

Dissertation zur Erlangung des akademischen
Grades
„doctor rerum naturalium“
(Dr. rer. nat.)
im Fach Technische Chemie

**Phasenstrukturen in
Hybridpolymeren und deren Einfluss
auf Mechanik und
Chemikalienbeständigkeit**

Nora Pollmann

geboren am 10.02.1984 in Paderborn



Universität Paderborn
Fakultät für Naturwissenschaften
Institut für Polymere Materialien und Prozesse

1. Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bremser

2. Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Michael Tiemann

eingereicht:

31.05.2012

Für meine Familie und Stephan

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	1
Abstract	3
1 Theoretische Grundlagen	5
1.1 Hybridmaterialien via Sol-Gel-Prozess	5
1.1.1 Hybridpolymere	5
1.1.2 Hybridpolymerbeschichtungen	8
1.1.3 Sol-Gel-Prozess	10
1.2 Phasenverhalten von Polymeren	20
1.2.1 FLORY-HUGGINS Theorie	21
1.2.2 Phasenseparation	23
1.3 Mechanisches Verhalten von Polymeren	28
1.3.1 Dynamische Belastung	31
1.3.2 Relaxation	33
1.3.3 Relaxationsmodelle	34
2 Analytische Grundlagen	39
2.1 analytische Grundlagen	39
2.1.1 Rasterelektronenmikroskopie	39
2.1.2 Rasterkraftmikroskopie	40
2.1.3 Martenshärte	43
2.1.4 Thermogravimetrische Analyse	44
2.2 Dynamisch mechanische Analyse	44
2.3 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie	45
3 Experimentelles	49
3.1 Rohstoffauswahl	49
3.2 Polyestersynthese	51
3.2.1 Synthese linearer Polyester aus Adipinsäure und Neopentylglykol	51
3.2.2 Synthese eines trifunktionellen Polyesters aus Trimellitsäureanhydrid und Neopentylglykol	52
3.3 Referenzsynthese	53
3.4 Anorganische Modifikation	54
3.5 Abmischungen	55

3.6	Applikation und Härtung	58
3.7	verwendete Geräte und Verfahren	58
4	Ergebnisse und Diskussion	63
4.1	Polyestersynthese	63
4.1.1	Synthese linearer Polyester aus Adipinsäure und Neopentylglykol	64
4.1.2	Synthese eines trifunktionellen Polyesters aus Trimellitsäureanhydrid und Neopentylglykol	65
4.2	Anorganische Modifikation	67
4.3	Abmischungen und Härtung	75
4.4	Optische Beurteilung	78
4.5	TGA zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur und des anorganischen Anteils	80
4.6	Bildgebende Verfahren zur Aufklärung der Filmstruktur	84
4.6.1	REM	84
4.6.2	AFM	84
4.7	Chemische Beständigkeiten	89
4.7.1	EIS zur Bestimmung der Wasseraufnahme	89
4.7.2	Beständigkeit gegen Benzylalkohol	91
4.8	Mechanische Eigenschaften	92
4.8.1	Martenshärte	92
4.8.2	Zugversuche	97
4.8.3	Dynamisch mechanische Analyse	99
4.9	Einfluss der Metallalkoxide	109
5	Zusammenfassung	115
	Danksagung	117
	Literaturverzeichnis	119
	Abkürzungsverzeichnis	129

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein variables 1-Topf-2-Schritt-Verfahren zur Ethoxysilan-Modifizierung hydroxyfunktioneller Bindemittel zur Herstellung feuchtigkeits-härtender lösungsmittelhaltiger Hybridpolymerbeschichtungen entwickelt. Zudem wurden die Struktur-Eigenschaftsbeziehung der mechanischen Eigenschaften und chemische Beständigkeit der ausgehärteten Beschichtungen bezogen auf chemische Zusammensetzung und Phasenstruktur untersucht.

Das Verfahren wurde zunächst an monomeren di- und trifunktionellen Alkoholen (Ethandiol, Diethylenglykol, Hexandiol, Trimethylolpropan) entwickelt und anschließend auf OH-funktionelle Polyester (lineare Polyester aus Adipinsäure und Neopentylglykol mit ca. 500 und 1000 g/mol, trifunktionelle Polyester aus Neopentylglykol und Trimellitsäureanhydrid) sowie auf kommerzielle Bindemittel übertragen.

