaumrezepturen für zwei Quasi-Prepolymere dargestellt. Der Probenname entspricht wie auch in Kapitel 4.4.3 dem Verhältnis der Äquivalente von PDI-Trimer+Ethanol-Quasi-Prepolymer zu PDI im Quasi-Prepolymer. Zudem sind auch die NCO-Werte der einzelnen Quasi-Prepolymere aufgelistet, die genaue Zusammensetzung derselben ist dem Anhang (Tabelle XV) zu entnehmen.

**Tabelle 33: Optimierte Schaumrezepturen für Schäume mit Quasi-Prepolymeren mit unterschiedlichem PDI-Gehalt im Vergleich (Index =80) sowie Viskosität und NCO-Wert der verwendeten Quasi-Prepolymere; Stabi. 2 = Tegostab® B8783LF2.**

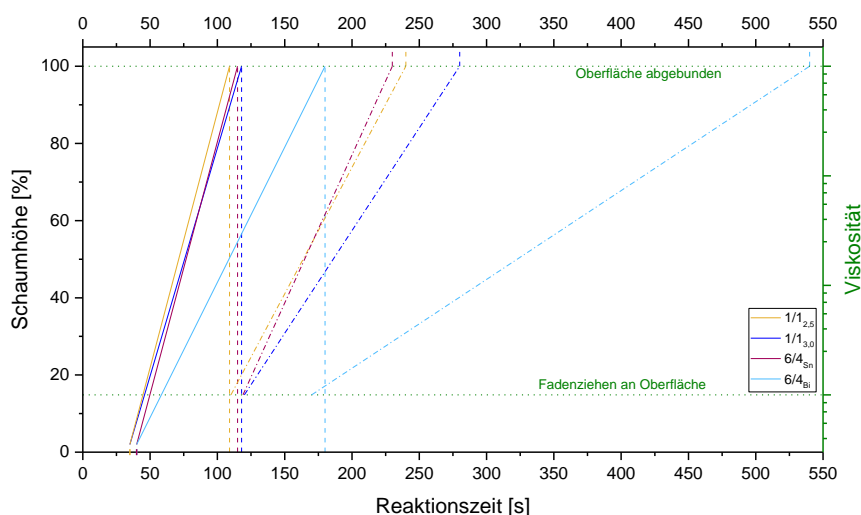
	CO <sub>2</sub> - Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	Stabi. 2 [Tle]	Zell- öffner [tle]	Gelkat. [wt%]	TMG [wt%]	Prepolymer [Tle]	NCO- Wert [%]
<b>1/1<sub>2,5</sub></b>	40	2,5	1,5	2,5	0,40	0,10	1,0 (SnNeo <sub>2</sub> )	0,20	110,7* (PDI-Prep 3)	12,5
<b>6/4<sub>Sn</sub></b>	40	2,5	1,5	2,5	0,40	0,10	1,0 (SnNeo <sub>2</sub> )	0,20	117,2* (PDI-Prep 4)	11,8
<b>6/4<sub>Bi</sub></b>	40	2,5	1,5	2,5	0,40	0,10	1,0 (BiNeo <sub>3</sub> )	0,20	117,4* (PDI-Prep 4)	11,8

\*temperiert auf 45 °C

Die Zusammensetzung des Quasi-Prepolymers von 7/3 erwies sich in Kapitel 4.4.3 hinsichtlich der Stauchhärte und des *DVR* als ungünstig, für die Zusammensetzung 1/1 hingegen waren die Zug-Dehnungs-Eigenschaften schlechter als für die Zusammensetzung 7/3. Daher wird neben dem bisher besten Mischungsverhältnis 1/1 (PDI-Prep 3) auch eine Zusammensetzung, die zwischen 7/3 und 1/1 liegt (6/4, PDI-Prep 4) verwendet, um zu überprüfen, ob so die Vorteile aus PDI-Prep 2 und 3 vereint werden können. Um den *DVR* zu verbessern, wird gegenüber den vorangegangenen Rezepturen bei den Optimierungsversuchen der Wassergehalt gesenkt. Des Weiteren wird auch die Stabilisatorzusammensetzung verändert, um so trotz des geringeren Wassergehalts die Dimensionsstabilität der Schäume zu gewährleisten. Zudem enthalten die Quasi-Prepolymer-Schäume in Kapitel 4.4.3  $\text{SnNeO}_2$ , da bei den Schäumen mit Vorreaktion das  $\text{BiNeO}_3$  eine sehr vielversprechende Alternative war, wird zusätzlich ein identischer Schaum mit dem Quasi-Prepolymer PDI-Prep 4 und Bismutkatalysator hergestellt.

### Reaktionszeiten

In Abbildung 78 sind die Viskositäts- bzw. Steigprofile für die drei Optimierungsschäume dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Zeiten des Schaumes mit der Zusammensetzung 1/1 und höherem Wassergehalt (3,0 pphp) aus Kapitel 4.4.3 (Probenbezeichnung 1/1) abgebildet. Zur besseren Unterscheidung wird dieser Schaum im Folgenden mit 1/1<sub>3,0</sub> bezeichnet.



**Abbildung 78:** Steig- und Viskositätsdiagramm für drei Optimierungsschäume und 1/1-Schaum aus Kapitel 4.4.3 (1/1<sub>3,0</sub>, blau) im Vergleich. Durchgehende Linien entsprechen dem Steigprozess (linke y-Achse), Punkt-Strich Linien zeigen die Viskositätszunahme (rechte y-Achse). Die senkrechten gestrichelten Linien verdeutlichen das Ende der Steigzeit.

Beim Vergleich der unterschiedlichen Quasi-Prepolymere ergeben sich für die Start- und Abbindezeit ähnliche Trends wie zuvor, mit steigendem PDI-Gehalt nehmen die Startzeit



geringfügig ab und die Abbindezeit zu. Die Steigzeit hingegen nimmt in diesem Fall bei einem höheren PDI-Anteil leicht ab. Die Fadenziehzeit liegt unmittelbar nach der Steigzeit, sodass in beiden Fällen dimensionsstabile Schäume entstehen. Insgesamt sind die Unterschiede bei allen Zeiten aber nur sehr gering und daher wenig entscheidend. Im Vergleich der Schäume mit einer Zusammensetzung von 1/1 aber unterschiedlichen Wassergehalt (1/1<sub>2,5</sub> und 1/1<sub>3,0</sub>) ergeben sich eine leicht verkürzte Steigzeit und eine um 40 s schnellere Abbindezeit, beides ist hinsichtlich einer höheren Produktivität der Schäume im Vergleich zu herkömmlichen aromatischen Weichschäumen von Vorteil.

Bei Verwendung des Bismutkatalysators entsteht ebenfalls ein stabiler Schaum, allerdings sind die Steig- und Abbindezeit verlangsamt, letztere liegt sogar mehr als doppelt so hoch wie die des vergleichbaren zinnkatalysierten Schaumes. Die längere Abbindezeit der Schäume bei Verwendung von BiNeO<sub>3</sub> als Gelkatalysator zeigte sich bereits bei der Herstellung von Schäumen mit Vorreaktion (vgl. Kapitel 4.3.2). Im Gegensatz zu den Schäumen mit Vorreaktion wird hier die gleiche Menge BiNeO<sub>3</sub> und SnNeO<sub>2</sub> eingesetzt, trotzdem zeigt der bismutkatalysierte Schaum eine längere Steigzeit. Dies ist darauf zurückzuführen, dass keine Vorreaktion stattfindet, sondern von Beginn an Wasser in der Reaktionsmischung enthalten ist, auf das der Bismutkatalysator empfindlicher reagiert. Nichtsdestotrotz ist die Abbindezeit dieses Schaumes mit 540 s im Bereich der Abbindezeit von PDI-Schäumen und damit immer noch sehr viel kürzer als die des klassischen TDI-Schaumes und aufgrund der höheren Katalysatormenge auch verbessert gegenüber der von Schäumen mit Vorreaktion. Der alternative Einsatz von BiNeO<sub>3</sub> anstelle von SnNeO<sub>2</sub> ist bezüglich der Reaktionszeiten also nicht von Vorteil, aber möglich.

#### *Korrelation der zusammengefassten Messergebnisse*

Um zu bewerten, ob durch die Rezepturanpassungen die gewünschten Eigenschaften erhalten werden, werden im Folgenden die Schaumeigenschaften verglichen. Tabelle 34 stellt zusammenfassend die aus allen Charakterisierungen erhaltenen Eigenschaften bzw. Messwerte für die Optimierungsschäume und den vergleichbaren Schaum (1/1<sub>3,0</sub>) aus Kapitel 4.4.3 dar. Farblich grün werden Eigenschaften markiert, die sich im vorgegebenen Zielbereich aus Tabelle 5 befinden. Wie auch in Kapitel 4.4.3 können die theoretischen Netzwerk-, Urethan- und Ureadichten mit den einfachen zuvor verwendeten Formeln nicht mehr berechnet werden, da die genaue Zusammensetzung der Quasiprepolymere und deren Funktionalität nicht bekannt sind. Für die Schäume, bei denen nur der Gelkatalysator variiert wurde, wäre diese aber ohnehin identisch.

Tabelle 34: Zusammenfassung aller erhaltenen Messwerte für die drei Optimierungsschäume und den Vergleichschaum aus Kapitel 4.4.3. Eigenschaften im Zielbereich sind grün hinterlegt.

	1/1 <sub>2,5</sub>	1/1 <sub>3,0</sub>	6/4 <sub>Sn</sub>	6/4 <sub>Bi</sub>
<b>Dichte [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	61,2	49,0	69,7	72,8
<b>Zellgröße [µm]</b>	408	439	396	360
<b>Luftdurchlässigkeit [L·min<sup>-1</sup>]</b>	0,22	-	0,19	0,20
<b>Bruchdehnung [%]</b>	127	120	127	119
<b>Zugfestigkeit [kPa]</b>	65	52	77	79
<b><i>CV</i><sub>40,1</sub>/<i>CV</i><sub>40,4</sub> [kPa]</b>	5,4/3,6	9,4/2,6	7,0/4,6	10,8/5,6
<b>Dämpfung<sub>1./4.</sub> [%]</b>	74/66	83/74	76/70	81/81
<b>Start<sub>4.Zykl.</sub> [%]</b>	3,8	9,9	4,5	8,6
<b><i>E</i><sub>comp, 1./4.</sub> [kPa]</b>	1,1/-	1,0/-	1,6/-	1,7/-
<b><i>DVR</i> [%]</b>	1,6	1,3	1,8	1,6
<b><i>T</i><sub>g,DMA</sub> [°C]</b>	-32,0	-33,8	-32,8	-
<b><i>tan δ</i><sub>Max</sub></b>	-17,0/0,39	-16,6/0,40	-16,4/0,34	-
<b>FWHM <i>tan δ</i><sub>Max</sub> [°C]</b>	67	62	84	-
<b><i>tan δ</i> bei 22 °C</b>	0,319	0,255	0,310	-

Für alle Optimierungsschäume liegen die Eigenschaften, für die ein Zielbereich festgelegt wurde, innerhalb desselben. Die Rezepturanpassungen beeinflussen die Eigenschaften auf unterschiedliche Weise.

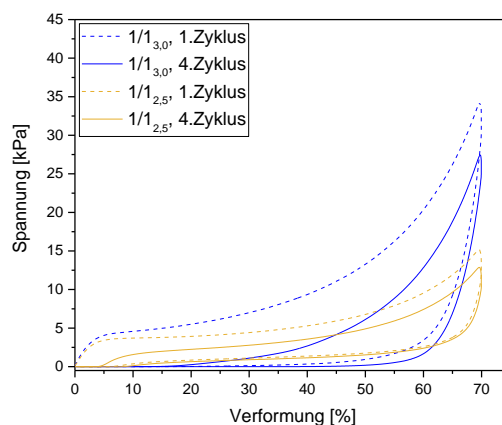
#### *Einfluss des PDI-Anteils*

Im Vergleich der unterschiedlichen Quasi-Prepolymer-Zusammensetzungen zeigen sich überwiegend die im vorherigen Kapitel 4.4.3 beobachteten Zusammenhänge. Lediglich bei der Bruchdehnung kommt es nicht wie vermutet zu einer Abnahme bei geringerem PDI-Anteil. Dies wird durch die höhere Dichte des 6/4-Schaumes mit SnNeo<sub>2</sub> im Vergleich zum 1/1-Schaum bedingt. Auch der *DVR* verändert sich kaum. Die Luftdurchlässigkeit ist für beide Schäume sehr gering und liegt in der Größenordnung der Luftdurchlässigkeit des reinen PDI-Trimer Schaumes ohne Vorreaktion. Die geringen Unterschiede zwischen den beiden Schäumen mit Zinnkatalysator und niedrigerem Wassergehalt kommen durch die nahezu gleiche

Zusammensetzung der Quasi-Prepolymere zustande. Der NCO-Wert der Quasi-Prepolymere unterscheidet sich nur wenig (vgl. Tabelle 33) und auch der PDI-Gehalt ist nur geringfügig verändert.

### *Einfluss des Wassergehalts*

Durch den geringeren Wassergehalt ergibt sich für den Schaum 1/1<sub>2,5</sub> eine höhere Dichte im Vergleich zum Schaum mit 1/1<sub>3,0</sub>. Zudem werden die Zellen des Schaumes durch die niedrigere Treibmittelmenge und die kürzere Steigzeit feiner. Allerdings muss dabei zusätzlich auch die Veränderung der Stabilisatorzusammensetzung berücksichtigt werden. Wie gewünscht zeigen die Schäume bedingt durch den geringeren Wassergehalt einen niedrigen *DVR*. Weniger Wasser in der Schaumrezeptur sollte zudem zu einer höheren Bruchdehnung aber geringeren Zugfestigkeit der Schäume führen. Bedingt durch die höhere Dichte des Schaumes erhöhen sich aber beide Werte im Vergleich zum Schaum mit mehr Wasser, sodass die Zugfestigkeit nun ebenfalls im Zielbereich liegt. Die Härte des Schaumes wird durch die höhere Dichte erhöht, dem entgegen wirkt allerdings der geringere Wassergehalt, wodurch weniger Urea im Schaum entsteht und die Stauchhärte abnimmt. Zu beachten ist hierbei allerdings auch die hohe Viskoelastizität des 1/1<sub>3,0</sub> die zu einer Veränderung der Werte im 4. Messzyklus führt. Im Vergleich der Hysteresekurven aus der Stauchhärtemessung (vgl. Abbildung 79) wird der Einfluss des Wassergehaltes nochmal verdeutlicht.



**Abbildung 79:** Hysteresekurven der Stauchhärtemessung jeweils im ersten (gestrichelte Linien) und vierten Zyklus (durchgängige Linien) für den Schaum mit PDI-Prep 3 und 3,0 pphp Wasser (1/1<sub>3,0</sub>,blau) im Vergleich zum Optimierungsschaum mit PDI-Prep 3 und 2,5 pphp Wasser (1/1<sub>2,5</sub>,orange).

Für den 1/1<sub>2,5</sub>-Schaum ergibt sich ein sehr viel geringerer Unterschied von  $CV_{40}$  und Dämpfung zwischen dem 1. und 4. Messzyklus, es liegen sogar beide  $CV_{40}$ -Werte im Zielbereich (vgl. Tabelle 34). Zudem sind auch der Absolutwert der Dämpfung und der Startwert im 4.

Zyklus verringert. Durch die geringere Restverformung zu Beginn des 4. Zyklus bleibt der klassische Verlauf der Hysteresekurve für den 1/1<sub>2,5</sub>-Schaum erhalten, während der Entlastung (unterer Teil der Hystereseschleife), stimmen die Kurven sogar nahezu überein. Auch der Plattebereich, in dem die Spannung nur wenig ansteigt, ist in beiden Zyklen klar verlängert gegenüber dem Schaum mit höherem Wassergehalt. Zudem reduziert sich im Schaum die maximale Härte deutlich. Für die übrigen Eigenschaften wie den *DVR* oder thermische Eigenschaften ergeben sich praktisch keine Veränderungen, lediglich der  $\tan \delta$  bei 22 °C ist etwas erhöht (vgl. Tabelle 34).

#### *Einfluss des Gelkatalysators*

Im Vergleich der unterschiedlich katalysierten Schäume ergeben sich neben den Reaktivitäts- auch Eigenschaftsunterschiede. Die Dichte des Schaumes mit Bismutkatalysator ist etwas höher, welches auch zur höheren Härte desselben beiträgt. Auch die Unterschiede für den *CV*<sub>40</sub> im 1. und 4. Zyklus sind höher, die Dämpfung und die Restverformung zu Beginn des 4. Zyklus größer (vgl. Tabelle 34). Dies lässt auf eine höhere Viskosität des Schaumes schließen, die pneumatisch und oder chemisch sein kann. Wie auch bei den Schäumen mit Vorreaktion ergeben sich für den Bismutkatalysator etwas feinere Zellen. Hier ist außerdem auch die Bruchdehnung verringert. Für den *DVR*, die Luftdurchlässigkeit, die Zugfestigkeit und den E-Modul ergeben sich hingegen keine nennenswerten Unterschiede (vgl. Tabelle 34).

