

**Einfluss ausgewählter Katalysatoren auf
Verarbeitung und Eigenschaften von
Polyurethanelastomerschaumstoffen**

Diplomarbeit

von

Stephanie Zeipper

erstellt am

**Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben
in Kooperation mit Getzner Werkstoffe GmbH, Bürs, Vorarlberg**



Betreuung: Dr. Andreas Stolz, O.Univ.-Prof. Dr. Reinhold W. Lang

Begutachtung: O.Univ.-Prof. Dr. Reinhold W. Lang

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Danksagung

Zunächst möchte ich Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold Lang seitens des Institutes für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben und Herrn Dr.rer.nat. Andreas Stolz seitens der Firma Getzner Werkstoffe GmbH für die Übernahme und Durchführung der Betreuung und konstante Beratung danken.

Weiters gebührt mein Dank und meine Anerkennung dem Kollegium von Getzner Werkstoffe, das mir bei der Durchführung des Projektes und bei der Verfassung dieser Arbeit immer hilfreich und professionell zur Seite gestanden ist. Namentlich sind dies der Leiter der F&E-Abteilung Herr Dipl.-Ing. (FH) Martin Dietrich sowie Frau Nina Ferk, Herr Markus Starl, Herr Dipl.-Ing. Dirk Wehowsky, Herr Florian Mangard, Frau Angelika Schatzmann, Frau Ing. Anja Fellner, Frau Ing. Andrea Erne, Herr Ing. Peter Gorski und Frau Dipl.-Ing. (FH) Brigitte Horke.

Da mit dieser Arbeit ein wichtiger Lebensabschnitt für mich zu Ende geht, möchte ich mich neben meinen Eltern, die mir ein sorgenfreies Studium finanziert haben, vor allem bei meinem Freund, Herrn Dipl.-Ing. Peter Hofer, und bei meinen Studienkolleginnen und -kollegen Frau Claudia Knafl, Herrn Gernot Mannsberger, Herrn Bernd Haar, Frau Hannelore Mattausch, Herrn Stefan Strobich und Herrn Peter Pulm bedanken, dass sie mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Kurzfassung

Polyurethane gehören zu jenen Kunststoffen, die nach dem Diisocyanats-Polyadditionsverfahren hergestellt werden. Eigenschaftsbestimmend ist dabei die Grundformulierung, in der neben den verwendeten Isocyanaten und Polyolen auch die eingesetzten Katalysatoren von hoher Bedeutung sind. Dabei ist vor allem die richtige katalytische Beeinflussung der Gelreaktion und der Blasreaktion wichtig, die bei der Polyurethanherstellung meistens simultan nebeneinander ablaufen. Die Aktivität und die Selektivität der verwendeten Katalysatoren wurden zunächst in Einzelversuchen und anschließend in Kombinationsversuchen, in sogenannten Synergieversuchen, bei gleicher Grundformulierung mit einem Ultraschallgebläse- und einem Drucksensor analysiert. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wurden fünf Katalysatorkombinationen für weiterführende Versuche ausgewählt. Die Auswirkungen dieser verschiedenen Kombinationen auf die Struktur der Polyurethanschäume werden mittels mikroskopischer Porenanalyse, DSC und DMA untersucht. Der Einfluss auf die kunststofftechnisch wesentlichen Eigenschaften wurde durch die Bestimmung der Steifigkeit, des E-Moduls, des Druckverformungsrestes, der Reißfestigkeit und der Reißdehnung experimentell überprüft. Die Untersuchungen mit dem Ultraschallgebläsesensor und dem Drucksensor erwiesen sich als äußerst nützlich. Insbesondere sind sie auch für Qualitätssicherungszwecke gut einsetzbar. Die Auswirkungen des Katalysatoreinsatzes auf die strukturellen und werkstoffspezifischen Eigenschaften von Polyurethanschaumstoffen sind anhand von Labormustern sind zunächst für die untersuchten Formulierungen insgesamt als geringfügig einzustufen.

Abstract

Polyurethanes are produced using a diisocyanat-polyaddition-technique. The formula containing isocyanates, polyols and catalysers defines the properties of these foams and is extremely important for further proceedings. Therefore the adequate catalytic influence is significant as far as the gelling and the blowing reaction are concerned. These reactions often proceed simultaneously. The activity and the selectivity of the used catalysers were first analysed in individual experiments and then in combined experiments, so called synergy-experiments. Therefore an ultrasonic sensor and a pressure sensor were used. As a result of these examinations five different catalysercombinations were chosen for further experiments. The effects of the catalysers on the structure of the polyurethane foams were examined with microscopic pore scans, DSC and DMA. The influence on the material properties were checked by testing the stiffness, the Young's modulus, as well as the compression set, the tensile strength and the elongation at break. The examinations using the ultrasonic sensor and the pressure sensor have been proved to be useful for quality assurance. The effects of the used catalysers on the structure and the material properties are to be categorised as negligible in the laboratory assays.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2. GRUNDLAGEN	2
2.1 DEFINITION POLYURETHANE	2
2.2 GRUNDREAKTIONEN.....	2
2.3.1 <i>Reaktion der Isocyanatgruppe mit nukleophilen Partnern</i>	3
2.3.1 <i>Reaktion der Isocyanatgruppen untereinander</i>	4
2.3 EINSATZSTOFFE	5
2.3.1 <i>Isocyanate</i>	5
2.3.2 <i>Polyole</i>	8
2.3.3 <i>Katalysatoren</i>	10
2.3.4 <i>Kettenverlängerer und Vernetzer</i>	14
2.3.5 <i>Treibmittel</i>	15
2.4 SCHAUMHERSTELLUNG UND SCHAUMBILDUNGSPROZESS	15
2.5 CHEMISCHE UND PHYSIKALISCHE STRUKTUR DER POLYURETHANE	17
2.5.1 <i>Molekulare Segmentstruktur</i>	17
2.5.2 <i>Porenstruktur</i>	21
2.6 PROZESSCHARAKTERISIERUNG.....	23
2.6.1 <i>Aufgaben der Prozesscharakterisierung</i>	23
2.6.2 <i>Begriffsdefinitionen</i>	24
2.7 PHYSIKALISCHE UND MECHANISCHE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN.....	25
2.7.1 <i>Differential scanning calorimetry</i>	25
2.7.2 <i>Dynamisch-mechanische Analyse</i>	26
2.7.3 <i>Bestimmung der Federsteifigkeit und des E-Moduls</i>	29
2.7.4 <i>Bestimmung des Druckverformungsrests</i>	30
2.7.5 <i>Bestimmung der Reißfestigkeit und der Reißdehnung</i>	31
3. EXPERIMENTELLES	33
3.1 EINSATZSTOFFE	33
3.2 SCHAUMHERSTELLUNG UND PROZESSCHARAKTERISIERUNG	34
3.2.1 <i>Versuchsaufbau</i>	34

3.2.2	<i>Versuchsdurchführung</i>	35
3.2.3	<i>Einzelversuche</i>	37
3.2.4	<i>Synergieversuche</i>	37
3.2.5	<i>Reproduzierbarkeit</i>	38
3.3	PHYSIKALISCHE UND MECHANISCHE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	38
3.3.1	<i>Porenanalyse</i>	39
3.3.2	<i>Differential scanning calorimetry</i>	40
3.3.3	<i>Dynamisch-mechanische Analyse</i>	41
3.3.4	<i>Bestimmung der Federsteifigkeit und des E-Moduls</i>	42
3.3.5	<i>Bestimmung des Druckverformungsrests</i>	43
3.3.6	<i>Bestimmung der Reißfestigkeit und der Reißdehnung</i>	43
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	44
4.1	SCHAUMHERSTELLUNG UND PROZESSCHARAKTERISIERUNG	44
4.1.1	<i>Einzelversuche</i>	44
4.1.2	<i>Synergieversuche</i>	47
4.1.3	<i>Reproduzierbarkeit</i>	51
4.2	PHYSIKALISCHE UND MECHANISCHE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	53
4.2.1	<i>Porenanalyse</i>	53
4.2.2	<i>Dynamische Differenzkalorimetrie</i>	54
4.2.3	<i>Dynamisch-mechanische Analyse</i>	57
4.2.4	<i>Bestimmung der Federsteifigkeit und des E-Moduls</i>	59
4.2.5	<i>Bestimmung des Druckverformungsrests</i>	63
4.2.6	<i>Bestimmung der Reißfestigkeit und Reißdehnung</i>	64
5.	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK	66
6.	LITERATURVERZEICHNIS	67

Abbildungsverzeichnis

ABB. 2.1: ENERGIEDIAGRAMME	11
ABB. 2.2: ENERGIEDIAGRAMM MIT UND OHNE KATALYSATOR (FOX, 1995)	12
ABB. 2.3: GAS-KONZENTRATIONSGEFÄLLE EINER WACHSENDEN BLASE.....	16
ABB. 2.4: GASPERMEATION VON KLEINER ZU GROßER BLASE	17
ABB. 2.5: SCHEMA DER PRIMÄRSTRUKTUR EINES IDEALEN POLYURETHANES	18
ABB. 2.6: REALE SEGMENTSTRUKTUR	18
ABB. 2.7: TEM-AUFNAHME EINES SEGMENTIERTEN POLYURETHANS	19
ABB. 2.8: SCHEMA DER ÜBERSTRUKTUR BESTEHEND AUS HART- UND WEICHSEGMENTEN	19
ABB. 2.9: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES HARTSEGMENTES.....	20
ABB. 2.10: SEKUNDÄRSTRUKTUR EINES HARTSEGMENTES	20
ABB. 2.11: STRUKTUR DER WEICH- UND HARTSEGMENTE.....	21
ABB. 2.12: SCHEMATISCHER AUFBAU EINER DWDK-ZELLE	26
ABB. 2.13: BEANSPRUCHUNGSSIGNAL UND ANTWORTSIGNAL	27
ABB. 2.14: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER DMA-AUSWERTUNG	28
ABB. 2.15: HYSTERESE EINES ELASTOMERS MIT SEKANTENSTEIFIGKEIT.....	29
ABB. 2.16: SPANNUNGS-DEHNUNGSDIAGRAMM EINES ELASTOMERS	31
ABB. 3.1: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES SCHAUMANALYSESYSTEMS.....	35
ABB. 3.2: VERSUCHSAUFBAU DES SCHAUMANALYSESYSTEMS.....	36
ABB. 3.3: VERSUCHSDURCHFÜHRUNG DER SCHAUMQUALIFIZIERUNG	37
ABB. 3.4: AUFBAU DER OPTISCHEN MESSTECHNIK.....	39
ABB. 3.5: PRÜFGERÄT FÜR DIE DSC-MESSUNGEN	40
ABB. 3.6: PRÜFANORDNUNG DER DMA-MESSUNG	41
ABB. 3.7: SCHEMATISCHE PRÜFANORDNUNG DER HYDROPULSMESSUNG	42
ABB. 3.8: PRÜFVORRICHTUNG FÜR DIE BESTIMMUNG DES DRUCKVERFORMUNGSRESTES.....	43
ABB. 4.1: VERGLEICH DER STARTZEITEN FÜR DIE EINZELVERSUCHE.....	45
ABB. 4.2: VERGLEICH DER MAXIMALEN STEIGGESCHWINDIGKEITEN FÜR DIE EINZELVERSUCHE	46
ABB. 4.3: VERGLEICH DER MAXIMALEN DRÜCKE FÜR DIE EINZELVERSUCHE	46
ABB. 4.4: STEIGHÖHE IN ABHÄNGIGKEIT DER VERSUCHSZEIT FÜR DIE KOMBINATION 3	48
ABB. 4.5: GESCHWINDIGKEIT IN ABHÄNGIGKEIT DER VERSUCHSZEIT FÜR DIE KOMBINATION 3	48
ABB. 4.6: DRUCK IN ABHÄNGIGKEIT DER VERSUCHSZEIT FÜR DIE KOMBINATION 3.....	49
ABB. 4.7: GEMESSENE UND BERECHNETE STARTZEITEN FÜR DIE KOMBINATIONEN	50
ABB. 4.8: GEMESSENE UND BERECHNETE GESCHWINDIGKEITEN FÜR DIE KOMBINATIONEN	50
ABB. 4.9: GEMESSENE UND BERECHNETE MAXIMALDRÜCKE FÜR DIE KOMBINATIONEN	51
ABB. 4.10: ERGEBNISSE DER REPRODUZIERBARKEITSVERSUCHE – STEIGHÖHE	52
ABB. 4.11: ERGEBNISSE DER REPRODUZIERBARKEITSVERSUCHE – STEIGGESCHWINDIGKEIT	53
ABB. 4.12: PORENANALYSE.....	55
ABB. 4.13: DSC-KURVE DER KOMBINATION 1	56
ABB. 4.14: DSC-KURVEN IM VERGLEICH	56
ABB. 4.15: SPEICHERMODULVERLAUF DER UNTERSCHIEDLICHEN KATALYSATORKOMBINATIONEN.....	58
ABB. 4.16: VERLUSTFAKTORVERLAUF DER UNTERSCHIEDLICHEN KOMBINATIONEN.....	58
ABB. 4.17: BELASTUNGSKURVE DER 3-TAGES UND 19-TAGES-MESSUNG.....	60
ABB. 4.18: BELASTUNGSKURVEN DER 19-TAGES-MESSUNGEN	61
ABB. 4.19: SEKANTENSTEIFIGKEITEN IN ABHÄNGIGKEIT DES RAUMGEWICHTES	61
ABB. 4.20: STATISCH – DYNAMISCHES E-MODUL-VERHÄLTNIß, 19-TAGES-MESSUNG	62
ABB. 4.21: VERLUSTFAKTORVERLAUF IN ABHÄNGIGKEIT DER PRESSUNG, 19-TAGES-MESSUNG.....	63
ABB. 4.22: SPANNUNGS-DEHNUNGS-VERHALTEN BEI RT UND 100 MM/MIN	65

Tabellenverzeichnis

TABELLE 3.1: ZAHLENBEISPIEL FÜR DIE BERECHNUNG DES MISCHUNGSVERHÄLTNISSSES.....	34
TABELLE 3.2: AUSGEWÄHLTE EINZELVERSUCHE.....	37
TABELLE 3.3: DURCHGEFÜHRTE SYNERGIEVERSUCHE.....	38
TABELLE 3.4: MASSES DER PROBEKÖRPER FÜR DIE DSC-MESSUNG.....	40
TABELLE 3.5: PROBENABMESSUNGEN BEI DER DYNAMISCH-MECHANISCHEN MESSUNG.....	41
TABELLE 4.1: GELKATALYSATOR 1 – EINZELVERSUCHE.....	44
TABELLE 4.2: GELKATALYSATOR 2 – EINZELVERSUCHE.....	44
TABELLE 4.3: GELKATALYSATOR 3 – EINZELVERSUCHE.....	44
TABELLE 4.4: GELKATALYSATOR 4 – EINZELVERSUCHE.....	44
TABELLE 4.5: BLASKATALYSATOR 1 – EINZELVERSUCHE.....	45
TABELLE 4.6: ERGEBNISSE DER REPRODUZIERBARKEITSVERSUCHE.....	52
TABELLE 4.7: FLÄCHENBEZOGENE PARAMETER.....	53
TABELLE 4.8: OBJEKTBEZOGENE PARAMETER.....	54
TABELLE 4.9: ERGEBNISSE DER DSC-MESSUNGEN.....	54
TABELLE 4.10: ERGEBNISSE DER DMA-MESSUNGEN.....	57
TABELLE 4.11: DRUCKVERFORMUNGSREST NACH METHODE 1 BEI 70°C UND 22H.....	63
TABELLE 4.12: DRUCKVERFORMUNGSREST NACH METHODE 2 BEI RT UND 72H.....	64
TABELLE 4.13: REIßFESTIGKEIT UND REIßDEHNUNG.....	64

Abkürzungsverzeichnis

DABCO	1,4-Diaza-bicyclo-[2,2,2]-octan
DBTL	Dibutylzinn(IV)dilaurat
DLDK	Dynamische Leistungsdifferenzkalorimetrie
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSC	Differential scanning calorimetry
DVR	Druckverformungsrest
DWDK	Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie
HCl-Gas	Chlorwasserstoffgas
MDA	Diaminodiphenylmethan
MDI	Diisocyanatodiphenylmethan
NCO	Isocyanat
OH-Zahl	Hydroxylzahl
PUR	Polyurethan
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

Symbole

A [mm ²]	Ausgewertete/beanspruchte Fläche
A_{Poren} [mm ²]	Porenanteilsfläche
A_i [mm ²]	Porenfläche
α [-]	Anisotropie
B [ml]	Verbrauch der Blindprobe
c_P [J/kgK]	Spezifische Wärmekapazität
c [kN/mm]	Federsteifigkeit
C [kN/mm ³]	Bettungsmodul
d [mm]	Probendicke
ΔG° [J]	Freie Enthalpie
ΔH [J]	Aktivierungsenthalpie
ΔH° [J]	Enthalpie
ΔS° [J/K]	Entropie
δ [-]	Phasenwinkel
E [g]	Einwaage
E^* [N/mm ²]	Komplexer Elastizitätsmodul
E' [N/mm ²]	Speichermodul
E'' [N/mm ²]	Verlustmodul
ε [-]	Porosität
ε_A [-]	Dehnungsamplitude
ε_R [-]	Reißdehnung
h_{Steig} [mm]	Steighöhe
m [g]	Masse
n [1/mm ²]	Zelldichte
N [-]	Porenanzahl
ν [1/s]	Frequenz
P [ml]	Verbrauch der Probe
p [-]	Anzahl an OH-Gruppen
p_C [-]	Gemäß den Reaktionsbedingungen festgelegte Anzahl an OH-Gruppen

p_{Innen} [Pa]	Blaseninnendruck
p_{Steig} [Pa]	Steigdruck
P [kN]	Pressung
σ [N/m]	Oberflächenspannung
σ_A [N/mm ²]	Spannungsamplitude
σ_R [N/mm ²]	Reißfestigkeit
R [J/molK]	Gaskonstante
r [m]	Blasenradius
s [mm]	Einfederung
t [-]	Anzahl der Zelltrennungen
T [-]	Anzahl der Zellseparationen
T [K]	Temperatur
t_{Start} [s]	Startzeit
t_{Steig} [s]	Steigzeit
t_{Ab} [s]	Abbindezeit
$\tan \delta$ [-]	Verlustfaktor
U_i [mm]	Porenumfang
v_{Steig} [mm/s]	Steiggeschwindigkeit
v [K/s]	Heizrate
ω [1/s]	Kreisfrequenz

1. Einleitung und Zielsetzung

Der Anwendungsbereich der Polyurethane reicht von Weichschäumen für Polstermaterialien über harte Isolierschäume bis hin zu Lacken und Klebstoffen. Für diese Einsatzmöglichkeiten sind unterschiedliche Formulierungen notwendig, um die erforderlichen Eigenschaften zu erzielen. Neben den chemischen Hauptbestandteilen der Polyurethane, den Isocyanaten und den Polyetherpolyolen, sind die Katalysatoren ein wichtiger Teil der Hilfs- und Zusatzstoffe.

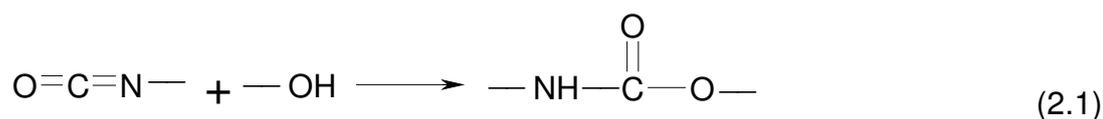
In der Literatur gibt es zwar Abhandlungen über die Wirkungsweise der unterschiedlichen Katalysatoren auf die chemischen Reaktionen, die bei der Polyurethanherstellung passieren, aber keine über den Einfluss der unterschiedlichen Katalysatoren auf die strukturellen und werkstoffspezifischen Eigenschaften. Aus diesem Grund hat sich die Firma Getzner Werkstoffe GmbH dazu entschieden, ein groß angelegtes Katalyseprojekt zu starten, in dem die oben beschriebenen Einflüsse untersucht und diskutiert wurden.

Die Projektbeschreibung setzte sich aus zwei Teilzielen zusammen. Zuerst galt es die Vielfalt an Polyurethankatalysatoren auf dem Markt zu sichten. Die möglichen Unterschiede in der Wirkungsweise dieser verschiedenen Katalysatoren auf die Reaktionen der Polyurethanherstellung, nämlich auf die Gel- und die Blasreaktion, wurden bei gleicher Grundformulierung untersucht. Dabei wurden Einzelversuche und anschließend Kombinationsversuche aus zwei verschiedenen Katalysatoren, so genannte Synergieversuche, durchgeführt. Die Versuche wurden im Schaumtester, einem Kombinationsgerät aus Ultraschallgebläsesensor und Drucksensor, durchgeführt und analysiert. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wurden fünf Synergieversuche ausgewählt. Das zweite Ziel der vorliegenden Arbeit war dann die Werkstoffcharakterisierung dieser Synergieschäume. Die Auswirkungen der Katalysatorkombinationen auf die Struktur der Polyurethanschäume wurden mittels mikroskopischer Porenanalyse, dynamischer Differenzkalorimetrie und dynamisch-mechanischer Analyse untersucht. Der Einfluss auf die kunststofftechnisch wesentlichen Eigenschaften wurde durch die Bestimmung der Federsteifigkeit, des Elastizitätsmoduls, des Druckverformungsrestes, der Reißfestigkeit und der Reißdehnung experimentell überprüft.

2. Grundlagen

2.1 Definition Polyurethane

Der Begriff Polyurethane (PUR) ist eine Sammelbezeichnung für alle Kunststoffe, die nach dem Diisocyanat-Polyadditions-Verfahren hergestellt werden (Grigat, 1993; Erne, 2006; Müller, 2005). Dieses Verfahren wurde 1937 von Otto Bayer in die Polymerchemie eingeführt. Namen gebend ist die Urethangruppe, die in den Polyurethanen als charakteristisches Strukturelement vorhanden ist. Sie entsteht bei der Additionsreaktion von Alkoholen und Isocyanaten (siehe Gleichung 2.1), ist aber im Vergleich zu anderen funktionellen Gruppen wie Ether-, Ester- oder Harnstoffgruppen nur untergeordnet anwesend und beeinflusst das Eigenschaftsbild der Polyurethane daher nicht maßgeblich.



Der Anwendungsbereich der Polyurethane reicht von Weichschäumen für Polstermaterialien über harte Isolierschäume bis hin zu Lacken und Klebstoffen, um nur ein paar Beispiele zu nennen.

2.2 Grundreaktionen

In der Polyurethanchemie unterscheidet man zwischen primären und sekundären Reaktionen (Grigat, 1993; Müller, 2005). Unter primären Reaktionen versteht man die Reaktion der Isocyanatgruppe mit nukleophilen Partnern. Hier kommt es zur Bildung von Urethanen und Harnstoffen sowie zur Kettenverlängerung und zur Bildung des Treibgases. Unter sekundären Reaktionen versteht man die Reaktionen der Isocyanatgruppen untereinander, welche zu einer 3D-Vernetzung des Polyurethans führen.

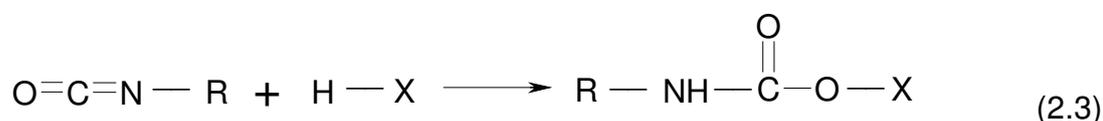
Der chemische Schlüssel zu dieser Vielfalt von Reaktionen sind die Isocyanate (Schauerte, 1993). Sie besitzen folgende Strukturformel, wobei n die Werte 2 – 4 einnehmen kann:



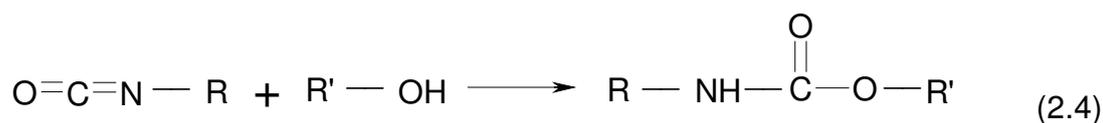
2.3.1 Reaktion der Isocyanatgruppe mit nukleophilen Partnern

In der Folge werden die Reaktionen der Polyurethanbildung und die Vernetzungsreaktionen kurz beschrieben (Grigat, 1993; Stolz, 1995; Müller, 2005).

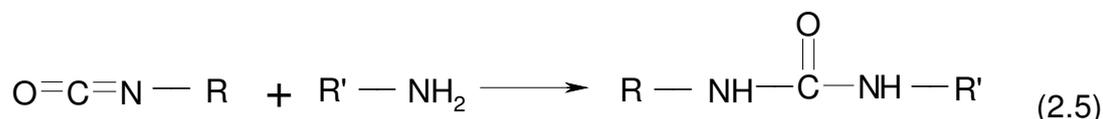
Die Addition nukleophiler Partner an das elektrophile Kohlenstoffatom der NCO-Gruppe (Isocyanatgruppe) ist die wichtigste Reaktion der Polyurethanchemie. Dabei werden Carbamidsäure-Derivate gebildet:



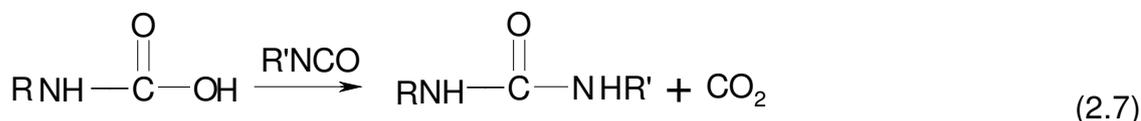
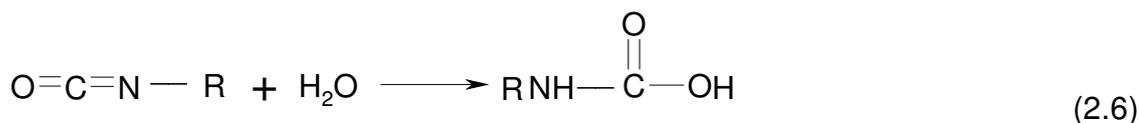
Die bedeutsamsten Verbindungen aus der HX-Gruppe sind jene mit OH-Gruppen. Alkohole und Phenole reagieren unter milden Bedingungen zu Carbamidsäureestern. Kennzeichnend für diese Verbindung ist die schon erwähnte Urethangruppe. Die Reaktion zwischen Alkohol und Isocyanat wird in der Polyurethanchemie als Gelreaktion bezeichnet (Wegener, 2001):



Die Reaktion von Isocyanaten mit Aminen zu Harnstoffen verläuft wegen der größeren Nukleophilie der Amine energischer:

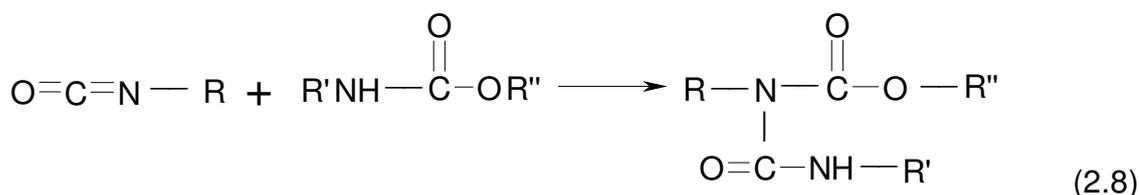


Für das Aufschäumen der Polyurethane zeigt sich die Reaktion von Isocyanaten mit Wasser verantwortlich. Bei dieser Reaktion entsteht ein Carbamidsäureanion, welches zur instabilen Carbamidsäure protoniert. Diese zerfällt unter Abspaltung von Kohlendioxid. Die Reaktion zwischen Wasser und Isocyanat wird in der Polyurethanchemie als Blasreaktion bezeichnet:

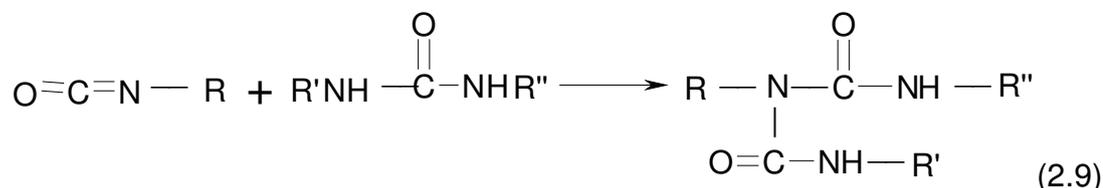


Die aus den oben beschriebenen Reaktionen hervorgehenden Urethan- und Harnstoffgruppen besitzen aber noch acide Wasserstoffatome. Diese Wasserstoffatome sind zwar wenig reaktiv, können aber unter günstigen Reaktionsbedingungen nochmals mit Isocyanat reagieren und so zur Vernetzung der Polyurethane beitragen.