Die Synthese wird unter Schutzgas bei Normaldruck durchgeführt. Im ersten Schritt wird die hydroxyfunktionelle Verbindung mit Isophorondiisocyanat zu einer isocyanatterminierten Spezies bei 70°C umgesetzt. Diese wird im zweiten Schritt bei Raumtemperatur mit Aminopropyltriethoxysilan zum ethoxysilanfunktionellen Produkt umgewandelt. Die kovalent gebundenen Ethoxysilangruppen sind in der Lage unter Luftfeuchtigkeit durch Kondensation zu härten und so in situ nanoskalige anorganische Domänen zu bilden. Über spektroskopische Untersuchungen und MALDI-TOF Messungen konnten die Syntheseschritte untersucht, Produkt und einige Nebenprodukte identifiziert und die Härtung über anorganische Domänenbildung nachgewiesen werden.

Neben der organischen Bindemittelbasis wurden auch die anorganischen Zusätze variiert. Hierzu wurde dem silanisierten Bindemitteln unterschiedliche Mengen an Titan-, Aluminium-, Bor- und Zirkoniumbutylat und Tetraethoxysilan zugemischt. Die hergestellten flüssigen Hybridmischungen lassen sich wie konventionelle Lacke handhaben. Die meisten Hybridpolymerbeschichtungen bilden geschlossene, durchsichtige, klare und glänzende Filme. Wobei die Butylate in geringen Mengen (1 und 5 mol%) zugesetzt werden und als Katalysatoren angesehen werden können.

Viele Eigenschaften (Härte, Zugmodul, Chemikalienbeständigkeit, Glanz) werden von dem organischen Rückgrat der modifizierten Verbindung dominiert. Filme auf Basis höhermolekularer, niederfunktioneller Bindemittel bilden weiche, glatte und weniger beständige Filme als niedermolekulare hochfunktionelle Alkohole. Nichtsdestoweniger beeinflussen die anorganischen Zusätze die Filmeigenschaften unverkennbar. Durch den Zusatz der Aluminium-, Bor-, Titan- und Zirkoniumbutylate

wird die Härte der Hybridpolymerbeschichtungen signifikant erhöht. Das wenig reaktive und flüchtige TEOS wird, obwohl in größeren Mengen verwendet ohne Butylate nicht in die Beschichtungen eingebaut und zeigt auch einreagiert keinen signifikanten Einfluss auf die meisten Eigenschaften, obwohl die Barrierewirkung gegen Wasser mit höherem anorganischen Anteil ansteigt.

Durch die höhere Reaktivität des Titantrabutylats härten die untersuchten Abmischungen schneller aus und bilden härtere Beschichtungen. In den Untersuchungen konnte die Wirkung des Titantrabutylats als Nukleierungszentrum bekräftigt werden. Adhäsionskraftmessungen (AFM) ermöglichen Erkennung von Größe und Struktur der unterschiedlichen Domänen. Somit konnte ein Zusammenhang zwischen den anorganischen Zusätzen und der Domänenstruktur hergestellt werden. Die gefundenen Strukturen korrelieren mit den DMA-Untersuchungen wo die Dämpfung eine starke Abhängigkeit von der Titankonzentration zeigt (ähnlich dem PAYNE-Effekt). Aufgrund dieser Hinweise kann ein Zusammenhang zwischen Domänengröße, -form und -verteilung und Relaxationsprozessen im Hybridpolymergefüge hergestellt werden.

Abstract

In the present study a variable one-pot-two-step method for the modification of hydroxyl groups containing binders with ethoxysilanes was developed in order to produce moisture-curing solvent borne hybrid polymer coatings. Additionally, the structure-property relationships between the mechanical properties and chemical resistance of the cured coatings were investigated.

The method was initially developed for monomeric di- and trifunctional alcohols (ethanediol, diethylene glycol, hexanediol, trimethylolpropane) and then transferred to OH-polyesters (linear polyesters of adipic acid and neopentyl glycol with ca. 500 and 1000 g/mol, a trifunctional polyester of neopentyl glycol and trimellitic anhydride) as well as to a commercial available binder.