#### *Zusammenfassung*

Durch die Optimierung des Wassergehaltes ist es möglich Schäume mit aliphatischen Quasi-Prepolymeren ohne organischen Zinnkatalysator herzustellen, die den Eigenschaftskatalog vollständig erfüllen. Auch die Herstellung von Schäumen mit zinnfreien Katalysatoren ist möglich, allerdings nicht von Vorteil. Es gilt zudem zu beachten, dass es sich bei den hier und in Kapitel 4.4.3 verwendeten Quasi-Prepolymeren nur um einfache Mischungen handelt. Für eine besser kontrollierbare und homogenere Zusammensetzung des Prepolymers mit enger Molmassenverteilung müsste dieses in einem größeren Maßstab klassisch mit einem sehr hohen Isocyanatüberschuss hergestellt und anschließend mittels Dünnschichtverdampfer das überschüssige Isocyanat entfernt werden.

#### **Einsatz eines Prepolymers**

Ein großer Vorteil bei der Verwendung von Prepolymeren ist, dass kein monomeres PDI bei der Schaumherstellung eingesetzt werden muss und auch der Restmonomergehalt gegenüber den Quasi-Prepolymeren weiter verringert wird. Um zu überprüfen, ob auch der Einsatz eines

klassischen mittels Dünnschichtverdampfer gereinigten Prepolymers mit geringem Restmonomergehalt möglich ist, wird in einem ersten Versuch ein solches NCO-terminiertes Prepolymer aus PDI und einem eher kurzkettigen Diol mit inkorporiertem CO<sub>2</sub> (OH-Zahl = 112 mgKOH·g<sup>-1</sup>,  $MW = 1000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ) verwendet. In Tabelle 35 ist die Rezeptur des Schaumes aufgeführt.

**Tabelle 35:** Schaumrezeptur für einen Schaum mit einem NCO-terminierten Prepolymer (Index = 100) sowie Viskosität und NCO-Wert des verwendeten Prepolymers. Stabi. 1 = Tegostab® BF2370

CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	EtOH [Tle]	DEA [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	Stabi. 1 [wt%]	SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	TMG [wt%]	PDI-Trimer [Tle]	Prepolymer [Tle]	$\eta_{23} \cdot c$ [mPa · s]	NCO-Wert [%]
100	5,7	1,5	3,0	0,90	2,0	0,25	92,3	92,3 *	6060	6,0

\*temperiert auf 45 °C

Das Prepolymer wird anstelle von monomerem PDI in einer Schaumrezeptur mit CO<sub>2</sub>-Polyol, Ethanol und PDI-Trimer ohne Vorreaktion eingesetzt. Aufgrund der recht hohen Viskosität wird das Prepolymer wie auch die Quasi-Prepolymere auf 45 °C temperiert. Zudem wird der Stabilisatorgehalt erhöht und die Katalysatorzusammensetzung angepasst, um einen dimensionsstabilen Schaum zu erhalten. Im Vergleich zu den Schäumen mit Quasi-Prepolymeren wird der Gelkatalysatorgehalt verdoppelt und der Treibkatalysatorgehalt um 0,05 wt% erhöht, auf einen organischen Zinnkatalysator kann aber weiter verzichtet werden. Zudem wird der Index im Vergleich zu den Schäumen mit Quasi-Prepolymer auf 100 erhöht.

In Tabelle 36 sind die charakteristischen Zeiten und die Eigenschaften des nach dieser Rezeptur hergestellten Schaumes aufgelistet.

**Tabelle 36:** Zusammenfassung der Start-, Steig- und Abbindezeit, sowie der untersuchten Eigenschaften eines Schaumes hergestellt mit einem NCO-terminierten Prepolymer mit PDI und CO<sub>2</sub>-Polyol.

	<b>PDI-Prepolymer</b>
<b>Startzeit [s]</b>	50
<b>Steigzeit [s]</b>	170
<b>Abbindezeit [s]</b>	540
<b>Dichte [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	71,1
<b>Zellgröße [µm]</b>	445
<b>Bruchdehnung <math>\varepsilon</math> [%]</b>	112
<b>Zugfestigkeit <math>\sigma</math> [kPa]</b>	73
<b><math>CV_{40,1}/CV_{40,4}</math> [kPa]</b>	18,6/5,5
<b>Dämpfung<sub>1/4</sub> [%]</b>	47/36
<b>Start<sub>4,Zykl.</sub> [%]</b>	17,7
<b><math>E_{comp, 1/4}</math> [kPa]</b>	0,3/-

Die charakteristischen Zeiten des Schaumes sind recht lang und eher im Bereich der Diisocyanat-Schäume aus Kapitel 4.1.2 bzw. im Bereich des bismutkatalysierten Schaumes mit Quasi-Prepolymer. Dabei ist zudem auch die veränderte Katalysatorzusammensetzung zu beachten. Das Verhältnis zwischen Steig- und Startzeit im Bereich von etwa zwei bis drei (hier 3,4), welches im Rahmen dieser Arbeit bei allen aliphatischen Schäumen mit PDI- oder HDI-basierten Isocyanaten beobachtet wurde, bleibt erhalten.

Die untersuchten Eigenschaften liegen alle im gewünschten Zielbereich aus Tabelle 5, positiv hervorzuheben ist besonders die geringe Dämpfung, die bei den Schäumen mit Quasi-Prepolymeren sehr hoch war. Außerdem wird trotz des Äquivalentverhältnisses von PDI-Prepolymer und PDI-Trimer von zwei zu acht eine ausreichend hohe Zugfestigkeit erhalten. Die Zellgröße liegt in einem ähnlichen Bereich wie die der TDI-Schäume in Kapitel 4.1.2 und der Quasi-Prepolymer Schäume. Durch den Einsatz von PDI als Prepolymer und den Zusatz von EtOH sinkt die Stauchhärte. Die Dichte des Schaumes bleibt trotz der Verwendung eines Prepolymers und des Zusatzes von EtOH im gewünschten Bereich. Hier kann im Gegensatz zum Einsatz der Quasi-Prepolymere im vorherigen Kapitel sogar ein Index von 100 gewählt werden, ohne dass sich die Dichte zu stark erhöht. Allerdings muss der Schaum gecrusht

werden, um einen zu starken Volumenschwund zu verhindern. Dies deutet auf eine hohe Geschlossenheit des Schaumes hin. Unterstützt wird diese These durch den großen Unterschied von über 10 kPa zwischen der im 1. und 4. Zyklus gemessenen Stauchhärte. Nur die Stauchhärte im 4. Zyklus liegt im Zielbereich. Zu beachten ist bei den Eigenschaften außerdem, dass es sich nur um einen ersten Versuch mit kleiner Ansatzgröße handelt, sodass weniger Probenkörper als üblich (bei der Zugdehnung drei statt fünf, bei der Stauchhärte nur einer) verwendet wurden und der *DVR* gar nicht untersucht werden konnte. Die dargestellten Ergebnisse liefern also lediglich erste Indizien über die Eignung des PDI-Prepolymers zur Schaumherstellung.

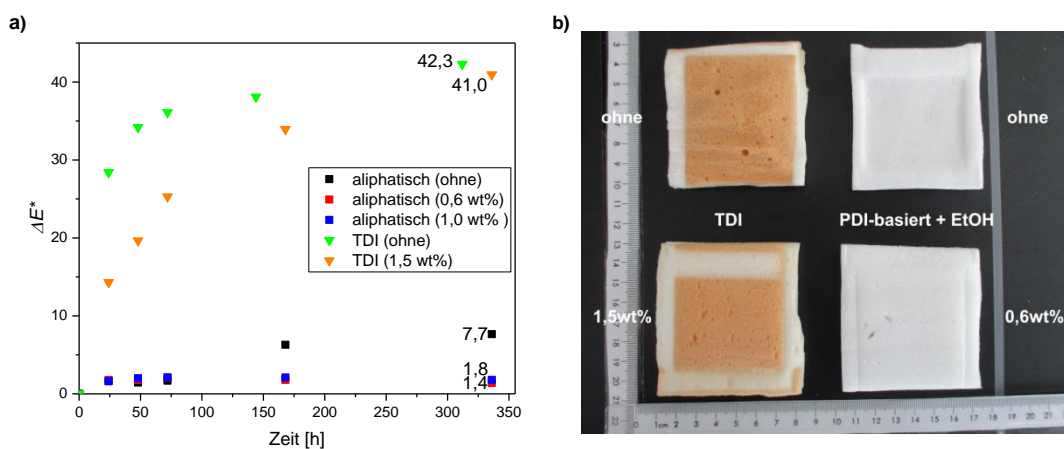
Dennoch ist der Einsatz eines PDI-Prepolymers vielversprechend. Die untersuchten Eigenschaften erfüllen die Zielkriterien und das hier eingesetzte Prepolymer hätte neben dem geringen Restmonomergehalt außerdem den Vorteil, dass eine geringe Menge Polyol und kein PDI-Trimer im Prepolymer enthalten sind. Dies senkt zum einen die Viskosität und erleichtert andererseits die Dosierung bei der Schaumherstellung, da die Volumina von A- und B-Komponente ausgeglichener sind als bei den Quasi-Prepolymeren. Von Nachteil sind allerdings die hohe Katalysatorkonzentration (2 wt%) und trotzdem eher lange Reaktionszeit und die zu hohe Geschlossenheit. Es wären weiterführende Untersuchungen nötig, um zu überprüfen, ob diese Probleme behoben und im Idealfall die Schaumeigenschaften weiter verbessert werden können.

#### ***4.5 Vergilbung aliphatischer Weichschäume***

Ein entscheidender Vorteil von aliphatischen Isocyanaten gegenüber aromatischen Isocyanaten ist deren Farbstabilität unter Lichteinwirkung. Auch für Weichschäume kann diese Stabilität in bestimmten Anwendungen von Vorteil sein (vgl. Kapitel 2.8). Da in den hergestellten Weichschäumen neben dem Isocyanat aber auch noch Polyole, Kettenverlängerer, -vernetzer und verschiedene Additive eingesetzt werden, werden im Folgenden die aliphatischen nachhaltigeren Schäume auf ihre Farbstabilität im Vergleich zu den klassischen aromatischen Schäumen untersucht.

Es werden Schäume unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und die Probekörper anschließend bestrahlt (Durchführung vgl. Kapitel 3.2.16). Für einen anschaulichen Vergleich sind hier die Ergebnisse der Schäume auf Basis von mit EtOH modifiziertem PDI-Trimer hergestellt mit Vorreaktion und der TDI-basierten Schäume (analog zu den Schäumen aus Kapitel

4.1.2) jeweils mit variierendem Lichtstabilisatorgehalt dargestellt (Rezepturen: siehe Anhang, Tabelle XX).



**Abbildung 80:** a) Zeitlicher Verlauf der Farbveränderung  $\Delta E^*$  für aliphatische Schäume (Quadrate) und TDI-Schäume (Dreiecke) mit unterschiedlichem Gehalt an Lichtstabilisator (Mengenangabe in Klammern). b) Optischer Vergleich von TDI-Schäumen (links) und PDI-Trimer-Schäumen modifiziert mit EtOH (rechts) nach der Bestrahlung. Die in der oberen Reihe dargestellten Schäume sind ohne Lichtstabilisator hergestellt, die in der unteren Reihe mit 1,5 wt% bzw. 0,6 wt% Stabilisator.

Die Fotos der Probekörper (vgl. Abbildung 80b) zeigen klar die unterschiedlich starke Verfärbung von aliphatischen und aromatischen Weichschäumen durch die Bestrahlung. Bei allen Schäumen ist außen ein Bereich sichtbar, der bedingt durch die angebrachte Probenhalterung nicht oder nur wenig bestrahlt wurde und dadurch eine sehr viel geringere Verfärbung beziehungsweise Strukturveränderung zeigt. Die aliphatischen Schäume zeigen im Gegensatz zu den TDI-Schäumen nur geringe, kaum sichtbare Farbveränderungen. Dies kann auch anhand der Werte für die Gesamtfarbveränderung ( $\Delta E^*$ ) im Vergleich zur Ausgangsfarbe im Lauf der Zeit abgelesen werden (vgl. Abbildung 80a). Während sich für die TDI-Schäume bereits nach 24 h eine Farbveränderung  $\Delta E^*$  von fast 15 für den Schaum mit Lichtstabilisator und fast 30 ohne Stabilisator ergeben, zeigen alle aliphatischen Schäume Werte unter zwei. Zwar steigt der  $\Delta E^*$  für die beiden TDI-Schäume mit zunehmender Bestrahlungsdauer immer langsamer an, am Ende der Messung (nach ca. zwei Wochen) ergeben sich aber dennoch sehr hohe  $\Delta E^*$ -Werte von über 40 und geringfügige Strukturveränderungen. Durch die Zugabe des Stabilisators kann die Farbstabilität des aromatischen Schaumes nur kurzfristig gesteigert werden, nach einer längeren Bestrahlungsdauer zeigen sich kaum noch Unterschiede in den Werten für die TDI-Schäume mit und ohne Stabilisierung. Auch beim aliphatischen Schaum ohne Stabilisator ergibt sich nach 336 h ein erhöhter Wert von 7,7 für  $\Delta E^*$ , eine Erhöhung des Wertes wird allerdings erst nach 168 h Bestrahlung detektiert. Anders als beim TDI-Schaum kann hier zudem durch die Verwendung des Lichtstabilisators eine bessere Farbstabilität über den

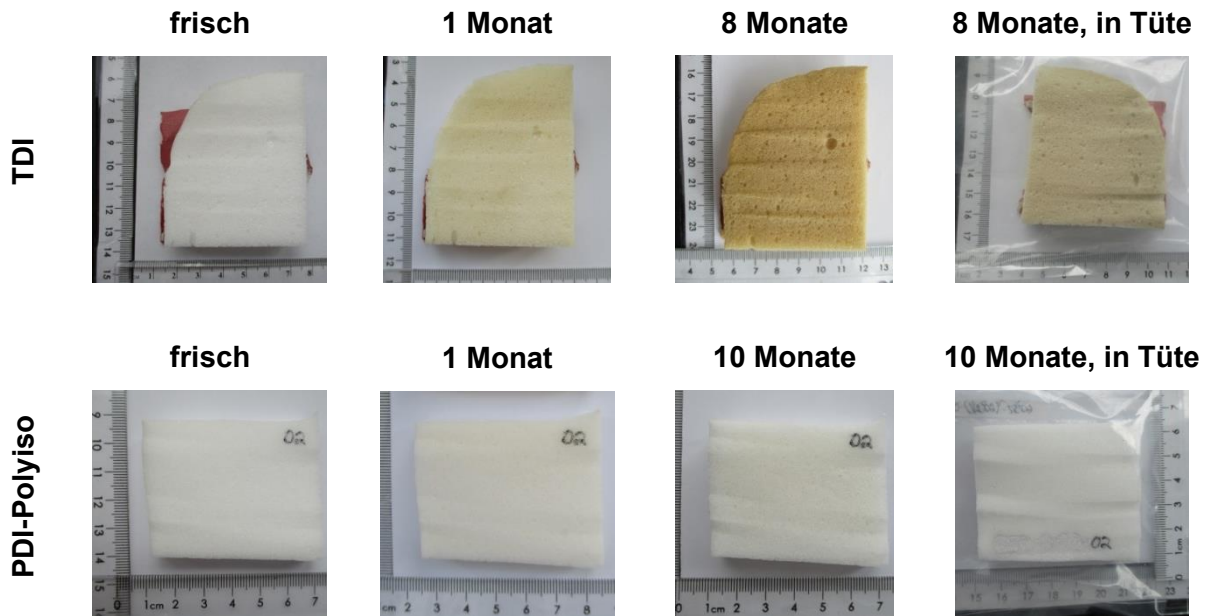


---

gesamten Messzeitraum gewährleistet werden, denn für die beiden Schäume mit Stabilisator bleibt  $\Delta E^*$  nach 24 h bis zum Ende der Messung nahezu konstant und niedrig.