Die Urethangruppe reagiert unkatalysiert mit dem Isocyanat bei Temperaturen um die 120 °C zu Allophanaten, den Estern der Allophanatsäure:



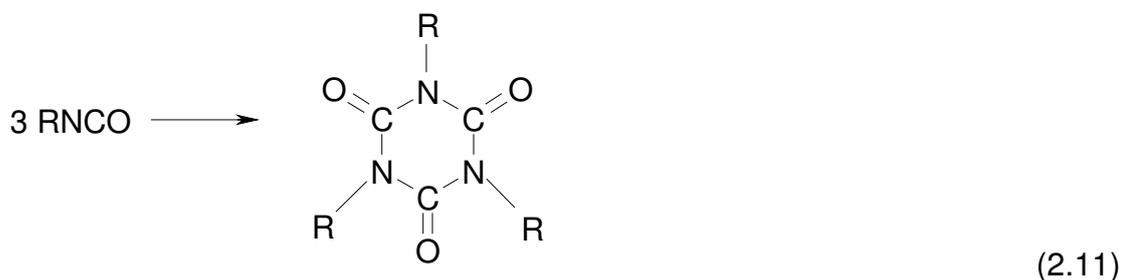
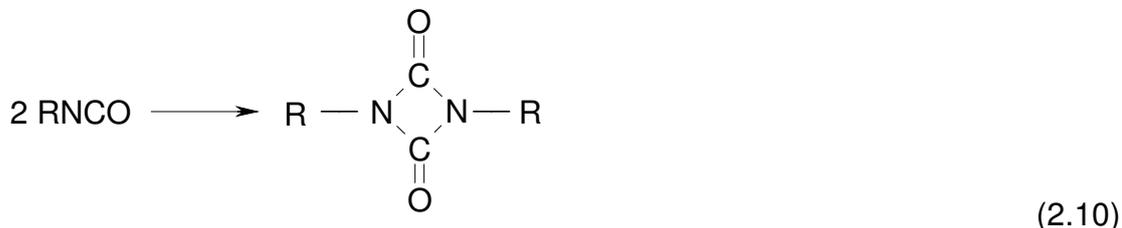
Die Harnstoffgruppe reagiert mit dem Isocyanat von Temperaturen um die 100 °C zu Biureten, den Aminen der Allophanatsäure. Diese Reaktion geht schneller von statten als die Allophanatbildung:



2.3.1 Reaktion der Isocyanatgruppen untereinander

Isocyanate reagieren auch untereinander und bilden Dimere und Trimere (Schauerte, 1993; Grigat, 1993). Bei der Dimerisierung entstehen Uretidione (siehe Gleichung 2.10) und bei der Trimerisierung Isocyanurate (siehe Gleichung 2.11).

Da diese Reaktionen in der Polyurethanchemie nur untergeordnet von Bedeutung sind, werden sie hier nicht näher beschrieben.

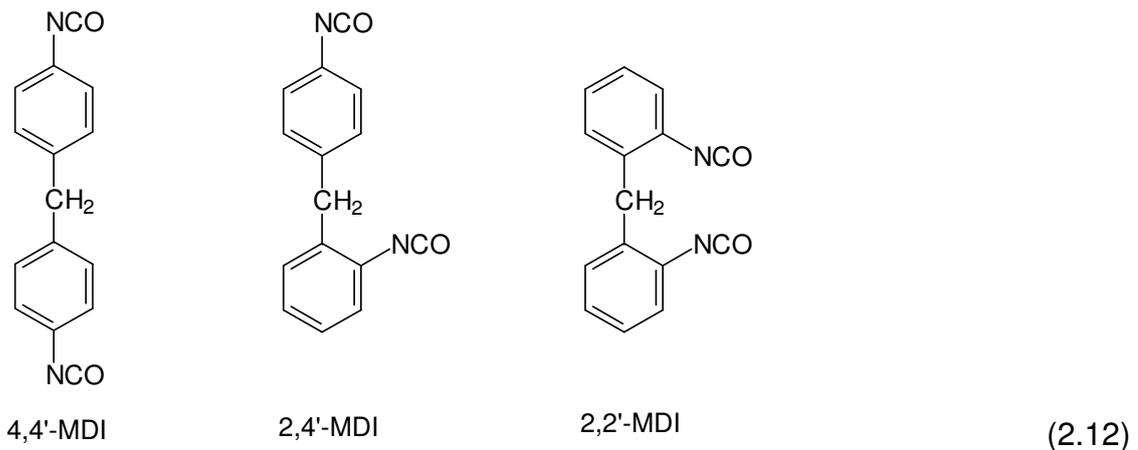


2.3 Einsatzstoffe

2.3.1 Isocyanate

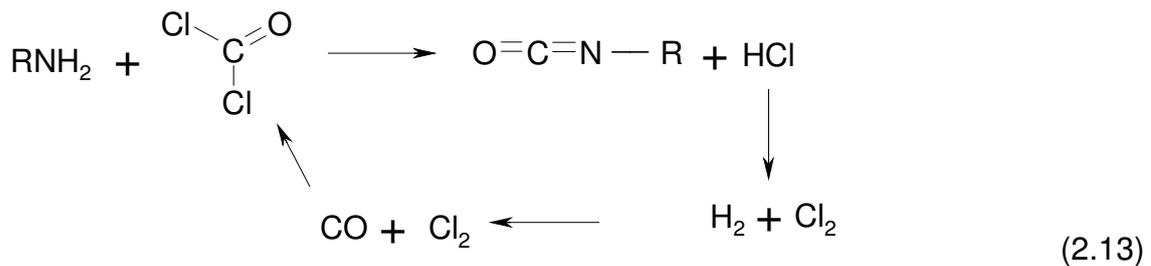
Im Folgenden wird auf die Eigenschaften, den Herstellungsprozess und die Qualitätskontrolle der Isocyanate eingegangen (Schauerte, 1993; Grigat, 1993; Stolz, 1995).

Die verwendeten technischen Isocyanate gliedert man in Mono-, Di- und Polyisocyanate. Monoisocyanate werden in der makromolekularen Chemie meist nur als Zwischenprodukte eingesetzt und haben daher für die Kunststofftechnik eine zweitrangige Bedeutung. Diisocyanate besitzen zwei, Polyisocyanate mehr als zwei NCO-Gruppen pro Molekül. Die Moleküle, an denen die Isocyanatgruppen sitzen, können aromatischer, aliphatischer oder cycloaliphatischer Natur sein. Der wichtigste Vertreter in der Polyurethanchemie ist mit MDI (Diisocyanato-diphenylmethan) ein aromatisches Isocyanat:



MDI ist eine blassgelbe, destillierbare Flüssigkeit, dessen Summenformel $C_{15}H_{10}O_2N_2$ lautet. Ihre Dichte ist von Isomeres zu Isomeres unterschiedlich und nimmt bei 50 °C Werte zwischen 1,183 und 1,192 g/cm³ an. Der Kochpunkt beträgt für 2,4'-MDI 154 °C und für 2,2'-MDI 145 °C bei einem Druck von 1,3 Torr und für 4,4'-MDI 208 °C bei einem Druck 10 Torr.

Der Ausgangsstoff für MDI ist MDA (Diaminodiphenylmethan), das durch Kondensation von Anilin und Formaldehyd entsteht. Während der Reaktion sind die Möglichkeiten Isomere und Homologe zu bilden multiplex. Es werden nämlich nicht nur Zweikernprodukte sondern auch drei- und höherkernige Produkte gebildet. Zusätzlich können sich die Aminogruppen neben der eigentlichen 4,4'-Position auch in der 2,4'- und 2,2'-Stellung anordnen. Die prozentuelle Verteilung lässt sich durch die Reaktionsbedingungen aber gut steuern und mit anschließender Destillation erhält man MDI annähernd in reiner Form. Großtechnisch werden Isocyanate aus den entsprechenden Aminen und Phosgen erzeugt. Daher spricht man von diesem Prozess als Phosgenierung. Das Phosgen wird während des gesamten Prozesses kontinuierlich hergestellt und direkt mit dem Amin umgesetzt. Bei der Reaktion entsteht HCl-Gas (Chlorwasserstoffgas), welches während des Prozesses mittels Elektrolyse in Wasserstoffgas und Chlorgas getrennt wird. Das Chlorgas ist dann wieder für die Phosgenherstellung zugänglich. Der Phosgenierungsprozess ist in Gleichung 2.13 dargestellt.



Phosgenieranlagen sind aufgrund der Toxizität des Phosgens mit hohen sicherheitstechnischen Standards ausgerüstet, u. a. sorgt ein die Anlage umgebender Ammoniakschleier für eine sofortige Zersetzung des Phosgens in Ammoniumchlorid und Kohlensäure. Das bekannteste Phosgenierverfahren ist das Niederdruckverfahren, bei dem die flüssigen Amine bei Atmosphärendruck und in Anwesenheit von inerten, organischen Lösungsmitteln (z.B. o-Dichlor-Benzol) mit Phosgen umgesetzt werden. Man unterscheidet aufgrund zweier Temperaturstufen zwischen Kalt- und Heiphosgenierung. Im Kaltreaktor reagiert das Amin mit dem Phosgen zu Carbamidsäurechlorid und Aminhydrochlorid, im darauf folgenden Heireaktor wird das Verbindungsgemisch dann solange phosgeniert, bis die Chlorwasserstoffentwicklung abgeschlossen ist.

Die wichtigste Eingangskontrolle bei Isocyanaten ist die Bestimmung des Isocyanatgehaltes, der vor allem in der PUR-Verarbeitung eine wichtige Kennzahl ist (Stolz, 2002). Der NCO-Gehalt wird durch die Umsetzung der Isocyanatgruppe mit überschüssiger Dibutylamin/Chlorbenzollösung bestimmt. Das nach der Reaktion übrig gebliebene Dibutylamin wird mit einmolarer Salzsäure gegen Bromphenolblau als Indikator zurücktitriert. Neben der eigentlichen Probe muss eine Blindprobe angesetzt werden. Der NCO-Gehalt errechnet sich dann wie folgt:

$$\text{NCO-Gehalt} = \frac{(B - P) \times 4,2}{E} \quad (2.14)$$

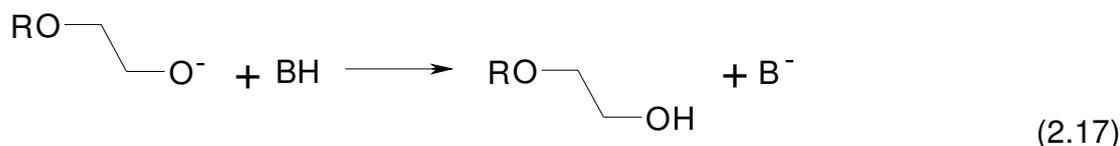
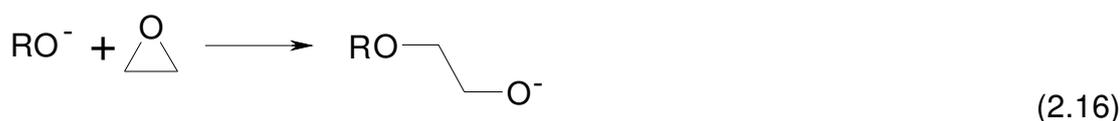
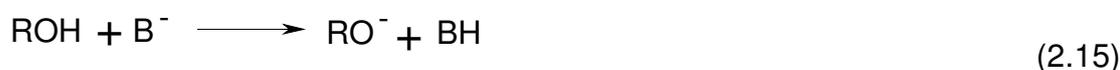
B beschreibt den Verbrauch der Blindprobe in Milliliter, P den Verbrauch der Probe in Milliliter und E die Einwaage in Gramm.

2.3.2 Polyole

Neben den Isocyanaten zählen Polyole, also Verbindungen mit mehreren Hydroxy-Gruppen, zu den wesentlichen Komponenten der Polyurethanherstellung. Im Folgenden werden die Eigenschaften, der Herstellungsprozess und die wichtigsten Qualitätskontrollen der Polyole beschrieben (Schauerte, 1993 a; Grigat, 1993; Stolz, 1995; Erne 2006).

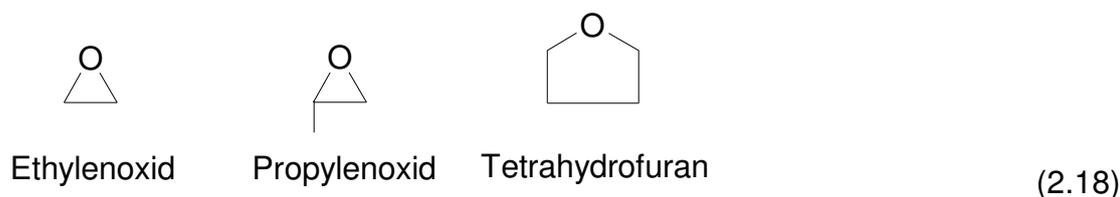
Neben den niedermolekularen Polyolen wie Butandiol und Glycerin, die kettenverlängernd und vernetzend wirken, sind hier vor allem höhermolekulare Polyole mit einer Molmasse zwischen 200 und 12000 g/mol im Einsatz. Man unterscheidet hier zwischen Polyether- und Polyesterpolyolen. Da in der vorliegenden Arbeit nur Polyetherpolyole verwendet werden, werden auch hier nur diese genauer beschrieben.

Polyetherpolyole werden oft auch als Polyalkylenglykole bezeichnet. Die Grundbausteine für deren Herstellung sind Epoxide wie etwa 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid sowie Tetrahydrofuran. Sie reagieren in Anwesenheit von wasserstoffaktiven Startern (z.B. Ethylenglykol) und basischen Katalysatoren miteinander. Die erste Stufe der Polyadditionsreaktion beschreibt die Bildung eines Anions aus dem Ausgangsalkohol mit einer starken Base. Der Epoxidring lässt sich aufgrund seiner hohen Ringspannung leicht öffnen und lagert sich am Anion an. Das Kettenwachstum erfolgt durch Weitergabe der anionischen Ladung. Die Reaktionsmechanismen sind in den Gleichungen 2.15 – 2.17 dargestellt.



Bei der Herstellung der Polyetherpolyole lassen sich die spezifischen Eigenschaften gezielt beeinflussen, z.B. durch Abwandlung der Startermoleküle oder durch Variation des Polymerisationsgrades. Reine Polyetherpolyole sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten mit einer Dichte von 1 bis 1,1 g/cm³ und einem Dampfdruck unter 100 mbar bei 50 °C. Sie weisen einen hygroskopischen Charakter auf, der mit steigender Molmasse abnimmt.

Wie schon beschrieben, werden für die Herstellung von Polyetherpolyolen Sauerstoffringverbindungen wie Epoxide oder Furane, wasserstoffaktive Starterverbindungen und basische Katalysatoren benötigt. Zu den gängigsten Sauerstoffringverbindungen zählen Ethylenoxid, Propylenoxid und Tetrahydrofuran:



Großtechnisch werden Polyetherpolyole im diskontinuierlichen Chargenbetrieb hergestellt. Die Behälter müssen mit Wärmetauschern ausgestattet sein, da die Epoxidpolyaddition stark exotherm verläuft und es sonst Probleme beim Umpumpen des Reaktionsgemisches während des Prozessablaufes kommt. Ferner müssen die Behälter explosionsgeschützt sein. Der Prozessablauf kann in mehrere Etappen gegliedert werden. Alle Stufen erfolgen unter Inertgasatmosphäre. In der ersten Etappe werden die Starterverbindungen mit dem Katalysator versetzt. Durch das Abdestillieren des Wassers entsteht Alkoholat. In der zweiten Etappe wird das Epoxid kontinuierlich hinzudosiert. Die Reaktionen finden bei einer Temperatur von 80 bis 150 °C und einem Druck von 0,1 bis 8 bar statt. Diese Phase dauert solange an, bis der gewünschte Polymerisationsgrad erreicht ist, danach wird der Katalysator durch Hinzugeben eines Adsorbens oder einer Säure entfernt. Wird das Reaktionsgemisch mit der Säure neutralisiert, bilden sich unlösliche Salze, die in der Endbehandlung entfernt werden müssen. Zusätzlich wird das Endprodukt einer Reinigung unter Niederdruck unterworfen, um niedermolekulare Verbindungen abdestillieren zu können.

Die Qualitätskontrolle für Polyole sieht die Bestimmung der OH-Zahl (Hydroxylzahl) und die Bestimmung des Wassergehaltes vor (Stolz, 2002 a). Diese Kennzahlen sind für die Rezepturberechnung eines Polyurethanschaumes notwendig. Eine Beispielrezeptur ist in Abschnitt 3.1 dargestellt.

Die OH-Zahl einer Probe ist die Menge an Kalilauge, die bei der Veresterung jener Menge an Phthalsäure entspricht, welche von 1 g Probe gebunden werden kann. Sie wird durch die Veresterung der Hydroxylgruppen der Polyole mit einem Überschuss von Phthalsäureanhydrid/Pyridin-Lösung bestimmt. Nach der Umsetzung wird das überschüssige Phthalsäureanhydrid mit Wasser hydrolysiert und mit Kalilauge zurücktitriert. Für die Blindprobe wird reine Phthalsäureanhydrid/Pyridin-Lösung verwendet. Die Formel zur Berechnung der OH-Zahl ist in 2.19 dargestellt.

$$OH - Zahl = \frac{(B - P) \times 56,1}{E} \quad (2.19)$$

B entspricht dem Verbrauch der Blindprobe in ml, P den Verbrauch der Probe in ml und E die Einwaage in g. Der Faktor 56,1 beschreibt die Molmasse der Kalilauge in g/mol.

Die Bestimmung des Wassergehaltes eines Polyols erfolgt coulometrisch mit Reagenzien nach Karl Fischer (Stolz, 2002 b). Das zu prüfende Polyol wird in die Messzelle eingespritzt und vermischt sich mit der Karl Fischer Lösung. Aus dem iodidhaltigen Anolyten wird elektrolytisch Iod erzeugt, welches in Gegenwart von Schwefeldioxid mit dem in der Probe enthaltenen Wasser reagiert. Eine Elektrode registriert die Reaktion und wertet sie aus. Sobald das gesamte Wasser umgesetzt wurde und die Elektrode einen Iodüberschuss registriert, wird die Messung gestoppt.

2.3.3 Katalysatoren

Um die Grundzüge der Katalyse zu verstehen, werden kurz die benötigten thermodynamischen Gleichungen und Diagramme angeführt (Fox, 1995). Anschließend wird auf den Unterschied zwischen Selektivität und Aktivität der Katalysatoren und

auf den Gel- und Blaskatalysatoren näher eingegangen (Wegener, 2001; Haas, 1993; Lohse, 2001; Casati, 2001; Humbert, 2004; Rodriguez, 2004).

Unter der Energie eines Moleküls versteht man seine Freie Enthalpie ΔG° , die sich gemäß (2.20) aus einem Enthalpieterm (ΔH°) und einem Entropieterm ($T \cdot \Delta S^\circ$) zusammensetzt. Die Entropieänderungen werden bei den folgenden Überlegungen vernachlässigt und Änderungen der Freien Enthalpie werden im Weiteren als Änderungen der Enthalpie bezeichnet.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (2.20)$$

Während einer Reaktion kommt es zu einer Reihe von Enthalpieänderungen, die sich am besten durch die Betrachtung des Energiediagramms beschreiben lassen. Die Enthalpieänderungen werden im Verlauf der Reaktion dargestellt, die Reaktionskoordinate zeigt dabei an, wie weit die Reaktion fortgeschritten ist. Endotherme und exotherme Energiediagramme sind in Abb. 2.1 gezeigt.

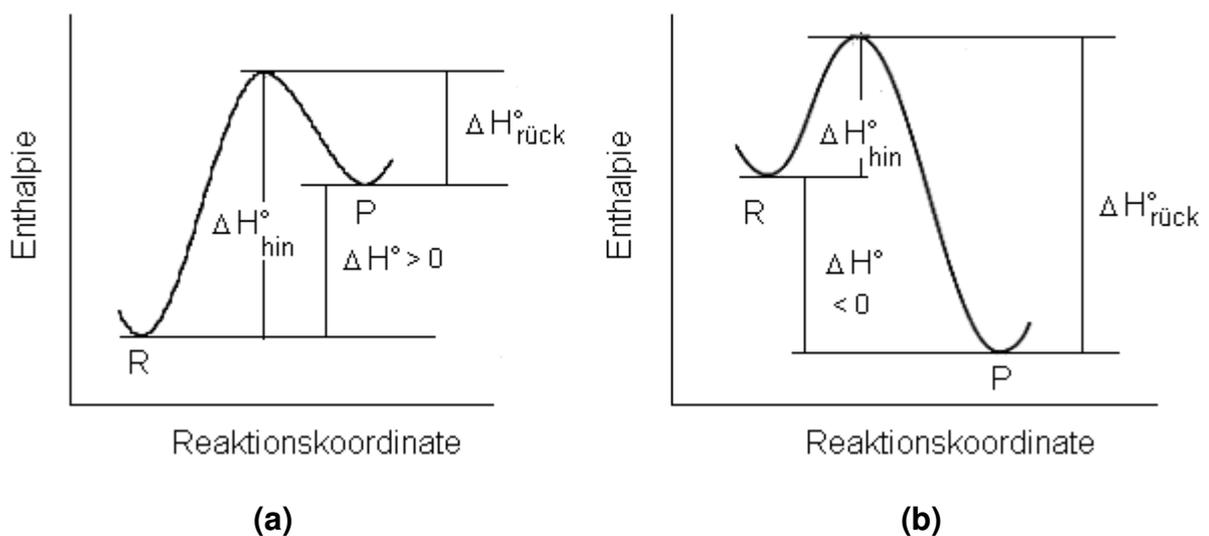


Abb. 2.1: Energiediagramme

(a) endotherme Reaktion (b) exotherme Reaktion (Fox 1995)

Das Maximum des Reaktionsprofils kennzeichnet den instabilen Übergangszustand der Reaktion. Die Enthalpie, die benötigt wird, um diesen Übergangszustand zu erreichen, wird als Aktivierungsenthalpie ΔH oder Aktivierungsbarriere

bezeichnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von der Höhe des Übergangszustandes bestimmt. Die Arrhenius-Gleichung in 2.21 stellt den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante k , der Temperatur T und der Aktivierungsenthalpie ΔH dar. Dabei steht A für die Integrationskonstante und R für die Gaskonstante ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

$$k = A \cdot e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (2.21)$$

Die Geschwindigkeit und damit die Ausbeute von chemischen Reaktionen finden unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen statt. Neben einer Veränderung dieser Bedingungen (Temperatur, Druck, Lösungsmittel) lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit auch über die Beigabe eines Katalysators steuern.

Ein Katalysator ist eine Verbindung, die die Geschwindigkeit einer Reaktion beeinflusst, ohne selbst verbraucht zu werden. Er beschleunigt die Reaktion, indem er die Enthalpie ΔH_2 des Systems auf ΔH_1 herabsetzt und den Übergangszustand stabilisiert (siehe Abb. 2.2). So erhöht sich die Geschwindigkeit der Reaktion.

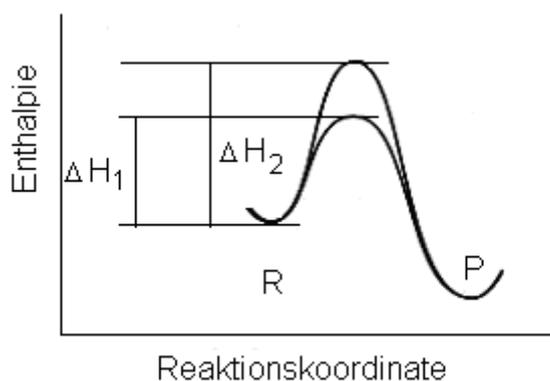


Abb. 2.2: Energiediagramm mit und ohne Katalysator (Fox, 1995)

Die Wirksamkeit der jeweiligen Katalysatoren lässt sich einteilen in Aktivität und Selektivität. Unter der Aktivität eines Katalysators versteht man den spezifischen Verbrauch des Katalysators, während man als Selektivität das Verhältnis zwischen Blas- und Gelreaktion bezeichnet. So lassen sich drei Typen von Katalysatoren unterscheiden.

Typ 1 – Katalysatoren favorisieren die Gelreaktion. Die Blasreaktion spielt eine untergeordnete Rolle. Sie werden als Gelkatalysatoren bezeichnet. Bei **Typ 2 – Katalysatoren** gibt eine Vorzugsreaktion, aber die Selektivitäten besitzen annähernd die gleichen Größenordnungen. Bei **Typ 3 – Katalysatoren** ist die Blasreaktionsbeschleunigung dominant, die Gelreaktion wird kaum verstärkt. Man bezeichnet sie als Blaskatalysatoren.

Beim Einsatz der unterschiedlichen Katalysatoren muss aber darauf geachtet werden, dass die Blas- und die Gelreaktion richtig aufeinander abgestimmt werden. Aus diesem Grund wird in den meisten Polyurethanschäumen eine Kombination aus Blas- und Gelkatalysator eingesetzt.