The synthesis is carried out under inert gas atmosphere at atmospheric pressure. In the first step, the hydroxy compound reacts with isophorone diisocyanate to an isocyanate terminated species (70°C). At room temperature this compound is converted to the ethoxysilane terminated product by reaction with aminopropyltriethoxysilane. The covalently bonded ethoxysilane groups are able to cure under humidity by condensation and thus to form in situ nanosized inorganic domains. With common spectroscopic methods (NMR, IR) and MALDI-TOF measurements we were able to examine the different parts of the synthesis. In this way we could identify the desired products and proof that curing occurs through the formation of inorganic domains.

In addition to the organic binders the inorganic components were also varied. For this purpose, different amounts of titanium-, aluminum-, boron- and zirconium butylates and tetraethoxysilane were added to the silanized binders. The prepared liquid hybrid mixtures can be handled as conventional paints. Most hybrid polymer coatings form dense, transparent, clear and glossy films. As the butylates are only added in small amounts (1 and 5 mol%) and speed up the curing time, they can be regarded as catalysts.

Many properties (hardness, modulus, chemical resistance, gloss) are dominated by the organic backbone of the modified compounds. Coatings based on binders of higher molecular weight and lower functionalities are softer, smoother and less resistant as highly functionalized, low molecular weight alcohols. Nevertheless, the effect of the inorganic compound is obvious. By the addition of aluminum-, boron-, titanium- and zirconium butylate the hardness of the hybrid polymer coatings is significantly increased. TEOS, although added in larger amounts, is not incorporated

into the coatings without adding butylates. Furthermore the addition of TEOS shows no significant effect on most properties, although the barrier effect against water increases with a higher inorganic content.

Due to the higher reactivity mixtures with titanium butylate harden more quickly and form harder coatings. The investigations underline the effect of titanium butylate as a nucleation agent. Adhesion force measurements (AFM) allow the detection of size and structure of the different domains. With this method we were able to find a correlation between the inorganic additives and the structure of the domains. The structures found are in agreement with DMA investigations where the damping shows a strong dependence on the titanium concentration (similar to the PAYNE effect). Based on this information, a correlation between domain size, shape as well as distribution and relaxation processes can be observed.

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Hybridmaterialien via Sol-Gel-Prozess

1.1.1 Hybridpolymere

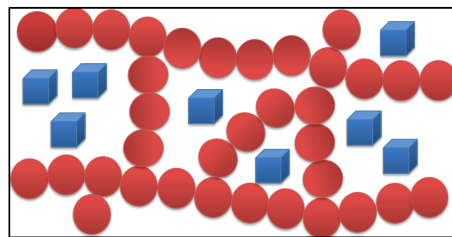
Hybridmaterialien rücken seit einigen Jahrzehnten stärker in den Fokus von Forschung und Industrie. Wie das Wort Hybrid (lateinisch: zweierlei Herkunft) schon sagt, bestehen Hybridmaterialien aus mehreren Materialklassen. In der Natur sind Hybridmaterialien weitläufig vertreten, der populärste Vertreter ist das Perlmutter. Eine organische Matrix steuert die Kristallisation von anorganischem Kalziumcarbonat, wodurch einheitliche, vom Polymer umgebene Plättchen gebildet werden. Durch dieses Zusammenspiel zwischen organischen und anorganischen Komponenten und deren Anordnung erhält das Perlmutter seine hohe mechanische Belastbarkeit. [1, 2]

Auch Menschen setzten Materialkombination zur Eigenschafts- oder Beständigkeitsverbesserung seit jeher ein. Bereits vor 32.000 Jahren haben unsere Vorfahren farbige Mineralien oder Holzkohle mit Fetten vermischt und hiermit Höhlenwände bemalt; die Pigmente wurden in das Fett eingebettet, welches über die Zeit erhärtete und somit einen Schutz gegen Wasser bildeten. [3] Auf diese Weise sind die Höhlenmalereien von Chauvet uns bis heute erhalten geblieben. Es ist daher nicht verwunderlich, dass bereits kurz nach Entdeckung der Polymere durch BAKELAND 1909 [4] versucht wurde ihr Eigenschaftsspektrum durch Mischung mit anorganischen Stoffen zu erweitern. Durch einfache Vermischung der Polymere mit anorganischen Stoffen gelang es, Kunststoffe mit höheren E-Modulen und häufig auch höheren Zugfestigkeiten bei geringeren Materialkosten zu erhalten. Leider hat dieses Verfahren nicht nur positive Veränderungen zur Folge; durch den Einbau anorganischer Stoffe in Polymere werden oft die Sprödigkeit erhöht und die optischen Eigenschaften verschlechtert. [5]