Die Gesamtverfärbung  $\Delta E^*$  setzt sich aus den Veränderungen der Helligkeit ( $L^*$ ) und den Werten  $a^*$  auf der Grün-Rot Skala sowie  $b^*$  auf der Blau-Gelb Skala zusammen (vgl. Abbildung 27). Die einzelnen Messwerte bzw. deren zeitlicher Verlauf sind im Anhang dargestellt (vgl. Abbildung VIII). Aus diesen Werten kann der Beitrag dieser drei Einzelfaktoren zur Gesamtverfärbung abgelesen werden. Für die TDI-Schäume ergeben sich klare Veränderungen in den Werten aller drei Faktoren. Sowohl der  $a^*$ - als auch der  $b^*$ -Wert der Schäume erhöhen sich, die Helligkeit ( $L^*$ ) nimmt bedingt durch die starke Färbung des Schaumes ab. Die größte Veränderung der Werte ergibt sich bei  $b^*$ , der Wert erhöht sich von etwa 0,5 auf ca. 35, welches einer starken Vergilbung der Schäume, wie sie auch in Abbildung 80b zu sehen ist, entspricht. Bei den aliphatischen Schäumen entwickeln sich die Werte anders. Zwar zeigt sich der höchste  $\Delta E^*$ -Wert für den Schaum ohne Stabilisator, dies ist allerdings nicht auf eine Vergilbung der Schäume zurückzuführen, da sich der  $b^*$ -Wert nur wenig verändert. Wie anhand des Fotos zu erkennen ist, verändert sich aber die Oberfläche des Schaumes. Durch die UV-Strahlung wird der Schaum zersetzt, der  $L^*$ -Wert steigt und bedingt die Erhöhung des  $\Delta E^*$ . Die Zugabe von 0,6 wt% Stabilisator verhindern diese Zersetzung (vgl. Abbildung 80b unten rechts). Die aliphatischen Schäume mit Lichtstabilisator zeigen bedingt durch die gelbe Farbe des Lichtstabilisators bereits vor der Bestrahlung einen höheren  $b^*$ -Wert. Dieser Wert steigt in den ersten 24 h der Bestrahlung nochmal etwas an, bleibt dann aber bis zum Ende der Messung relativ konstant. Die  $a^*$ - und  $L^*$ -Werte hingegen bleiben nahezu konstant, die geringe Erhöhung des  $\Delta E^*$ -Wertes wird also fast ausschließlich durch eine leichte Vergilbung des Schaumes hervorgerufen. Diese Verfärbung des Schaumes mit Lichtstabilisator ist in Abbildung 80b optisch aber kaum erkennbar und daher sehr gering.

Neben der direkten Bestrahlung über einen Zeitraum von zwei Wochen werden auch Schäume über mehrere Monate offen im Labor gelagert. Dabei kommt es teilweise auch bei den aliphatischen Schäumen zu stärkeren Verfärbungen, oft auch nur temporär. Da auch Verunreinigungen in der Luft zu Verfärbungen von Schäumen beitragen können, werden neben den offenen Schaumproben auch in Tüten eingeschweißte Proben im Labor gelagert. Abbildung 81 zeigt vergleichend solche gelagerten Schaumproben eines TDI-basierten Schaumes und eines aliphatischen Schaumes mit modifiziertem PDI-Trimer nach Optimierungsrezeptur 2 aus dem DoE.



**Abbildung 81:** Farbveränderung eines TDI-Schaumes ohne Farbstabilisator (oben) und eines PDI-Trimer-Schaumes nach Optimierungsrezeptur 2 aus dem DoE ohne Farbstabilisator (unten). Gezeigt sind jeweils der frische Schaum, der offen gelagerte Schaum nach 1 Monat und nach 8 bzw. 10 Monaten und der in einer Tüte gelagerte Schaum nach der gleichen Lagerungsdauer.

Wie auch bei der Bestrahlung im Bewitterungsgerät verfärbt sich der TDI-Schaum stark. Bereits nach einem Monat zeigt sich eine Vergilbung des Schaumes, nach acht Monaten offener Lagerung ist der Schaum braun verfärbt. Auch der aliphatische Schaum zeigt nach einem Monat Lagerung eine geringfügige Verfärbung, diese nimmt jedoch mit zunehmender Lagerungsdauer nur noch wenig zu, sodass sich trotz der zwei Monate längeren Lagerung im Vergleich zum TDI-Schaum nach zehn Monaten nur eine leichte Vergilbung ergibt. Hier bestätigt sich erneut die höhere Farbstabilität der aliphatischen Schäume. Allerdings ergibt sich für den aliphatischen Schaum eine stärkere Verfärbung als in den vorangegangenen Versuchen im Bewitterungsgerät. Eine Erklärung dafür ergibt sich bei der Betrachtung der in Tüten gelagerten Schäume. Hier liegt nur beim TDI-Schaum eine sichtbare Verfärbung vor, die allerdings auch sehr viel schwächer ist als beim offen gelagerten Schaum. Der aliphatische Schaum zeigt keinerlei sichtbare Farbveränderung. Grund für die Verfärbung der aliphatischen Schäume im Labor sind also vermutlich tatsächlich Verunreinigungen in der Luft, wie zum Beispiel Stickoxide, die zum Vergilben oder *Pinking* (Rosafärbung) der Schäume führen können. Auch beim TDI-Schaum wird die Verfärbung dadurch offenbar weiter verstärkt, allerdings treten hier auch unter Luftabschluss Verfärbungen auf, die nur auf die Einwirkung des Sonnenlichts auf die Probe zurückzuführen sein können.

Trotz geringer Farbveränderungen zeigen die hier dargestellten Ergebnisse eindeutig die

Überlegenheit der aliphatischen Schäume bezüglich ihrer Farbstabilität unter Bestrahlung gegenüber den Aromaten. Die Zugabe eines Stabilisators auch bei aliphatischen Schäumen, um andere Alterungsmechanismen und die Oxidation der Polyetherpolyole durch die Strahlung zu vermeiden, ist aber dennoch sinnvoll.

---

## 5. Fazit

Eine Herstellung von Schäumen mit CO<sub>2</sub>-Polyol und aliphatischen Isocyanaten war sowohl im Fall von Diisocyanaten als auch Polyisocyanaten erfolgreich. Der Ersatz der auf petrochemischem HDI basierenden Produkte durch biobasiertes PDI und PDI-Trimer um die Nachhaltigkeit zu erhöhen war ohne große Eigenschaftseinbußen möglich, teilweise ergaben sich sogar Verbesserungen. Insgesamt können die aliphatischen Schäume ohne Modifizierung aber nicht das Leistungsniveau der klassischen TDI-basierten Schäume erreichen, wobei sich auch die Phasenmorphologie der Schäume deutlich unterscheidet. Durch den Zusatz von monofunktionellen Komponenten, hier Polyether oder Alkohol, konnten die Eigenschaften der Schäume mit aliphatischen Polyisocyanaten deutlich verbessert werden. Im Rahmen einer statistischen Versuchsplanung war es möglich Schäume herzustellen, die den gewünschten Eigenschaftskatalog bis auf eine geringe Abweichung vollständig erfüllen.

Des Weiteren konnten trotz der geringeren Reaktivität der aliphatischen Isocyanate erfolgreich Schäume ohne organischen Zinnkatalysator und mit verringertem Gelkatalysatorgehalt hergestellt werden. Dazu wurde eine katalysierte Vorreaktion von Polyol und Isocyanat verwendet, die zudem auch zu deutlich verbesserten Eigenschaften im Vergleich zu den konventionell hergestellten aliphatischen Schäumen führte. Als weitere Verbesserung wurden Quasi-Prepolymere verwendet, die einen sicheren Einsatz von PDI ermöglichen, und die Handhabung gegenüber der Vorreaktion stark vereinfachen. Auf Basis von Quasi-Prepolymeren mit PDI und mit Ethanol modifiziertem PDI-Trimer konnten Schäume hergestellt werden, die einen hohen Anteil an nachhaltigen und biobasierten Produkten enthalten und alle gewünschten Eigenschaftskriterien erfüllen. Sowohl bei den Quasi-Prepolymeren und insbesondere bei der Vorreaktion konnte als alternativer Katalysator erfolgreich Bismutneodecanoat eingesetzt und somit vollständig auf Zinnverbindungen und insbesondere metallorganische Katalysatoren verzichtet werden. Mithilfe einer Monte Carlo Simulation konnte außerdem ein näheres Verständnis über die relative Reaktivität der zwei Hauptspezies im PDI-Trimer gegenüber Ethanol und die Zusammensetzung der zur Quasi-Prepolymer Herstellung verwendeten modifizierten PDI-Trimere erhalten werden.

Auch die erhoffte verbesserte Farbstabilität der nachhaltigeren aliphatischen Weichschäume gegenüber klassischen TDI-basierten Schäumen wurde bestätigt.

Zur weiteren Verbesserung der nachhaltigeren aliphatischen Weichschäume sind unterschiedliche Ansätze denkbar. Da eine Vorreaktion großtechnisch schwer zu realisieren ist, müsste die

Synthese der Quasi-Prepolymere verbessert werden, sodass eine gute Homogenität, gleichmäßige Kettenlängen und eine geeignete Viskosität für die Verarbeitung gewährleistet werden können. Da sich die Vorreaktionszeit bei steigender Ansatzgröße deutlich verkürzt, könnte aber auch überprüft werden, ob die Schaumherstellung im großtechnischen Ansatz ohne Vorreaktion und Quasi-Prepolymere und trotzdem mit niedrigen Gelkatalysatorgehalten und ohne organischen Zinnkatalysator möglich ist. Dies würde die Dosierung und Herstellung deutlich vereinfachen. Da der zusätzliche Einsatz von PDI neben PDI-Trimer und Ethanol vorteilhaft für die Schaumeigenschaften ist, wäre es bei Schäumen ohne Vorreaktion sinnvoll das PDI in Form eines Prepolymers einzusetzen, um eine besonders sichere Verarbeitung zu gewährleisten. Ein erster Vorversuch dazu zeigte bereits vielversprechende Ergebnisse. Hier müssten aber noch weitere Untersuchungen und Verbesserungen der Schaumzusammensetzung durchgeführt werden.

Auch im Zuge einer höheren Nachhaltigkeit und einer vollständigen Kreislaufwirtschaft ergeben sich weitere Forschungsaspekte. Zum einen wären besonders Untersuchungen bezüglich der biologischen Abbaubarkeit des Schaumes, gegebenenfalls entstehender Abbauprodukte und Recyclingmöglichkeiten wichtig. Zum anderen wäre es interessant den Anteil an biobasierten und nachhaltigen Rohstoffen im Schaum noch weiter zu erhöhen. Denkbar wären zum Beispiel der Einsatz von Bioethanol oder biobasierten Kettenvernetzern<sup>[81]</sup>.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] G. T. Howard, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **2002**, 49 (4), 245-252.
- [2] D. Dieterich, E. Grigat, W. Hahn, H. Hespe, H. G. Schmelzer, *Principles of Polyurethane Chemistry and Special Applications* In *Polyurethane Handbook: Chemistry - Raw Materials - Processing - Application - Properties*, 2. Auflage, G. Oertel (Hrsg.); Carl Hanser Verlag: München, **1994**, 11-53.
- [3] O. Bayer, *Angew. Chem.*, **1947**, 59 (9), 257-272.
- [4] O. Bayer, H. Rinke, W. Siefken, L. Orthner, H. Schild, DRP 728 981, **1937**.
- [5] R. Herrington, K. Hock (Hrsg.), *Flexible Polyurethane Foams*, Dow Chemical Company: Midland, **1997**.
- [6] K. C. Frisch, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1981**, 15 (6), 1089-1112.
- [7] A. Höchtlen, *Kunststoffe*, **1952**, 42, 303.
- [8] D. Dieterich,  $\gamma$ 3) *Poly(urethane) [Poly(carbamidsäure-ester)]* In *Makromolekulare Stoffe*, 4. Auflage, H. Bartl, J. Falbe (Hrsg.); Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1987**, Vol. E 20, 1561-1721.
- [9] H. W. Engels, H. G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52 (36), 9422-41.
- [10] R. Leppkes, *Polyurethane: Ein vielseitiger Spezialkunststoff*, 6. Auflage, Süddt. Verlag onpact: München, **2012**.
- [11] M. Szycher, *Szycher's handbook of polyurethanes*, 2. Auflage, CRC Press: Boca Raton, London, New York, **2012**.
- [12] E. Avtomonov, K. Danielmeier, P. Driest, C. Eggert, V. Eilermann, L. Gindin, S. Goldfein, F. Golling, H. G. Grablowitz, D. Grezta-Franz, C. Irle, H.-J. Laas, M. Ludewig, D. Mager, F. Richter, M. Shaffer, *Chemical principles* In *Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants*, 2. überarb. Auflage, H.-U. Meier-Westhues, K. Danielmeier, P. Kruppa, E. P. Squiller (Hrsg.); Vincentz Network: Hannover, **2019**, 31-75.
- [13] N. V. Gama, A. Ferreira, A. Barros-Timmons, *Materials*, **2018**, 11 (10).
- [14] D. Randall, S. Lee (Hrsg.), *The polyurethanes book*. John Wiley & Sons: New York, **2002**.
- [15] M. F. Sonnenschein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, John Wiley & Sons: New York, **2014**; Vol. 11.
- [16] European Commission Environment, *Review of Waste Policy and Legislation*, [https://ec.europa.eu/environment/waste/target\\_review.htm](https://ec.europa.eu/environment/waste/target_review.htm) (**Zugriff am: 08.04.2020**).
- [17] EUROPUR, *Flexible Polyurethane Foam in Mattresses and Furniture - An Overview of Possible End of Life Solutions*, <http://www.isopa.org/media/2763/flexible-foam-end-of-life-solutions.pdf> (**Zugriff am: 08.04.2020**).
- [18] *Richtlinie 1991/31/EG des Rates vom 26. April 1999 über Abfalldeponien*, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:31999L0031&from=EN> (**Zugriff am: 08.04.2020**).
- [19] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, *Verordnung über Deponien und Langzeitlager* <https://www.bmu.de/gesetz/verordnung-ueber-deponien-und-langzeitlager/> (**Zugriff am: 08.04.2020**).
- [20] W. Yang, Q. Dong, S. Liu, H. Xie, L. Liu, J. Li, *Procedia Environ. Sci.*, **2012**, 16, 167-175.
- [21] Fraunhofer ICT, *Was passiert mit 30 Millionen Matratzen pro Jahr ?*, [https://www.ict.fraunhofer.de/de/presse\\_mediathek/pressemitteilungen/2019/2019-04-09.html](https://www.ict.fraunhofer.de/de/presse_mediathek/pressemitteilungen/2019/2019-04-09.html) (**Zugriff am: 08.04.2020**).
- [22] P. Furtwengler, L. Avérous, *Polym. Chem.*, **2018**, 9 (32), 4258-4287.

- 
- [23] M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol, B. Boutevin, *Polymer Reviews*, **2012**, 52 (1), 38-79.
- [24] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., *Biokunststoffe - Pflanzen, Rohstoffe, Produkte*, [https://www.fnr.de/fileadmin/allgemein/pdf/broschueren/Brosch\\_Biokunststoffe\\_Nachdruck\\_2019\\_Web.pdf](https://www.fnr.de/fileadmin/allgemein/pdf/broschueren/Brosch_Biokunststoffe_Nachdruck_2019_Web.pdf) (**Zugriff am: 06.12.2019**).
- [25] Fraunhofer Umsicht, *Biokunststoffe*, <https://www.umsicht.fraunhofer.de/de/ueberfraunhofer-umsicht/nachhaltigkeit/nationale-informationsstelle-nachhaltige-kunststoffe/polymere-kunststoff/biokunststoffe.html#tabpanel-1> (**Zugriff am: 06.12.2019**).
- [26] Ford Motor Company, *From Seed to Seat: How Soy Foam Proved Key to Ford's Push to Use Renewables*, <https://medium.com/@ford/from-seed-to-seat-how-soy-foam-proved-key-to-fords-push-to-use-renewables-37f8244bcb0c> (**Zugriff am: 09.12.2019**).
- [27] D. F. Mielewski, C. M. Flanigan, C. Perry, M. J. Zaluzec, P. C. Killgoar, *Ind. Biotechnol.*, **2005**, 1 (1), 32-34.
- [28] J. Müller, V. Manea, S. Quaiser, P. Saling, J. E. Maloney, *PU Magazine*, **2008**, 5 (4), 2-5.
- [29] Y. Zhu, C. Romain, C. K. Williams, *Nature*, **2016**, 540 (7633), 354-362.
- [30] J. Langanke, A. Wolf, J. Hofmann, K. Böhm, M. A. Subhani, T. E. Müller, W. Leitner, C. Gürtler, *Green Chem.*, **2014**, 16 (4), 1865-1870.
- [31] M. DeBolt, A. Kiziltas, D. Mielewski, S. Waddington, M. J. Nagridge, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133 (45).
- [32] Covestro, *Bio-Anilin - Basis-Chemikalie aus Biomasse*, <https://www.covestro.com/de/sustainability/lighthouse-projects/bio-anilin> (**Zugriff am: 10.11.2020**).
- [33] G. Jäger, J. Magnus, A. S. Moussa, EP3470525A1, **2019**.
- [34] E. Delebecq, J. P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, *Chem. Rev.*, **2013**, 113 (1), 80-118.
- [35] S. A. Guelcher, *Tissue Eng., Part B*, **2008**, 14 (1), 3-17.
- [36] G. Behnken, A. Hecking, B. V. Sánchez, *Farbe und Lack*, **2015**, 121 (8), 42-46.
- [37] Covestro Deutschland AG, *JOT Journal für Oberflächentechnik*, **2017**, 57 (3), 14-17.
- [38] G. Brereton, R. M. Emanuel Jr, R. Lomax, K. Pennington, T. Ryan, H. Tebbe, M. Timm, P. Ware, K. Winkler, T. Yuan, Z. Zhu, N. Adam, G. Avar, H. Blankenheim, W. Friederichs, M. Giersig, E. Weigand, M. Halfmann, F. W. Wittbecker, D. R. Larimer, U. Maier, S. Meyer-Ahrens, K. L. Noble, H. G. Wussow, *Polyurethanes In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, **2019**, 1-76.
- [39] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, 2. vollst. überarb. u. erw. Auflage, Wiley-VCH Verlag: Weinheim, **2012**.
- [40] J. Bicerano, R. D. Daussin, M. J. A. Elwell, H. R. van der Wal, P. Berthevas, M. Brown, F. Casati, W. Farrissey, J. Fosnaugh, R. de Genova, R. Herrington, J. Hicks, K. Hinze, K. Hock, D. Hunter, L. Jeng, D. Laycock, W. Lidy, H. Mispereuve, R. Moore, L. Nafziger, M. Norton, D. Parrish, R. Priester, K. Skaggs, L. Stahler, F. Sweet, R. Thomas, R. Turner, G. Wiltz, T. Woods, C. P. Christenson, A. K. Schrock, *Flexible Polyurethane Foam In Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*, S.-T. Lee, N. S. Ramesh (Hrsg.); CRC Press: Boca Raton, London, New York, **2004**, 173-252.
- [41] M. Ionescu, *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*, Rapra Technology Limited: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, **2005**.
- [42] T. Housel, *Flexible Polyurethane Foam In Handbook of Polymer Foams*, D. Eaves (Hrsg.); Rapra Technology Limited: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, **2004**, 85-122.
-