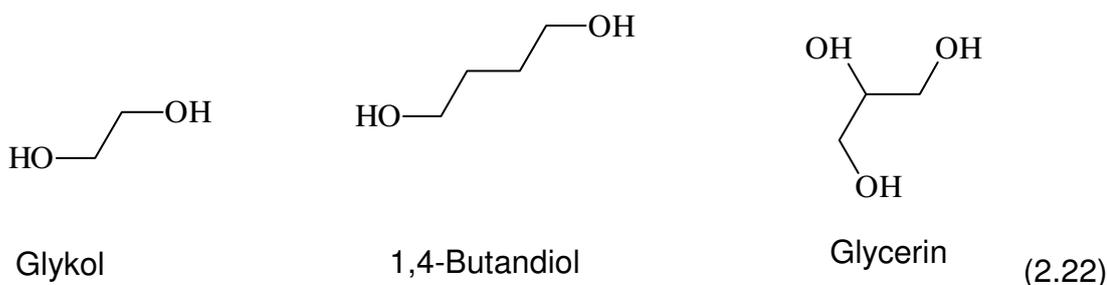
Gelkatalysatoren sind Katalysatoren, die überwiegend auf die Isocyanat-Polyol-Reaktion wirken. Diese Reaktion sorgt für die Ausbildung makroskopischer Strukturen in Form von unendlichen Vernetzungen in den Polyurethanen. Ab einem bestimmten kritischen Wert, dem so genannten Gelpunkt, sind dann ausreichend Vernetzungsstellen vorhanden, dass physikalische und mechanische Eigenschaften nachgewiesen werden können. Der Gelpunkt ist demzufolge abhängig von der Funktionalität der verwendeten Rohstoffe. Die Theorie der Gelbildung kann wie folgt beschrieben werden: p sei die Anzahl der OH-Gruppen, welche bereits mit einer NCO-Gruppe reagiert haben, und p_c sei ein gemäß den Reaktionsbedingungen festgelegter Wert. Bei $p < p_c$ ist das Reaktionsgemisch noch flüssig, die Viskosität steigt solange an bis $p = p_c$ gilt. Im Falle von $p > p_c$ ist das System nicht mehr fließfähig, die eingetretene Vernetzung hat dem Reaktionsgemisch eine permanente Elastizität verliehen. Vor allem bei Polyurethanen basierend auf Polyetherpolyolen sind Gelkatalysatoren wichtig. Polyetherpolyole weisen nämlich neben primären auch sekundäre OH-Gruppen auf, deren Anwesenheit ein Absinken der Eigenreaktivität bewirkt. Deshalb ist hier eine verstärkte Gelkatalyse wichtig. Die größte katalytische Wirkung auf die Gelreaktion haben organische Zinnkomplexe. Das gängigste Beispiel ist DBTL (Dibutylzinn(IV)dilaurat).

Blaskatalysatoren sind Katalysatoren, die einen günstigen Einfluss auf die Reaktion zwischen Isocyanat und Wasser haben. Dabei entsteht Kohlendioxid, das für das Aufschäumen der Polyurethane verantwortlich ist. Systeme basierend

auf Polyesterpolyolen benötigen eine verstärkte Blaskatalyse, da die Polyesterpolyole vorwiegend primäre OH-Gruppen aufweisen und daher die Urethanbildung reaktionskinetisch bevorzugter ist. Tertiäre Amine haben die größte katalytische Wirkung auf die Blasreaktion. Sie besitzen katalytisch extrem aktive Zentren, mit denen sie das Wasser sehr schnell zum Isocyanat transportieren und dort sofort umsetzen können. Diese Wirkung nimmt mit der Stärke ihres basischen Charakters zu. Das gängigste Beispiel ist DABCO (1,4-diaza-bicyclo-[2,2,2]-octan). Aminkatalysatoren werden oftmals in Zusammenhang mit Geruchsemissionen genannt, da ihnen von der Natur ein penetranter fischiger Gestank mitgegeben wurde. In der Literatur werden mögliche Wege zur Emissionsreduktion mithilfe der Verminderung des Dampfdruckes und einer nachfolgenden chemischen Einbaureaktion des Katalysators in die Polymermatrix. Casati et al. berichten in [7] über Experimente mit aktiven Polyolen, welche ohne die katalytische Wirkung der Amine auskommen. Tertiäre Amine werden aber noch viele Jahre unverzichtbare Katalysatoren in der Polyurethanindustrie sein.

2.3.4 Kettenverlängerer und Vernetzer

Niedermolekulare, difunktionelle Verbindungen wie Glykol und Butandiol wirken in der Polyurethanchemie als Kettenverlängerer (Haas, 1993). Sie reagieren mit dem Isocyanat und bilden Urethan- oder Harnstoffgruppen in der Polymerkette. Trifunktionelle Verbindungen wie Glycerin werden als Vernetzer bezeichnet. Sie fördern die Bildung von Allophanat- und Biuretstrukturen und erzeugen somit ein dreidimensionales Netzwerk. Die wichtigsten Verbindungen sind in 2.22 dargestellt.



2.3.5 Treibmittel

Treibmittel werden für die Herstellung von Polyurethanen aus den flüssigen Rohkomponenten benötigt (Sulzbach, 2004; Praller, 2005; Modesti, 2000). Man unterscheidet zwischen chemischen und physikalischen Treibmitteln.

Chemische Treibmittel, wie z.B. Wasser, werden einer Rohstoffkomponente beigegeben. Durch den Temperaturanstieg während der exothermen Blasreaktion wird Kohlendioxid als gasförmiges Produkt abgespalten und aus der Reaktionsmischung getrieben. Dadurch bläht sich das Polyurethan auf.

Physikalische Treibmittel haben sich speziell bei Anwendungen, die eine niedrige Dichte und eine hohe Schaumhomogenität fordern, durchgesetzt. Sie werden als Zusätze dem Reaktionsgemisch beigegeben. Es handelt sich dabei um Flüssigkeiten mit einem niedrigen Siedepunkt, die dann während der exothermen Reaktionen verdampfen und so das Polyurethan aufschäumen. Früher wurden häufig Fluorchlorkohlenwasserstoffe als Treibmittel verwendet, die sich durch gute Eigenschaften und einfache Handhabung auszeichneten. Aufgrund ihres hohen Ozonzerstörungspotentials werden sie heutzutage nicht mehr eingesetzt, sondern wurden durch Inertgase wie z.B. Stickstoff und niedermolekulare Kohlenwasserstoffe wie z.B. Pentan ersetzt.

2.4 Schaumherstellung und Schaumbildungsprozess

In der Folge werden die Prozessschritte der Schaumherstellung und des Schaumbildungsprozesses, nämlich Mischen, Nukleieren, Blasenschaumbildung und Polyederschaumbildung, beschrieben (Sulzbach, 2004). Diese unterschiedlichen Phasen wirken sich direkt auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Polyurethane aus.

Der Kernpunkt des Mischvorganges ist die Herstellung eines homogenen Gemisches aus den zwei Reaktionskomponenten Polyol und Isocyanat, wobei besonders auf eine zeitlich konstante Zuführung der Rohstoffe geachtet werden muss. Zur Vermischung der Rohstoffe werden zwei verschiedene Verfahren eingesetzt, die Niederdruck- und die Hochdruckvermischung. Bei der Niederdruck-

mischung werden die Komponenten durch einen mechanischen Rührer oder durch ein statisches Mischelement gemischt. Die hier verwendeten Mischköpfe müssen nach jedem Austrag gespült werden und können so nicht direkt an ein Werkzeug angeschlossen werden. Sie werden daher nur in der offenen Formteiltechnik eingesetzt. Die Hochdruckmischung arbeitet mit dem Prinzip der Gegenstrominjektion. Dabei werden die Reaktionskomponenten unter hohem Druck in eine Mischkammer eingedüst.

In der Polyurethanchemie wird Gas, wie Stickstoff oder Luft, als Nukleierungsmittel verwendet. Es werden also Gasbläschen im Reaktionsgemisch freigesetzt, welche die Grundlage für die Bildung der Keimzellen sind. Die Anzahl, die Größe und die Verteilung der Keimzellen wirken sich direkt auf die Schaumstruktur aus. Das Nukleierungsgas ist bereits vor der Verarbeitung in den Komponenten vorhanden und wird während der Mischphase freigesetzt.

Bei der einsetzenden Blasreaktion wird auf chemischen Weg Kohlendioxid gebildet. Die Reaktion verläuft exotherm und bewirkt eine Übersättigung des Reaktionsgemisches (siehe Abb. 2.3). Dies hat zur Folge, dass Treibgas aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben wird und in die Gaskeime hinein diffundiert.

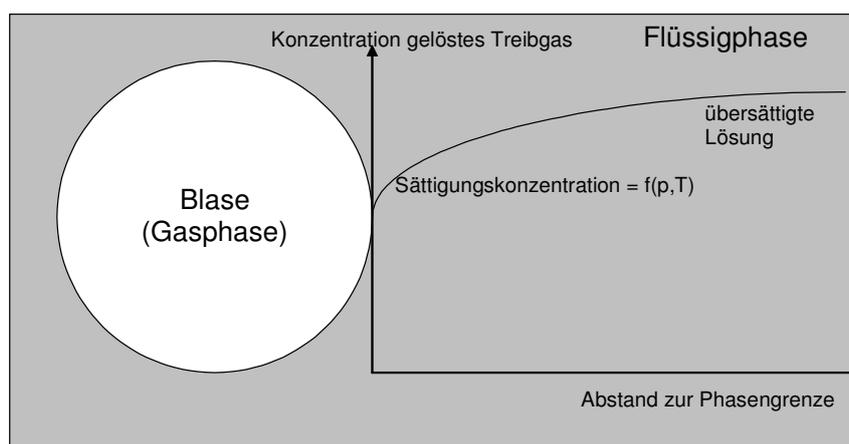


Abb. 2.3: Gas-Konzentrationsgefälle einer wachsenden Blase
(Sulzbach, 2004)

Ist die Blasenbildung abgeschlossen, bildet sich der so genannte Kugelschaum. Er setzt sich aus kugelförmigen Blasen unterschiedlicher Größe zusammen. Der

Blaseninnendruck p_{innen} lässt sich über die Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit und den Blasenradius r wie folgt berechnen:

$$p_{\text{Innen}} = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.23)$$

Kleinere Blasen weisen also größere Innendrucke auf. Dies hat zur Folge, dass das Gas von der kleineren zur größeren Blase permeiert, wie in Abb. 2.4 gezeigt wird.

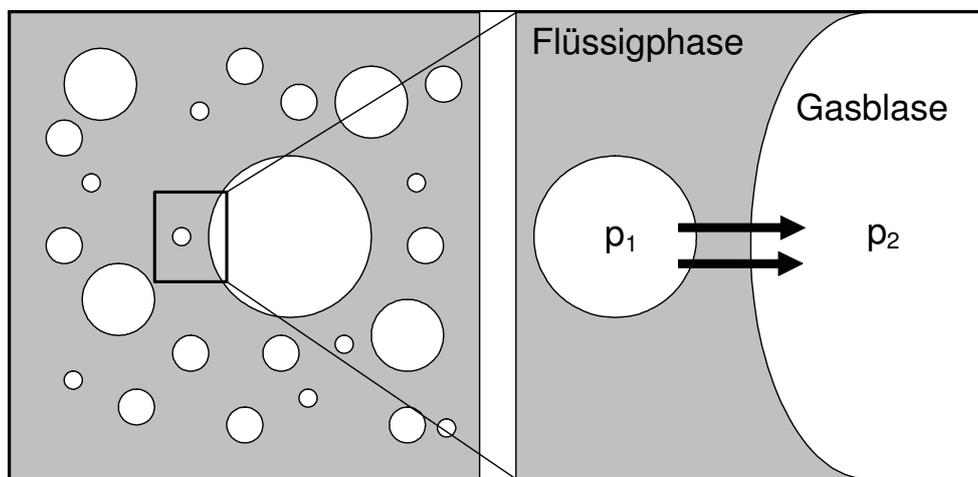


Abb. 2.4: Gaspermeation von kleiner zu großer Blase
(Sulzbach, 2004)

Die Blasen wachsen solange weiter, bis sie nur mehr durch Zellwände und nicht mehr durch die Flüssigphase voneinander getrennt sind. Dann verändert sich ihre Form und aus dem Kugelschaum entsteht der so genannte Polyederschaum. Die Viskosität steigt nun bis zum Beginn des Aushärtvorganges stetig an. Danach ist die Schaumbildung abgeschlossen.

2.5 Chemische und physikalische Struktur der Polyurethane

2.5.1 Molekulare Segmentstruktur

Für die Physik der Polyurethane ist die Segmentstruktur der Primärkette charakteristisch (Dieterich, 1993; Festl, 2002). Dabei handelt es sich um eine

Block-Copolymer-Struktur bestehend aus den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Komponenten Polyetherpolyol, Diisocyanat und Kettenverlängerer. Abbildung 2.5 zeigt einen idealen Segmentaufbau eines Polyurethanes.



Abb. 2.5: Schema der Primärstruktur eines idealen Polyurethanes
(Dieterich, 1993)

Dabei steht ~~~~~ für den Rest des langkettigen Diols, — für den Rest des kurz-kettigen Diols, — für den Rest des Diisocyanats und ° beschreibt die Position der Urethangruppe. In der Idealstruktur wechseln sich bewegliche, verknäult vorliegende Weichsegmente und starre Hartsegmente bestehend aus Oligourethan-einheiten ab. In der Praxis folgen der Aufbau des Weichsegmentes und die Gelreaktion statistisch einer Flory-Verteilung, was zu einem vermehrten Auftreten von Hartsegmenten führt:



Abb. 2.6: Reale Segmentstruktur
(Dieterich, 1993)

Ergänzend zur Verteilung der Weich- und Hartsegmente im Polymer, sind noch die unterschiedlichen Polaritäten der Segmente eigenschaftsbestimmend. Die Weichsegmente sind unpolar und damit unverträglich mit den polaren Hartsegmenten. Es kommt also zur Segregation zwischen den Segmentstrukturen und damit zur Bildung von kovalent gebundenen Mikrophasen. Daraus resultiert die Tertiärstruktur eines Polyurethanes. Abbildung 2.7 zeigt eine TEM-Aufnahme (Transmissionselektronenmikroskopie) eines segmentierten Polyurethans. Die weißen Stäbchen entsprechen den Hartsegmenten.

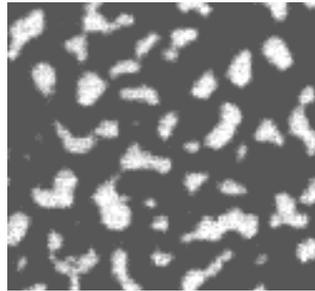


Abb. 2.7: TEM-Aufnahme eines segmentierten Polyurethans

Die hellen Domänen entsprechen den Hartsegmenten, die dunklen den Weichsegmenten (Dieterich, 1993)

In Abb. 2.8 stellen die flexiblen Weichsegmente die Matrix des Polyurethans dar. Sie verleihen dem Werkstoff eine hohe Verformbarkeit. Die Bereiche der Hartsegmente in der Matrix sind durch ihre Wechselwirkungen untereinander festgelegt. Die kovalenten Verbindungsstellen zwischen Weich- und Hartsegmenten sind verantwortlich für das gute Rückstellvermögen der Polyurethane.



Abb. 2.8: Schema der Überstruktur bestehend aus Hart- und Weichsegmenten (Dieterich, 1993)

Abbildung 2.9 zeigt die Struktur eines Hartsegmentes. Je nach Länge und Segregation des Hartsegmentes bilden sich parakristalline Sekundärstrukturen aus. Charakteristisch für diese Sekundärstrukturen sind Wasserstoffbrückenbindungen, die zwischen zwei gegenüberliegenden Urethangruppen ausgebildet sind und auch bei sehr kurzen Hartsegmenten starke Wechselwirkungen bewirken.

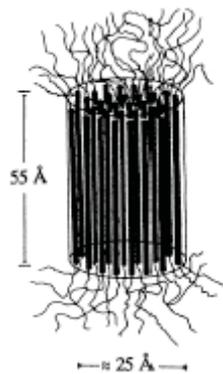


Abb. 2.9: Schematische Darstellung eines Hartsegmentes
(Dieterich, 1993)

Abbildung 2.10 zeigt die Sekundärstruktur eines Hartsegmentes. Die gestrichelten Linien zeigen die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Urethangruppen.

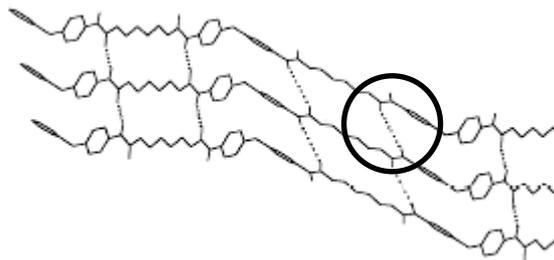


Abb. 2.10: Sekundärstruktur eines Hartsegmentes
Der markierte Bereich zeigt die Position einer Wasserstoffbrückenbindung (Dieterich, 1993)

Wirken mechanische Spannungen und/oder Temperaturen auf den Werkstoff ein, so orientieren sich die Hartsegmente in Beanspruchungsrichtung. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden gelöst und anderorts aus energetischen Gründen neu geknüpft. Innerhalb dieser neu gewonnenen Bereiche können nun auch Weichsegmente durchwandern und entknäueln sich. Abbildung 2.11 zeigt dieses Phänomen. Es kommt zu einer morphologischen Umstrukturierung innerhalb des Werkstoffes. So wird die Resistenz des Materials erhöht, da es nicht mehr leicht zur Überbeanspruchung einzelner Bindungen kommt. Diese Vorgänge erklären

auch die relativ hohen Werte der Reißfestigkeit, Reißdehnung und Weiterreißfestigkeit, die nach anschließender Thermofixierung erhalten bleiben.

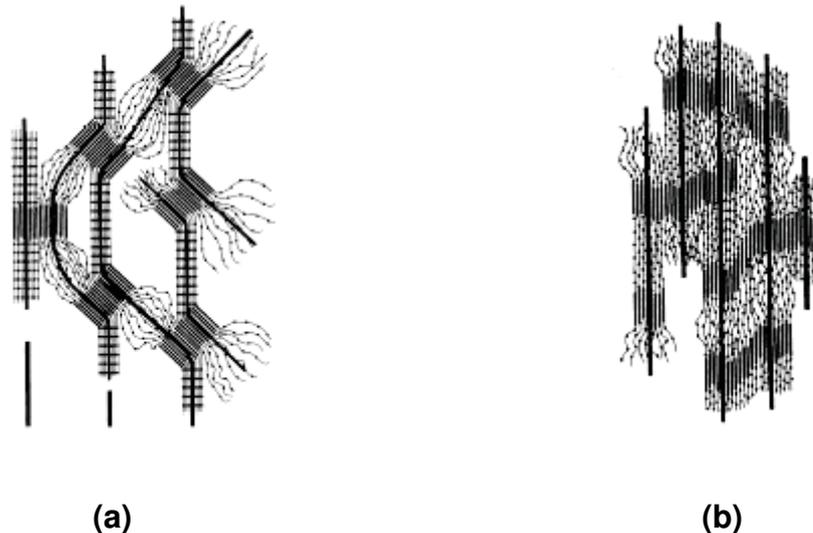


Abb. 2.11: Struktur der Weich- und Hartsegmente

(a) unter Beanspruchung (b) nach starker Dehnung und Fixierung
(Dieterich, 1993)

2.5.2 Porenstruktur

Neben der Segmentstruktur bestimmt auch die Porenstruktur maßgeblich das Eigenschaftsbild der Polyurethane (Wehowsky, 2006; Peters, 2003). Dabei unterscheidet man zwischen geschlossenzelligen und offenzelligen Schäumen, die sich durch das Anfertigen von zweidimensionalen, mikroskopischen Bildern der gespaltenen, eingeschwärzten Proben unterscheiden lassen. Die Charakterisierung von Schaumstoffproben unter dem Mikroskop ist weit verbreitet und erfolgt nach bestimmten Parametern, die sich entweder auf die gesamte Schaumprobe (flächenbezogen) oder auf die einzelnen Poren (objektbezogen) beziehen. Zusätzlich dazu ist noch eine dreidimensionale Strukturanalyse mittel Computertomographie möglich.

Um den nötigen Kontrast für die Charakterisierung zu erhalten, ist die optimale Probenpräparation der wichtigste Schritt bei der mikroskopischen Porenanalyse. Es müssen planparallele Proben verwendet werden, da es sonst zu sehr geringen

Kontrastunterschieden zwischen Pore und Matrix kommt. Dieses Phänomen erklärt sich dadurch, dass auch die Matrix Licht durchlässt und damit darunter liegende Schichten mit in die Auswertung einbezogen werden. Um den Kontrast der mikroskopischen Aufnahme unabhängig von der Probe zu verbessern, wird mit der Methode der Dunkelfeldbeleuchtung gearbeitet. Dabei wird die Schaumprobe durch mehrere LEDs, die unter sehr flachem Winkel angeordnet sind, angestrahlt.

Ein geschlossenzelliger Schaum liegt vor, wenn es keinen direkten Gasaustausch zwischen den einzelnen Zellen gibt. Das bei der Blasreaktion gebildete Treibgas bleibt also in der Zelle und diffundiert nur langsam durch die Zellwände hindurch. Durch den gezielten Einsatz von Treibmitteln kann die Diffusion gesteuert werden und somit kann etwaigen morphologischen Veränderungen der Zellwände entgegengewirkt werden. Im Gegensatz dazu findet bei einem offenzelligen Schaum der Gasaustausch permanent statt. Hier sind die Zellwände von mindestens zwei Gasaustausch-kanälen durchbrochen oder sie sind zuweilen gar nicht ausgebildet. Die Zellen liegen dichtgepackt nebeneinander und werden nur durch rippenförmige Matrix-strukturen voneinander getrennt, die auch für die Stabilität des Schaums sorgen. Durch Überdruck oder Wärmeeinwirkung lassen sich geschlossenzellige Schäume in offenzellige überführen. Übrig bleiben Zellen, die von polygonalen Matrixrippen durchzogen sind. Schäume dieser Struktur werden z.B. als Luftfilter eingesetzt.

Zu den flächenbezogenen Parametern zählen die Zelldichte n , die Porosität ε , die Anzahl der Zelltrennungen t und die Anisotropie α . Die Porenfläche A_i und die Porenrundheit R_i zählen zu den objektbezogenen Faktoren.

Die **Zelldichte** n ergibt sich aus der Porenanzahl N und der ausgewerteten Fläche A wie folgt:

$$n = \frac{N}{A} \quad (2.24)$$

Die **Porosität** ε beschreibt das Verhältnis des Porenflächenanteils A_{Poren} zur ausgewerteten Fläche A :

$$\varepsilon = \frac{A_{\text{Poren}}}{A} \quad (2.25)$$

Die **Anzahl der Zelltrennungen** t dient zur Charakterisierung der Offen- bzw. Geschlossen-zelligkeit des Schaums. Sie ist definiert durch den Quotienten aus der Anzahl der Zellseparationen T und der Porenanzahl N :

$$t = \frac{T}{N} \quad (2.26)$$

Betrachtet man die Schaumstruktur parallel zur Aufschäumrichtung, erkennt man, dass die Zellstruktur ovale, statt der erwarteten runden, Poren aufweist. Diese Porenstruktur hat zur Folge, dass der Schaum unterschiedliche Eigenschaften in den verschiedenen Belastungsrichtungen aufweist. Die **Anisotropie** α ist also definiert durch das Verhältnis der mittleren Ausdehnung der Zellen normal zur Aufschäumrichtung und der mittleren Ausdehnung der Zellen parallel zur Aufschäumrichtung:

$$\alpha = \frac{\text{mittlere Ausdehnung der Zellen normal zur Aufschäumrichtung}}{\text{mittlere Ausdehnung der Zellen parallel zur Aufschäumrichtung}} \quad (2.27)$$

Die **Porenfläche** A_i ist mit Abstand die wichtigste Kenngröße, die sich mittels der zweidimensionalen Porenanalyse ermitteln lässt. Über die Porenfläche lässt sich die Porengrößenverteilung ermitteln.

Die **Porenrundheit** R_i wird über das normierte Verhältnis aus Porenfläche und Porenumfang berechnet. Ein Kreis hat die Rundheit 1, abweichende Geometrien weisen Rundheiten zwischen 0 und 1 auf. In die Formel 2.28 zur Berechnung der Porenrundheit gehen die Porenfläche A_i und der Porenumfangs U_i ein.

$$R_i = \frac{4 \cdot \pi \cdot A_i}{U_i^2} \quad (2.28)$$

2.6 Prozesscharakterisierung

2.6.1 Aufgaben der Prozesscharakterisierung

In dieser Arbeit wird zwischen zwei Arten von Versuchen unterschieden, nämlich zwischen Einzel- und Synergieversuchen (Hofmann, 1996; Hofmann, 2003). Bei einem Einzelversuch enthält die Schaumrezeptur eine bestimmte Menge eines einzigen Katalysators, bei einem Synergieversuch wird eine Kombination aus zwei verschiedenen Katalysatoren verwendet.

Um die unterschiedlichen Aufschäumvorgänge analysieren und auf die Wirkungsweise der Katalysatoren rückschließen zu können, wird eine Steigprofil- und Steigdruckanalyse durchgeführt. Dabei wird das Expansionsverhalten der Schaumprobe als Höhenänderung erfasst, die mit einem Abstandssensor bestimmt wird. Für die Messung dieser Expansion haben sich Ultraschall-Gebläse-Sensoren bewährt. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Ultraschall-Sensoren besitzen sie einen integrierten Temperatursensor. Dieser ist notwendig, da die Ausbreitung der Schallgeschwindigkeit temperaturabhängig ist. Deshalb muss die entstehende Temperatur mit dem integrierten Gebläse kompensiert werden. Der Steigdruck wird über die Druckkraft, die während des Expansionsvorganges den Boden des Probengefäßes belastet, über einen Sensor in der Bodenplatte bestimmt.

2.6.2 Begriffsdefinitionen

Die für die Steigprofil- und Steigdruckanalyse wichtigen Begriffe sind die Startzeit, die Steigzeit, die Abbindezeit, die Steighöhe, der Steigdruck und die Steiggeschwindigkeit (Hofmann, 1996; Hofmann, 2003).

Die **Startzeit** t_{start} ist der Reaktionsbeginn der Mischung aus A- und B-Komponente nach dem Ausbringen, also der Zeitraum vom Beginn des Mischvorganges bis zum Beginn des Steigvorganges. Für die Produkte der Getzner Werkstoffe GmbH sollte ein optimal eingestellter Schaum eine Startzeit zwischen 20 und 40 s aufweisen.

Die **Steigzeit** t_{Steig} ist der Zeitraum vom Beginn des Mischvorganges bis zum Erreichen der maximalen Expansion.

Die **Abbindezeit** t_{Ab} ist die Zeitspanne vom Beginn der Vermischung bis zu einem nicht mehr fließfähigen Zustand. Sie wird auch oft als Klebfreizeit bezeichnet.

Die **Steighöhe** h_{Steig} ist jene Höhe, die der Schaum während der Steigzeit dazu gewinnt. Dabei handelt es sich gewissermaßen um den Fingerabdruck eines Schaums. Bei der Steighöhe unterscheidet man zwischen maximaler Höhe und finaler Höhe. Die finale Höhe kann durchaus mit der maximalen Höhe zusammenfallen, aber auch schrumpfbedingt niedriger ausfallen.

Der **Steigdruck** p_{Steig} entsteht im Schaum nach dem Abbinden der Schaumkomponenten. Bei diesem Vorgang bilden sich stabile Zellwände aus, die ein weiteres Ausgasen des noch in den Zellen vorhandenen Treibgases verhindert. Das Treibgas übt Druckkräfte gegen die Zellwände aus, die im schlimmsten Fall auch zum Zerbersten der Zellen führen können. Die Druckmessung liefert wichtige Informationen über den Einfluss von Katalysatoren und Stabilisatoren auf die Abbindereaktion und die Zelleigenschaften. Für die Produkte der Getzner Werkstoffe GmbH sollte ein optimal eingestellter Schaum einen maximalen Druck von größer als 3000 Pa aufweisen.

Die **Steiggeschwindigkeit** v_{Steig} ist jene Geschwindigkeit, mit der der Schaum steigt. Für die Produkte der Getzner Werkstoffe GmbH sollte ein optimal eingestellter Schaum eine maximale Steiggeschwindigkeit von größer als 0,7 mm/s aufweisen.