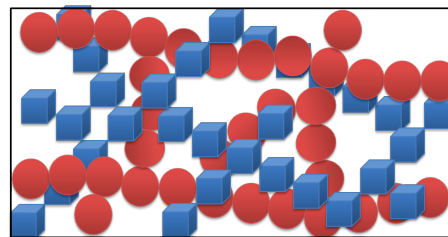
In der allgemein gültigen Definition wird ein Hybridmaterial als ein Material bezeichnet, in dem zwei Komponenten auf molekularer Ebene gemischt sind. [6] Oft ist eine Komponente organisch und die andere anorganisch. Diese häufige Kombination liegt hauptsächlich an meist gegensätzliche Eigenschaften. Polymere besitzen meist niedrige thermische Stabilität, chemische Beständigkeiten und Dichten, hohe Verformbarkeit und sind daher einfacher zu verarbeiten. Anorganischen Übergangsmetalloxide weisen meist hohe E-Module auf, sind beständig, spröde, und besitzen

oft hohe Dichte und Brechungsindizes. Viele Verarbeitungsverfahren (außer dem Sol-Gel-Prozess) benötigen meist hohe Temperaturen und sind aufwendig. [7]

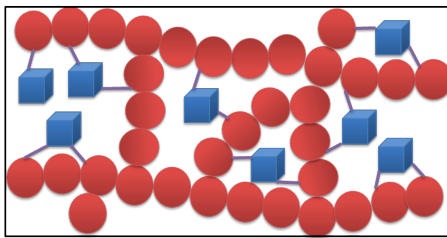
Es gibt verschiedene Aspekte, nach denen Hybridmaterialien klassifiziert werden können. Zum Beispiel nach der Matrix, dem strukturellen Aufbau der Komponenten oder deren Wechselwirkungen (siehe Abbildung 1.1) untereinander. Bei einfachen Mischungen haben die Komponenten nur geringe Wechselwirkungen untereinander (VAN DER WAALS- oder H-Brückenbindungen). Diese werden als Klasse I Hybridmaterialien bezeichnet. Klassische Beispiele hierfür sind faserverstärkte Kunststoffe, eingebettete Nanopartikel und sich interpenetrierende Netzwerke. Bei stärkeren Wechselwirkung zwischen den Phasen durch starke kovalente Bindung spricht man von Klasse II Hybriden.



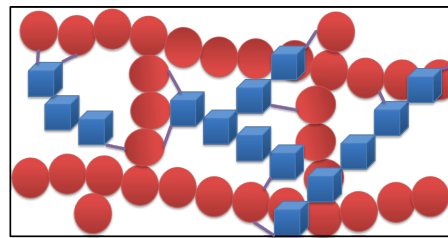
(a) Klasse I: Blend



(b) Klasse I: interpenetrierende Netzwerke



(c) Klasse II: kovalent gebundene Bausteine



(d) Klasse II: kovalent gebundene Polymere

Abbildung 1.1: Klassifizierung von Hybridmaterialien nach Wechselwirkungen

Zu den Klasse II Hybridmaterialien gehören auch die Hybridpolymere, welche sich durch eine kovalente Bindung zwischen organischen und anorganischen Domänen auszeichnen. Die Strukturen der Hybridpolymere decken die gesamte Spannweite von fast reinen anorganischen Gläsern bis nahezu reinen organischen Kohlenstoffverbindungen ab.