- [43] W. Diller, P. Gupta, P. Haas, K. Schauerte, R. Sundermann, K. Uhlig, *Raw Materials In Polyurethane Handbook: Chemistry - Raw Materials - Processing - Application - Properties*, 2. Auflage, G. Oertel (Hrsg.); Carl Hanser Verlag: München, **1994**, 55-128.
- [44] K. K. Uhlig, *Discovering Polyurethanes*, Carl Hanser Verlag: München, **1999**.
- [45] S. Chen, P. Zhang, L. Chen, *Prog. Org. Coat.*, **2004**, 50 (4), 269-272.
- [46] K. Ashida, *Polyurethane and related foams: chemistry and technology*, CRC Press: Boca Raton, London, New York, **2006**.
- [47] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Bindemittel für Beschichtungsstoffe – Bestimmung der Hydroxylzahl – Teil 2: Titrimetrisches Verfahren mit Katalysator (DIN EN ISO 4629-2:2016), **2016**.
- [48] H. Ulrich, *Chemistry and Technology of Carbodiimides*, John Wiley & Sons: Chichester, **2008**; S. 259-281.
- [49] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Kunststoffe – Polyurethanrohstoffe – Bestimmung des Isocyanatanteils (DIN EN ISO 14896:2009), **2009**.
- [50] G. Wegener, M. Brandt, L. Duda, J. Hofmann, B. Kleszczewski, D. Koch, R.-J. Kumpf, H. Orzesek, H.-G. Pirkl, C. Six, *Appl. Catal. , A*, **2001**, 221 (1-2), 303-335.
- [51] A. L. Silva, J. C. Bordado, *Catal. Rev.*, **2004**, 46 (1), 31-51.
- [52] H. Sardon, A. Pascual, D. Mecerreyes, D. Taton, H. Cramail, J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **2015**, 48 (10), 3153-3165.
- [53] A. J. Bloodworth, A. G. Davies, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, **1965**, 5238-5244.
- [54] D. Achten, P. Driest, W. Fischer, C. Gambino, F. Golling, M. Hilt, M. Melchioris, R. Pires, T. Pohl, J. W. Rawlins, E. Tejada Rosales, C. Tiebes, J. Tillack, R. Wade, J. Weikard, *Coating technology principles In Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants*, 2. überarb. Auflage, H.-U. Meier-Westhues, K. Danielmeier, P. Kruppa, E. P. Squiller (Hrsg.); Vincentz Network: Hannover, **2019**, 77-139.
- [55] J. W. Britain, P. G. Gemeinhardt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1960**, 4 (11), 207-211.
- [56] D. B. Zhao, W. Wu, Z. Deng, D. Tang, L. Li, US2019352445A1, **2019**.
- [57] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. stark umgearb. u. verb. Auflage, de Gruyter: Berlin, **2008**; S. 1021.
- [58] R. Van Maris, Y. Tamano, H. Yoshimura, K. M. Gay, *J. Cell. Plast.*, **2016**, 41 (4), 305-322.
- [59] O. Coutelier, M. El Ezzi, M. Destarac, F. Bonnette, T. Kato, A. Baceiredo, G. Sivasankarapillai, Y. Gnanou, D. Taton, *Polym. Chem.*, **2012**, 3 (3), 605.
- [60] H. Sardon, A. C. Engler, J. M. Chan, J. M. Garcia, D. J. Coady, A. Pascual, D. Mecerreyes, G. O. Jones, J. E. Rice, H. W. Horn, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135 (43), 16235-41.
- [61] P. C. Hohl, L. A. Mercado, J. D. Tobias, US6825238, **2004**.
- [62] W. J. Blank, Z. A. He, E. T. Hessell, *Prog. Org. Coat.*, **1999**, 35 (1-4), 19-29.
- [63] F. Schuster, F. Ngako Ngamgoue, T. Goetz, T. Hirth, A. Weber, M. Bach, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5 (27), 6738-6744.
- [64] Y. Schellekens, B. Van Trimpont, P.-J. Goelen, K. Binnemans, M. Smet, M.-A. Persoons, D. De Vos, *Green Chem.*, **2014**, 16 (9), 4401-4407.
- [65] S. Dworakowska, D. Bogdał, F. Zaccheria, N. Ravasio, *Catal. Today*, **2014**, 223, 148-156.
- [66] J. Suetterlin, M.-S. Weiser, S. Plug, S. Dörr, C. Stoye, US2019218330A1, **2019**.
- [67] W. Li, A. J. Ryan, I. K. Meier, *Macromolecules*, **2002**, 35 (16), 6306-6312.
- [68] D. V. Dounis, G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 65 (3), 525-537.
- [69] B. D. Kaushiva, G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 77 (1), 202-216.



- 
- [70] X. D. Zhang, C. W. Macosko, H. T. Davis, A. D. Nikolov, D. T. Wasan, *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, 215 (2), 270-279.
- [71] B. Kanner, T. G. Decker, *J. Cell. Plast.*, **1969**, 5 (1), 32-39.
- [72] N. S. Ramesh, *Fundamentals of Bubble Nucleation and Growth in Polymers In Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*, S.-T. Lee, N. S. Ramesh (Hrsg.); CRC Press: Boca Raton, London, New York, **2004**, 73-110.
- [73] A. W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*, John Wiley & Sons: New York, **1997**.
- [74] R. Landers, H. Modro, R. Hubel, *Influencing the cell structure of flexible polyurethane foams by additives*, In *Proceedings of the 2014 Polyurethane Technical Conference*, Dallas, Texas, USA, **2014**, 456-468.
- [75] X. D. Zhang, R. A. Neff, C. W. Macosko, *Foam Stability in Flexible Polyurethane Foam Systems In Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*, S.-T. Lee, N. S. Ramesh (Hrsg.); CRC Press: Boca Raton, London, New York, **2004**, 139-172.
- [76] X. D. Zhang, H. T. Davis, C. W. Macosko, *J. Cell. Plast.*, **1999**, 35 (5), 458-476.
- [77] G. Baatz, A. Freitag, H. Grammes, H. W. Illger, H. Kleimann, H. Rabe, K. Recker, H. G. Schneider, R. Stoer, C. Weber, K.-D. Wolf, *Polyurethane Flexible Foams In Polyurethane Handbook: Chemistry - Raw Materials - Processing - Application - Properties*, 2. Auflage, G. Oertel (Hrsg.); Carl Hanser Verlag: München, **1994**, 177-245.
- [78] J. P. Armistead, G. L. Wilkes, R. B. Turner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1988**, 35 (3), 601-629.
- [79] B. R. Vaughan, G. L. Wilkes, D. V. Dounis, C. McLaughlin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 119 (5), 2683-2697.
- [80] L. Zhang, *Dissertation*, University of Minnesota, **2008**.
- [81] Z. Lan, R. Daga, R. Whitehouse, S. McCarthy, D. Schmidt, *Polymer*, **2014**, 55 (11), 2635-2644.
- [82] A. Aneja, *Dissertation*, Virginia Polytechnic Institute and State University, **2002**.
- [83] M. J. Elwell, A. J. Ryan, H. J. Gruenbauer, H. C. Van Lieshout, *Macromolecules*, **1996**, 29 (8), 2960-2968.
- [84] G. Rossmly, H. J. Kollmeier, W. Lidy, H. Schator, M. Wiemann, *J. Cell. Plast.*, **1981**, 17 (6), 319-327.
- [85] A. J. Ryan, *Polymer*, **1990**, 31 (4), 707-712.
- [86] M. J. Elwell, A. J. Ryan, H. J. M. Grünbauer, H. C. Van Lieshout, *Polymer*, **1996**, 37 (8), 1353-1361.
- [87] L. D. Artavia, C. W. Macosko, *J. Cell. Plast.*, **1990**, 26 (6), 490-511.
- [88] M. J. Elwell, S. Mortimer, A. J. Ryan, *Macromolecules*, **1994**, 27 (19), 5428-5439.
- [89] W. Li, A. J. Ryan, I. K. Meier, *Macromolecules*, **2002**, 35 (13), 5034-5042.
- [90] E. G. Rightor, S. G. Urquhart, A. P. Hitchcock, H. Ade, A. P. Smith, G. E. Mitchell, R. D. Priester, A. Aneja, G. Appel, G. Wilkes, *Macromolecules*, **2002**, 35 (15), 5873-5882.
- [91] S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1966**, 10 (12), 1837-1844.
- [92] G. L. Wilkes, S. Abouzahr, D. Radovich, *J. Cell. Plast.*, **1983**, 19 (4), 248-254.
- [93] J. C. Moreland, G. L. Wilkes, R. B. Turner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1991**, 43 (4), 801-815.
- [94] W. Bras, G. E. Derbyshire, D. Bogg, J. Cooke, M. J. Elwell, B. U. Komanschek, S. Naylor, A. J. Ryan, *Science*, **1995**, 267 (5200), 996-999.
- [95] D. V. Dounis, G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 66 (13), 2395-2408.
- [96] B. D. Kaushiva, G. L. Wilkes, *Polymer*, **2000**, 41 (18), 6981-6986.
- [97] R. Neff, A. Adedeji, C. W. Macosko, A. J. Ryan, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1998**, 36 (4), 573-581.
- [98] Q. Lan, G. Haugstad, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 121 (5), 2644-2651.
-

- 
- [99] M. Creswick, K. Lee, R. Turner, L. Huber, *J. Elastomers Plast.*, **1989**, 21 (3), 179-196.
- [100] D. V. Dounis, G. L. Wilkes, *Polymer*, **1997**, 38 (11), 2819-2828.
- [101] B. D. Kaushiva, G. L. Wilkes, *Polymer*, **2000**, 41 (18), 6987-6991.
- [102] M. F. Sonnenschein, Z. Lysenko, D. A. Brune, B. L. Wendt, A. K. Schrock, *Polymer*, **2005**, 46 (23), 10158-10166.
- [103] O. Thomas, J. Priester, Ralph D, K. J. Hinze, D. D. Latham, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1994**, 32 (13), 2155-2169.
- [104] J. H. Robson, D. C. Priest, *J. Cell. Plast.*, **1973**, 9 (1), 19-24.
- [105] W. Patten, D. C. Priest, *J. Cell. Plast.*, **1972**, 8 (3), 134-143.
- [106] M. Krebs, R. Hubel, *Highly Sophisticated Cell Opener for Viscoelastic Foam*, UTECH Europe, Maastricht, Niederlande, **2015**.
- [107] M. Krebs, R. Hubel, *The adjustments of physical properties of Viscoelastic Foam-the Role of Different Raw Materials*, Polyurethanes Technical Conference, Orlando, Florida, **2016**.
- [108] *PFA In Touch Vol. 11, No. 1*, [https://www.pfa.org/wp-content/uploads/2019/02/InTouch\\_v11.1.pdf](https://www.pfa.org/wp-content/uploads/2019/02/InTouch_v11.1.pdf) (**Zugriff am: 25.11.2019**).
- [109] Fachverband Schaumkunststoffe und Polyurethane e.V., *FSK Produktbeschreibung PUR-Viskoschaum*, <https://www.fsk-vsv.de/wp-content/uploads/2017/03/Produktbeschreibung-PUR-Viskoschaum.pdf> (**Zugriff am: 04.12.2018**).
- [110] M. Martin, J. Müller, *CosyPUR: The Ultimate Foaming Concept for Flexible Moulded Applications*, UTECH Europe, Maastricht, Niederlande, **2012**.
- [111] R. Landers, R. Hubel, R. Borgogelli, *The importance of cell structure for viscoelastic foams*, Polyurethanes Technical Conference, Orlando, Florida, **2008**.
- [112] Umweltbundesamt, *Biologisch abbaubare Kunststoffe*, <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3834.pdf> (**Zugriff am: 28.11.2019**).
- [113] European Bioplastics, *What are bioplastics? - Fact Sheet European Bioplastics*, [https://docs.european-bioplastics.org/2016/publications/fs/EUBP\\_fs\\_what\\_are\\_bioplastics.pdf](https://docs.european-bioplastics.org/2016/publications/fs/EUBP_fs_what_are_bioplastics.pdf) (**Zugriff am: 06.12.2019**).
- [114] United Nations, *Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future*, <https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/5987our-common-future.pdf> (**Zugriff am: 09.12.2019**).
- [115] United Nations - Department of Economic and Social Affairs, *The 17 Goals*, <https://sdgs.un.org/goals> (**Zugriff am: 10.08.2020**).
- [116] University of Minnesota - NSF Center for Sustainable Polymers, *Sustainable Polymers 101*, <https://csp.umn.edu/sustainable-polymers-101/> (**Zugriff am: 28.11.2019**).
- [117] A. Arbenz, L. Avérous, *RSC Adv.*, **2014**, 4 (106), 61564-61572.
- [118] A. Gandini, T. M. Lacerda, *Prog. Polym. Sci.*, **2015**, 48, 1-39.
- [119] N. V. Gama, B. Soares, C. S. Freire, R. Silva, I. Brandão, C. P. Neto, A. Barros-Timmons, A. Ferreira, *Polym. Int.*, **2015**, 64 (2), 250-257.
- [120] L.-L. Gao, Y.-H. Liu, H. Lei, H. Peng, R. Ruan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 116 (3), 1694-1699.
- [121] N. V. Gama, B. Soares, C. S. R. Freire, R. Silva, C. P. Neto, A. Barros-Timmons, A. Ferreira, *Mater. Des.*, **2015**, 76, 77-85.
- [122] A. Guo, W. Zhang, Z. S. Petrovic, *J. Mater. Sci.*, **2006**, 41 (15), 4914-4920.
- [123] A. Campanella, L. M. Bonnaillie, R. P. Wool, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 112 (4), 2567-2578.
-