2.7 Physikalische und mechanische Charakterisierungsmethoden

2.7.1 Differential scanning calorimetry

Mittels DSC (Differential scanning calorimetry) wird jener Wärmestrom gemessen, der aufgebracht werden muss, damit es zu physikalischen oder chemischen Umwandlungen kommt (Pinter, 2006). Demgemäß kommt es zu Enthalpieänderungen im System. Erhöht sich die Enthalpie, wird die Umwandlung als endotherm bezeichnet. Dies geschieht beim Glasübergang oder beim Schmelzvorgang. Verringert sich die Enthalpie, wie bei Kristallisations- oder Härtungsvorgängen, bezeichnet man die stattfindende Umwandlung als exotherm.

Die Enthalpieänderungen im System werden als Änderungen des Wärmestroms \dot{Q} (siehe Gleichung 2.29) kalorimetrisch erfasst.

$$\frac{\dot{Q}}{m} = v \cdot c_p \quad (2.29)$$

Der Wärmestrom ist proportional zur spezifischen Wärmekapazität c_p , m beschreibt die Probenmasse und der Proportionalitätsfaktor v die Heizrate. Dabei existieren zwei unterschiedliche Prüfverfahren: Die DWDK (Dynamische Wärme-

stromdifferenzkalorimetrie) und die DLDK (Dynamische Leistungsdifferenzkalorimetrie). Bei den durchgeführten Messungen kam nur das Verfahren der DWDK zum Einsatz.

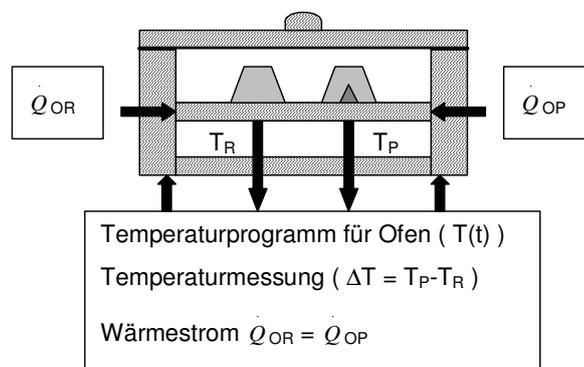


Abb. 2.12: Schematischer Aufbau einer DWDK-Zelle
(Pinter, 2006)

Im Ofen der Messzelle werden die Probe und die Referenz nach einem bestimmten Temperaturprogramm aufgeheizt und abgekühlt. Während einer Phasenumwandlung bleibt die Temperatur der Probe konstant, bis die Phasenumwandlung abgeschlossen ist. Innerhalb eines solchen Zeitraumes hängt die Probentemperatur der Temperatur der Referenz nach. Aus dieser Temperaturdifferenz errechnet sich die Wärmestromdifferenz.

Eine DSC-Messung läuft folgendermaßen ab: Zuerst wird die Probe präpariert und in einen Tiegel eingewogen. Anschließend wird der Tiegel verschlossen und zusammen mit der Referenz in die Messzelle eingebracht. Nach der Wahl des Spülgases und des Temperaturprogramms kann die Messung gestartet werden. Die Einflussfaktoren können geräte- und/oder probenspezifisch sein. Die wichtigsten seien hier genannt: Start- und Endtemperatur, Tiegel, Referenz-substanz, Spülgasart und -strom, Heizrate, Einwaage und Probenvorbehandlung.

2.7.2 Dynamisch-mechanische Analyse

Mittels DMA (dynamisch-mechanische Analyse) lassen sich mechanische Eigenschaften, wie der E-Modul, der Schubmodul oder der dynamische Verlustfaktor in Abhängigkeit der Temperatur, der Zeit oder der Frequenz darstellen (Pinter,

2006). Der Probekörper wird mechanisch beansprucht und retourniert ein der Beanspruchung entsprechendes Antwortsignal, welches dann ausgewertet wird.

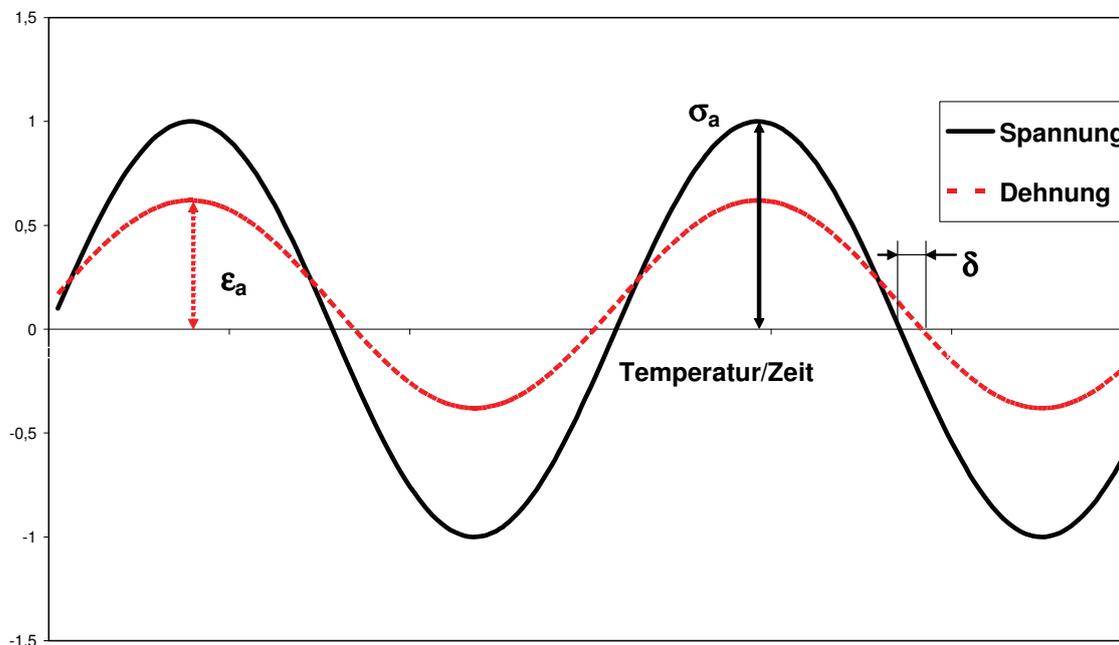


Abb. 2.13: Beanspruchungssignal und Antwortsignal

In Abb. 2.13 bezeichnet die σ_A Spannungsamplitude, ε_A die Dehnungsamplitude und δ den Phasenwinkel. Das Verhältnis zwischen σ_A und ε_A wird als komplexer E-Modul E^* bezeichnet:

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \quad (2.30)$$

Der Realteil des komplexen Moduls heißt Speichermodul E' , der Imaginärteil Verlustmodul E'' . Diese Kenngrößen sind vor allem temperatur- und frequenzabhängig. E' beschreibt die elastischen und E'' viskosen Eigenschaften des Werkstoffes. Die Zusammenhänge sind in den Gleichungen 2.31 und 2.32 dargestellt.

$$E^* = E'(\omega) + j \cdot E''(\omega) \quad (2.31)$$

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2} \quad (2.32)$$

Neben den oben genannten Amplituden wird auch die Zeitverschiebung Δt bei einem DMA-Versuch gemessen, wobei ω für die Kreisfrequenz und ν für die Frequenz steht:

$$\Delta t = \frac{\delta}{\omega} = \frac{\delta}{2 \cdot \pi \cdot \nu} \quad (2.33)$$

Durch mathematisches Umformen ergibt sich für E' und E'' aus (2.33):

$$E'(\omega) = |E^*| \cdot \cos \delta \quad (2.34)$$

$$E''(\omega) = |E^*| \cdot \sin \delta \quad (2.35)$$

Der Quotient aus E' und E'' wird als Verlustfaktor $\tan \delta$ bezeichnet (siehe Gleichung 2.36). Dieser beschreibt die mechanische Dämpfung des Werkstoffes.

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (2.36)$$

Abbildung 2.14 zeigt den schematischen Verlauf einer DMA-Auswertung.

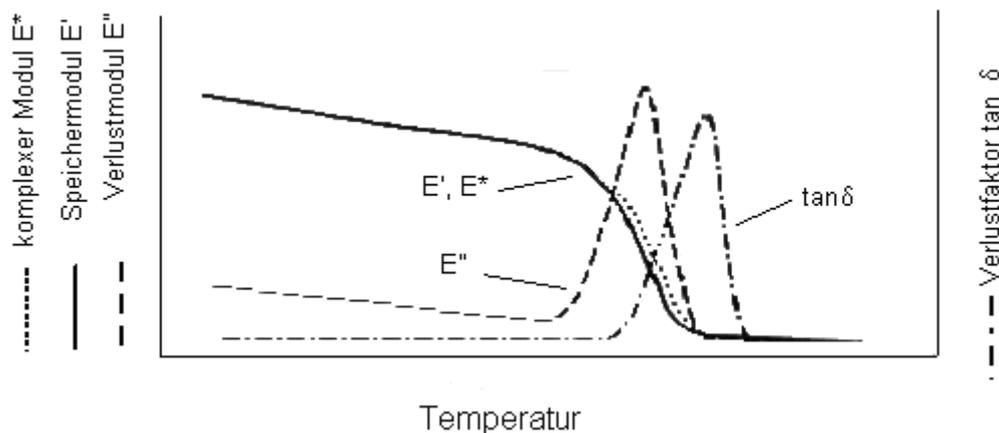


Abb. 2.14: Schematische Darstellung einer DMA-Auswertung
(Pinter, 2006)

Eine DMA-Messung läuft folgendermaßen ab: Nach der Wahl der Belastungsart, bei Elastomeren handelt es sich um einen Druckversuch, und der jeweiligen Einspannvorrichtung, wird die Probe vorbereitet. Hierbei ist besonders auf die Planparallelität der Probe zu achten. Nach der Fixierung der Probe und der Wahl

des Temperaturprogramms, kann die Messung gestartet werden. Die Einflussfaktoren können wie bei der DSC-Messung geräte- oder probenspezifisch sein. Die wichtigsten Parameter sind das Temperaturprogramm, die Wärmestrahlung des Ofens, die Einspannvorrichtung, die Frequenz, die Belastungsart und -höhe, das Anzugsmoment und die Probengeometrie.

2.7.3 Bestimmung der Federsteifigkeit und des E-Moduls

Die Federsteifigkeit c beschreibt die Elastizität eines Elastomers (Heim, 2003). Sie wird über die Steigung der Kraft-Einfederungs-Kurve berechnet, welche während eines Druckversuches bestimmt wird. Das Resultat dieser Prüfung ist eine Hysterese, bei der die Entlastungslinie unterhalb der Belastungslinie liegt. Daraus lässt sich schließen, dass während des Belastungszyklus Energie dissipiert wird. Bei der Federsteifigkeit unterscheidet man zwischen Sekantensteifigkeit (siehe Gleichung 2.37) und Tangentensteifigkeit, auf welche hier nicht näher eingegangen wird. Bei der Bestimmung der Sekantensteifigkeit wird durch die Schnittpunkte zweier Kraftpunkte eine Sekante gelegt und ihre Steigung berechnet:

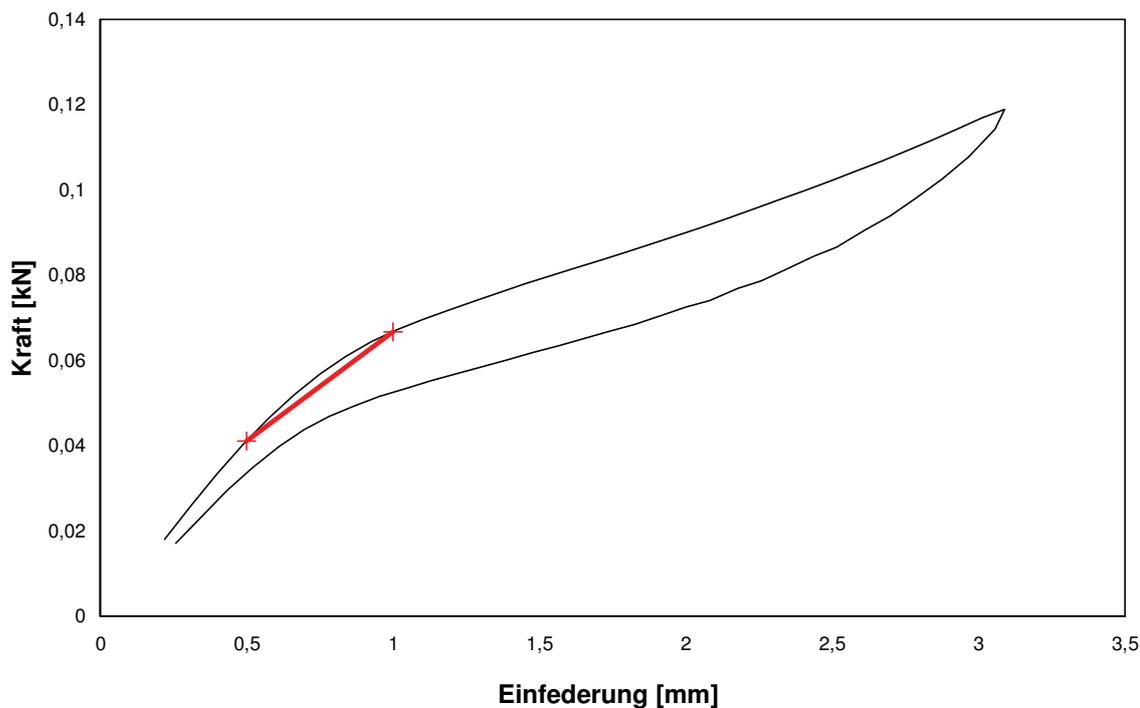


Abb. 2.15: Hysterese eines Elastomers mit Sekantensteifigkeit

$$C_{\text{Sekante}} = \frac{F_2 - F_1}{s_2 - s_1} = \frac{\Delta F}{\Delta s} \quad (2.37)$$

ΔF beschreibt in (2.37) die Kraftdifferenz in kN und Δs die Einfederungsdifferenz in mm. Der Elastizitätsmodul E ist eine Werkstoffeigenschaft und wird mit dem Hookeschen Gesetz als das Verhältnis zwischen Pressung p und Stauchung ε (siehe Gleichung 2.38 – 2.39) beschrieben. Man unterscheidet zwischen dem statischen E -Modul bei quasistatischer Belastung und dem dynamischen E -Modul bei dynamischer Belastung.

$$p = \frac{F}{A} \quad (2.38)$$

$$\varepsilon = \frac{s}{d} \quad (2.39)$$

Dabei steht F für die einwirkende Kraft in kN, A für die beanspruchte Fläche in mm^2 , s für die Einfederung in mm und d für die Probendicke in mm. Aus 2.38 und 2.39 ergibt sich eine Beziehung zwischen dem E -Modul und der Federsteifigkeit.

$$E = \frac{p}{\varepsilon} = \frac{F}{A} \cdot \frac{d}{s} = \frac{c \cdot d}{A} \quad (2.40)$$

Die Kraft-Einfederungs-Kurve für die Steifigkeits- und E -Modulbestimmung wird mit der Hydropuls bestimmt. Charakteristisch für diese Prüfvorrichtung sind externe Wegaufnehmer.

2.7.4 Bestimmung des Druckverformungsrests

Der DVR (Druckverformungsrest) ist eine Einpunkt-Messung und das Ergebnis eines stark verkürzten Zeitstandversuches (Hoffmann, 1993). Es wird die nach der Entlastung zurückbleibende Verformung gemessen (siehe Gleichung 2.41). Quaderförmige Prüfkörper werden für eine definierte Zeitdauer konstant belastet. Diese Belastung sollte eine Verformung auf 50% der Ausgangsdicke gewährleisten.

$$DVR (\%) = \frac{d_0}{d_{30 \text{ min}}} \cdot (-100) + 100 \quad (2.41)$$

Dabei beschreibt d_0 die Ausgangsdicke und $d_{30\text{min}}$ die Probendicke 30 min nach dem Wegnehmen der Verformung.

2.7.5 Bestimmung der Reißfestigkeit und der Reißdehnung

Die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden aus dem Spannungs-Dehnungs-Verhalten des Werkstoffes bestimmt (Hoffmann, 1993). Der Probekörper, ein Schulterstab, wird einachsig auf Zug beansprucht. Die während des Zugversuches auf den Probekörper einwirkende Kraft F wird in Abhängigkeit der Längenänderung erfasst. Über die jeweiligen Kräfte F , die Längenänderungen $\Delta L = L - L_0$ und die anfänglichen Geometriedaten (A_0 , L_0) des Zugstabes lassen sich die Spannungen σ und die Dehnungen ε , wie in 2.42 und 2.43 gezeigt, berechnen. So gelangt man vom Kraft-Weg-Diagramm zum Spannungs-Dehnungs-Diagramm.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2.42)$$

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100\% \quad (2.43)$$

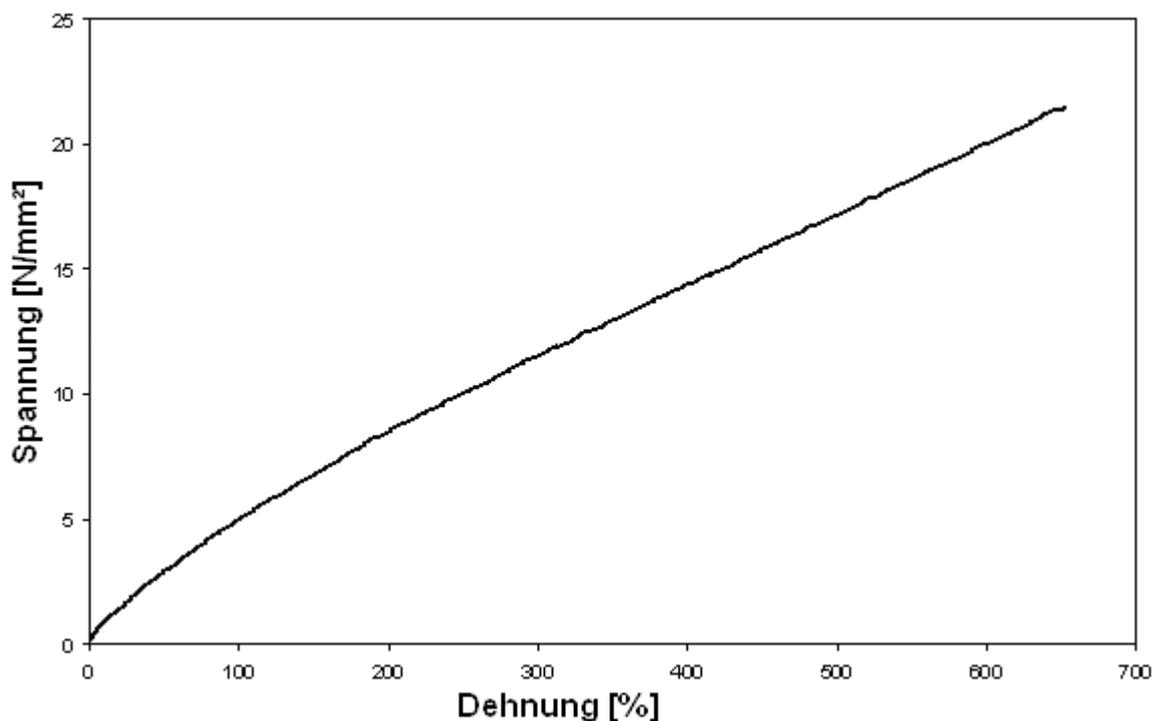


Abb. 2.16: Spannungs-Dehnungsdiagramm eines Elastomers

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren weist im Vergleich zu Thermoplasten kleine Festigkeiten und hohe Dehnungen auf. Aus dem Diagramm lassen sich die Reißfestigkeit σ_R und die Reißdehnung ε_R gemäß den Gleichungen 2.44 und 2.45 berechnen. σ_R ist jener Wert im Spannungs-Dehnungs-Diagramm, bei dem die Probe bricht und ε_R ist die dazugehörige Dehnung.

$$\sigma_R = \frac{F_R}{A_0} \quad (2.44)$$

$$\varepsilon_R = \frac{L_R - L_0}{L_0} \quad (2.45)$$

3. Experimentelles

3.1 Einsatzstoffe

Die A-Komponente der hergestellten Polyurethanschäume setzt sich aus einem Polyetherpolyol mit der Funktionalität 2.5, dem Kettenverlängerer Butandiol und dem Treibmittel Wasser zusammen. Das Gemisch aus Polyetherpolyol und Kettenverlängerer wird nachfolgend als Großmischung bezeichnet. An Katalysatoren werden vier verschiedene Gelkatalysatoren und ein Blaskatalysator verwendet. Diese werden entweder einzeln in unterschiedlichen Konzentrationen oder in Synergieversuchen eingesetzt. Tabelle 3.2 zeigt ausgewählte Einzelversuche, Tabelle 3.3 die durchgeführten Synergieversuche. Die B-Komponente besteht aus MDI.

Der richtige Verbrauch an B-Komponente wird über die zur Qualitätssicherung verwendeten Kenngrößen Wassergehalt und OH-Zahl der Großmischung, des Wassers und der Katalysatoren sowie Isocyanatgehalt der B-Komponente. Die Formeln (3.1) bis (3.5) zeigen den erforderlichen Rechenweg.

$$\text{Menge der A-Komponente} = \sum_i^n (\text{Menge})_i \quad (3.1)$$

$$\sum H_2O\text{-Gehalt} = \frac{1}{\text{Menge der A-Komponente}} \cdot \sum_{i=1}^n (H_2O)_i \cdot (\text{Menge})_i \quad (3.2)$$

$$\sum OH\text{-Zahl} = \frac{1}{\text{Menge der A-Komponente}} \cdot \sum_{i=1}^n (OH)_i \cdot (\text{Menge})_i \quad (3.3)$$

$$\sum OH\text{-Zahl mit } H_2O = \sum OH\text{-Zahl} + \frac{(OH)_{\text{Wasser}} \cdot \sum \text{Wassergehalt}}{100} \quad (3.4)$$

$$\text{Mischungsverhältnis } MV = \frac{7,5 \cdot \sum OH\text{-Zahl mit } H_2O}{NCO\text{-Gehalt}} \quad (3.5)$$

Tabelle 3.1 zeigt ein Zahlenbeispiel für die Berechnung des Mischungsverhältnisses. Bei der Summenbildung zu Beginn der Berechnung muss die OH-Zahl für Wasser gleich 0 gesetzt werden. Erst bei der Addition der OH-Zahl des Wassers zur OH-Zahl des Polyols wird der eigentliche Wert von 6233 ml KOH/g verwendet.

Tabelle 3.1: Zahlenbeispiel für die Berechnung des Mischungsverhältnisses

A-Komponente	OH-Zahl [ml KOH/g]	Wassergehalt [%]	Menge [g]
Großmischung	100	0,023	100
Wasser	0	100	1
Menge an A-Komponente			101
Summe Wassergehalt		1,013	
Summe OH-Zahl	99,010		
Summe OH-Zahl inkl. Wasser	162,142		
B-Komponente	NCO-Gehalt		
Isocyanat	23		
Mischungsverhältnis	52,870		

3.2 Schaumherstellung und Prozesscharakterisierung

3.2.1 Versuchsaufbau

Das Schaumuntersuchungssystem dient wie in Abschnitt 2.6 beschrieben zur Steigprofil- und Steigdruckerfassung. Die Steigprofilanalyse erfolgte mittels Ultraschallgebläsesensor nach der Impuls-Echo-Methode. Dabei wird die Steighöhe über die Laufzeit eines Schallimpulses vom Sensor bis zur Schaumoberfläche und zurück bestimmt. Die hohe Messgenauigkeit wird über die Ventilation der Messstrecke und den im Ultraschallgebläsesensor integrierten Temperaturfühler erreicht. Somit kann man auf die temperaturabhängige Schallgeschwindigkeit schließen. Der zu messende Abstand ergibt sich dann aus dem Produkt von Schallgeschwindigkeit und Schallimpulslaufzeit.

Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau des Schaumuntersuchungssystems, deren wichtigste Komponenten ein Ultraschallsensor vom Typ LR 2-40 PFT mit integriertem axialen Gebläse und Temperaturfühler PT 500, die Steigdruck-Messeinrichtung FPM und die in die Messmechanik eingebaute Lichtschranke ist. Zusätzlich verfügt die Messeinrichtung über zwei Schnittstellen, mit denen ein Rührer und eine Waage in die Messmechanik integriert werden können. Der Rührer wird mittels Fußschalter bedient, wodurch auch der Versuchsbeginn eingeleitet wird. Durch die Kombination der Messtechnik mit einer Laborwaage kann der Gewichtsverlust durch mögliche gasförmige Reaktionskomponenten gemessen werden.

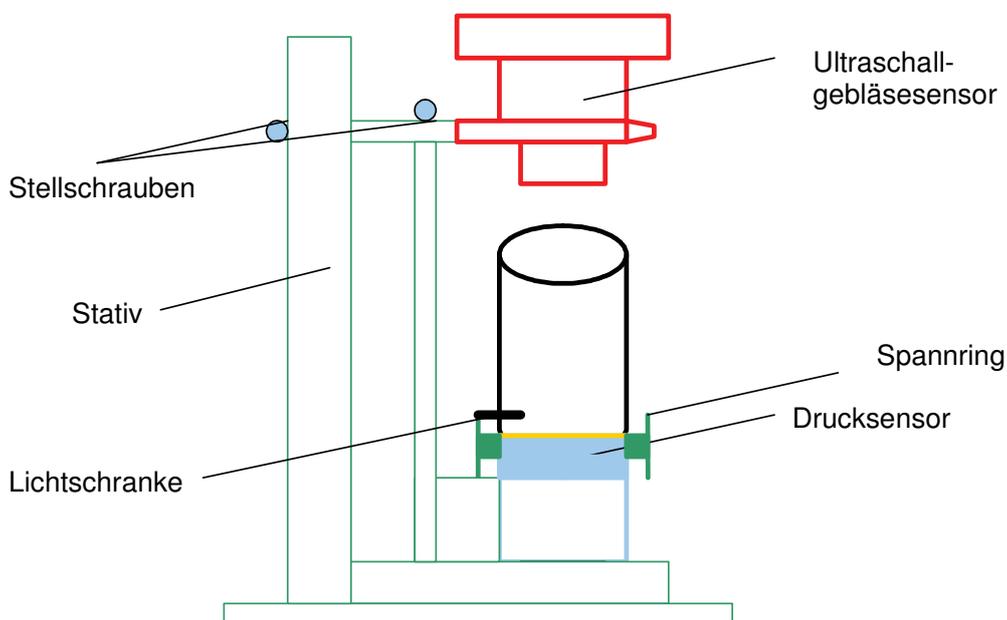


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Schaumanalysesystems
(Hofmann, 2003)

3.2.2 Versuchsdurchführung

Die Bodenplatte der Steigdruck-Messeinrichtung wurde mit einer Polyethylenfolie gegen Kontamination geschützt. Auf die Folie wurde das zylindrische Probengefäß FPM 2 formschlüssig darauf gesteckt und mit dem Spannring gesichert. Am Probengefäß wurde die Füllhöhe von 30 mm gekennzeichnet. Abbildung 3.2 zeigt den Versuchsaufbau mit aufgestecktem Probengefäß.