Hybridpolymere zeigen oft Eigenschaften, die sich durch klassische Materialkombination nicht erklären lassen. [8] Ausschlaggebend für das neue Eigenschaftsbild ist die Verkleinerung der Domänengröße der anorganischen Phase. Die spezifische innere Oberfläche kleiner Domänen (<10 nm) ist extrem groß, da nahezu jedes Atom der Domäne direkt an der Grenzfläche liegt. Somit wechselwirken nahezu alle Atome mit der Umgebung. Hierdurch unterscheidet sich das Eigenschaftsbild des nanoskalierten Hybridmaterials deutlich von mikro- oder makroskopischen Mischungen. Liegen

zwei Phasen mit unterschiedlichen Eigenschaften (wie z.B. der Polarität) derart fein verteilt nebeneinander vor, sollten diese Phasen thermodynamisch separieren und somit Mikro- bis Makrophasen entstehen. Durch Aggregation verändert sich wieder die Eigenschaft, wie beispielsweise die Transparenz des Materials. Möchte man dies vermeiden, muss die Phasenseparation kinetisch (z.B. durch chemische oder physikalische Bindungen der Phasen) gehemmt werden. Die genauen Ent- und Vermischungsvorgänge werden auf Seite 23 behandelt.

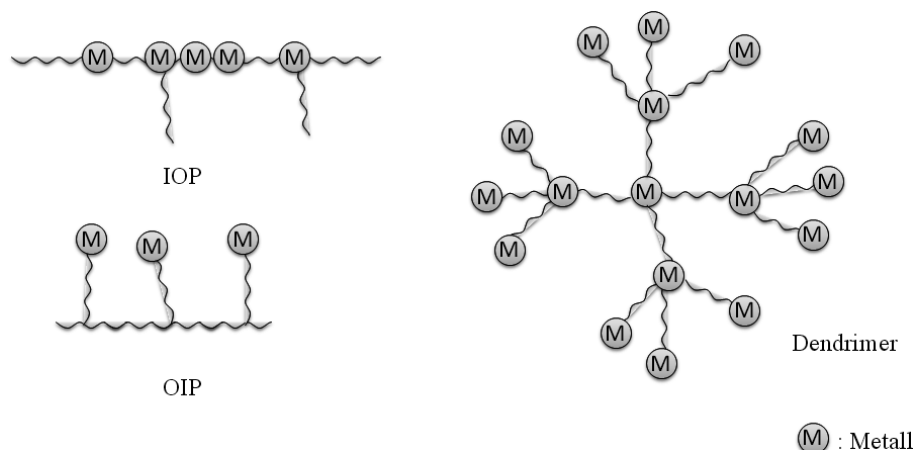


Abbildung 1.2: Arten von Hybridpolymeren [9]

Hybridpolymere lassen sich in drei verschiedene Gruppen unterteilen. Als *anorganisch-organische Hybridpolymere (IOP, inorganic-organic Polymers)* werden verzweigte Polymere und Blockcopolymere mit anorganischen Hauptketten und organischen oder organometallischen Seitenketten bezeichnet. Polymeren mit organischen Hauptketten und anorganischen Atomen in den Seitenketten werden *organisch-anorganische Hybridpolymere (OIP)* genannt. Dendrimere und hypervverzweigte Polymere bilden eine eigene Gruppe, wobei die anorganischen Atome beliebig verteilt sein können. [9]

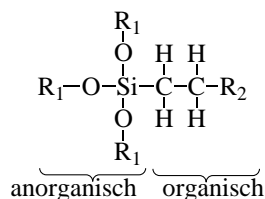


Abbildung 1.3: Struktur eines organofunktionellen Alkoxysilans

Je nach gewünschter Struktur gibt es verschiedene Synthesewege oder Ausgangsverbindungen um Hybridpolymere herzustellen. In der Synthese mittels Baukastenprinzips werden Form und Größe der Domänen durch die Hybridbildung nicht verändert. Die organischen und/oder anorganischen Domänen können auch in situ

gebildet werden. Was jedoch immer vorhanden sein muss, ist ein Molekül, welches organische und anorganische Bindungen eingehen kann. Häufig verwendet werden Organometallverbindungen und hier besonders die organofunktionellen Alkoxysilane (Abbildung 1.3). [10]