- 
- [124] S. Dworakowska, D. Bogdal, A. Prociak, *Polymers*, **2012**, 4 (3), 1462-1477.
- [125] M. A. Mosiewicki, P. Rojek, S. Michałowski, M. I. Aranguren, A. Prociak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132 (10).
- [126] G. D. Soto, N. E. Marcovich, M. A. Mosiewicki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133 (35).
- [127] Z. S. Petrović, *Polymer Reviews*, **2008**, 48 (1), 109-155.
- [128] Y. Xia, R. C. Larock, *Green Chem.*, **2010**, 12 (11), 1893.
- [129] R. Alfani, S. Iannace, L. Nicolais, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 68 (5), 739-745.
- [130] O.-J. Kwon, S.-R. Yang, D.-H. Kim, J.-S. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 103 (3), 1544-1553.
- [131] H. Wang, H.-Z. Chen, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, **2007**, 38 (2), 95-102.
- [132] H. Li, N. Mahmood, Z. Ma, M. Zhu, J. Wang, J. Zheng, Z. Yuan, Q. Wei, C. Xu, *Ind. Crops Prod.*, **2017**, 103, 64-72.
- [133] S. Das, M. Dave, G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 112 (1), 299-308.
- [134] L. Zhang, H. K. Jeon, J. Malsam, R. Herrington, C. W. Macosko, *Polymer*, **2007**, 48 (22), 6656-6667.
- [135] M. F. Sonnenschein, B. L. Wendt, *Polymer*, **2013**, 54 (10), 2511-2520.
- [136] R. Gu, S. Konar, M. Sain, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2012**, 89 (11), 2103-2111.
- [137] S. Gómez-Fernández, L. Ugarte, T. Calvo-Correas, C. Peña-Rodríguez, M. A. Corcuera, A. Eceiza, *Ind. Crops Prod.*, **2017**, 100, 51-64.
- [138] C. Sharma, S. Kumar, A. Raman Unni, V. K. Aswal, S. K. Rath, G. Harikrishnan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131 (17).
- [139] A. F. Sousa, M. Matos, R. J. B. Pinto, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, *Cellulose*, **2014**, 21 (3), 1723-1733.
- [140] M. Oliviero, L. Verdolotti, M. Stanzione, M. Lavorgna, S. Iannace, M. Tarello, A. Sorrentino, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134 (45), 45113.
- [141] M. Stanzione, V. Russo, A. Sorrentino, R. Tesser, M. Lavorgna, M. Oliviero, M. Di Serio, S. Iannace, L. Verdolotti, *Bio-based polyurethane foams from renewable resources* In *AIP Conference Proceedings*, **2016**, 020130.
- [142] W. S. Ng, C. S. Lee, C. H. Chuah, S.-F. Cheng, *Ind. Crops Prod.*, **2017**, 97, 65-78.
- [143] H. Pawlik, A. Prociak, *J. Polym. Environ.*, **2011**, 20 (2), 438-445.
- [144] P. K. S. Pillai, S. Li, L. Bouzidi, S. S. Narine, *Ind. Crops Prod.*, **2016**, 83, 568-576.
- [145] C. Zhang, S. A. Madbouly, M. R. Kessler, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7 (2), 1226-33.
- [146] E. Orgilés-Calpena, F. Arán-Aís, A. M. Torró-Palau, E. Montiel-Parreño, C. Orgilés-Barceló, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2016**, 67, 63-68.
- [147] E. F. Gómez, X. Luo, C. Li, F. C. Michel, Y. Li, *Polym. Degrad. Stab.*, **2014**, 102, 195-203.
- [148] J. H. Jang, J. H. Ha, I. Kim, J. H. Baik, S. C. Hong, *ACS omega*, **2019**, 4 (5), 7944-7952.
- [149] N. von der Assen, A. Bardow, *Green Chem.*, **2014**, 16 (6), 3272-3280.
- [150] Rheinische Post, *Artikel vom 10.01.2020: Wie aus CO2 eine Matratze wird*, [https://rp-online.de/nrw/staedte/leverkusen/leverkusen-covestro-forscht-wie-das-co2-als-rohstoff-genutzt-werden-kann\\_aid-47758635](https://rp-online.de/nrw/staedte/leverkusen/leverkusen-covestro-forscht-wie-das-co2-als-rohstoff-genutzt-werden-kann_aid-47758635) (**Zugriff am: 14.02.2020**).
- [151] Süddeutsche Zeitung, *Artikel vom 2.07.2019: Zu viel CO2 in den Fasern macht die Matratze zu hart*, <https://www.sueddeutsche.de/wirtschaft/co2-rohstoff-covestro-1.4501816-2> (**Zugriff am: 14.02.2020**).
- [152] Covestro, *CO2 als Rohstoff - Auf dem Weg zum Alleskönner*, <https://www.covestro.com/de/company/strategy/attitude/co2-dreams> (**Zugriff am: 14.02.2020**).
- [153] Covestro, *cardyon®*, <https://www.covestro.com/en/cardyon/cardyon> (**Zugriff am: 14.02.2020**).
-

- 
- [154] J. Wang, H. Zhang, Y. Miao, L. Qiao, X. Wang, F. Wang, *Green Chem.*, **2016**, *18* (2), 524-530.
- [155] A. Cornille, C. Guillet, S. Benyahya, C. Negrell, B. Boutevin, S. Caillol, *Eur. Polym. J.*, **2016**, *84*, 873-888.
- [156] L. Maisonneuve, O. Lamarzelle, E. Rix, E. Grau, H. Cramail, *Chem. Rev.*, **2015**, *115* (22), 12407-39.
- [157] A. S. More, T. Lebarbé, L. Maisonneuve, B. Gadenne, C. Alfos, H. Cramail, *Eur. Polym. J.*, **2013**, *49* (4), 823-833.
- [158] M. Charlon, B. Heinrich, Y. Matter, E. Couzigné, B. Donnio, L. Avérous, *Eur. Polym. J.*, **2014**, *61*, 197-205.
- [159] R. F. Storey, J. S. Wiggins, A. D. Puckett, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1994**, *32* (12), 2345-2363.
- [160] A. Pavelková, P. Kucharczyk, Z. Kuceková, J. Zedník, V. Sedlařík, *J. Bioact. Compat. Polym.*, **2016**, *32* (3), 225-241.
- [161] H. Kanayama, M. Watanabe, M. Kajiura, T. Nakagawa, A. Nakagawa, H. Morita, S. Yamasaki, EP3296336A1, **2018**.
- [162] S. C. Magness, US9102779, **2015**.
- [163] D. Achten, F.-K. Bruder, S. Doerr, C. Koppenborg, T. Rölle, S. Viala, M.-S. Weiser, *New areas of application for polyurethanes* In *Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants*, 2. überarb. Auflage, H.-U. Meier-Westhues, K. Danielmeier, P. Kruppa, E. P. Squiller (Hrsg.); Vincentz Network: Hannover, **2019**, 375-386.
- [164] W. Kleppmann, *Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren*, 9., überarbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag München, **2016**.
- [165] M. J. Anderson, P. J. Whitcomb, *DOE simplified: practical tools for effective experimentation*, 3. Auflage, CRC Press: Boca Raton, London, New York, **2015**.
- [166] M. Anderson, P. Whitcomb, M. Bezener, *Formulation Simplified: Finding the Sweet Spot through Design and Analysis of Experiments with Mixtures*, Routledge: New York, **2018**.
- [167] Stat-Ease, *Design Expert v11 - Automatic Model Selection*, <https://www.statease.com/docs/v11/designs/automatic-selection/> (**Zugriff am: 16.04.2020**).
- [168] Stat-Ease, *Design Expert v11 - ANOVA Output*, <https://www.statease.com/docs/v11/contents/analysis/anova-output/> (**Zugriff am: 16.04.2020**).
- [169] Stat-Ease, *Design Expert v11 - Interpretation of R-squared*, <https://www.statease.com/docs/v11/contents/analysis/interpretation-of-r-squared/> (**Zugriff am: 16.04.2020**).
- [170] Stat-Ease, *Design Expert v11 - Diagnostics Plots*, <https://www.statease.com/docs/v11/contents/analysis/diagnostics/diagnostics-plots/#diagnostics-plots> (**Zugriff am: 16.04.2020**).
- [171] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Weich-elastische polymere Schaumstoffe – Bestimmung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung (DIN EN ISO 1798:2008), **2008**.
- [172] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Polymere Materialien, weich-elastische Schaumstoffe – Bestimmung der Druckspannungs-Verformungseigenschaften – Teil 1: Materialien mit niedriger Dichte (DIN EN ISO 3386-1:1997 + A1:2010), **2015**.
- [173] Weich-elastische polymere Schaumstoffe – Bestimmung des Druckverformungsrestes (DIN EN ISO 1856:2018), **2018**.
- [174] R. Landers, J. Venzmer, T. Boinowitz, *Methods for Cell Structure Analysis of Polyurethane Foams* In *Proceedings of the Polyurethane Conference (API) 2005*, Houston, Texas, USA, **2005**, 453 - 465.
-

- 
- [175] E. Olson, *Journal of GXP Compliance*, **2011**, 15 (3), 85.
- [176] M. Li, D. Wilkinson, K. Patchigolla, *Particulate Science and Technology*, **2005**, 23 (3), 265-284.
- [177] KONICA MINOLTA, *Exakte Farbkommunikation - Vom Farbgefühl bis zur objektiven Messung*,  
[https://www5.konicaminolta.eu/fileadmin/content/eu/Measuring\\_Instruments/4\\_Learning\\_Centre/C\\_A/PRECISE\\_COLOR\\_COMMUNICATION/pcc\\_deutsch\\_13.pdf](https://www5.konicaminolta.eu/fileadmin/content/eu/Measuring_Instruments/4_Learning_Centre/C_A/PRECISE_COLOR_COMMUNICATION/pcc_deutsch_13.pdf)  
(Zugriff am: 23.03.2020).
- [178] CIELab, <http://www.cielab.de/> (Zugriff am: 23.03.2020).
- [179] PFA In Touch Vol. 1, No. 1, <https://www.pfa.org/wp-content/uploads/2019/02/IntouchV1.1a.pdf> (Zugriff am: 24.04.2020).
- [180] M. F. Ashby, *Metallurgical Transactions A*, **1983**, 14 (9), 1755-1769.
- [181] D. Eaves, *Foam Fundamentals In Handbook of Polymer Foams*, D. Eaves (Hrsg.); Rapra Technology Limited: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, **2004**, 1-8.
- [182] R. E. Jones, G. Fesman, *J. Cell. Plast.*, **1965**, 1 (1), 200-216.
- [183] B. R. Vaughan, G. L. Wilkes, D. V. Dounis, C. McLaughlin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 119 (5), 2698-2713.
- [184] H. Fu, K. Liu, C. Yan, W. Chen, Y. Wang, *Polym. Polym. Compos.*, **2015**, 23 (3), 141-150.
- [185] M. V. Pandya, D. D. Deshpande, D. G. Hundiwale, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, 32 (5), 4959-4969.
- [186] D. K. Lee, H. B. Tsai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 75 (1), 167-174.
- [187] I. Javni, W. Zhang, Z. S. Petrović, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 88 (13), 2912-2916.
- [188] K. Kojio, S. Nakashima, M. Furukawa, *Polymer*, **2007**, 48 (4), 997-1004.
- [189] W. Panwiriyyarat, V. Tanrattanakul, J. F. Pilard, P. Pasetto, C. Khaokong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 130 (1), 453-462.
- [190] V. Granier, P. Olier, U. Wustmann, *European Coatings Journal*, **2004**, (11), 36.
- [191] P. Cinelli, I. Anguillesi, A. Lazzeri, *Eur. Polym. J.*, **2013**, 49 (6), 1174-1184.
- [192] J. C. Moreland, G. L. Wilkes, R. B. Turner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, 52 (4), 549-568.
- [193] M. F. Sonnenschein, R. Prange, A. K. Schrock, *Polymer*, **2007**, 48 (2), 616-623.
- [194] PFA In Touch Vol. 1, No. 2, [https://www.pfa.org/wp-content/uploads/2019/02/Intouch\\_v1.2a.pdf](https://www.pfa.org/wp-content/uploads/2019/02/Intouch_v1.2a.pdf) (Zugriff am: 24.04.2020).
- [195] R. M. Herrington, D. L. Klarfeld, *J. Cell. Plast.*, **1984**, 20 (1), 58-63.
- [196] U. Burckhardt, R. Cannas, EP2791153B1, **2015**.
- [197] D. Guhl, *Alternatives to DBTL catalysts in polyurethanes—A comparative study In Proceedings of the Polyurethanes for High Performance Coatings*, European Coatings Conference, Berlin, Germany, 2015, 13-15.
- [198] M. Buback, M. Busch, R. A. Lämmel, *Macromol. Theory Simul.*, **1996**, 5 (5), 845-861.
- [199] W. K. Hastings, *Biometrika*, **1970**, 57 (1), 97-109.
- [200] S. Chib, E. Greenberg, *Am. Stat.*, **1995**, 49 (4), 327-335.

---

# *Anhang*

## **Inhalt**

A1 Abkürzungsverzeichnis .....	II
A2 Versuchsübersicht .....	IX
A3 Zusätzliche Daten .....	XVII
A3.1 IR-Spektren .....	XVII
A3.2 Hysteresekurven .....	XIX
A3.3 DMA-Kurven .....	XIX
A3.4 Statistische Versuchsplanung.....	XXI
A3.5 Monte Carlo Simulation modifiziertes PDI-Trimer .....	XXIII
A3.6 Veränderung Einzelparameter im CIELab-Farbraum.....	XXIV

---

## ***A1 Abkürzungsverzeichnis***

$a^*$	Rot-Grün Achse im CIELab Farbraum
$a_0^*$	Startwert für $a^*$ (CIELab Farbraum)
A	relative Fläche (Fitparameter Optimierung Monte Carlo Simulation)
$A_{\text{Stauch}}$	Oberfläche des Probenkörpers
$A_{\text{Zelle}}$	ermittelte Fläche der Zelle
$A_{\text{Zug}}$	mittlere Anfangsquerschnittsfläche des Probenkörpers
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i> )
$AIC_C$	Akaike Informationskriterium für kleine Stichprobengrößen
ANOVA	Varianzanalyse (engl.: <i>analysis of variance</i> )
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (engl.: <i>attenuated total reflection</i> )
$b^*$	Gelb-Blau Achse im CIELab Farbraum
$b_0^*$	Startwert für $b^*$ (CIELab Farbraum)
BDMAEE	Bis(2-dimethylaminoethyl)ether
BIC	Bayesianisches Informationskriterium
$\text{BiNeO}_3$	Bismut(III)tris(neodecanoat)
$\text{BiOct}_3$	Bismut(III)tris(2-ethylhexanoat)
BuOH	Butan-1-ol
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CAS	<i>coatings, adhesives and sealants</i>
CDI	Carbodiimid
$c_{\text{HCL}}$	Konzentration Salzsäure
$c_{\text{KOH}}$	Konzentration Kaliumhydroxidlösung
$\text{CO}_2$	Kohlenstoffdioxid
CV	Stauchhärte (engl.: <i>CFD - compressive force deflection</i> )

---

$CV_{40}$	Stauchhärte/Druckspannungswert bei einer Verformung von 40%
$d_0$	ursprüngliche Dicke des Probenkörpers
$d_r$	Dicke des Probenkörpers nach der Erholung
$d^2$	Abstandsquadratsumme (Optimierung Monte Carlo Simulation)
DABCO	Triethylendiamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBTL	Dibutylzinndilaurat
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DEA	Diethanolamin
DEG	Diethylenglykol
DMA	dynamisch-mechanische Analyse
DMC	Doppelmetalicyanid
DoE	statistische Versuchsplanung (engl.: <i>Design of Experiments</i> )
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
$DVR$	Druckverformungsrest
$E_{comp.}$	E-Modul bestimmt in Kompression
ECD	äquivalenter Kreisdurchmesser (engl.: <i>equivalent circle diameter</i> )
EDT	euklidischer Distanztransformationsalgorithmus (engl.: <i>Exact Signed Euclidian Distance Transformation</i> )
engl.	englisch
EO	Ethylenoxid
ESI	Elektrosprayionisation
EtOH	Ethanol
$EW$	Äquivalentmasse (engl.: <i>equivalent weight</i> )
f	Anzahl Freiheitsgrade
$F$	maximale Kraft beim Bruch
$F_{40}$	Kraft bei 40 % Verformung, ermittelt im 4. Belastungszyklus
$f_{Modell}$	Anzahl Freiheitsgrade für das Modell

---



---

$f_{\text{Residuen}}$	Anzahl Freiheitsgrade für die Residuen
$F_n$	Funktionalität
$F_{n,OH_i}$	OH-Funktionalität der A-Komponente i
$F_{n,NH_i}$	NH-Funktionalität der A-Komponente i
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
FWHM	Halbwertsbreite (engl: <i>full width at half maximum</i> )
$G'$	Speichermodul
$G''$	Verlustmodul
ggf.	gegebenenfalls
GPC	Gelpermeationschromatographie
HCl	Salzsäure
HDI	1,6-Hexamethylendiisocyanat
H <sub>12</sub> MDI	4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan
H <sub>2</sub> O	Wasser
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (engl.: <i>high performance liquid chromatography</i> )
HR	hoch elastisch (engl.: <i>high resilient</i> )
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (engl.: <i>high resolution mass spectrometry</i> )
IPDI	Isophorondiisocyanat
Iso.	Isocyanat
$k_1$	rel. Reaktivität erste NCO-Gruppe
$k_2$	rel. Reaktivität zweite NCO-Gruppe
KBr	Kaliumbromid
KOH	Kaliumhydroxid
$l$	Messlänge beim Bruch