Abb. 3.2: Versuchsaufbau des Schaumanalysesystems

Zu Beginn einer Messung wurde mittels Nullmessung der Basisabstand bis zum Becherboden gemessen und die Steigdruckmessung tariert. Dann wurden die Messparameter Mischzeit und Versuchszeit, sowie die meteorologischen Daten Raumtemperatur, relative Luftfeuchte und Luftdruck ins Versuchsprogramm eingegeben. Die Mischzeit betrug 15 Sekunden, die Versuchszeit 500 Sekunden.

Anschließend wurde die A-Komponente eingewogen und 20 Sekunden mit einer Drehzahl von 3000 min^{-1} gerührt. Dabei wurde die für das Blasenwachstum notwendige Luft eingerührt. Mit dem Mischungsverhältnis wurde der Verbrauch an B-Komponente berechnet und eingewogen. Über den Fußschalter wurde die Messung mit dem Beginn der Mischzeit gestartet. Nach dem Ablauf dieser Zeitspanne ertönt ein Piepton. Die Mischung wurde bis zur eingezeichneten Markierung in das Probegefäß gelehrt und der Sensor wurde betätigt. Das Messprogramm zeichnet nun das Steigprofil und das Druckprofil auf. An wichtigen Charakterisierungsdaten werden ausgegeben: maximale Höhe, finale Höhe, maximale Geschwindigkeit, Startzeit, Steigzeit, Abbindezeit und maximaler Druck.

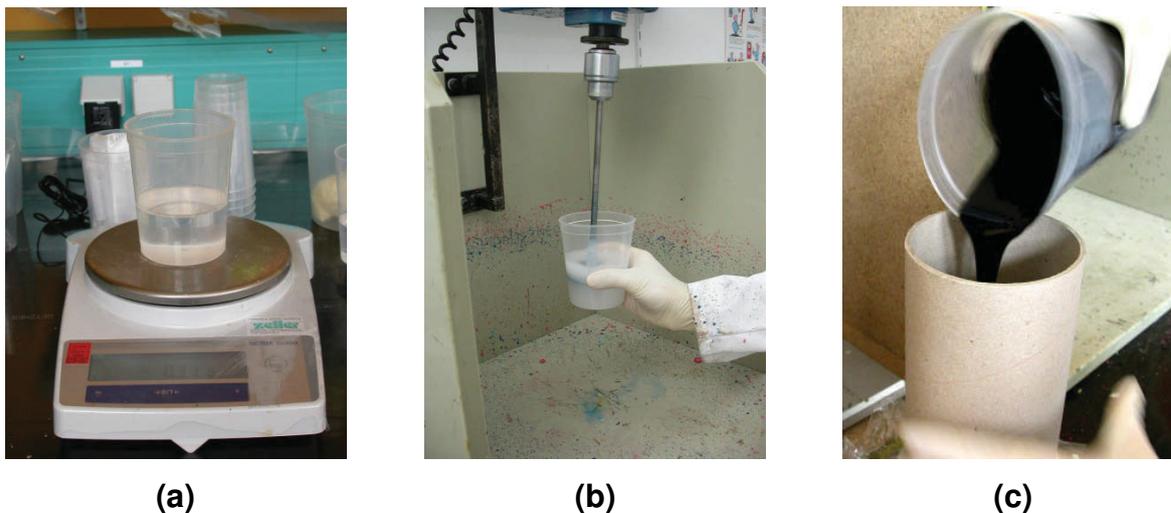


Abb. 3.3: Versuchsdurchführung der Schaumqualifizierung

(a) Einwiegen, (b) Rühren, (c) Einfüllen

3.2.3 Einzelversuche

In den Einzelversuchen wurde der Einfluss eines einzelnen Katalysators auf das Steig- und Druckprofil untersucht. Dabei galt es vor allem die optimale Einsatzmenge des Katalysators herauszufinden. Tabelle 3.2 gibt ausgewählte durchgeführte Einzelversuche wieder. Die angegebene Katalysatormenge bezieht sich jeweils auf einen Ansatz mit 100 g Großmischung.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Einzelversuche

Gelkatalysator 1	Menge V1 [g]	Menge V2 [g]	Menge V3 [g]	Menge V4 [g]
	0,025	0,05	0,1	0,2
Gelkatalysator 2	Menge V1 [g]	Menge V2 [g]	Menge V3 [g]	Menge V4 [g]
	0,15	0,3	0,5	0,7
Gelkatalysator 3	Menge V1 [g]	Menge V2 [g]	Menge V3 [g]	Menge V4 [g]
	0,025	0,05	0,1	0,15
Gelkatalysator 4	Menge V1 [g]	Menge V2 [g]	Menge V3 [g]	Menge V4 [g]
	0,1	0,3	0,5	0,7
Blaskatalysator 1	Menge V1 [g]	Menge V2 [g]	Menge V3 [g]	Menge V4 [g]
	0,025	0,05	0,1	0,2

3.2.4 Synergieversuche

Wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, laufen die Gel- und die Blasreaktion häufig simultan ab. Um die einzelnen Reaktionen zu beschleunigen, muss mit unter-

schiedlichen Katalysatorkombinationen gearbeitet werden. Die Synergieversuche beurteilen den Einfluss des einen Katalysators auf die Wirkungsweise des zweiten. Die für die Synergieversuche verwendeten Kombinationen wurden aufgrund der Ergebnisse der Einzelversuche ausgewählt.

Tabelle 3.3: Durchgeführte Synergieversuche

Kombination 1	Menge Gelkatalysator 1 [g]	Menge Gelkatalysator 2 [g]
	0,05	0,15
Kombination 2	Menge Gelkatalysator 1 [g]	Menge Gelkatalysator 3 [g]
	0,05	0,025
Kombination 3	Menge Gelkatalysator 1 [g]	Menge Gelkatalysator 4 [g]
	0,025	0,3
Kombination 4	Menge Gelkatalysator 2 [g]	Menge Gelkatalysator 3 [g]
	0,5	0,1
Kombination 5	Menge Gelkatalysator 3 [g]	Menge Gelkatalysator 4 [g]
	0,025	0,3
Kombination 6	Menge Blaskatalysator 1 [g]	Menge Gelkatalysator 2 [g]
	1,5	0,15

3.2.5 Reproduzierbarkeit

Mit den Reproduzierbarkeitsversuchen wird die Aussagekraft der Schaumanalyse beurteilt. Dabei werden fünf Schäume der Katalysatorkombination 1 hergestellt und untersucht.

3.3 Physikalische und mechanische Charakterisierungsmethoden

Bei den physikalischen und mechanischen Charakterisierungsmethoden unterscheidet man zwischen Prüfungen, mit denen die strukturellen Gegebenheiten des Schaums bestimmt werden und zwischen Prüfungen, mit denen spezielle Werkstoffeigenschaften festgestellt werden können. Zu der ersten Art von Prüfungen zählen die Porenanalyse, die DSC und die DMA. Die Ermittlung der Federsteifigkeit, des E-Moduls, des Druckverformungsrestes, der Reißfestigkeit und der Reißdehnung gehören zu den Werkstoffcharakterisierungsprüfungen.

Für alle Prüfungen werden mit den ausgewählten Katalysatorkombinationen Musterplatten mit den Abmessungen 300 x 300 x 15 mm hergestellt. Mit einer handelsüblichen Spaltmaschine werden diese Platten von ihrer Ober- und Unterhaut befreit und auf die für die Prüfungen erforderlichen Dicken gespalten. Die Prüfkörper werden dann aus den gespaltenen Platten herausgestanzt.

3.3.1 Porenanalyse

Für die Analyse der Porenstruktur wurde ein Auflichtmikroskop mit integrierter Kamera verwendet, die die aufgenommenen Bilder an das Auswerteprogramm Porescan® weiterleitet. Bei der Herstellung der Proben wurde deren Planparallelität durch das Spalten der Platten auf eine Probendicke von 6 mm gewährleistet. Anschließend wurden die Proben mit Ruß geschwärzt. Dadurch werden die Poren sichtbar, weil nur die Matrix einfärbt wurde. Um zu verhindern, dass sich Ruß auch in den Poren ablagert, wurden die Proben nach dem Einfärbevorgang mit Pressluft gesäubert. Wichtig ist dabei, dass unter einem Abzug gearbeitet wird, da Ruß aggressive Auswirkungen auf die Atemorgane hat. Abbildung 3.4 zeigt den Versuchsaufbau für die Durchführung der Porenanalyse, wie sie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben ist.

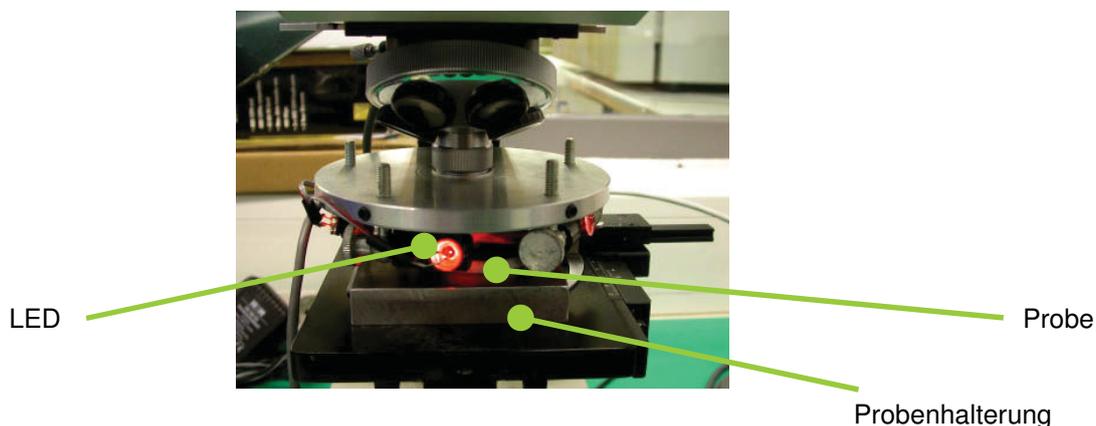


Abb. 3.4: Aufbau der optischen Messtechnik

Die geschwärzte Probe wurde in die Probenhalterung eingespannt. Die Kamera lieferte das Live-Bild direkt an den angeschlossenen PC. Pro Probe wurden fünf Bilder aufgenommen, die dann hinsichtlich der Parameter von Abschnitt 2.5.2 ausgewertet werden.

3.3.2 Differential scanning calorimetry

Die DSC-Messungen wurden in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 11357-1 mit dem Prüfgerät DSC 204 der Firma Netzsch durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte temperatur- und flächenbezogen mit Zinn, Blei und Kupfer. Für die Messung wurde ein Tiegel aus Aluminium und Stickstoff als Spülgas verwendet. Abbildung 3.5 zeigt das Prüfgerät im geschlossenen und im geöffneten Zustand.

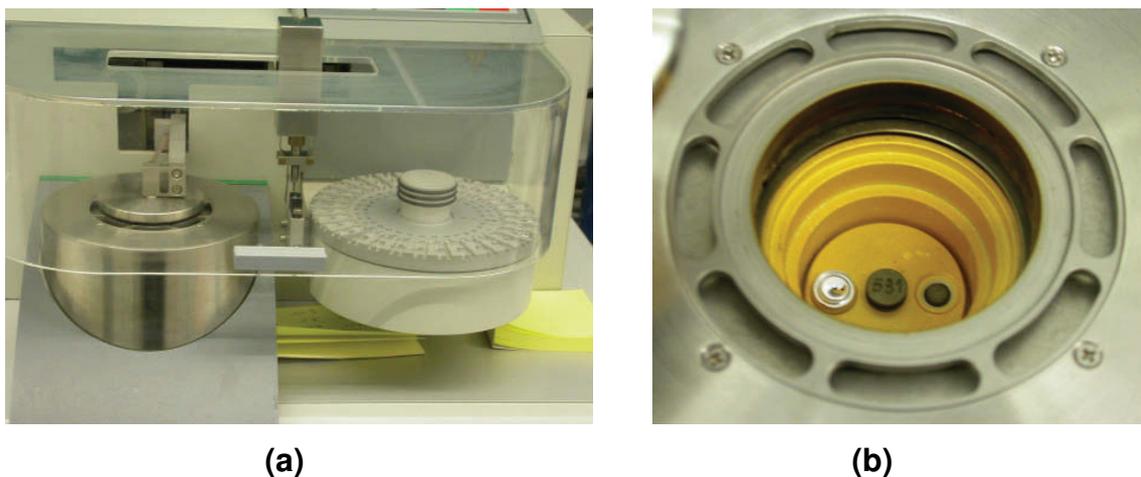


Abb. 3.5: Prüfgerät für die DSC-Messungen

(a) Geschlossene Prüfcelle, (b) geöffnete Prüfcelle mit Referenzprobe

Die Starttemperatur des verwendeten Programms betrug -90°C . Nach dem Erreichen dieser Temperatur wurde die Probe dort für 25 min gehalten und dann mit einer Heizrate von 10 K/min auf 260° aufgeheizt. Anschließend wurde die Probe mit einer Kühlrate von 10 K/min auf eine Endtemperatur von 20°C gebracht. Die Proben wurden einer gespaltenen Platte unter Zuhilfenahme eines Skalpell entnommen. Tabelle 3.4 zeigt die Massen der einzelnen Proben.

Tabelle 3.4: Massen der Probekörper für die DSC-Messung

	Masse des Probekörpers [mg]
Kombination 1	9,399
Kombination 2	5,132
Kombination 3	6,104
Kombination 4	6,358
Kombination 5	6,702

3.3.3 Dynamisch-mechanische Analyse

Die DMA-Messungen wurden mit dem Prüfgerät DMA 242 der Firma Netzsch durchgeführt. Es wurde der Verlauf des Speichermoduls und des Verlustfaktors in Abhängigkeit von der Temperatur bei Druckbeanspruchung unter Stickstoffatmosphäre bestimmt. Der Spülgasstrom betrug 50 ml/min. Die zylindrischen Prüfkörper wurden einer gespaltenen Platte entnommen. Abbildung 3.6 zeigt die Prüfanordnung der DMA-Messung, Tabelle 3.5 die Probenabmessungen der verwendeten Prüfkörper.

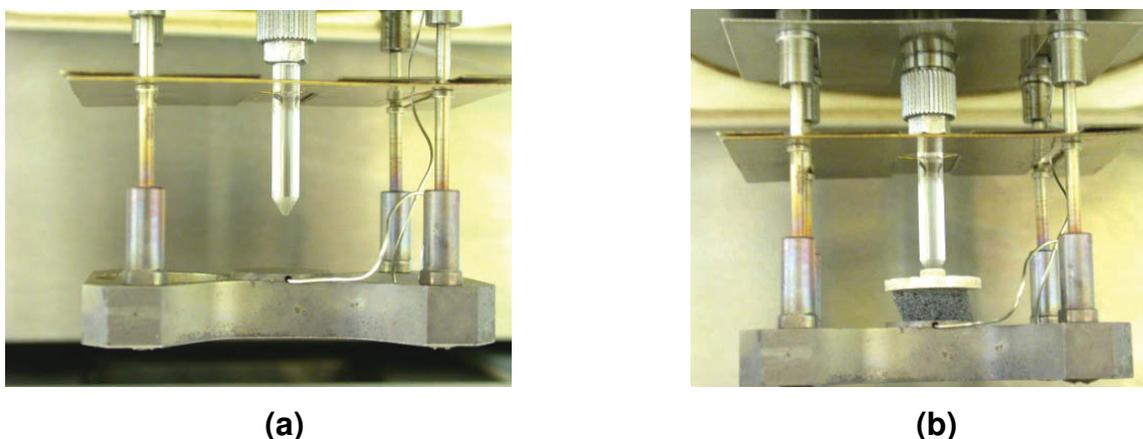


Abb. 3.6: Prüfanordnung der DMA-Messung

(a) Ohne Probekörper, (b) mit Probekörper

Tabelle 3.5: Probenabmessungen bei der Dynamisch-mechanischen Messung

	Probendicke [mm]	Probenquerschnitt [mm²]
Kombination 1	5,29	92,46
Kombination 2	5,40	91,61
Kombination 3	5,60	90,76
Kombination 4	5,22	94,17
Kombination 5	5,44	94,17

Die Starttemperatur des verwendeten Temperaturprogramms betrug -90 °C. Nach dem Erreichen dieser Temperatur wurde mit einer Heizrate von 2 K/min auf die Endtemperatur von 90 °C aufgeheizt. Die Prüfkörper wurden mit fünf verschiedenen Frequenzen belastet: 1 Hertz, 3.33 Hertz, 5 Hertz, 10 Hertz und 33.3 Hertz. Die 10-Hertz-Kurve wird dabei für die Auswertungen verwendet.

3.3.4 Bestimmung der Federsteifigkeit und des E-Moduls

Der Messaufbau „Hydropuls“ dient zur Bestimmung der Federsteifigkeit, des E-Moduls und des Verlustfaktors in Anlehnung an die Norm DIN 53513. Abbildung 3.7 zeigt den schematischen Aufbau der Prüfanordnung der Hydropulsmessung. Der Prüfaufbau verfügt über eine getrennte Kraft- und Wegmessung.

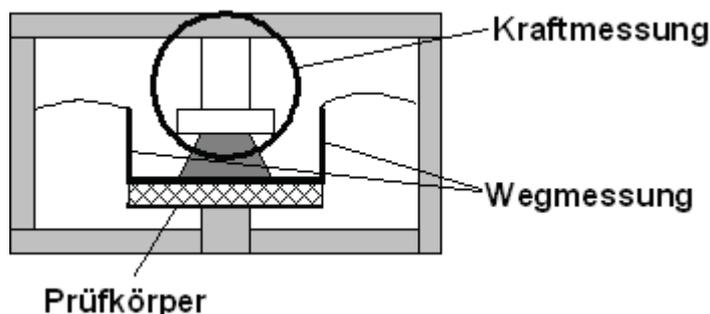


Abb. 3.7: Schematische Prüfanordnung der Hydropulsmessung

Für die Prüfung werden quaderförmige Prüfkörper mit den Dimensionen 200 x 200 x 12 mm verwendet, bei denen die Oberhaut abgespalten wurde.

Vor der eigentlichen Prüfung wurden die Proben mit einer Vorlast von 150N belastet. Dadurch wird eine konstante Ausgangslage geschaffen. Die Prüfkörper wurden zuerst quasistatisch beansprucht. Dabei ist die maximale Einfederung dickenabhängig und betrug mit 3,36 mm 28% der Probendicke. Die Prüfgeschwindigkeit der quasistatischen Messung ist ebenfalls dickenabhängig und betrug 1/20 der maximalen Einfederung, was einem Wert von 0,168 mm/s entspricht. In der quasistatischen Messung wurden die Federkennlinie, die Sekantensteifigkeit und der statische E-Modul bestimmt. Bevor die Sekantensteifigkeit aus der Federkennlinie berechnet werden kann, müssen die Unebenheiten der Probenoberfläche mit einem Algorithmus korrigiert werden. Für die Berechnung der Sekantensteifigkeit wurde der Bereich zwischen 4-12% Einfederung verwendet. Anschließend wurden die Prüfkörper mit einer Frequenz von 10 Hertz sinusförmig beansprucht. Mit den Ergebnissen der dynamischen Beanspruchung wird der dynamische E-Modul bestimmt. Die Prüfung wurde jeweils 3 und 19 Tage nach dem Produktionsdatum der Platten durchgeführt.

3.3.5 Bestimmung des Druckverformungsrests

Für die Bestimmung des DVR werden quaderförmige Prüfkörper mit den Dimensionen 15 x 15 x 12 mm verwendet. Bei dieser Prüfung werden zwei unterschiedliche Methoden angewendet: Die Prüfkörper werden entweder 72h bei Raumtemperatur oder 22h bei 70°C in die Prüfvorrichtung, die eine Stauchung auf 50% der Ausgangsdicke gewährleistet, eingespannt. Dabei sind die Ergebnisse nach der zweiten Methode ausschlagkräftiger.

Vor dem Prüfungsbeginn wurde die Ausgangsdicke der Prüfkörper bestimmt. Nach dem Ablauf der Prüfzeit wurde die Dicke der Proben 0 min und 30 min nach dem Wegnehmen der Prüflast gemessen, wobei der Wert bei 30 min für die Berechnung des Druckverformungsrestes nach (2.26) verwendet wird. Abbildung 3.8 zeigt die Prüfvorrichtung für die Bestimmung des DVR.

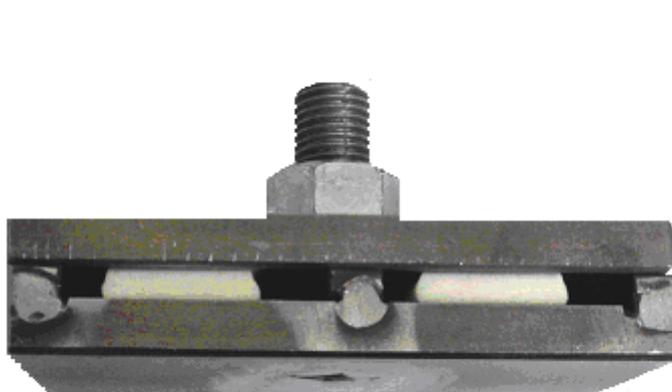


Abb. 3.8: Prüfvorrichtung für die Bestimmung des Druckverformungsrestes

3.3.6 Bestimmung der Reißfestigkeit und der Reißdehnung

Der Zugversuch zur Bestimmung der Reißfestigkeit und der Reißdehnung wird in Anlehnung an die Norm DIN 53455 durchgeführt. Als Prüfkörper wurde der Probekörper Nr. 4 verwendet. Die einzige Normabweichung ist die Prüfkörperdicke, die in diesem Fall $5,3 \pm 0,2$ mm betrug.

Die Zugprüfung wird bei Raumtemperatur mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 100 mm/min durchgeführt. Als Krafteinleitung wird eine 1000N-Kraftdose verwendet.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Schaumherstellung und Prozesscharakterisierung

4.1.1 Einzelversuche

Die Charakterisierungsdaten der nach Tabelle 3.2 durchgeführten Einzelversuche sind in den Tabellen 4.1 – 4.5 wiedergegeben. Die Gelkatalysatoren 1, 2 und 3 sorgen für eine frühe Isocyanat-Polyol-Reaktion, während der Katalysator 4 in der letzten Phase der Gelreaktion seine Wirkungsweise entfaltet. Der ausgewählte Blaskatalysator sorgt für eine vermehrte Produktion des Treibgases und führt so zu einer höheren Steiggeschwindigkeit.

Tabelle 4.1: Gelkatalysator 1 – Einzelversuche

	h_{Steig} [mm]	v_{Steig} [mm/s]	t_{Start} [s]	t_{Ab} [s]	p_{Steig} [Pa]
0,025 T Gelkat 1	79	0,5	58	158	6205
0,05 T Gelkat 1	77	0,7	39	92	5122
0,1 T Gelkat 1	79	1,0	30	75	5051
0,2 T Gelkat 1	85	1,6	22	52	5420

Tabelle 4.2: Gelkatalysator 2 – Einzelversuche

	h_{Steig} [mm]	v_{Steig} [mm/s]	t_{Start} [s]	t_{Ab} [s]	p_{Steig} [Pa]
0,15 T Gelkat 2	80	0,2	75	296	4763
0,3 T Gelkat 2	85	0,4	44	184	5675
0,5 T Gelkat 2	96	0,6	34	149	5227
0,7 T Gelkat 2	99	0,6	26	132	5768

Tabelle 4.3: Gelkatalysator 3 – Einzelversuche

	h_{Steig} [mm]	v_{Steig} [mm/s]	t_{Start} [s]	t_{Ab} [s]	p_{Steig} [Pa]
0,025 T Gelkat 3	84	0,4	106	238	4548
0,05 T Gelkat 3	94	0,9	57	129	4997
0,1 T Gelkat 3	90	1,0	41	99	5320
0,15 T Gelkat 3	106	1,6	28	78	7049

Tabelle 4.4: Gelkatalysator 4 – Einzelversuche

	h_{Steig} [mm]	v_{Steig} [mm/s]	t_{Start} [s]	t_{Ab} [s]	p_{Steig} [Pa]
0,1 T Gelkat 4	54	0,0	52	1160	485
0,3 T Gelkat 4	75	0,1	30	445	4744
0,5 T Gelkat 4	79	0,2	27	254	6741
0,7 T Gelkat 4	79	0,2	19	183	6628

Tabelle 4.5: Blaskatalysator 1 – Einzelversuche

	h_{Steig} [mm]	v_{Steig} [mm/s]	t_{Start} [s]	p_{Steig} [Pa]
0,05 T Blaskat 1	54	0,1	28	0
0,3 T Blaskat 1	75	0,3	17	0
0,5 T Blaskat 1	79	0,6	14	0

Die Faktoren Startzeit, maximale Geschwindigkeit und maximaler Druck sind charakterisierend für die Wirkungsweise der Katalyse. In den Abb. 4.1 bis 4.3 sind die Ergebnisse der Einzelversuche nochmals grafisch dargestellt.