Eine Möglichkeit zur Hybridpolymersynthese ist die Funktionalisierung anorganischer Cluster vor oder während der Polymerisation mit organisch polymerisierbaren Substanzen. Oft wird die radikalische Polymerisation gewählt. Hier werden Brückenmoleküle mit radikalisch polymerisierbaren Gruppen, wie Triethoxyvinylsilan oder Trimethoxymethacryloxysilan verwendet. Auf diese Weise werden z.B. transparente, kratzfeste Beschichtungen zur Beschichtung optischer Kunststoffgläser erhalten. Eine weitere Möglichkeit ist die anorganische Modifizierung organischer Verbindungen. Diese Methode wurde auch in dieser Arbeit genutzt. Hierbei bilden sich anorganische Netzwerke nachträglich aus. Ein häufig genutztes Werkzeug bei der Synthese von Hybridpolymeren ist der Sol-Gel-Prozess (siehe Seite 10).

1.1.2 Hybridpolymerbeschichtungen

Aufgrund der leichten und schnellen Handhabung, der vielseitigen Anwendung und der immensen Kosteneinsparung gegenüber physikalisch basierten Depositionsverfahren (PVD-, Laser-Ablation, ALD...) werden Hybridpolymere bevorzugt als Beschichtungen eingesetzt. [11] Bei Beschichtungen sind hohe Barrierewirkungen und Chemikalienbeständigkeiten wie bei anorganischen Beschichtungen erwünscht. Diese finden aufgrund ihrer geringen Flexibilität und damit verbundenen Rissanfälligkeit und Applikationsproblemen (meist nur wenige μm Schichtdicke möglich) kaum technische Anwendung. Zudem besitzen viele Sol-Gel-Systeme eine geringe Lagerstabilität oder sind nur gekühlt lager- und transportfähig, was die Anwendung erschwert und mit zusätzlichen Kosten verbunden ist. Daher nimmt auch im Lackbereich die Bedeutung von Hybridpolymeren zu, auch wenn viele Einflussfaktoren berücksichtigt werden müssen. [12] Durch den Einbau von anorganischen Elementen in organische makromolekulare Verbindungen kann z.B. die Chemikalienbeständigkeit erhöht werden und ein Teil der Flexibilität erhalten bleiben.

Die beschriebene Vielseitigkeit der Hybride liegt auch darin, dass verschiedenste Bindemittel-Systeme modifiziert werden können. Sowohl oxidativ härtende Öle und Alkydharze, sowie Harnstoff, Polyurethane, Polyester oder UV-härtende Systeme können zu Hybridpolymeren verarbeitet werden. [13] Somit steht eine Vielzahl an anorganischen Prekursoren neben einer riesigen Menge an organischer Verbindungen, wodurch eine immense Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten entsteht. Sowohl in organischen Lösemitteln lösliche Polymere aber auch wässrige Systeme wie Dispersionen können anorganisch modifiziert werden. [14, 15] Eine Einschränkung liegt in der Übertragung des Sol-Gel-Prozesses auf organische Systeme, da er meist sauer oder basisch katalysiert und hier Beweglichkeit und Stärke der Protonen und Hydroxylionen eingeschränkt ist. [6]

Im Folgenden werden einige Beispiele von Hybridpolymerbeschichtungen vorgestellt:

Die Härtung von oxidativ trocknenden Ölen kann auch über Sol-Gel- Prekursoren (Ti, Zr) beschleunigt werden. Es bilden sich Metall-oxo-Cluster, welche eine katalytische Wirkung auf die oxidative Härtung besitzen und bis zu 15% in die Beschichtung eingebaut werden können. Stimmen alle Parameter überein kann der Zusatz von Sol-Gel- Prekursoren eine Verbesserung der Haftung und Korrosionsbeständigkeit von oxidativ härtenden Ölen auf Aluminium bewirken. [6, 16]

Selbst hochvernetzte UV-Hybridbeschichtungen können aus organisch vinylbasierenden Siloxanen hergestellt werden. Hier ist jedoch die anorganische Phasenbildung ein Problem, da diese nicht nachträglich stattfinden kann. Es werden daher oft vorkondensierte Tetraalkoxysilane mit acrylatfunktionalisierten Polyestern oder Polyurethanen gemischt um UV-härtende Hybride zu erhalten. [17]