---

---

$L^*$	Helligkeitsachse im CIELab Farbraum
$l_0$	Anfangslänge
$L_0^*$	Startwert Helligkeit (CIELab Farbraum)
LC	Flüssigchromatographie (engl.: <i>liquid chromatography</i> )
LiTaO <sub>3</sub>	Lithiumtantalat
$m$	Masse des Prüfkörpers
$m_{\text{Mischung}}$	Summe der Gewichtsteile der Reaktionsmischung aus A- und B-Komponenten exklusive Katalysatoren und Stabilisatoren
$m_{\text{Probe}}$	Masse der Probe
MDI	Diphenylmethandiisocyanat
-M-Effekt	negativer mesomerer Effekt
MeOH	Methanol
Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub>	Dimethylzinndineodecanoat
MQ	mittleres Abweichungsquadrat
MQ <sub>Modell</sub>	mittleres Abweichungsquadrat des Modells
MQ <sub>Residuen</sub>	mittleres Abweichungsquadrat der Residuen
$MW$	Molekulargewicht (engl.: <i>molecular weight</i> )
$n_{1,2,3}$	aktuelle Anzahl der Moleküle der Spezies 1 bzw. 2 oder 3
$n_i$	Stoffmenge der A-Komponente i
$n_{\text{H}_2\text{O}}$	Stoffmenge Wasser
$n_{\text{Moleküle}}$	Gesamtanzahl der Moleküle (Monte Carlo Simulation)
NCO	Isocyanat
NH	Amino
NIPU	isocyanatfreies Polyurethan (engl.: <i>Non-isocyanate Polyurethane</i> )
OctOH	1-Octanol
OFAT	Änderung eines Faktors (engl.: <i>one-factor-at-a-time</i> )
OH	Hydroxyl

---

---

p	Reaktivitätsparameter allgemein
p <sub>1</sub> , p <sub>2</sub> , p <sub>3</sub> , p <sub>4</sub>	Reaktivitätsparameter Edukt- und reaktiver Produktspezies für Trimer und Pentamer
PDA	1,5-Pentamethylendiamin
PDI	1,5-Pentamethylendiisocyanat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEC	Polyethercarbonat
PEO	Polyethylenoxid
PHD	Polyharnstoffdispersion
pMDI	polymeres MDI
PRESS	vorhergesagte Abweichungsquadratsumme (engl. : <i>predicted sum of squares</i> )
pphp	Gewichtsteile pro hundert Gewichtsteile Polyol (engl. : <i>parts per hundred parts polyol</i> )
PO	Propylenoxid
PPO	Polypropylenoxid
PU	Polyurethan
Q	Abweichungsquadratsumme
Q <sub>Ges.</sub>	Abweichungsquadratsumme insgesamt
Q <sub>Modell</sub>	Abweichungsquadratsumme Modell
Q <sub>Residuen</sub>	AbweichungsquadratsummeResiduen
Q-ToF	Flugzeiten-Analysator (engl.: <i>Quadrupole Time-of-flight</i> )
r	Radius der Blase
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß
R <sup>2</sup> <sub>adj.</sub>	angepasstes Bestimmtheitsmaß
R <sup>2</sup> <sub>pred.</sub>	vorhergesagtes Bestimmtheitsmaß
rand	Zufallszahl

---

---

rel.	relativ
ROP	Ringöffnende Polymerisation
SAN	Styrol-Acrylnitril
sec-BuOH	sec-Butanol (Butan-2-ol)
SnNeo <sub>2</sub>	Zinn(II)-bis(neodecanoat)
SnOct <sub>2</sub>	Zinn(II)-bis(2-ethylhexanoat)
Stabi.	Stabilisator
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TDI	Toluoldiisocyanat
TEDA	Triethylendiamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
tert-BuOH	tert-Butanol (2-Methylpropan-2-ol)
THF	Tetrahydrofuran
Tle	Gewichtsteile
TMG	1,1,3,3-Tetramethylguanidin
UN	Vereinte Nationen (engl.: <i>United Nations</i> )
UV	Ultraviolett
$V$	Volumen des Prüfkörpers
$V_{Blind}$	Verbrauch für die Titration der Blindprobe
$V_{Probe}$	Verbrauch für die Titration der Probe
VE	viskoelastisch
vgl.	vergleiche
VOC	flüchtige organische Verbindung (engl.: <i>volatile organic compound</i> )
$X_{Eduktspezies}$	Umsatz der Eduktspezies berechnet aus Flächen der GPC Peaks
$X_{NCO-Wert}$	aus dem NCO-Wert bestimmter Umsatz
$X_{Pentamer}$	Umsatz des Pentamers berechnet aus Flächen der Molmassenverteilung
$X_{theoretisch}$	theoretischer Umsatz PDI-Trimer

---

---

$X_{Trimer}$	Umsatz des Trimers berechnet aus Flächen der Molmassenverteilung
$ZnNeo_2$	Zink(II)-bis(neodecanoat)
$ZnOct_2$	Zink(II)-bis(2-ethylhexanoat)
3D	dreidimensional
$\alpha$	Signifikanzniveau
$\gamma$	Oberflächenspannung
$\delta_{N-H}$	N-H-Deformationsschwingung
$\Delta a^*$	Differenz zwischen aktuellem Wert für $a^*$ und Ausgangswert ( $a_0^*$ )
$\Delta b^*$	Differenz zwischen gemessenem Wert für $b^*$ und Ausgangswert ( $b_0^*$ )
$\Delta E^*$	Farbabstand/Farbveränderung
$\Delta L^*$	Helligkeitsdifferenz
$\Delta p$	Druckdifferenz
$\varepsilon$	Bruchdehnung
$\eta$	dynamische Viskosität
$\nu$	Valenzschwingung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Zugfestigkeit
$\tan \delta$	Verlustfaktor
$\tan \delta_{Max}$	Lage des Maximums im $\tan \delta$

## A2 Versuchsübersicht

**Tabelle I:** Ausgangsrezepturen für Schäume mit TDI (PU 1), aliphatische Schäume (PU 2) und einen TDI-basierten Schaum nach Aliphatenrezeptur mit angepasster Katalysatorzusammensetzung (PU 3).

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	UV-Stabi [Tle]	BF2370 [wt%]	SnOct <sub>2</sub> / SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	Treibkat. [wt%]	Isocyanat [Tle]
<b>PU 1</b>	100			2,5		0,87	0,12 (Neo)		0,11 (BDMAEE)	32,7 TDI
<b>PU 2</b>	90	2,6	1,37	1,37	0,52	0,90	0,50 (Oct)	0,90	0,25 (DBU)	27,6 HDI
<b>PU 3</b>	90	2,6	1,37	1,37	0,52	0,10	0,15 (Oct)		0,10 (BDMAEE)	28,6 TDI

**Tabelle II:** Rezepturen für Schäume auf Basis von HDI, IPDI, PDI und TDI und variierender Katalysatorzusammensetzung.

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	BF2370 [wt%]	SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	SnOct <sub>2</sub> [wt%]	Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	BDMAEE [wt%]	DBU [wt%]	Isocyanat [Tle]	Index
<b>PU 4</b>	100			2,5	0,87	0,12			0,11		32,7 TDI	100
<b>PU 5</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,90	0,12			0,11		39,5 IPDI	100
<b>PU 6</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,90	0,12			0,11		29,8 HDI	100
<b>PU 7</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,90	0,12			0,11		27,4 PDI	100
<b>PU 8</b>	100			2,5	0,87		2,0			0,25	32,6 TDI	100
<b>PU 9</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,90		2,0			0,25	39,4 IPDI	100
<b>PU 10</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,90		2,0			0,25	29,8 HDI	100
<b>PU 11</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,90		2,0			0,25	27,3 PDI	100
<b>PU 12</b>	100			2,5	0,87			0,95		0,25	32,6 TDI	100
<b>PU 13</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,40			0,95		0,25	39,4 IPDI	100
<b>PU 14</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,90			0,95		0,25	29,8 HDI	100
<b>PU 15</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,90			0,95		0,25	27,3 PDI	100
<b>PU 16</b>	100			2,5	0,87		0,50	0,95		0,20	32,6 TDI	100
<b>PU 17</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,40		0,50	0,95		0,20	39,4 IPDI	100
<b>PU 18</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,40		0,50	0,95		0,20	29,8 HDI	100
<b>PU 19</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,40		0,50	0,95		0,20	27,3 PDI	100

**Tabelle III: Schäume zur Überprüfung der Notwendigkeit der vorgenommenen Rezepturanpassungen für aliphatische Weichschäume.**

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	BF2370 [wt%]	SnOct <sub>2</sub> [wt%]	Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	DBU [wt%]	Isocyanat [Tle]	Index
<b>PU 20</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,40	0,50	0,95	0,25	29,8 HDI	100
<b>PU 21</b>	100			2,5	0,87	0,55	1,0	0,20	31,5 HDI	100
<b>PU 22</b>	100			1,5	0,94	0,55	1,0	0,20	22,2 HDI	100
<b>PU 23</b>	100	2,5		1,5	0,40	0,50	0,95	0,20	26,2 HDI	100
<b>PU 24</b>	100		1,5	1,5	0,40	0,50	0,95	0,20	25,8 HDI	100
<b>PU 25</b>	100	2,5	1,5	1,75	0,40	0,50	0,95	0,20	32,1 HDI	100
<b>PU 26</b>	100	2,5	1,5	1,75	0,40	0,50	0,95	0,20	29,5 PDI	100
<b>PU 27</b>	100			2,5	0,81		0,95	0,25	41,7 IPDI	100

**Tabelle IV: Rezepturen der Vergleichsschäume auf Basis von HDI, IPDI, PDI und TDI. Nach der Rezeptur für IDPI und PDI wurden je drei Schäume hergestellt, für HDI vier und TDI fünf.**

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	Zell-öffner [Tle]	BF2370 [wt%]	SnOct <sub>2</sub> / SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	Treibkat. [wt%]	Iso. [Tle]	Index
<b>TDI</b>	100			2,5		0,87	0,12 (Neo)		0,11 (BDMAEE)	32,7	100
<b>IPDI</b>	100	2,5	1,5	1,5	0,05	0,40		0,95	0,25 (DBU)	39,4	100
<b>HDI</b>	100	2,5	1,5	1,5		0,40	0,50 (Oct)	0,95	0,20 (DBU)	29,8	100
<b>PDI</b>	100	2,5	1,5	1,5		0,40	0,50 (Oct)	0,95	0,20 (DBU)	27,3	100
<b>PDI-Trimer</b>	100	2,5	1,5	1,5		0,40	0,50 (Neo)	0,90	0,25 (DBU)	69,2	100
<b>HDI-Trimer</b>	100	2,5	1,5	1,5		0,40	0,50 (Neo)	0,90	0,25 (DBU)	62,0	100

**Tabelle V: Rezepturen für Schäume mit PDI-Polyisocyanat und variierendem Gehalt an monofunktionellem Polyether (LB25) und Ethanol. In Klammern sind jeweils der Anteil an ersetzten Isocyanatäquivalenten und das Äquivalentverhältnis von Ethanol zu LB25 angegeben.**

	CO <sub>2</sub> - Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	EtOH [Tle]	LB25 [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	BF2370 [wt%]	SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	DBU [wt%]	Iso. [Tle]
<b>Ethanol (0,304 Äqui; 0/1)</b>	100	2,5	1,5	7,2		1,5	0,90	0,50	0,95	0,20	100,1
<b>Ethanol (0,255 Äqui; 0/1)</b>	100	2,5	1,5	5,6		1,5	0,90	0,50	0,95	0,20	93,5
<b>Ethanol (0,464 Äqui; 0/1)</b>	100	2,5	1,5	14,2		1,5	0,90	0,50	0,95	0,20	129,9
<b>Ethanol/LB 25 (0,304 Äqui; 1/6)</b>	100	2,5	1,5	6,1	52,5	1,5	0,90	0,50	0,95	0,20	100,1
<b>Ethanol/LB 25 (0,304 Äqui; 1/9)</b>	100	2,5	1,5	6,5	35,0	1,5	0,90	0,50	0,95	0,20	100,1
<b>Ethanol/LB 25 (0,304 Äqui; 1/19)</b>	100	2,5	1,5	6,8	17,5	1,5	0,90	0,50	0,95	0,20	100,1

**Tabelle VI: Rezepturen für die im Rahmen des DoE durchgeführten Versuche.**

	CO <sub>2</sub> - Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	EtOH [Tle]	LB25 [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	BF2370 [wt%]	SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	DBU [wt%]	Iso. [Tle]
<b>Run 1</b>	100	2,5	1,5	3,1		1,6	0,90	0,50	0,95	0,20	76,3
<b>Run 2</b>	100	2,5	1,5	8,5	22,1	2,0	0,90	0,50	0,95	0,20	118,8
<b>Run 3</b>	100	2,5	1,5	17,8		2,6	0,90	0,50	0,95	0,20	153,1
<b>Run 4</b>	100	2,5	1,5	1,1	13,2	2,6	0,90	0,50	0,95	0,20	88,7
<b>Run 5</b>	100	2,5	1,5	4,1	34,5	2,4	0,90	0,50	0,95	0,20	104,9
<b>Run 6</b>	100	2,5	1,5		27,9	2,0	0,90	0,50	0,95	0,20	90,1
<b>Run 7</b>	100	2,5	1,5	8,5	22,1	2,0	0,90	0,50	0,95	0,20	118,8
<b>Run 8</b>	100	2,5	1,5	14,1		1,4	0,90	0,50	0,95	0,20	127,0
<b>Run 9</b>	100	2,5	1,5	9,5	9,1	2,7	0,90	0,50	0,95	0,20	149,8
<b>Run 10</b>	100	2,5	1,5	7,5	57,9	2,0	0,90	0,50	0,95	0,20	129,2
<b>Run 11</b>	100	2,5	1,5	12,2	21,6	1,6	0,90	0,50	0,95	0,20	113,4



	CO <sub>2</sub> - Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	EtOH [Tle]	LB25 [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	BF2370 [wt%]	SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	DBU [wt%]	Iso. [Tle]
Run 12	100	2,5	1,5	3,1		1,6	0,90	0,50	0,95	0,20	76,3
Run 13	100	2,5	1,5	19,9	10,1	2,9	0,90	0,50	0,95	0,20	183,9
Run 14	100	2,5	1,5	2,8	48,0	2,3	0,90	0,50	0,95	0,20	92,6
Run 15	100	2,5	1,5		17,3	1,4	0,90	0,50	0,95	0,20	62,6
Run 16	100	2,5	1,5			1,2	0,90	0,50	0,95	0,20	63,3
Run 17	100	2,5	1,5	5,7	58,6	3,1	0,90	0,50	0,95	0,20	130,0
Run 18	100	2,5	1,5	25,2	39,4	3,2	0,90	0,50	0,95	0,20	237,7
Run 19	100	2,5	1,5	3,7		2,3	0,90	0,50	0,95	0,20	113,8
Run 20	100	2,5	1,5		41,1	1,7	0,90	0,50	0,95	0,20	70,2
Run 21	100	2,5	1,5	8,5	22,1	2,0	0,90	0,50	0,95	0,20	118,8
Run 22	100	2,5	1,5		27,9	2,0	0,90	0,50	0,95	0,20	90,1
Run 23	100	2,5	1,5	18,1	0,98	1,4	0,90	0,50	0,95	0,20	159,5
Run 24	100	2,5	1,5	20,0	10,1	2,9	0,90	0,50	0,95	0,20	183,9
Run 25	100	2,5	1,5			1,9	0,90	0,50	0,95	0,20	85,4
Run 26	100	2,5	1,5		56,6	3,5	0,90	0,50	0,95	0,20	130,3
Run 27	100	2,5	1,5	15,7	48,5	3,7	0,90	0,50	0,95	0,20	169,6

Tabelle VII: Vorgeschlagene Rezepturen zur Eigenschaftsoptimierung im Rahmen des DoE.