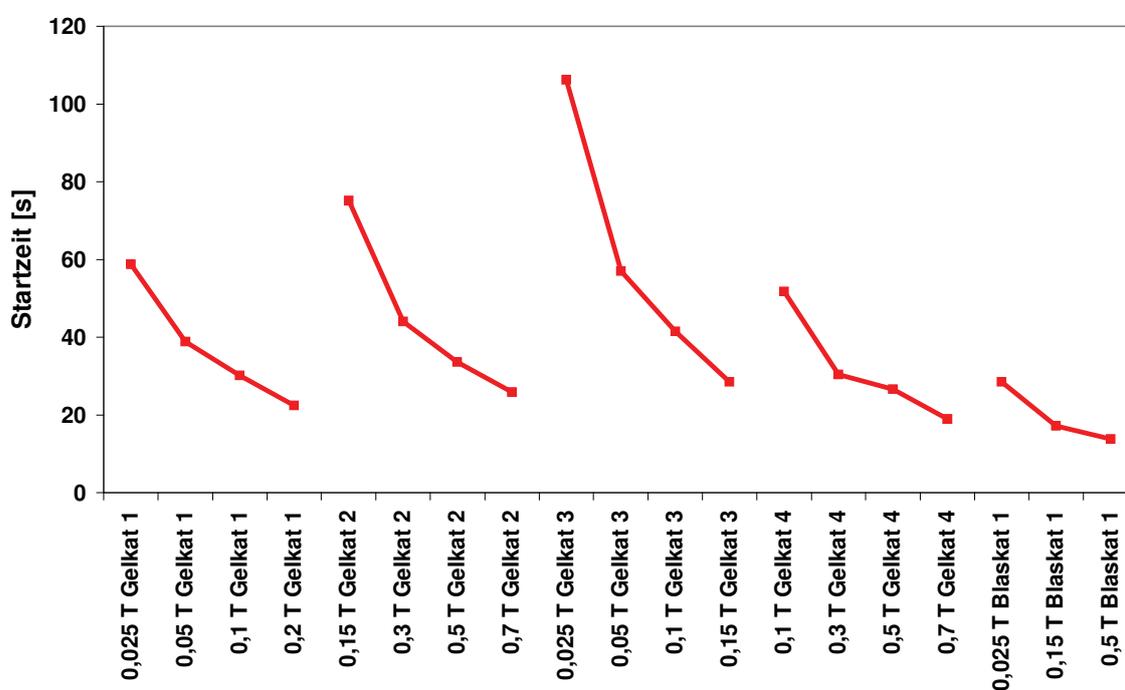


Abb. 4.1: Vergleich der Startzeiten für die Einzelversuche

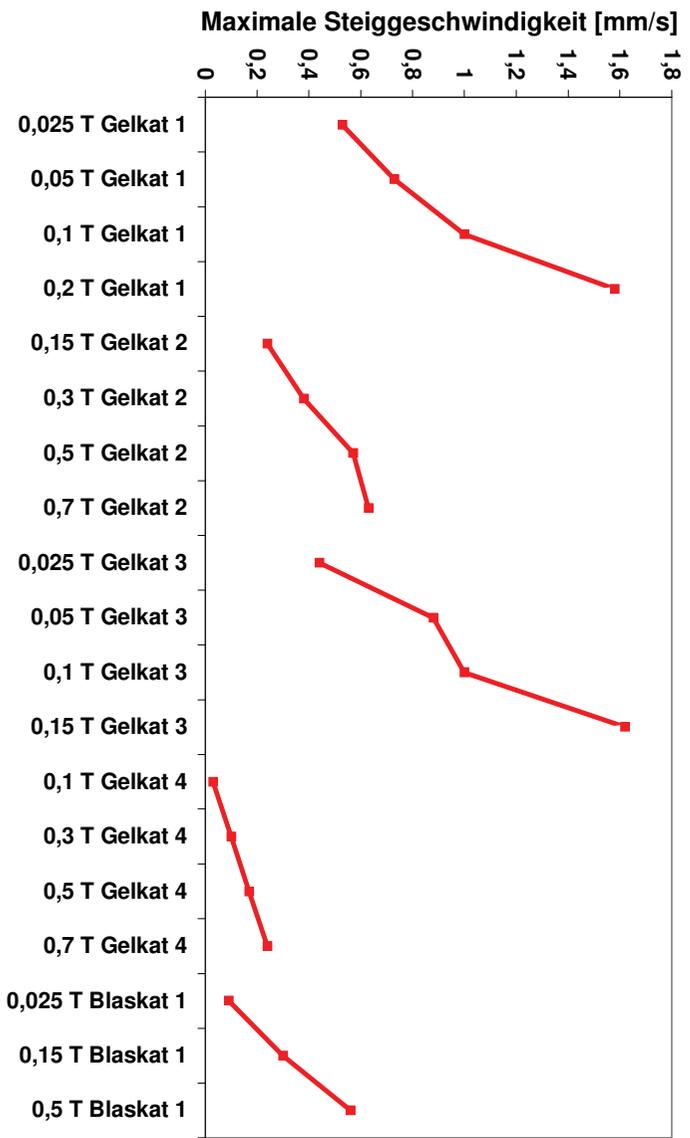


Abb. 4.2: Vergleich der maximalen Steiggeschwindigkeiten für die Einzelversuche

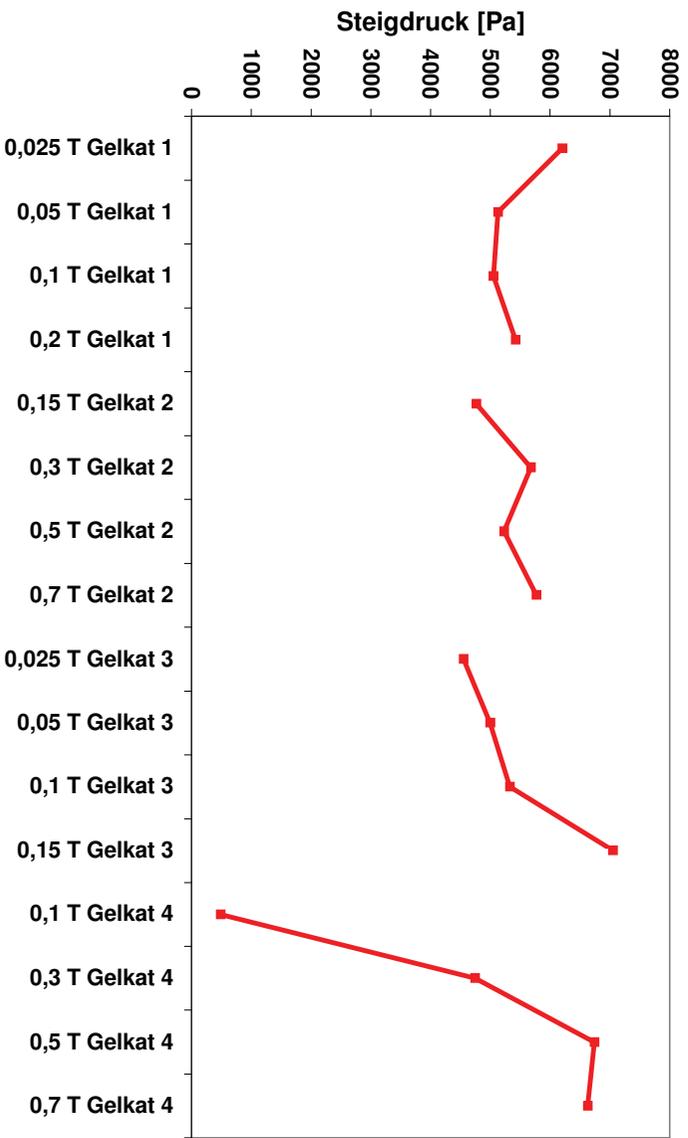


Abb. 4.3: Vergleich der maximalen Drücke für die Einzelversuche

Aus Abb. 4.1 lässt sich erkennen, dass die Startzeit nicht linear von der Menge an zugegebenem Katalysator abhängt. Je mehr Katalysator im Schaum vorhanden ist, desto früher beginnt er zu expandieren.

Für die Abhängigkeit der Höhe der maximalen Geschwindigkeit gilt dasselbe wie für die Startzeiten. Die Abhängigkeiten verhalten sich ebenfalls nicht linear.

Um eine homogene Zellstruktur zu erhalten, ist der Druckaufbau im Schaum während der chemischen Reaktionen sehr wichtig. Abbildung 4.3 zeigt, dass Schäume, die nur mit Blaskatalysatoren rezipiert sind, keinen Druck aufbauen. Durch den alleinigen Einsatz von Blaskatalysatoren wird die Bildung des Treibgases beschleunigt. Deshalb befindet sich beim Ausbilden der Zellwände kein Treibgas mehr in den Zellen und es kann kein Druck aufgebaut werden.

Bei Einzelkatalysen basierend auf Blaskatalysatoren kann vom Messprogramm keine realistische Abbindezeit gemessen werden. Das Messprogramm wertet die Abbindezeit normalerweise über den ersten Anstieg der Druckkurve aus. Da bei diesen Versuchen keine Druckkurve existiert, wird die Abbindezeit über den ersten Anstieg der Grundlinienschwankungen ausgewertet und entspricht deshalb nicht der Realität.

Einzelkatalysen werden in der Polyurethanchemie sehr selten eingesetzt, da es ja die Blasreaktion und die Gelreaktion zu verstärken gilt. Deshalb dienen diese Ergebnisse nur als Stütze bei der Wahl der Katalysatorkombinationen für die Synergieversuche.

4.1.2 Synergieversuche

In den Synergieversuchen werden die Auswirkungen eines Katalysators auf die Wirkungsweise eines zweiten untersucht. Als Beispiel für deutlich sichtbare Synergieeffekte dienen die Analysekurven der Katalysatorkombination 3. Bei diesem Versuch wurde der Gelkatalysator 1, der den Beginn der Isocyanat-Polyol-Reaktion verstärkt, mit dem Gelkatalysator 4, der zur Schaumstabilisierung in der finalen Reaktionsphase des Polyurethanschaums eingesetzt wird, kombiniert. Abbildungen 4.1 bis 4.3 zeigen die Analysekurven der Synergieeffekte.

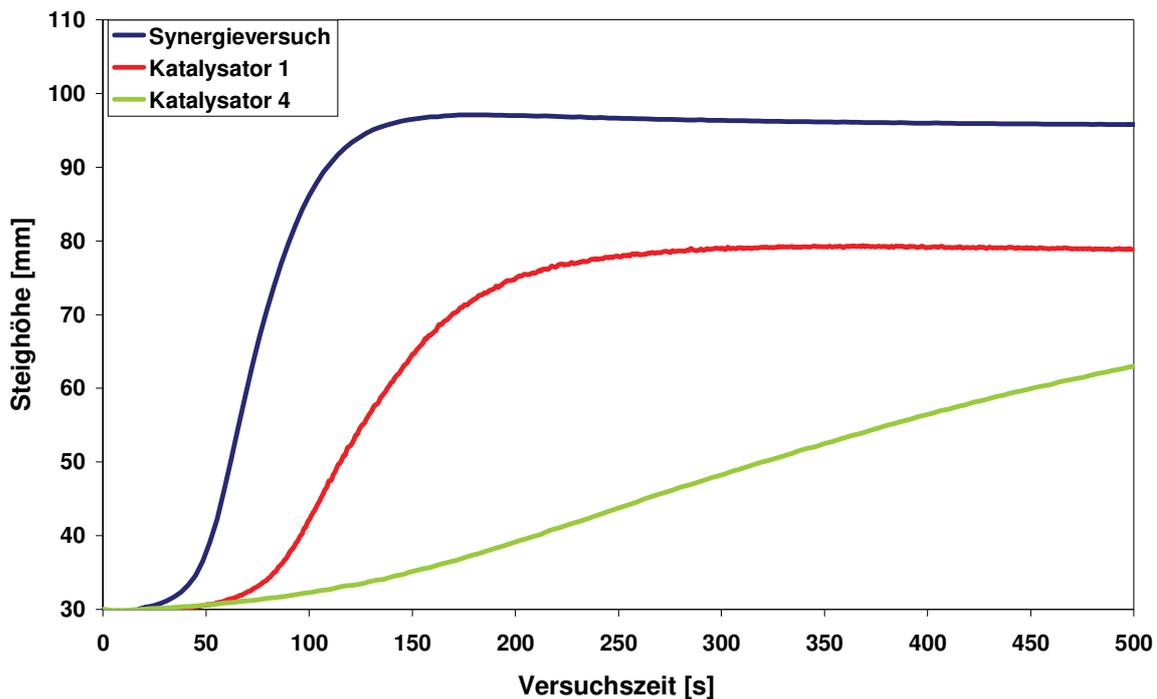


Abb. 4.4: Steighöhe in Abhängigkeit der Versuchszeit für die Kombination 3

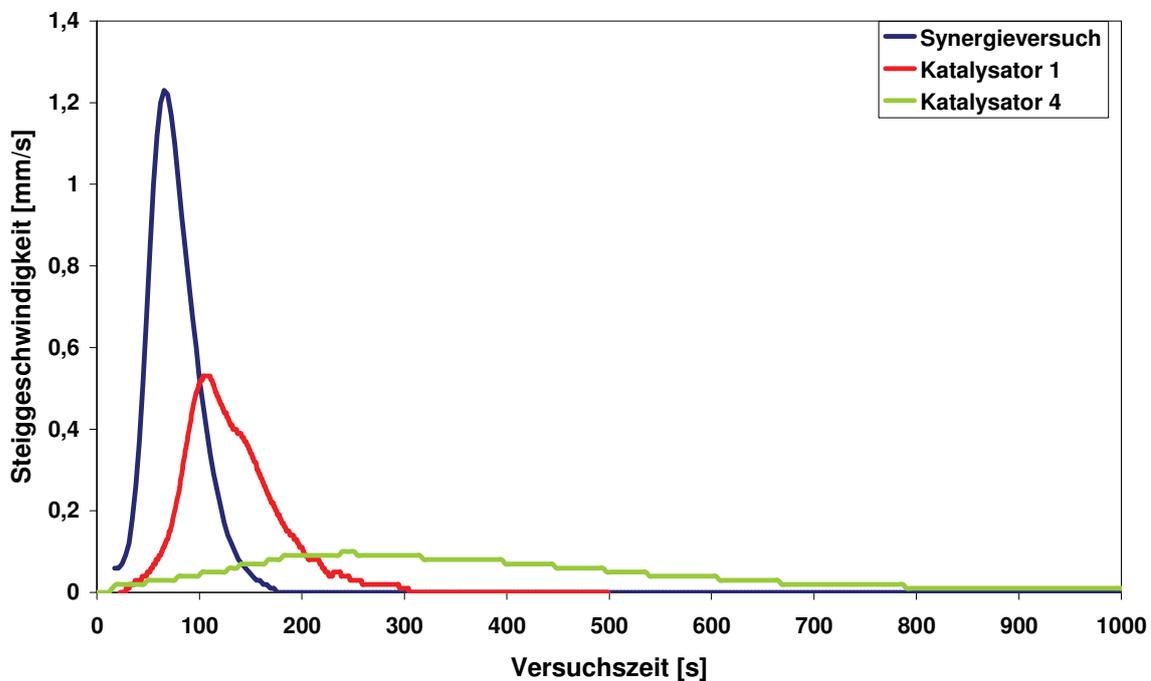


Abb. 4.5: Geschwindigkeit in Abhängigkeit der Versuchszeit für die Kombination 3

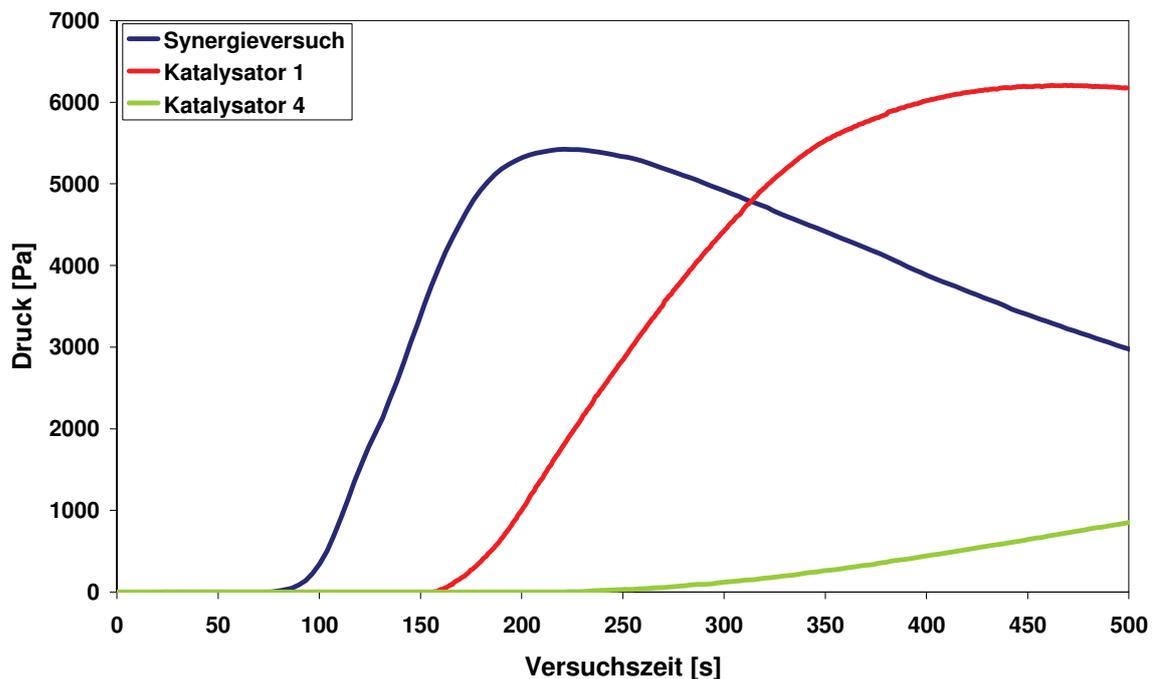


Abb. 4.6: Druck in Abhängigkeit der Versuchszeit für die Kombination 3

Gemäß den Resultaten aus den Einzelversuchen müsste man ein Steigprofil erhalten, welches zwischen der roten und der grünen Kurve verläuft. Der Synergieversuch zeigt jedoch, dass eine Kombination der beiden Katalysatoren zu einer eindeutigen Verbesserung des Steigverhaltens führt. Das gleiche gilt für die Verläufe von Steiggeschwindigkeit und Steigdruck. Für die Berechnung der maximalen Werte der Steighöhe und des Steigdruckes wird das arithmetische Mittel verwendet, für die maximale Steiggeschwindigkeit wird die Summe der Ergebnisse der Einzelversuche verwendet. Bei der Betrachtung des Steigdruckverlaufes erreicht man mit dem alleinigen Einsatz von Katalysator 1 im Vergleich zum Synergieversuch ein höheres Druckmaximum, aber eine schlechtere Abbindezeit. Die Einzelverwendung des Katalysators 4 führt zu einem verzögerten Druckaufbau. Der Synergieversuch zeigt im Vergleich zu den Einzelversuchen einen optimalen Druckverlauf mit einem Maximum bei 5408 Pa.

Die Abb. 4.7 bis 4.9 zeigen den Vergleich zwischen den gemessenen und den berechneten Kenngrößen Startzeit, maximale Steiggeschwindigkeit und maximaler Druck. Negative Synergieeffekte treten bei allen Ergebnissen der Kombination 6 auf und bei den Ergebnissen für die Geschwindigkeiten bei der Kombination 4.

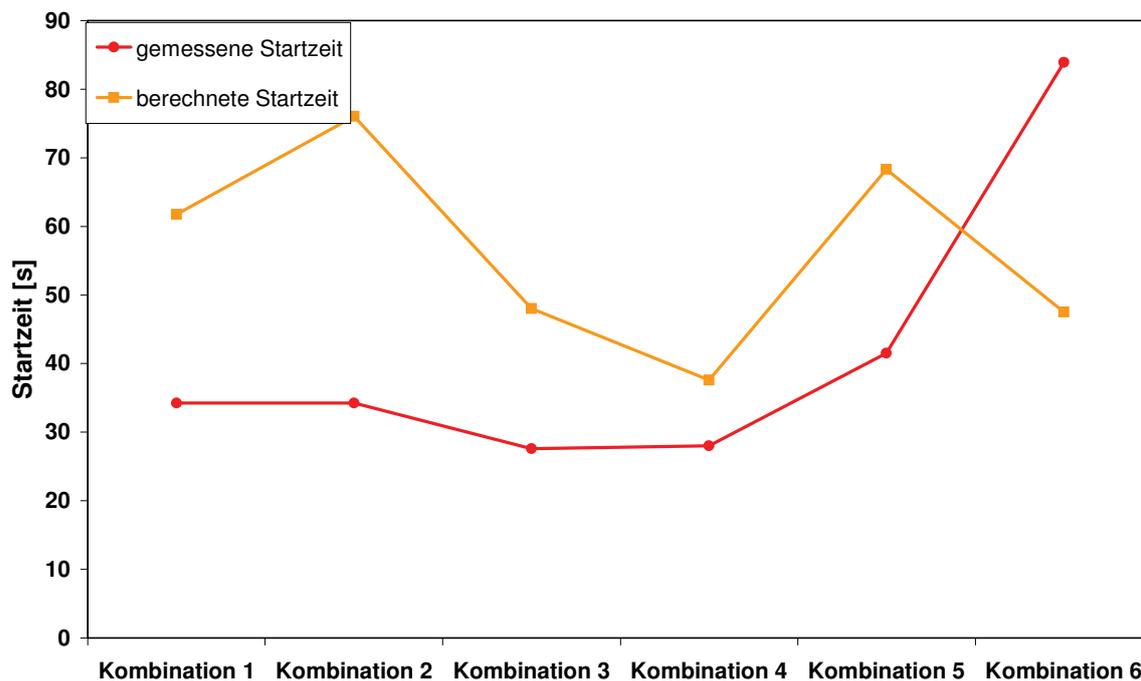


Abb. 4.7: Gemessene und berechnete Startzeiten für die Kombinationen

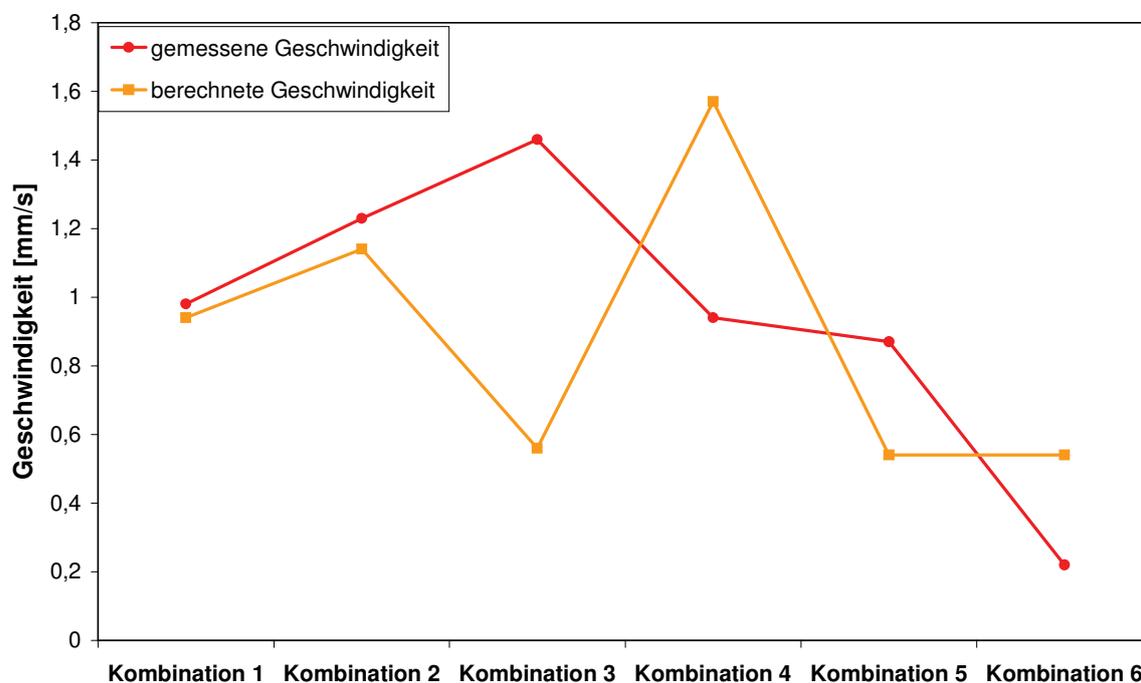


Abb. 4.8: Gemessene und berechnete Geschwindigkeiten für die Kombinationen

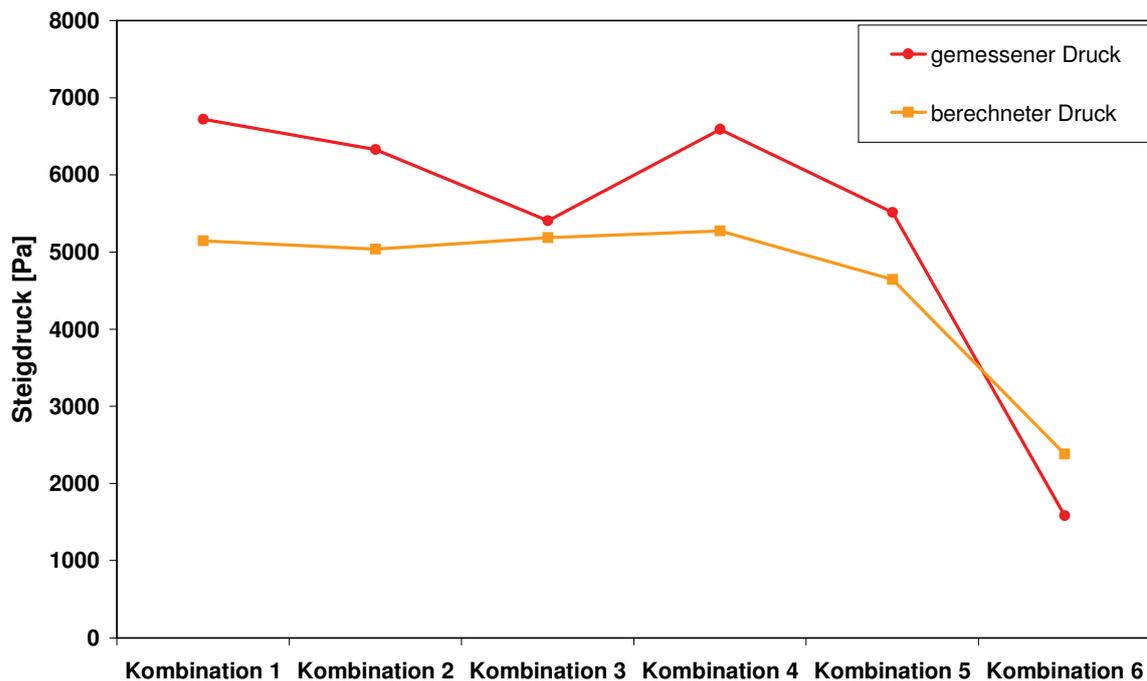


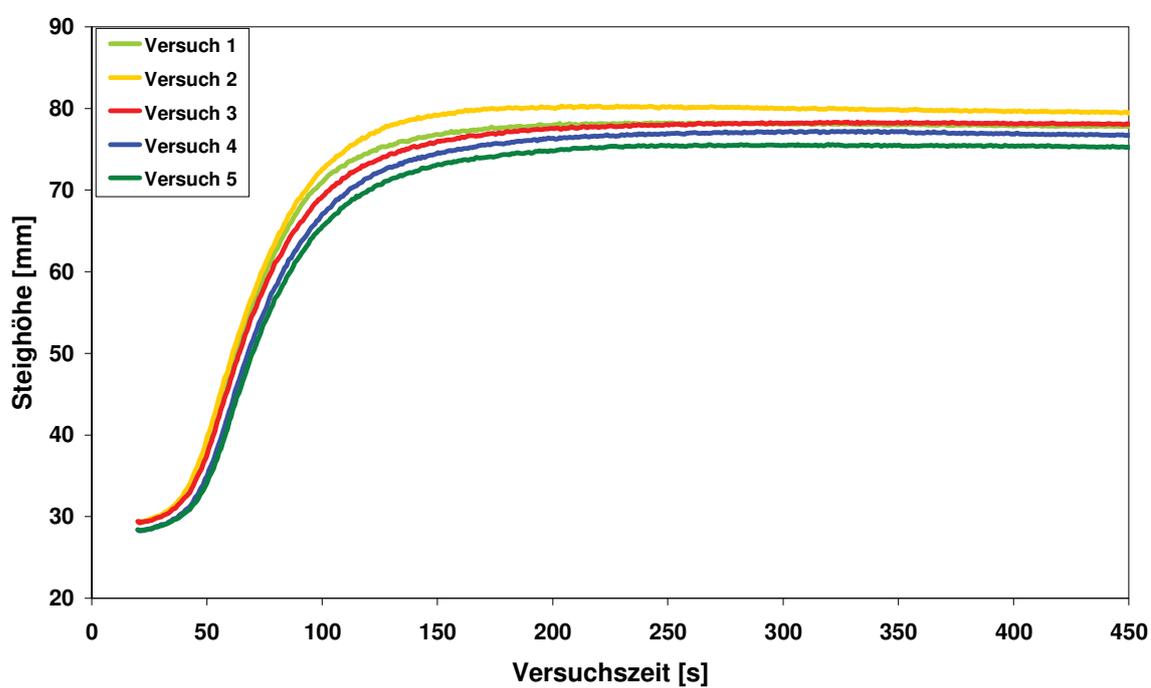
Abb. 4.9: Gemessene und berechnete Maximaldrücke für die Kombinationen

4.1.3 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeitsversuche dienen der Überprüfung der Gleichmäßigkeit der durchgeführten Versuche, damit diese in den Produktionskreislauf zur fortwährenden Kontrolle und Analyse der Polyurethanschäume eingebaut werden kann. Als Parameter werden die Steighöhe, die Steiggeschwindigkeit und die Abbindezeit verwendet. Der Steigdruck aufgrund seiner formulierungsunabhängigen Schwankungsbreite nicht als Kontrollfunktion in der Qualitätssicherung eingesetzt werden kann. Die Verläufe der Steighöhe und der Steiggeschwindigkeit sind in Abb. 4.10 und Abb. 4.11 dargestellt. Daran lässt sich erkennen, dass sich die Untersuchungen mit dem Ultraschallgebläsesensor sehr gut in das innerbetriebliche Qualitätsmanagement integrieren lassen. Die Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsversuche sind inklusive Mittelwert und Standardabweichung der Tabelle 4.6 zu entnehmen.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsversuche

	h_{Steig} [mm]	v_{Steig} [mm/s]	t_{Ab} [s]
Versuch 1	78	0,9	76
Versuch 2	80	0,9	79
Versuch 3	78	0,9	82
Versuch 4	77	0,9	87
Versuch 5	75	0,9	87
Mittelwert	77,6	0,9	81,2
Standardabweichung	1,82	0,0	4,08

**Abb. 4.10:** Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsversuche – Steighöhe

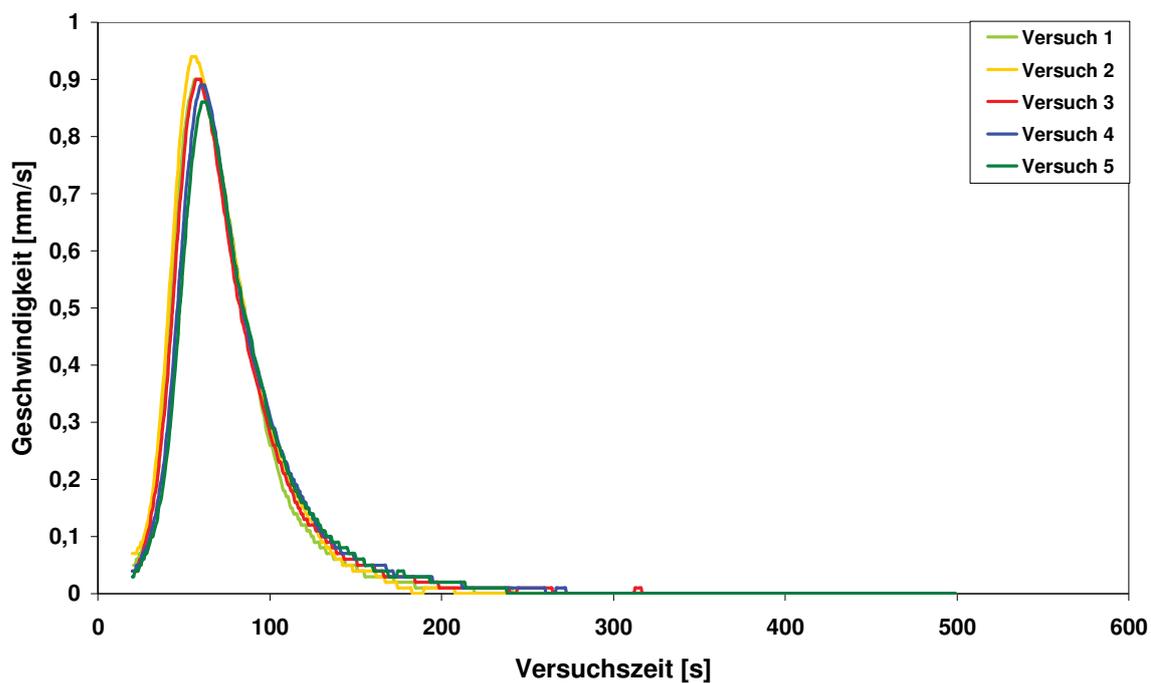


Abb. 4.11: Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsversuche – Steiggeschwindigkeit

4.2 Physikalische und mechanische Charakterisierungsmethoden

4.2.1 Porenanalyse

Mit der mikroskopischen Porenanalyse wird die Porenstruktur unter zu Hilfenahme der flächen- und objektbezogenen Parameter charakterisiert.