Hybridbeschichtungen finden bereits viele Anwendungen, vor allem unter den Aspekten des Korrosionsschutzes, Easy-to-Clean-Beschichtungen, optischen Anwendungen und zur verbesserten Kratzfestigkeit.[11, 18, 19, 20] In der Luftfahrt verbessern wässrige Mischungen aus Zirkonalkoxiden und Organosilanen den Korrosionsschutz. Die wässrige Beschichtung kann einfach appliziert werden (sprühen oder streichen) und ergibt eine langlebige Schutzschicht. Zirkonium bildet eine starke Bindung mit Hydroxylgruppen des Metalls. Das Organosilan dient als Brückenmolekül um an die organische Matrix zu binden. [21, 22] Auf diese Weise werden große Mengen an schwermetallhaltigem Spülwasser gespart.

Auch im Alltag nutzt man Hybride bei Antihaftbeschichtungen für Töpfe und Pfannen, Bügeleisen oder Backofenscheiben. [23, 24, 25] Organisch- anorganische Hybridpolymere werden nicht nur wegen der verbesserten Beständigkeit eingesetzt, als Glaslackierungen verschönern sie Flaschen oder Vasen und vereinfachen im Gegensatz zu klassisch eingefärbten Glas, die Wiederverwertbarkeit. [11]

Die häufigste Verwendung finden Hybridbeschichtungen bei optischen Anwendungen, da sie eine hohe Transparenz und verbesserte mechanische Eigenschaften besitzen. [26] Interessante Produkte sind Organo-Silikat-Hybrid-Dichtstoffe für Flüssiglinsen [27] und auch bei LEDs und Displays finden Hybridbeschichtungen ihren Einsatz. [28] Kommerziell werden Hybridpolymere bereits bei der Beschichtung von Kunststoffen, wie Polycarbonat oder Polyethylenterephthalat eingesetzt um die Kratzfestigkeit und Diffusionsbeständigkeit gegen Sauerstoff zu erhöhen. Weitere kommerzielle Anwendungen finden Hybridpolymerbeschichtungen in Automobil-Klarlacke, welche verbesserte Kratzfestigkeit zeigen. [29]

Neben Sauerstoff ist der Hauptvertreter an anorganischen Elementen in Beschichtungen das Silizium (Polysiloxane). Aber auch andere anorganische Elemente wie Phosphor, Stickstoff, Halogene, Schwefel, Selen, Bor, Aluminium, Germanium, Zinn, Titan oder Zirkonium können in Polymere eingebaut werden und beeinflussen somit auch das Eigenschaftsbild von Beschichtungen. [30, 31, 32, 33, 34]

1.1.3 Sol-Gel-Prozess

Vor der Entdeckung des Sol-Gel-Prozesses war die Synthese von Keramiken sehr aufwendig und nur mit Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius möglich. Mit dem Sol-Gel-Prozess können verschiedenste anorganische Materialien, wie beispielsweise, Xero- und Aerogele, sowie Fasern und Partikel nasschemisch unter moderaten Temperaturen hergestellt werden (Abbildung 1.4). [35, 36]