	CO <sub>2</sub> - Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	EtOH [Tle]	LB25 [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	BF2370 [wt%]	SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	DBU [wt%]	Iso. [Tle]
Optimierungs- rezeptur 1	100	2,5	1,5	18,0		2,0	0,90	0,50	0,95	0,20	166,8
Optimierungs- rezeptur 2	100	2,5	1,5	21,4	21,1	3,2	0,90	0,50	0,95	0,20	208,0

**Tabelle VIII: Rezepturen für Schäume mit PDI-Polyisocyanat modifiziert mit verschiedenen linearen primären Alkoholen. Index = 100**

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	ROH [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	BF2370 [wt%]	B8783LF2 [wt%]	Zellöffner [wt%]	SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	DBU [wt%]	Iso. [Tle]
<b>MeOH</b>	100	2,5	1,5	6,0	2,0	0,90			0,50	0,95	0,20	117,2
<b>EtOH</b>	100	2,5	1,5	8,7	2,0	0,90			0,50	0,95	0,20	117,2
<b>BuOH</b>	100	2,5	1,5	13,9	2,0		0,16	0,04	0,30	0,95	0,20	117,4
<b>OctOH</b>	100	2,5	1,5	24,5	2,0		0,17	0,04	0,30	0,95	0,20	117,4

**Tabelle IX: Rezepturen für Schäume mit PDI-Polyisocyanat modifiziert mit primärem, sekundärem und tertiärem Alkohol. Index = 100**

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	ROH [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	BF2370 [wt%]	B8783LF2 [wt%]	Zellöffner [wt%]	SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	Me <sub>2</sub> SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	DBU [wt%]	Iso. [Tle]
<b>BuOH</b>	100	2,5	1,5	11,6	1,5		0,18	0,05	0,30	0,95	0,20	100,3
<b>sec-BuOH</b>	100	2,5	1,5	11,6	1,5	0,90			0,50	0,95	0,20	100,1
<b>tert-BuOH</b>	100	2,5	1,5	13,9	2,0	0,90			0,50	0,95	0,20	100,1

**Tabelle X: Rezepturen zum Vergleich von Schäumen mit Vorreaktion und nach konventioneller Herstellung.**

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	DEA [Tle]	EtOH [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	BF2370 [wt%]	SnOct <sub>2</sub> [wt%]	TMG [wt%]	Iso. [Tle]	Index
<b>HDI-Trimer</b>	100	1,5		3,0	0,90	0,50	0,20	91,9 (HDI-Trimer)	110
<b>HDI-Trimer + EtOH</b>	100	1,6	8,8	3,3	0,90	0,50	0,20	124,1 (HDI-Trimer)	110
<b>PDI-Trimer + EtOH</b>	100	1,6	8,8	3,3	0,90	0,30	0,20	138,6 (PDI-Trimer)	110

**Tabelle XI: Rezepturen für Vergleich der Reaktivität unterschiedlicher Gelkatalysatoren (gleicher Gehalt in wt%) bei der Vorreaktion.**

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	EtOH [Tle]	DEA [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	Zellöffner [Tle]	B8783LF2 [Tle]	Gelkat. [wt%]	TMG [wt%]	Iso. [Tle]	Index
<b>PU 28</b>	100	7,3	1,5	3,0	0,1	0,4	0,15 (SnOct <sub>2</sub> )	0,20	124,7	100
<b>PU 29</b>	100	7,3	1,5	3,0	0,1	0,4	0,15 (BiOct <sub>3</sub> )	0,20	124,7	100
<b>PU 30</b>	100	7,3	1,5	3,0	0,1	0,4	0,15 (ZnOct <sub>2</sub> )	0,20	124,7	100
<b>PU 31</b>	100	7,3	1,5	3,0	0,1	0,4	0,15 (SnNeo <sub>2</sub> )	0,20	124,7	100
<b>PU 32</b>	100	7,3	1,5	3,0	0,1	0,4	0,15 (BiNeo <sub>3</sub> )	0,20	124,7	100
<b>PU 33</b>	100	7,3	1,5	3,0	0,1	0,4	0,15 (ZnNeo <sub>2</sub> , Fettsäureester)	0,20	124,7	100

**Tabelle XII: Rezepturen für Vergleichsschäume mit Vorreaktion und unterschiedlichen Gelkatalysatoren, mit individuell angepasstem Katalysatorgehalt. Nach jeder Rezeptur wurden drei Schäume hergestellt.**

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	EtOH [Tle]	DEA [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	Zellöffner [Tle]	B8783LF2 [Tle]	Gelkat. [wt%]	TMG [wt%]	Iso. [Tle]	Index
<b>SnOct<sub>2</sub></b>	100	7,3	1,5	3,0	0,1	0,4	0,30 (SnOct <sub>2</sub> )	0,20	124,7	100
<b>SnNeo<sub>2</sub></b>	100	7,3	1,5	3,0	0,1	0,4	0,30 (SnNeo <sub>2</sub> )	0,20	124,7	100
<b>BiNeo<sub>3</sub></b>	100	7,3	1,5	3,0	0,1	0,4	0,15 (BiNeo <sub>3</sub> )	0,20	124,7	100
<b>ZnNeo<sub>2</sub> (1)</b>	100	7,3	1,5	3,0	0,1	0,4	0,50 (ZnNeo <sub>2</sub> , Testbenzin)	0,20	124,7	100
<b>ZnNeo<sub>2</sub> (2)</b>	100	7,3	1,5	3,0	0,1	0,4	0,50 (ZnNeo <sub>2</sub> , Fettsäureester)	0,20	124,7	100

**Tabelle XIII: Einwaagen für die mithilfe von Rheologie-Messungen untersuchten reaktiven Proben mit unterschiedlichem Polyolgehalt.**

	CO <sub>2</sub> -Polyol [g]	EtOH [g]	SnOct <sub>2</sub> [g]	PDI-Trimer [g]
<b>PU 34 (15 wt% Polyol)</b>	1,2	0,63	0,06	10,6
<b>PU 35 (25 wt% Polyol)</b>	2,0	0,63	0,06	10,6
<b>PU 36 (50 wt% Polyol)</b>	4,0	0,63	0,06	10,6
<b>PU 37 (100 wt% Polyol)</b>	8,0	0,63	0,06	10,6

Tabelle XIV: Einwaagen für Versuche zur Herstellung von Schäumen im Plateaubereich und eines großen Schaumes (800g) ohne Vorreaktion.

	CO <sub>2</sub> -Polyol [g]	EtOH [g]	DEA [g]	H <sub>2</sub> O [g]	B8951 [g]	BF2370 [g]	Tinuvin B75 [g]	Gelkat. [g]	TMG [g]	PDI-Trimer [g]	PDI [g]	Index
<b>PU 38</b>	5,0	3,7						0,48 SnOct <sub>2</sub>		62,6		
<b>PU 39</b>	50,6 (25,3 g in Vorrkt.)	3,4	0,81	1,62	0,12	0,48	1,20	0,48 SnOct <sub>2</sub>	0,24	55,0	6,1	110
<b>PU 40</b>	329,0	24,2	4,9	9,9		7,2		12,0 SnNeO <sub>2</sub>	1,6	411,2		100

Tabelle XV: Zusammensetzung der verschiedenen Quasi-Prepolymere mit PDI-Polyisocyanat.

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	EtOH [Tle]	Iso. 1 [Tle]	PDI [Tle]	NCO%-Wert	Äquivalentverhältnis Isocyanate
<b>Prep 1</b>		1,2	19,5 (eco N)		15,4	
<b>Prep 2</b>	60,0		141,2 (Prep 6)		8,0	
<b>Prep 3</b>	57,6		106,4 (Prep 5)	11,3	10,9	Prep 5 / PDI = 8/3
<b>Prep 4</b>	60,1		67,8 (Prep 1)	19,0	12,6	Prep 5 / PDI = 1/1
<b>Prep 5</b>		1,2	19,5 (eco N)		15,5	
<b>Prep 6</b>		1,2	19,5 (eco N)		15,6	
<b>PDI-Prep 1</b>	60,0		127,1 (Prep 6)	4,0	10,1	Prep 6 / PDI = 9/1
<b>PDI-Prep 2</b>	60,0		98,8 (Prep 6)	7,1	10,8	Prep 6 / PDI = 7/3
<b>PDI-Prep 3</b>	60,0		70,6 (Prep 6)	20,2	12,5	Prep 6 / PDI = 1/1
<b>PDI-Prep 4</b>	60,0		84,7 (Prep 6)	16,2	11,8	Prep 6 / PDI = 6/4

Tabelle XVI: Zusammensetzung modifizierter Polyisocyanate aus PDI-Trimer und EtOH für Simulationen.

	PDI-Trimer [Tle]	EtOH [Tle]	NCO-Wert [%]
<b>0,05</b>	19,54	0,23	20,8
<b>0,10</b>	19,54	0,46	19,1
<b>0,15</b>	19,54	0,69	18,4
<b>0,20</b>	19,54	0,92	16,3
<b>0,25</b>	19,54	1,15	15,6
<b>0,40</b>	19,54	1,84	11,5

**Tabelle XVII:** Rezepturen für Schäume mit unterschiedlichen Quasi-Prepolymeren aus Tabelle XV als Isocyanatkomponente. Die Angabe in Klammern entspricht der Bezeichnung des Prepolymers aus Tabelle XV.

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	BF2370 [wt%]	SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	TMG [wt%]	Prepolymer [Tle]	Index
<b>PU 41</b>	40	2,5	1,5	3,0	0,40	1,0	0,20	195,7 (Prep 2)	80
<b>PU 42</b>	40	2,5	1,5	3,0	0,40	1,0	0,20	155,0 (PDI-Prep 1)	80
<b>PU 43</b>	40	2,5	1,5	3,0	0,40	1,0	0,20	144,6 (PDI-Prep 2)	80
<b>PU 44</b>	40	2,5	1,5	3,0	0,40	1,0	0,20	125,6 (PDI-Prep 3)	80

**Tabelle XVIII:** Rezepturen zur Optimierung von Weichschäumen mit Quasi-Prepolymeren aus Tabelle XV. Die Angabe in Klammern entspricht der Bezeichnung des Prepolymers aus Tabelle XV.

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	DEG [Tle]	DEA [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	B8783LF2 [Tle]	Zell-öffner [Tle]	SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	BiNeo <sub>3</sub> [wt%]	TMG [wt%]	Prepolymer [Tle]	Index
<b>PU 45</b>	40	2,5	1,5	2,5	0,40	0,10	1,0		0,20	110,7 (PDI-Prep 3)	80
<b>PU 46</b>	40	2,5	1,5	2,5	0,40	0,10	1,0		0,20	117,2 (PDI-Prep 4)	80
<b>PU 47</b>	40	2,5	1,5	2,5	0,40	0,10		1,0	0,20	117,4 (PDI-Prep 4)	80

**Tabelle XIX:** Rezeptur zur Optimierung von Schäumen mit Quasi-Prepolymeren bzw. Prepolymeren. Prepolymer = NCO-terminiertes PDI-Prepolymer (NCO-Wert = 6,0%).

	CO <sub>2</sub> -Polyol [Tle]	EtOH [Tle]	DEA [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	BF2370 [wt%]	SnNeo <sub>2</sub> [wt%]	TMG [wt%]	PDI-Trimer [Tle]	Prepolymer [Tle]	Index
<b>PU48</b>	100	5,7	1,5	3,0	0,90	2,0	0,25	92,3	92,3 *	100

Tabelle XX: Rezepturen für den Vergleich von aromatischen und aliphatischen Weichschäumen mit und ohne Lichtstabilisator (Index = 100); Polyol 1 = Cardyon® LC05, Polyol 2 = Cardyon® LC06.

	Polyol 1 [Tle]	Polyol 2 [Tle]	DEA [Tle]	EtOH [Tle]	H <sub>2</sub> O [Tle]	Stabilisator [Tle]	Zell- öffner [Tle]	Tinubin B75 [wt%]	Gelkat. [wt%]	Treibkat [wt%]	Iso [Tle]
<b>PU 49</b>	46,3	46,3	1,5	7,4	3,0	0,40 (B8783LF2)	0,10		0,30 (SnOct <sub>2</sub> )	0,20 (TMG)	123,5 (PDI-Trimer)
<b>PU 50</b>	46,3	46,3	1,5	7,4	3,0	0,40 (B8783LF2)	0,10	0,60	0,30 (SnOct <sub>2</sub> )	0,20 (TMG)	123,5 (PDI-Trimer)
<b>PU 51</b>	46,3	46,3	1,5	7,4	3,0	0,40 (B8783LF2)	0,10	1,0	0,30 (SnOct <sub>2</sub> )	0,20 (TMG)	123,5 (PDI-Trimer)
<b>PU 52</b>	100				2,5	1,2 (BF2370)			0,12 (SnNeo <sub>2</sub> )	0,10 (BDMAEE)	35,3 (TDI)
<b>PU 53</b>	100				2,5	1,2 (BF2370)		1,5	0,12 (SnNeo <sub>2</sub> )	0,10 (BDMAEE)	32,7 (TDI)

## A3 Zusätzliche Daten

### A3.1 IR-Spektren

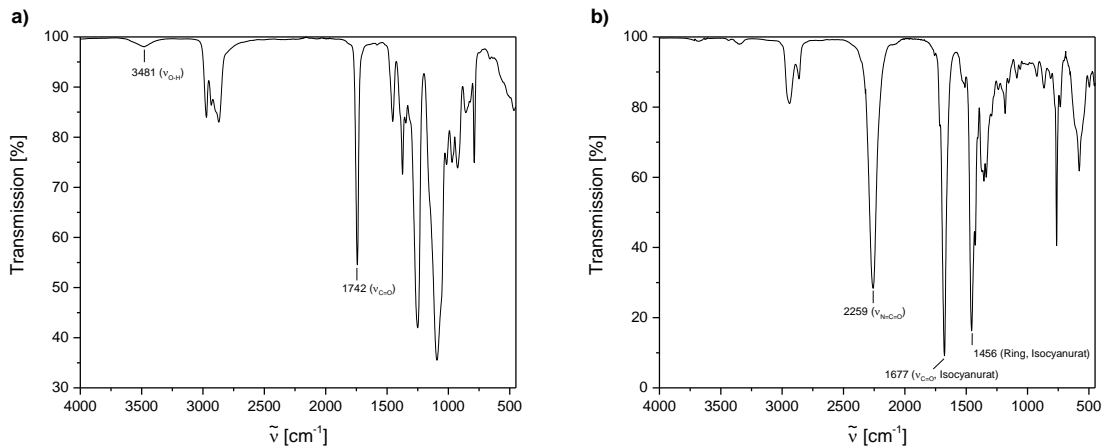
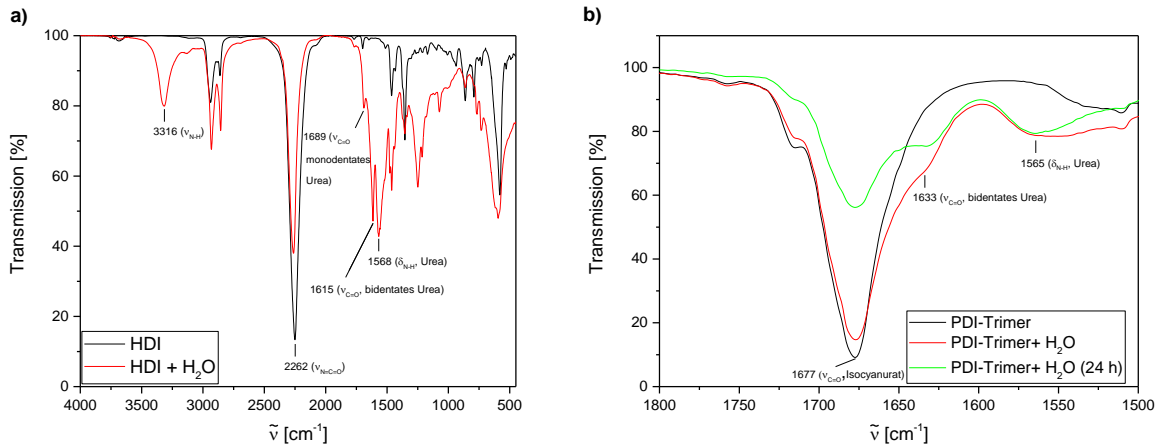
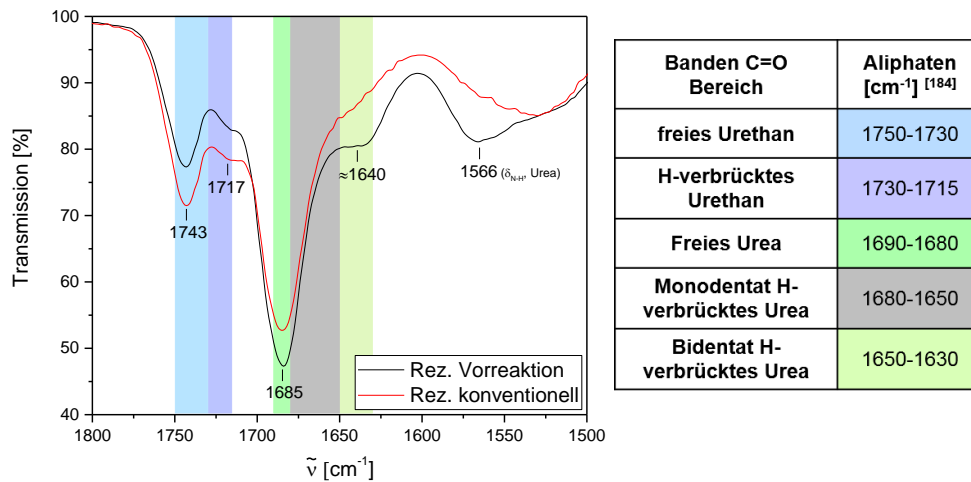


Abbildung I: IR-Vergleichsspektrum a) des Polyols und b) des PDI-Trimers. Es sind jeweils die zur Auswertung wichtigen Banden markiert.



**Abbildung II:** Vergleich der FTIR-Spektren von a) HDI (schwarz) und HDI nach der Reaktion mit Wasser (rot) und b) PDI-Trimer (schwarz) und PDI-Trimer und Wasser nach der Mischung (rot) und nach 24 h Reaktionszeit (grün) im Bereich von 1800 cm<sup>-1</sup> bis 1500 cm<sup>-1</sup>. Es sind jeweils die zur Auswertung wichtigen Banden markiert.