Tabelle 4.7: Flächenbezogene Parameter

	Zelldichte [1/mm ²]	Zelltrennungen	Anisotropie
Kombination 1	69	51	1,04
Kombination 2	71	49	1,01
Kombination 3	80	48	1,04
Kombination 4	59	37	1,02
Kombination 5	72	42	1,04

Tabelle 4.8: Objektbezogene Parameter

	Porenrundheitsklasse [-]	Porenflächenklasse [μm^2]
Kombination 1	0,83	8489
Kombination 2	0,85	8319
Kombination 3	0,84	7217
Kombination 4	0,86	9531
Kombination 5	0,87	7780

Die in Abb. 12 dargestellten Bilder der Porenanalyse sind Ausschnitte im Millimeterbereich. Dadurch kann kein signifikanter Unterschied in der Porenstruktur zwischen den einzelnen Schäumen ausgemacht werden. Normalerweise lässt sich von der Zelldichte und der Porengröße auf die Steifigkeit der Schäume schließen. Schäume mit kleinen Poren sind generell steifer. Um einen Anstieg der Steifigkeit aufgrund der Porenstruktur ausmachen zu können, müsste die Zelldichte eines Schaums ungefähr doppelt so groß sein als die Ergebnisse eines anderen Schaums.

4.2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Aus den DSC-Versuchen erhält man Informationen über den Glasübergang und die Hartsegmentmelzpunkte. Die Auswertegrößen für den Glasübergang sind die Mittelpunktstemperatur und die Differenz der spezifischen Wärmekapazität. Für die Reaktionspeaks HS (Hartsegmentpeaks) sind die Peaktemperatur und die Fläche unterhalb des Peaks maßgebend. Tabelle 4.9 zeigt die Ergebnisse der DSC-Messungen, Abb. 4.13 zeigt die DSC-Kurve der Kombination 1 – Schäume, und Abb. 4.14 die einzelnen DSC-Kurven im Vergleich.

Tabelle 4.9: Ergebnisse der DSC-Messungen

	Glasübergang [°C]	HS 1 - Peak [°C]	HS 1 - Fläche [J/g]	HS 2 - Peak [°C]	HS 2 - Fläche [J/g]
Kombination 1	-51,8	73,4	7,3	155,9	2,1
Kombination 2	-53,3	58,3	6,1	155,4	2,4
Kombination 3	-52,8	60,8	6,7	156,0	2,0
Kombination 4	-54,6	58,9	6,2	153,4	2,3
Kombination 5	-54,0	61,6	5,4	154,7	2,9

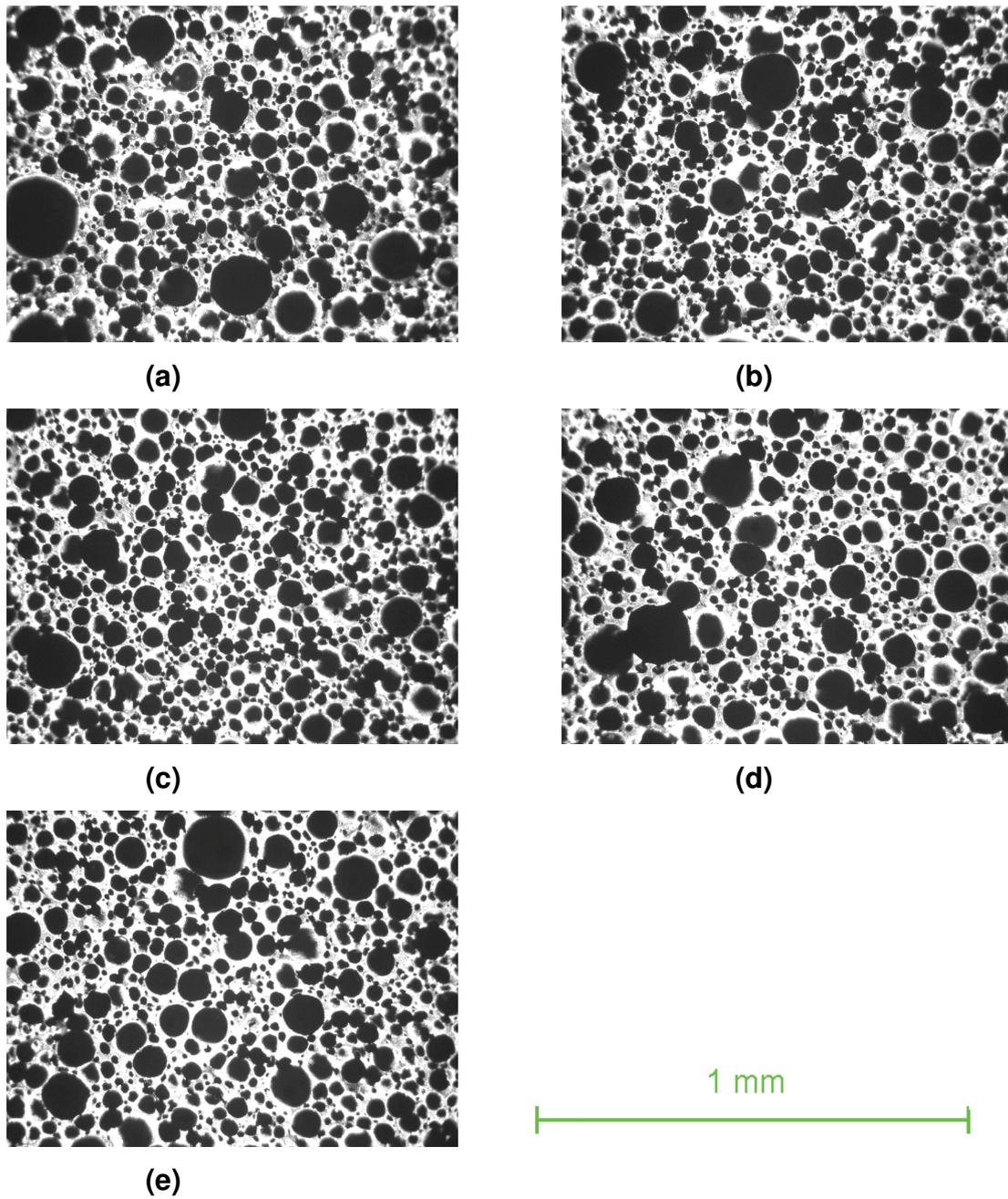


Abb. 4.12: Porenanalyse

(a) Kombination 1, (b) Kombination 2, (c) Kombination 3,
(d) Kombination 4, (e) Kombination 5

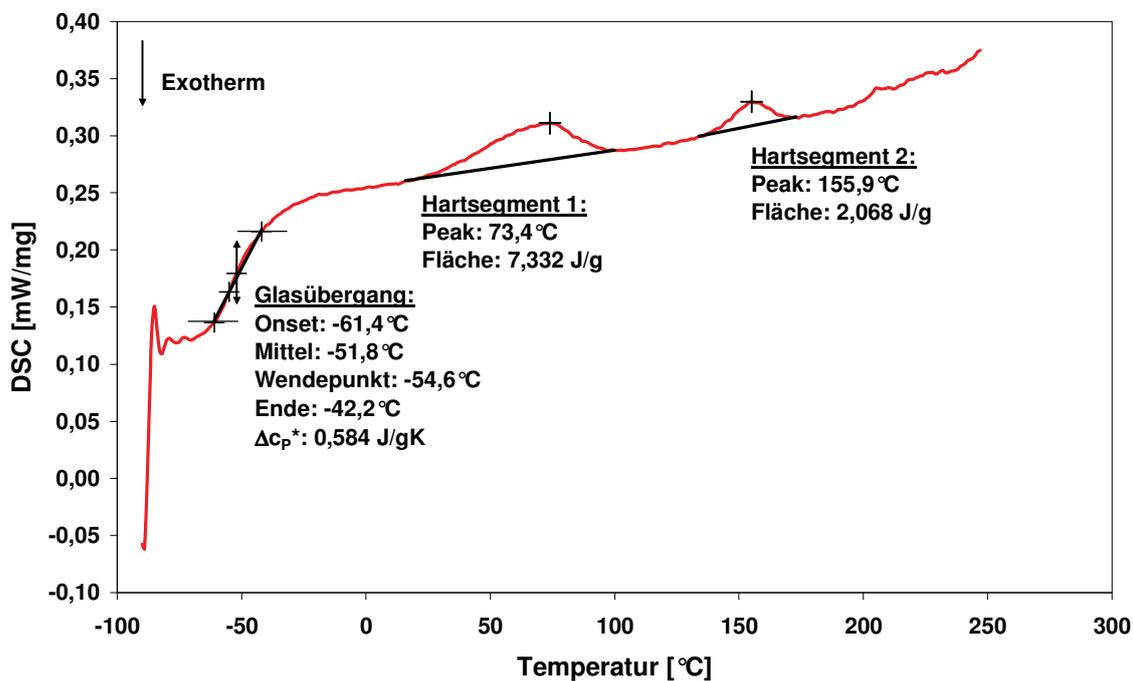


Abb. 4.13: DSC-Kurve der Kombination 1

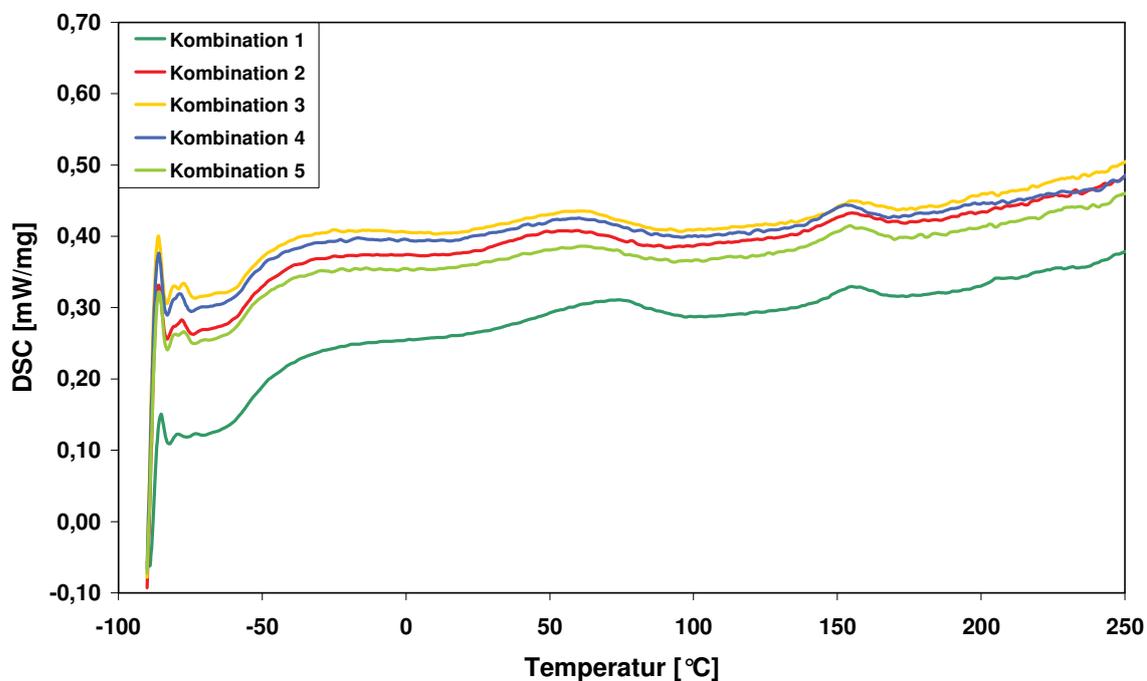


Abb. 4.14: DSC-Kurven im Vergleich

Da es sich beim Glasübergang nicht um eine einheitliche Temperatur, sondern um einen bestimmten Temperaturbereich handelt, sind die Unterschiede in den Ergebnissen zu gering, um sie auf die Katalysatorkombination zurückführen zu können. Die Verläufe der Kurven sind beinahe identisch, d.h. die Katalysatorvariationen wirken sich nicht auf die physikalischen Eigenschaften des Werkstoffs aus.

4.2.3 Dynamisch-mechanische Analyse

Die Ergebniskurven der dynamisch-mechanischen Analyse dienen vor allem zur Bestimmung des frequenz- und temperaturabhängigen Dämpfungsverhaltens und des Speichermodulverlaufes. Zusätzlich lässt sich die Glasübergangstemperatur entweder durch den Abfall des Speichermoduls über die Tangentenmethode bzw. durch das Maximum des temperaturabhängigen Verlustfaktors ermitteln. Dabei gilt aber, dass der Glasübergang, wenn er über den Verlustfaktorverlauf ausgewertet wird, zu höheren Temperaturen verschoben wird, als bei einer Auswertung mittels Tangentenmethode. Tabelle 4.10 zeigt die Ergebnisse der DMA-Messungen bei 10 Hz.

Tabelle 4.10: Ergebnisse der DMA-Messungen

	Glasübergang [°C]	E' [MPa] bei RT	tan δ bei RT
Kombination 1	-39,3	0,56	0,13
Kombination 2	-43,0	0,78	0,13
Kombination 3	-41,3	0,84	0,13
Kombination 4	-42,3	0,59	0,15
Kombination 5	-42,6	0,78	0,12

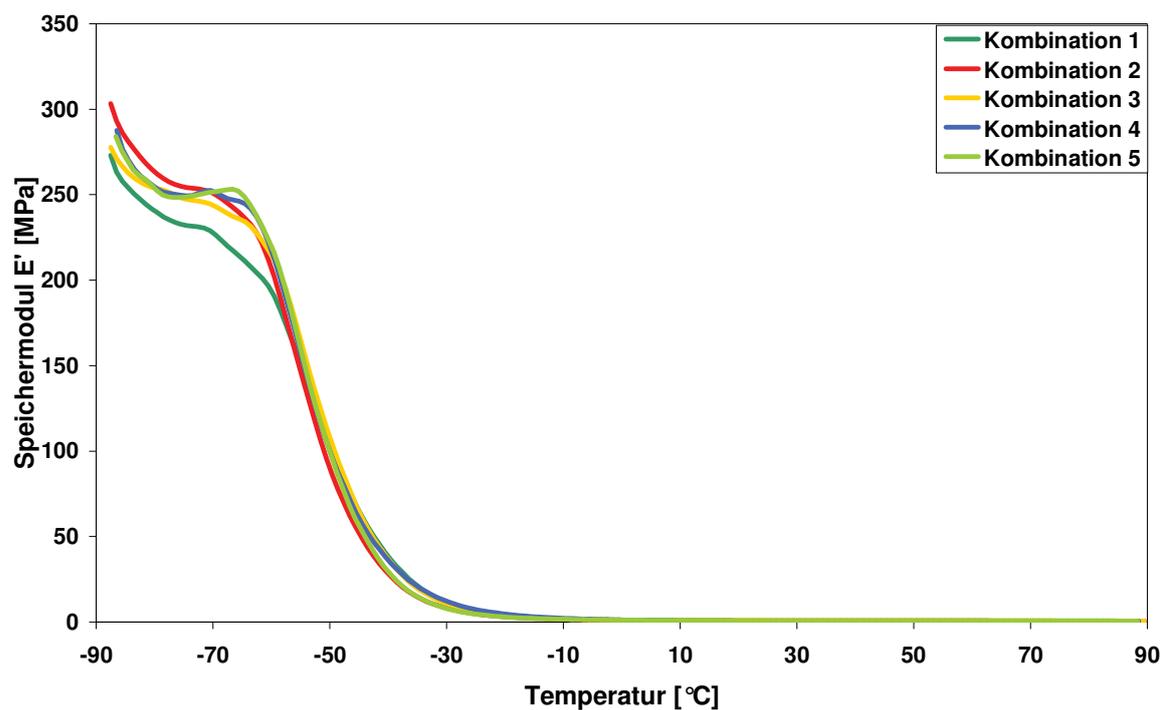


Abb. 4.15: Speichermodulverlauf der unterschiedlichen Katalysatorkombinationen

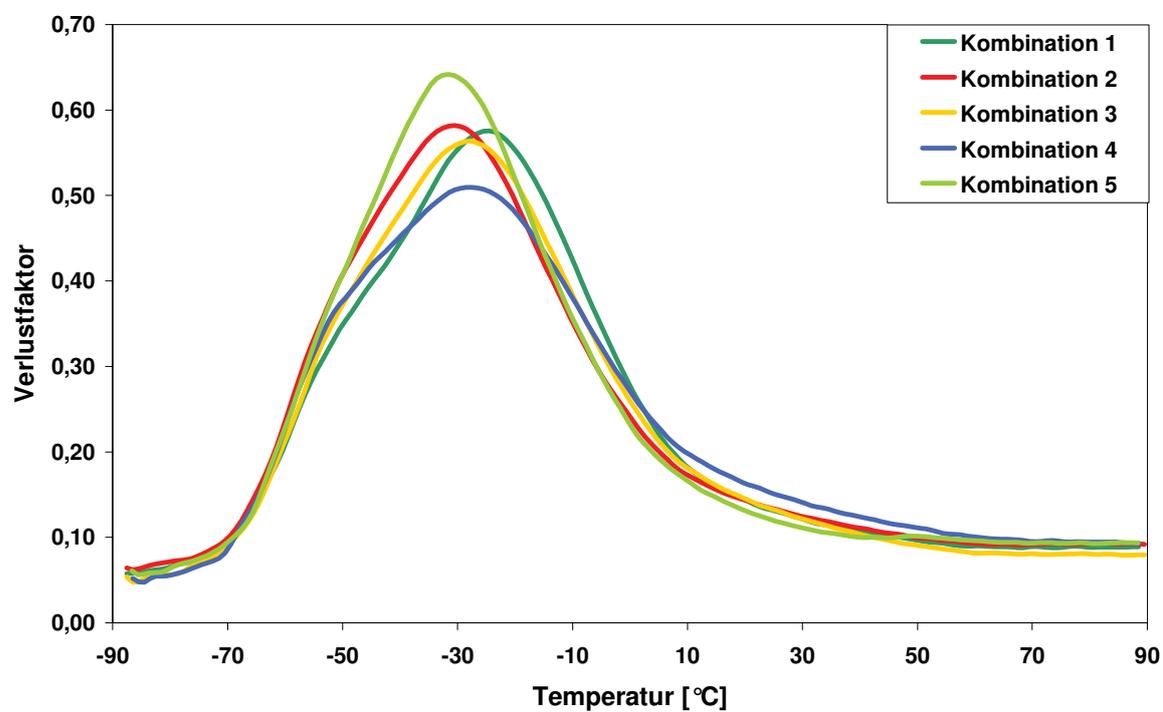


Abb. 4.16: Verlustfaktorverlauf der unterschiedlichen Kombinationen

Wie schon bei den Ergebnissen der DSC-Messung erkennt man keinen erwähnenswerten Unterschied im Glasübergangsbereich zwischen den unterschiedlichen Kombinationen. Vergleicht man die Messergebnisse des Verlustfaktors mit denen der Hydropuls, so erkennt man gewisse Unterschiede. Diese lassen sich durch die unterschiedlichen Pressungen während der Prüfungen erklären. Bei den DMA-Messungen liegt die Pressung im Mikrometerbereich (30 μm), die Hydropulsmessungen werden mit Pressungen von bis zu 10% der Probendicke durchgeführt. Dadurch verhält sich der Prüfkörper während der Hydropulsmessung viel steifer als bei der DMA-Messungen. Außerdem handelt es sich bei der Bestimmung des Verlustfaktors bei Raumtemperatur aus der DMA-Kurve um eine Ein-Punkt-Messung, während bei der Hydropulsmessmethode der Verlauf des Verlustfaktors in Abhängigkeit der Pressung aufgenommen wird, wo man sich schon ab dem zweiten Messpunkt im Überlastbereich befindet.

Die Dämpfungswerte der Grundformulierung betragen bei Raumtemperatur normalerweise 0,15. Die Messergebnisse stellen daher nur eine geringe Abweichung von diesem Standardwert dar. Bei einem Polyurethanschaumstoff treten normalerweise ab einem Ergebnis von 0,4 sichtbare Dämpfungseigenschaften auf.

4.2.4 Bestimmung der Federsteifigkeit und des E-Moduls

Abbildung 4.17 zeigt die Belastungskurven der Hystereseschleife einer 3- und einer 19-Tageskurve im Vergleich. Ausgewählt wurden die Kurven der Katalysatorkombination 2. Bei dieser Kombination zeigt sich der Effekt der Nachhärtung am deutlichsten. Unter der Nachhärtung versteht man bei PUR-Elastomeren das verspätete Ausbilden von Allophanat- und Biuretstrukturen durch noch im Schaum enthaltenes, überschüssiges Isocyanat. Dies führt zu weiteren Vernetzungspunkten, die sich auch noch 14 Tage nach dem Herstellen des Schaums ausbilden können. Betrachtet man die Abb. 4.17, so fällt aber der Prozentsatz um den sich die Belastungskurve der Hysterese nach unten verschiebt gering aus. Im eigentlichen Einsatzbereich (0 – 0,5 mm Pressung) fallen die Kurven zusammen.

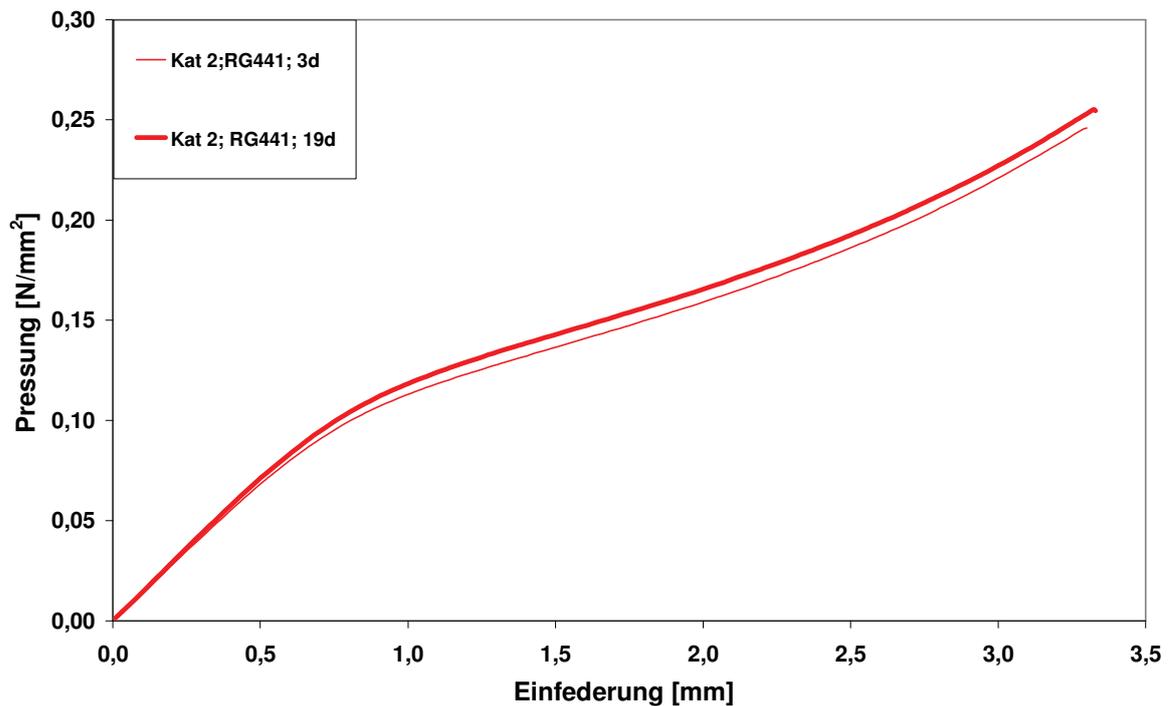


Abb. 4.17: Belastungskurve der 3-Tages und 19-Tages-Messung

Die Ergebnisse der 19-Tages-Messung liegen näher an den gewünschten Werkstoffeigenschaften als die Werte der 3-Tages-Messung. Daher werden im Folgenden nur die 19-Tages-Werte in den Auswertungen berücksichtigt.

Abbildung 4.18 zeigt die Belastungskurven der Katalysatorkombinationen im Vergleich. Wichtig bei der Betrachtung der Kurvenverläufe ist, wie bei den vorangegangenen Prüfungen, das Einbeziehen des Raumgewichtes der jeweiligen Schaumprobe. Die Katalysatorkombinationen 1,3 und 4 weisen gleiche Belastungskurven auf. Die Katalysatorkombinationen 2 und 5 verhalten sich im Vergleich zu den übrigen weicher. Das Raumgewicht der Proben der Kombination 5 ist mit 425 kg/m³ wesentlich niedriger, was das weichere Verhalten der Kombination 5 erklärt. Im Gegensatz dazu beträgt das Raumgewicht der Proben, die mit der Katalysatorkombination 2 ausgestattet sind, 441 kg/m³. Das weichere Verhalten dieser Proben lässt sich also nur auf ihre Formulierung zurückführen. Die Schwankungsbreite zwischen der weichsten und der steifsten Belastungskurve beträgt verkräftbare $\pm 10\%$ und die einzelnen Kurven decken sich im linearen Gebrauchsbereich. Abbildung 4.19 zeigt nochmals die Abhängigkeit der Sekantensteifigkeit vom Raumgewicht.

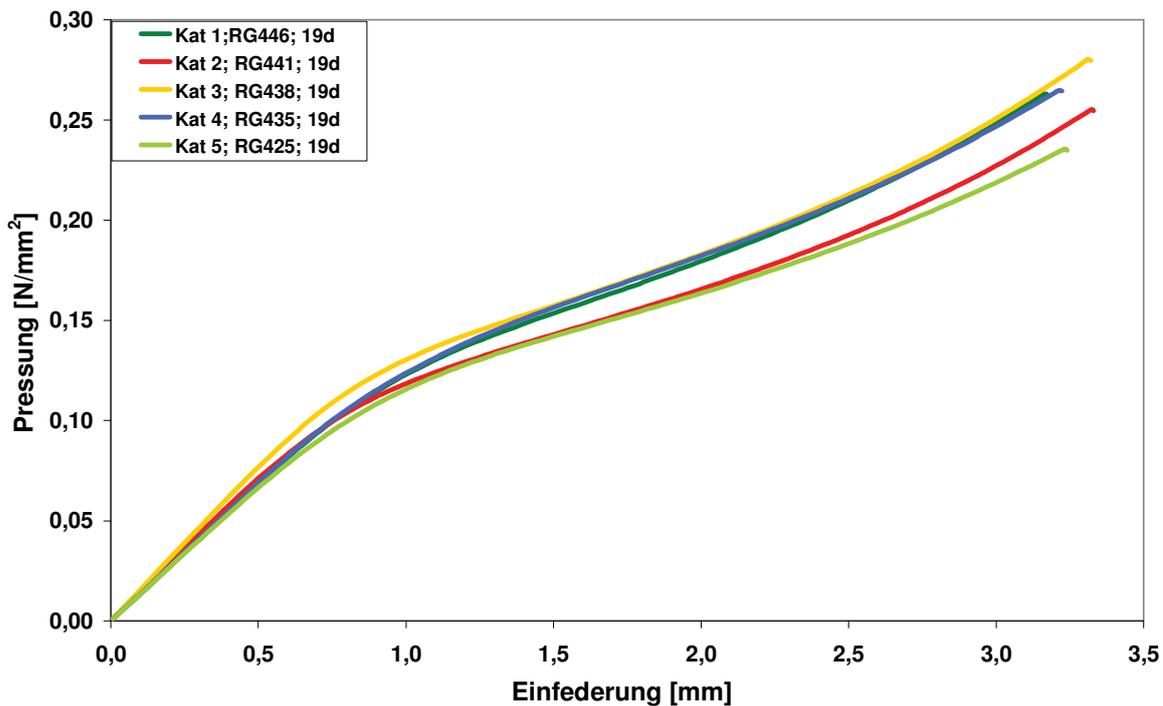


Abb. 4.18: Belastungskurven der 19-Tages-Messungen

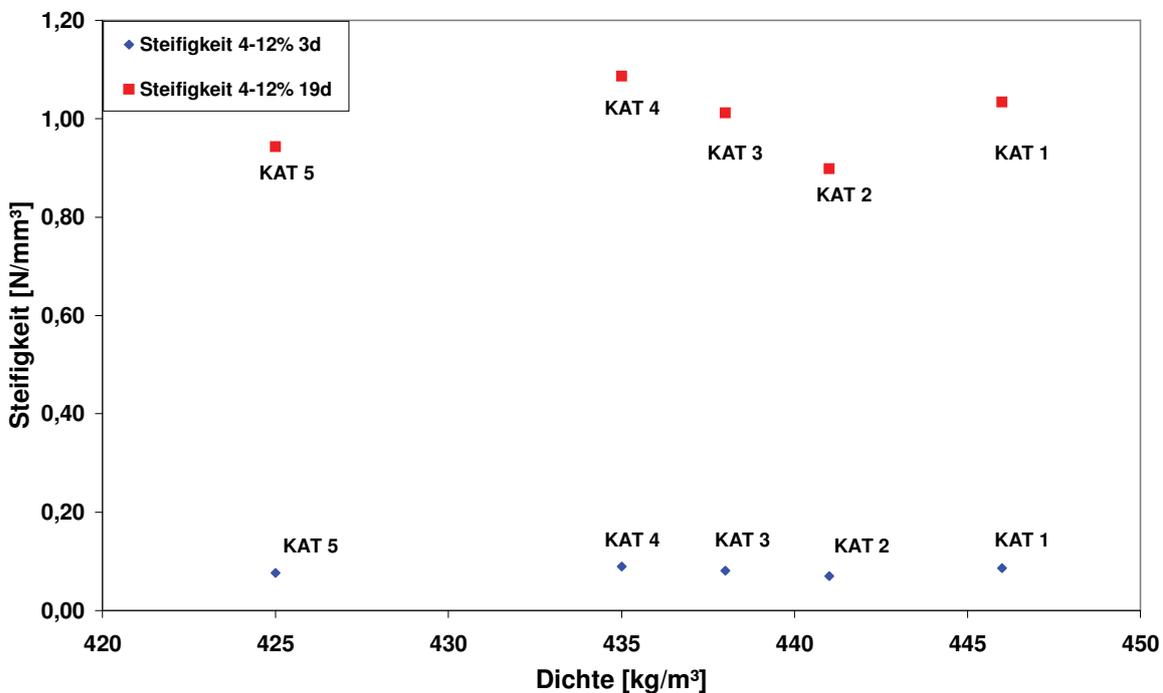


Abb. 4.19: Sekantensteifigkeiten in Abhängigkeit des Raumgewichtes

Zusätzlich zur Sekantensteifigkeit werden der statische und der dynamische E-Modul bestimmt. Für Werkstoffe von Getzner Werkstoffe ist dabei das Verhältnis von dynamischem E-Modul bei 10 Hz zu statischem E-Modul in Abhängigkeit der Pressung wichtig.

Die Ergebnisse der dynamischen Messung müssen unter Vorbehalt betrachtet werden, da der Schaum aufgrund seines Setzungsverhältnisses je Beanspruchungszyklus immer steifer wird. Ab einem Pressungswert von $0,12 \text{ N/mm}^2$ befindet sich der Schaum bereits im Überlastbereich, in dem die Poren bei zunehmender Belastung einknicken. Dies äußert sich in den Verläufen des Verhältnisses E-Dyn/E-Stat (Abb. 4.20) und des Verlustfaktors (Abb. 2.21) durch den Anstieg bis zum Maximum. Tritt dieses Maximum bei kleineren Pressungen auf, sind die Verläufe von E-Dyn/E-Stat und des Verlustfaktors als schlechter einzustufen. Im linearen Gebrauchsbereich decken sich die Verläufe der unterschiedlichen Katalysatorkombinationen. Die Verläufe der Katalysatorkombination 3 unterscheiden sich im Vergleich zu den anderen Proben, da sie zuerst einen ähnlichen Verlauf wie die steiferen Proben aufweisen, dann aber sehr schnell hinaufspringen und ihr Maximum bei kleineren Pressungen als die Kombinationen 1 und 4 aufweisen.

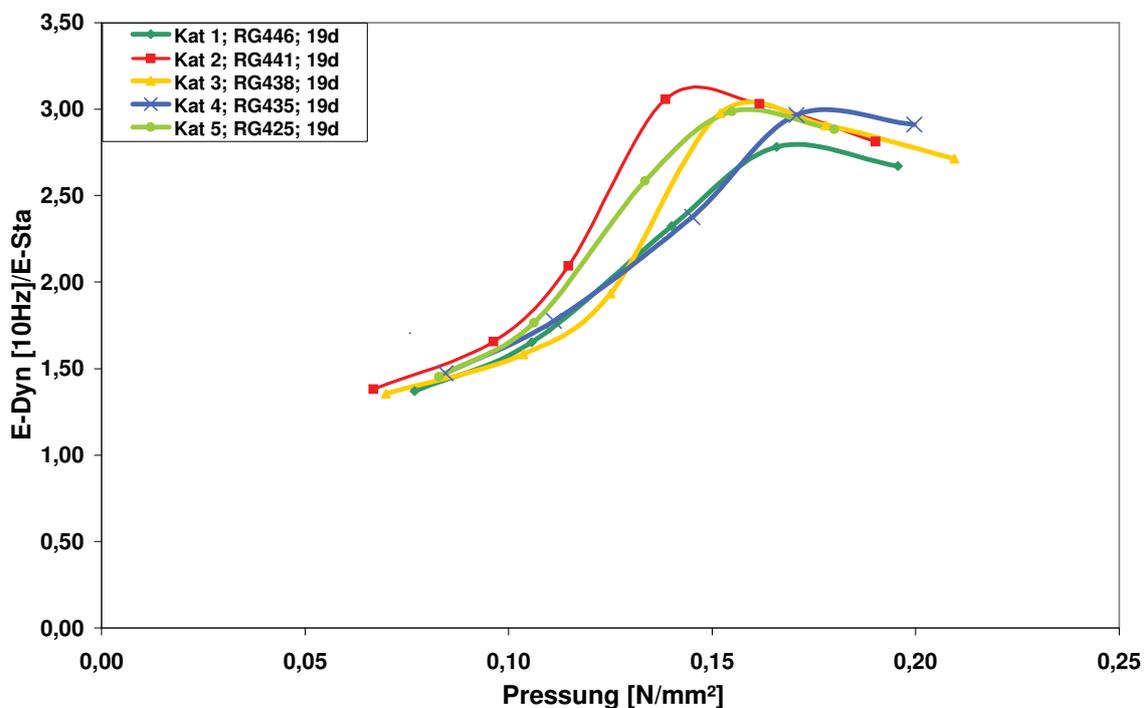


Abb. 4.20: Statisch – Dynamisches E-Modul-Verhältnis, 19-Tages-Messung

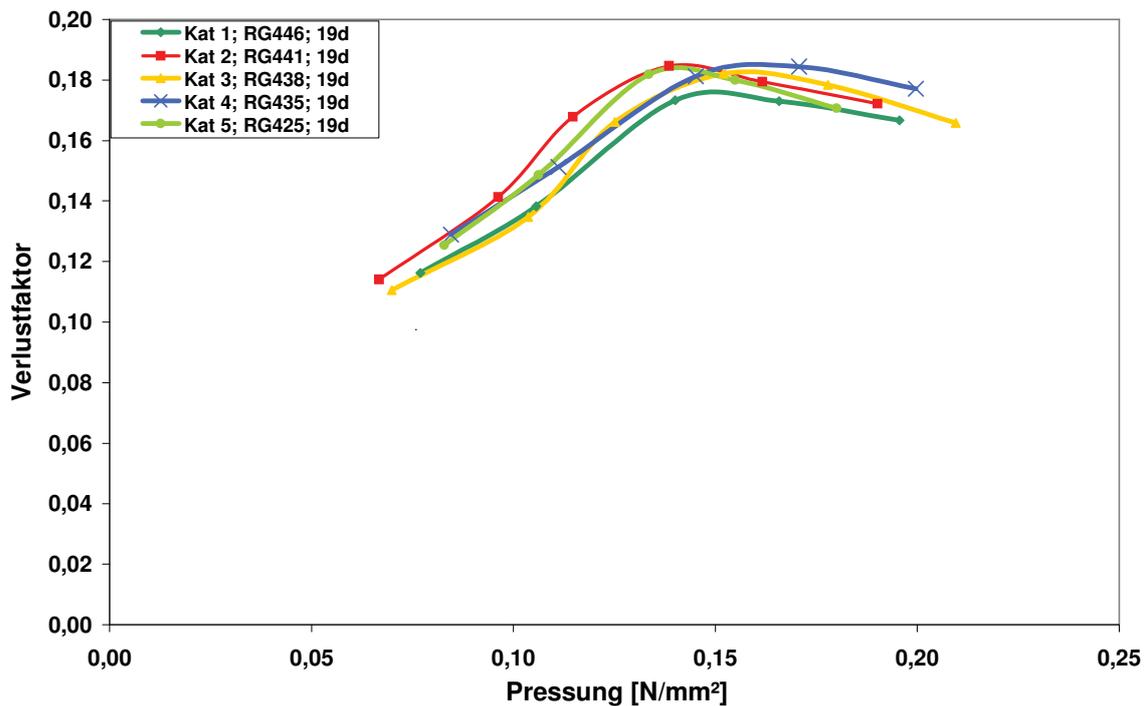


Abb. 4.21: Verlustfaktorverlauf in Abhängigkeit der Drückung, 19-Tages-Messung

Wie schon in 4.2.3 beschrieben lassen sich die Verlustfaktorergebnisse der Hydropulsmessung nicht mit den Ergebnissen der DMA-Messung aufgrund der unterschiedlichen Drückungen vergleichen.

4.2.5 Bestimmung des Druckverformungsrests

Tabelle 4.11 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung des DVR nach Methode 1.

Tabelle 4.11: Druckverformungsrest nach Methode 1 bei 70°C und 22h

	Probe	d ₀ [mm]	d _{0min} [mm]	d _{30min} [mm]	DVR [%]	Mittelwert [%]
Kombination 1	1	12,00	11,30	11,30	5,83	6,22
	2	12,10	11,20	11,30	6,61	
Kombination 2	1	11,90	11,20	11,20	5,88	5,88
	2	11,90	11,20	11,20	5,88	
Kombination 3	1	12,10	11,10	11,20	7,44	7,44
	2	12,10	11,10	11,20	7,44	
Kombination 4	1	12,00	11,00	11,10	7,50	7,11
	2	11,90	10,90	11,10	6,72	
Kombination 5	1	12,00	11,20	11,30	5,83	5,81
	2	12,10	11,30	11,40	5,79	

Tabelle 4.12 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung des Druckverformungsrestes nach Methode 2.

Tabelle 4.12: Druckverformungsrest nach Methode 2 bei RT und 72h

	Probe	d ₀ [mm]	d _{0min} [mm]	d _{30min} [mm]	DVR [%]	Mittelwert [%]
Kombination 1	1	12,10	11,55	11,75	2,89	3,09
	2	12,20	11,60	11,80	3,28	
Kombination 2	1	11,90	11,35	11,60	2,52	2,52
	2	11,90	11,40	11,60	2,52	
Kombination 3	1	12,10	11,50	11,70	3,31	3,31
	2	12,10	11,45	11,70	3,31	
Kombination 4	1	11,90	11,00	11,45	3,78	3,57
	2	11,90	11,15	11,50	3,36	
Kombination 5	1	12,10	11,30	11,80	2,48	2,69
	2	12,10	11,35	11,75	2,89	

An den Ergebnissen lässt sich erkennen, dass der DVR nach Methode 1 aussagekräftiger ist als nach Methode 2. Grundsätzlich gilt ein Druckverformungsrest < 10 für die Polyurethane von Getzner Werkstoffe als optimal.

4.2.6 Bestimmung der Reißfestigkeit und Reißdehnung

Die durchgeführten Zugprüfungen ergaben für die unterschiedlichen Katalysatorkombinationen folgende Werte für die Reißfestigkeit und die Reißdehnung.

Tabelle 4.13: Reißfestigkeit und Reißdehnung

	Reißfestigkeit [N/mm ²]	Reißdehnung [%]
Kombination 1	0,607	583,750
Kombination 2	0,699	640,417
Kombination 3	0,658	637,500
Kombination 4	0,711	665,417
Kombination 5	0,791	735,833

Abbildung 4.23 zeigt die Spannungs-Dehnung-Kurvenverläufe der unterschiedlichen Katalysatorkombinationen. Im Spannungs-Dehnungsverhalten lassen sich keine groben Unterschiede erkennen, die auf der Verwendung unterschiedlicher Katalysatorkombinationen hinweisen würden.

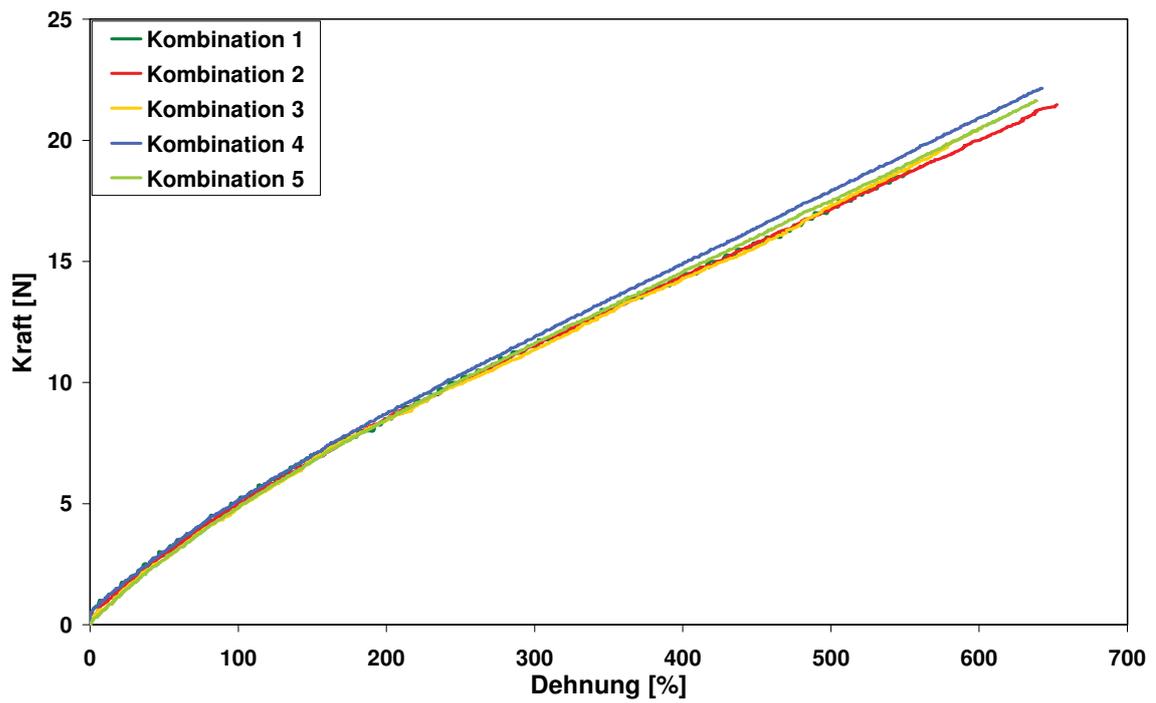


Abb. 4.22: Spannungs-Dehnungs-Verhalten bei RT und 100 mm/min

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Versuche haben gezeigt, wie wichtig eine richtige und gewissenhafte Auswahl an Katalysatoren und vor allem an Katalysatorkombinationen ist. Die Ergebnisse der Synergieversuche zeigten, dass man Einzelkatalysen nicht ohne weiteres miteinander kombinieren kann. Es gilt immer die Auswirkungen auf die Startzeit, die Steiggeschwindigkeit und den Maximaldruck im Auge zu behalten. Mit diesen Ergebnissen konnten die Rezepturen und Formulierungen der Polyurethanelastomerschäume der Getzner Werkstoffe GmbH überarbeitet und verbessert werden.

Die Schaumuntersuchungen erweisen sich außerdem als äußerst nützliche Versuche, besonders in der Qualitätssicherung lassen sie sich gut einsetzen. Die Auswirkungen des Katalysatoreinsatzes auf die strukturellen und werkstoffspezifischen Eigenschaften sind anhand von Labormustern als geringfügig einzustufen. Dadurch lassen sich künftige Werkstoffentwicklungen, basierend auf den durchgeführten Synergieversuchen tätigen, indem man die Startzeiten und die Steighöhen durch den Einsatz unterschiedlichen Katalysatormengen optimiert ohne Rücksicht auf etwaige Eigenschaftsabweichungen aufgrund der Schaumformulierung nehmen zu müssen. Da es aber keine Vergleiche mit anderen Arbeiten, die auf diesem Gebiet stattgefunden haben, möglich waren, gibt es keine Vergleichsmöglichkeiten, ob vielleicht bei anderen Grundformulierungen katalysatorbedingte Unterschiede beobachtet worden sind.

Deshalb sollten bei nachfolgenden Untersuchungen auch Grundformulierungen mit höherem bzw. niedrigerem Wasseranteil bei unterschiedlichem Katalysatoreinsatz analysiert werden. Dadurch lässt sich zeigen, ob auch bei Schäumen mit niedrigerem bzw. höherem Raumgewicht die entsprechenden Eigenschaften unabhängig von den, in dieser Arbeit verwendeten, Katalysatorkombinationen nachgewiesen werden können.

6. Literaturverzeichnis

(Casati, 2001)

Casati, F., Dawe, R., Fielding, P., Jones, T., Khameneh, K., Olari, J., Sonney, J. (2004) PU Magazin Februar/März 2004, 26

(Dieterich, 1993)

Dieterich, D., Hesse, H. (1993). „Physikalisch-chemische Vorstellungen über die Struktur von Polyurethanen“ in „Becker/Braun – Kunststoff Handbuch 7 – Polyurethane“, Hanser, München, D

(Erne, 2006)

Erne, A., Böckling, M. (2006). „Analytische Verfahren zur Bestimmung freier Isocyanat-Gruppen unterschiedlicher PUR-Schäume“, Diplomarbeit, Höhere Technische Lehranstalt für Chemie-Ingenieurwesen, Dornbirn, A

(Festl, 2002)

Festl, G. (2002). „Segmentierte Polyurethan-Elastomere – Die Aufklärung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen mit Hilfe von Modellsystemen“, Mensch & Buch Verlag, Berlin, D

(Fox, 1995)

Fox, M.N., Whitesell J.K. (1995) „Organische Chemie – Grundlagen, Mechanismen, Bioorganische Anwendungen“, Spektrum, Heidelberg, D

(Grigat, 1993)

Grigat, E., Dieterich, D. (1993). „Chemische Grundlagen“ in „Becker/Braun – Kunststoff Handbuch 7 – Polyurethane“, Hanser, München, D

(Haas, 1993)

Haas, P.F., Uhlig, K. (1993). „Hilfs- und Zusatzstoffe für Polyurethane“ in „Becker/Braun – Kunststoff Handbuch 7 – Polyurethane“, Hanser, München, D

(Hahn, 1993)

Hahn, W. (1993). „Wichtige Aufbaukomponenten für Polyurethane“ in „Becker/Braun – Kunststoff Handbuch 7 – Polyurethane“, Hanser, München, D

(Heim, 2003)

Heim, M., Rümmele, M. (2003) „Technikum Schulung“, Getzner Werkstoffe GmbH, Bürs, A

(Hoffmann, 1993)

Hoffmann, J. (1993). „Ermittlung der Werkstoffeigenschaften“ in „Becker/Braun – Kunststoff Handbuch 7 – Polyurethane“, Hanser, München, D

(Hofmann, 1996)

Hofmann, B., Albertz, J. (1996) Kunststoffe **86**, 858

(Hofmann, 2003)

Hofmann, B. (2003) „Anleitung zur Qualitätssicherung von PUR-Schaumstoffen“, Format Messtechnik GmbH, Karlsruhe, D

(Humbert, 2004)

Humbert, H. (2004) PU Magazin Februar/März 2004, 33

(Lohse, 2001)

Lohse, E. (2001) Fachmagazin für die Polyurethanindustrie **21**, 76

(Modesti, 2000)

Modesti, M., Adriani, V., Simioni, F. (2000). Polymer Engineering and Science **40**, 2046

(Müller, 2005)

Müller, M. (2005). „Kunststoffe aus Makromolekülen“, Bayer Industry Services GmbH & Co. OHG, Leberkusen, D

(Peters, 2003)

Peters, R. (2003). „Schaumstrukturanalyse mit digitalen Bildverarbeitungsmethoden“, Doktorarbeit, Fakultät für Maschinenbau, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, D

(Pinter, 2006)

Pinter, G., Wallner, G. (2006). „Skriptum zu Spezielle Charakterisierung in der Kunststofftechnik“, Institut für Werkstoffkunde und –prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A

(Praller, 2005)

Praller, A. (2005). Kunststoffe **6**, 96

(Rodriguez, 2004)

Rodríguez, J. A. (2004) Fachmagazin für die Polyurethanindustrie **22**, 37

(Schauerte, 1993)

Schauerte, K., Sundermann, R. (1993). „Rohstoffe – Isocyanate“ in „Becker/Braun – Kunststoff Handbuch 7 – Polyurethane“, Hanser, München, D

(Schauerte, 1993 a)

Schauerte, K., Gupta, P. (1993). „Rohstoffe – Polyole“ in „Becker/Braun – Kunststoff Handbuch 7 – Polyurethane“, Hanser, München, D

(Stolz, 1995)

Stolz, A. (1995). „Analytik von aromatischen Diaminen bei der Glykolyse von Polyurethanen“, Diplomarbeit, Institut für Analytische Chemie und Radiochemie, Leopold-Franzens-Universität Innsbruck, A

(Stolz, 2002)

Stolz, A., Starl, M. (2002) „Ausführungsanweisung AA 2.3.12 – 02 – „Bestimmung des Isocyanatgehaltes“, Getzner Werkstoffe GmbH, Bürs, A

(Stolz, 2002 a)

Stolz, A., Starl, M. (2002) „Ausführungsanweisung AA 2.3.11 – 02 – „Bestimmung der Hydroxylzahl“, Getzner Werkstoffe GmbH, Bürs, A

(Stolz, 2002 b)

Stolz, A., Starl, M. (2002) „Ausführungsanweisung AA 2.3.19 – 02 – Bestimmung des Wassergehaltes“, Getzner Werkstoffe GmbH, Bürs, A

(Sulzbach, 2004)

Sulzbach, H.-M., Wirth, J. (2004). „Der Schaumbildungsprozess zelliger Polyurethane“, Hennecke GmbH, St. Augustin, D

(Wegener, 2001)

Wegener, G., Brandt, M., Duda, L., Hofmann, J., Kluszczwski, B., Koch, D., Kumpf, R.-J., Orzesek, H., Pirkl, H.-G., Six, C., Steinlein, C., Weisbeck, M. (2001) Applied Catalysis **221**, 303

(Wehowsky, 2006)

Wehowsy, D. (2006). Fachmagazin für die Polyurethanindustrie **34**, 32