**Abbildung III:** Vergleich der IR-Spektren von Schäumen mit HDI-Trimer nach konventioneller Rezeptur (rot, entspricht IR-Spektrum HDI-Trimer in Abbildung 40) und nach Vorreaktionsrezeptur (schwarz, Rezeptur vgl. HDI-Trimer Tabelle X) im Bereich von 1800 cm<sup>-1</sup> bis 1500 cm<sup>-1</sup> mit farblich markierten Bandenbereichen und Angabe der entsprechenden Bereichsgrenzen<sup>[184]</sup> und wichtigen Banden.

### A3.2 Hysteresekurven

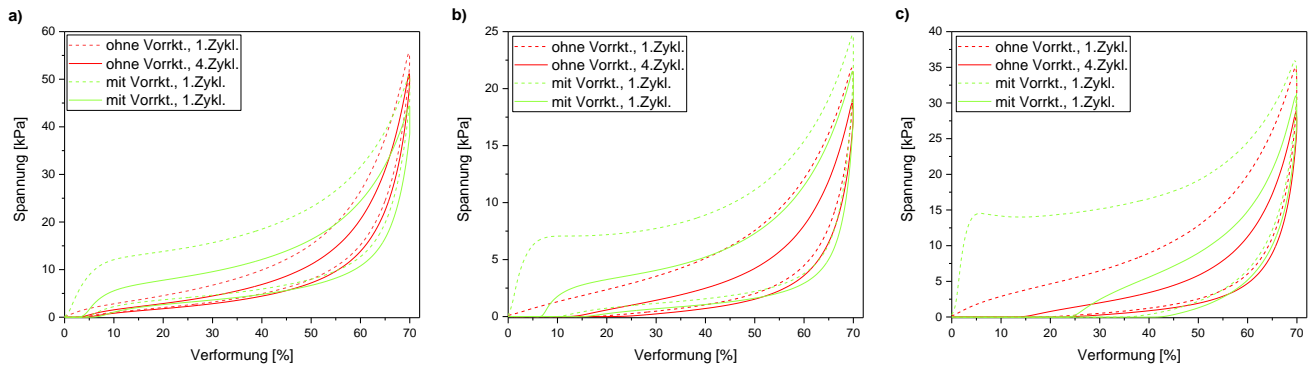


Abbildung IV: Hysteresekurven der Stauchhärtemessung jeweils im ersten (gestrichelte Linien) und vierten Zyklus (durchgezogene Linien) für Schäume gleiche Rezeptur ohne (rot) und mit Vorreaktion (grün). a) HDI-Trimer b) HDI-Trimer modifiziert mit EtOH und c) PDI-Trimer modifiziert mit EtOH.

### A3.3 DMA-Kurven

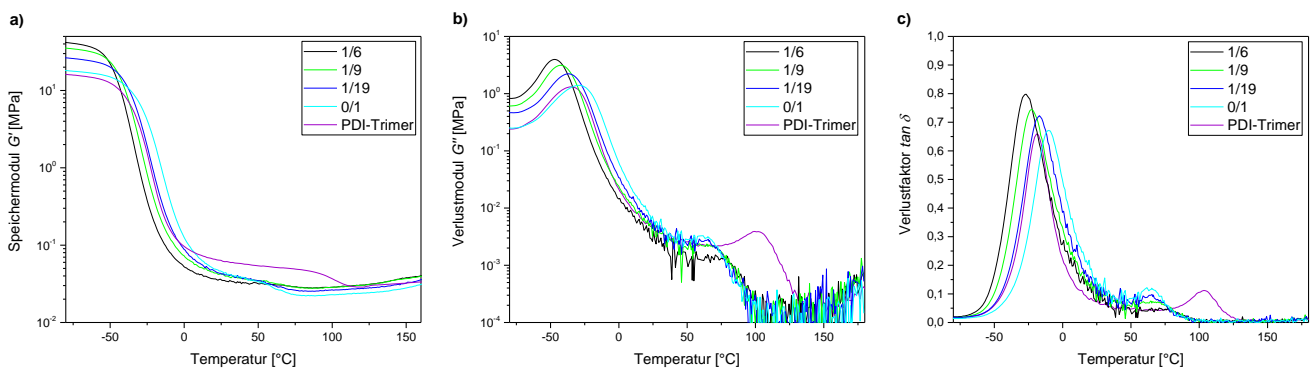
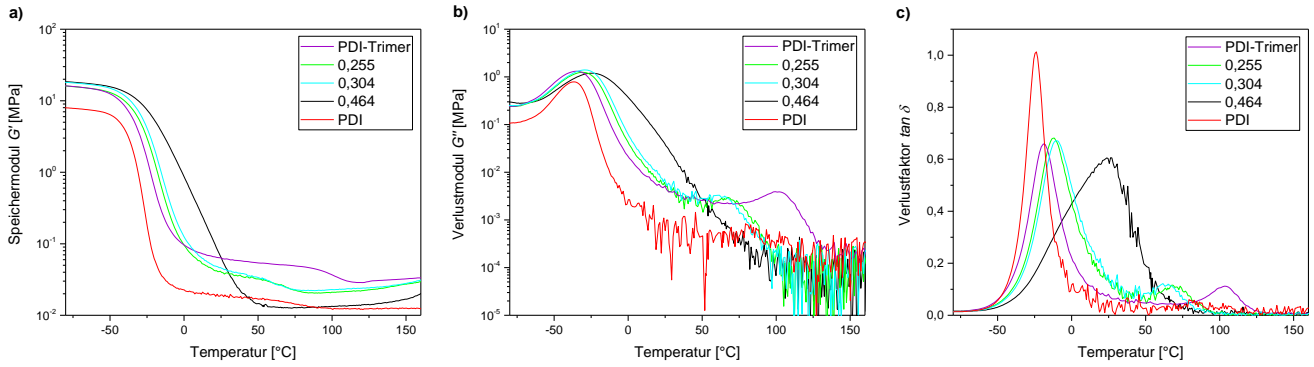
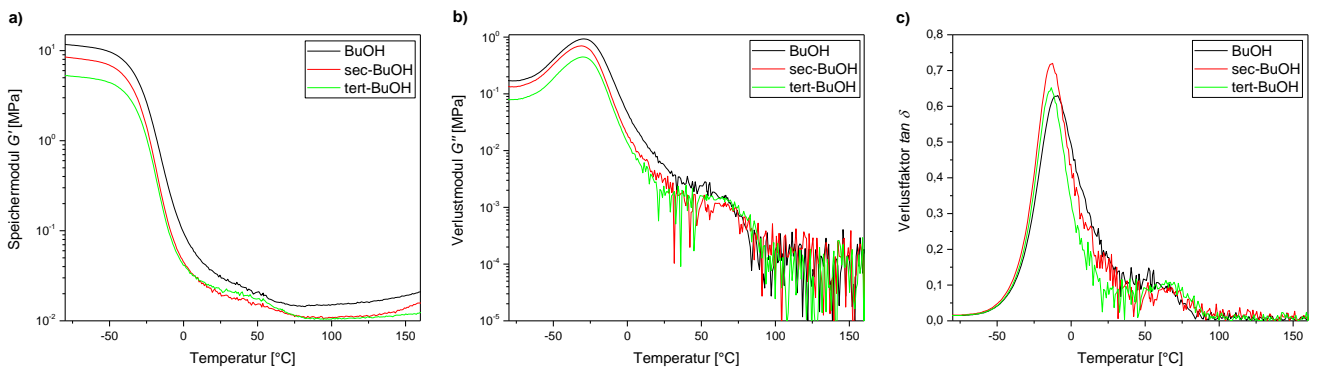


Abbildung V: Graphische Darstellung des a) Speichermoduls  $G'$ , b) Verlustmoduls  $G''$  und c) Verlustfaktors  $\tan \delta$  im Temperaturbereich von  $-80\text{ °C}$  bis  $160\text{ °C}$  für Weichschäume auf Basis von PDI-Trimer modifiziert mit Polyethermonol und Ethanol (in verschiedenen molaren Verhältnissen) im Vergleich zum nicht modifizierten Schaum (lila).





**Abbildung VI:** Graphische Darstellung des a) Speichermoduls  $G'$ , b) Verlustmoduls  $G''$  und c) Verlustfaktors  $\tan \delta$  im Temperaturbereich von  $-80\text{ °C}$  bis  $160\text{ °C}$  für Weichschäume auf Basis von PDI-Trimer modifiziert mit Ethanol und unterschiedlichen Absättigungsgraden im Vergleich zum nicht modifizierten Schaum mit PDI-Trimer (lila) und PDI (rot).



**Abbildung VII:** Graphische Darstellung des a) Speichermoduls  $G'$ , b) Verlustmoduls  $G''$  und c) Verlustfaktors  $\tan \delta$  im Temperaturbereich von  $-80\text{ °C}$  bis  $160\text{ °C}$  für Weichschäume auf Basis von PDI-Trimer modifiziert mit primärem (BuOH, schwarz), sekundärem (sec-BuOH, rot) und tertiärem Alkohol (tert-BuOH, grün).

### A3.4 Statistische Versuchsplanung

Tabelle XXI: ANOVA Tabelle für die Modellfunktion für die Zielgröße Zugfestigkeit  $\sigma$ .

Zugfestigkeit $\sigma$						
Variationsquelle	Q	f	MQ	F-Wert	p-Wert	
<b>Modell</b>	11021,83	8	1377,73	8,54	0,0001	Hoch signifikant
Lineare Mischung	5343,71	4	1335,93	8,28	0,0007	Hoch signifikant
AD	2663,37	1	2663,37	16,51	0,0008	Hoch signifikant
BD	2572,27	1	2572,27	15,94	0,0009	Hoch signifikant
CD	2282,02	1	2282,02	14,14	0,0016	Hoch signifikant
DE	2686,23	1	2686,23	16,65	0,0008	Hoch signifikant
<b>Residuen</b>	2742,67	17	161,33			
Lack-of-Fit	2580,01	12	215,00	6,61	0,0243	Signifikant
Fehler	162,67	5	32,53			
<b>Gesamt</b>	13764,50	25				

Tabelle XXII: ANOVA Tabelle für die Modellfunktion für die Zielgröße Bruchdehnung  $\varepsilon$ .

Bruchdehnung $\varepsilon$						
Variationsquelle	Q	f	MQ	F-Wert	p-Wert	
<b>Modell</b>	72166,19	11	6560,56	168,70	< 0,0001	Hoch signifikant
Lineare Mischung	66356,35	4	16589,09	426,56	< 0,0001	Hoch signifikant
AB	182,51	1	182,51	4,69	0,0480	Signifikant
AD	1730,43	1	1730,43	44,50	< 0,0001	Hoch signifikant
AE	2584,51	1	2584,51	66,46	< 0,0001	
BD	1820,58	1	1820,58	46,81	< 0,0001	Hoch signifikant
BE	1951,98	1	1951,98	50,19	< 0,0001	Hoch signifikant
CE	3224,20	1	3224,20	82,91	< 0,0001	Hoch signifikant
DE	2309,74	1	2309,74	59,39	< 0,0001	Hoch signifikant
<b>Residuen</b>	544,46	14	38,89			
Lack-of-Fit	337,29	9	37,48	0,9045	0,5791	Nicht signifikant
Fehler	207,17	5	41,43			
<b>Gesamt</b>	72710,65	25				

Tabelle XXIII: ANOVA Tabelle für die Modellfunktion für die Zielgröße *DVR*.

<i>DVR</i>						
Variationsquelle	Q	f	MQ	F-Wert	p-Wert	
<b>Modell</b>	4,38	8	0,5478	32,57	< 0,0001	Hoch signifikant
Lineare Mischung	3,63	4	0,9075	53,95	< 0,0001	Hoch signifikant
AC	0,1288	1	0,1288	7,66	0,0132	Signifikant
BC	0,1741	1	0,1741	10,35	0,0051	Hoch signifikant
CD	0,4462	1	0,4462	26,53	< 0,0001	Hoch signifikant
CE	0,1832	1	0,1832	10,89	0,0042	Hoch signifikant
<b>Residuen</b>	0,2860	17	0,0168			
Lack-of-Fit	0,2530	12	0,0211	3,20	0,1039	Nicht signifikant
Fehler	0,0329	5	0,0066			
<b>Gesamt</b>	4,67	25				

Tabelle XXIV: ANOVA Tabelle für die Modellfunktion für die Zielgröße Stauchhärte ( $CV_{40}$ ).

Stauchhärte $CV_{40}$						
Variationsquelle	Q	f	MQ	F-Wert	p-Wert	
<b>Modell</b>	505,04	9	56,12	118,65	< 0,0001	Hoch signifikant
Lineare Mischung	383,69	4	95,92	202,82	< 0,0001	Hoch signifikant
AD	42,16	1	42,16	89,15	< 0,0001	Hoch signifikant
BC	10,17	1	10,17	21,51	0,0003	Hoch signifikant
BD	40,87	1	40,87	86,42	< 0,0001	Hoch signifikant
CD	31,82	1	31,82	67,28	< 0,0001	Hoch signifikant
DE	43,12	1	43,12	91,17	< 0,0001	Hoch signifikant
<b>Residuen</b>	7,09	15	0,4729			
Lack-of-Fit	5,44	10	0,5440	1,64	0,3038	Nicht signifikant
Fehler	1,65	5	0,3309			
<b>Gesamt</b>	512,13	24				

### A3.5 Monte Carlo Simulation modifiziertes PDI-Trimer

**Tabelle XXV:** Zuordnung der Hauptpeaks (Peakmaximum) aus der GPC zu den Signalen aus der ESI-MS Messung des kommerziell erhältlichen PDI-Trimers und dazugehöriges MW aus der GPC und tatsächliches MW berechnet aus dem ESI.

Spezies	$\log M$	MW berechnet aus $\log M$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Signal im ESI [m/z]	MW berechnet aus ESI [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
Trimer ( $F_n = 3$ )	2,73	540	559,3088	462,22
Pentamer ( $F_n = 4$ )	2,97	930	899,4842	770,36
Heptamer ( $F_n = 5$ )	3,11	1301	1239,6575	1078,50
Nonamer ( $F_n = 6$ )	3,22	1654	1579,8271	1386,64

**Tabelle XXVI:** Flächenanteile für Edukt- und Produktspezies und aus den Flächen nach Formel (26) berechneter Umsatz für das Trimer für die sechs untersuchten theoretischen Umsätze.

$X_{\text{theoretisch}}$	0	1	2	3	$X_{\text{berechnet}}$
0,05	0,920	0,080			0,027
0,10	0,678	0,269	0,053		0,125
0,15	0,553	0,348	0,099		0,182
0,20	0,485	0,395	0,120		0,211
0,25	0,393	0,416	0,165	0,026	0,275
0,40	0,210	0,399	0,306	0,085	0,422

**Tabelle XXVII:** Flächenanteile für Edukt- und Produktspezies und aus den Flächen nach Formel (26) berechneter Umsatz für das Pentamer für die sechs untersuchten theoretischen Umsätze.

$X_{\text{theoretisch}}$	0	1	2	3	$X_{\text{berechnet}}$
0,05	0,876	0,124			0,031
0,10	0,681	0,195	0,124		0,111
0,15	0,535	0,304	0,161		0,156
0,20	0,450	0,316	0,185		0,171
0,25	0,431	0,279	0,290		0,215
0,40	0,379	0,379	0,409	0,072	0,354

### A3.6 Veränderung Einzelparameter im CIELab-Farbraum

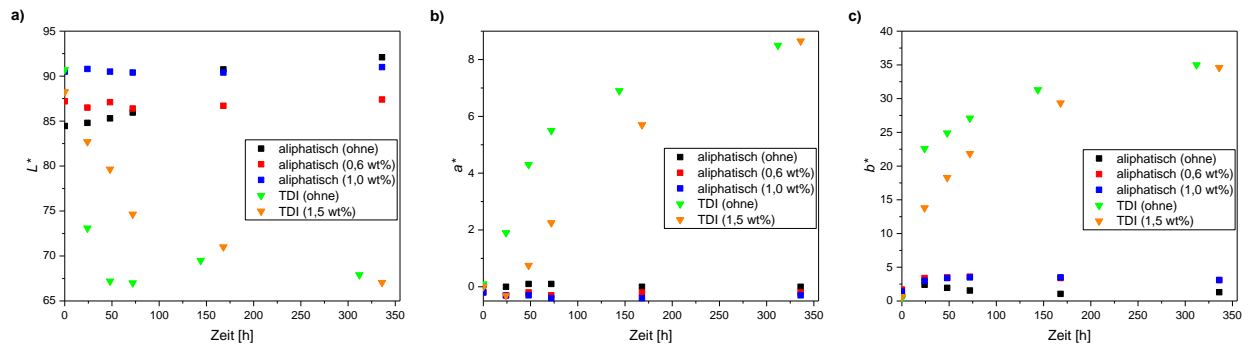


Abbildung VIII: Zeitlicher Verlauf der CIELab Farbwerte a)  $L^*$ , b)  $a^*$  und c)  $b^*$ . Jeweils für aliphatische Schäume (Quadrate) und TDI-Schäume (Dreiecke) mit unterschiedlichem Gehalt an Lichtstabilisator (Mengenangabe in Klammern).