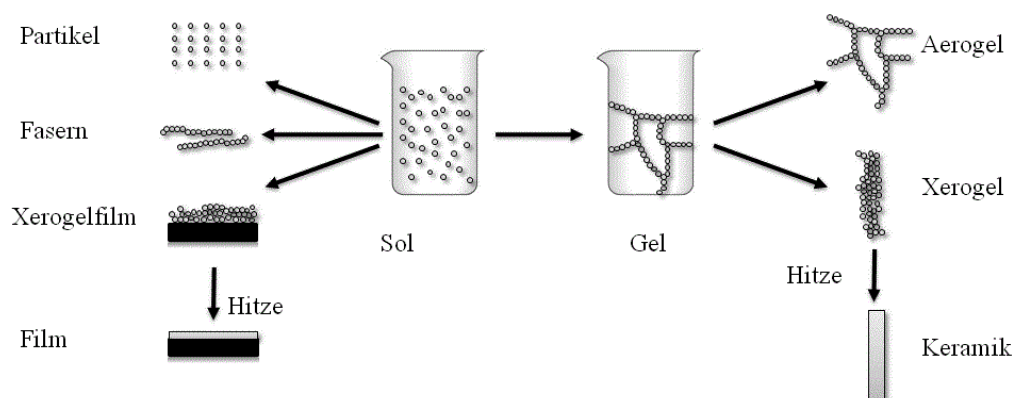


Abbildung 1.4: Übersicht Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess basiert auf der Hydrolyse und anschließender Kondensation von Metallalkoxiden ($M(OR)_z$). Seinen Namen trägt er, da sich die zunächst löslichen Metallalkoxide oder deren Oligomere (Sol=Lösung) zu unlöslichen Gelen verwandeln. Da die Metallalkoxide die Vorstufe des Gels sind, werden sie meistens als Prekursoren bezeichnet. Am häufigsten eingesetzt und aufgrund ihrer geringeren Reaktivität am besten untersucht sind Siliziumalkoxide, aber auch andere Metalle, wie Titan, Zirkonium, Bor oder Aluminium können Sol-Gel Reaktionen eingehen.

Reaktivität von Metallalkoxiden

Um die Reaktivität der Metallalkoxide beurteilen zu können, müssen natürlich die Reaktionen des Sol-Gel-Prozesses herangezogen werden. Grundsätzlich erfolgen Hydrolyse und Kondensation koordinativ gesättigter Metallverbindungen durch nukleophile Substitution. Nach nukleophiler Addition gefolgt von einer Protonenumlagerung auf das angreifende Molekül entstehen Alkoxid- oder Hydroxo-Liganden, welche aus dem Übergangszustand als Alkohol oder Wasser entfernt werden (Abbildung 1.5). Ihre hohe Reaktivität erhalten die Metallalkoxide durch die hohe Elektronegativität der Alkoholatgruppen wodurch der höchste Oxidationszustand stabilisiert wird und das Metall sehr anfällig für nukleophile Angriffe ist. Mit abnehmender Elektronegativität des Metalls erhöht sich die Polarität der Bindung zum Alkoholat und die Elektrophilie des Metalls steigt, wodurch die Stabilität des Übergangszustands sinkt und die Reaktivität gegenüber Hydrolyse und Kondensation erhöht wird. Hydrolyse

und Kondensation von Metallalkoxiden sind sowohl sauer als auch basisch katalysierbar. Säuren protonieren $OR-$ oder $OH-$ Liganden, schaffen gute Abgangsgruppen und erleichtern den Protonen-Transfer im Zwischenschritt. Basen deprotonieren Wasser oder $OH-$ Liganden wodurch starke Nukleophile gebildet werden.

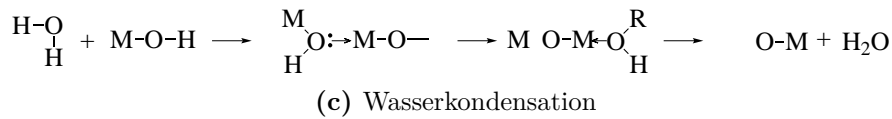
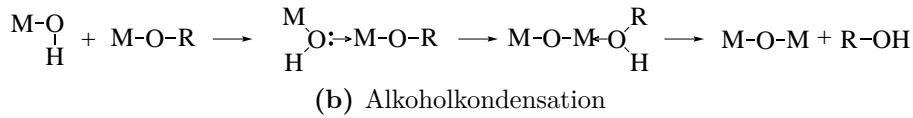
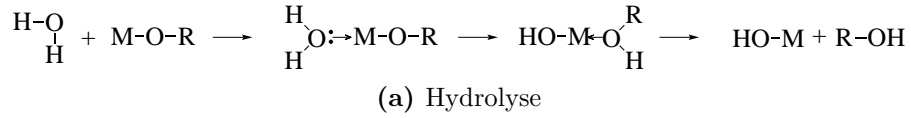


Abbildung 1.5: Sol-Gel Reaktionen eines Metallalkoxid

Zur genaueren Beschreibung der Reaktivität kann das partielle Ladungsmodell von LIVAGE herangezogen werden [37, 38]. In einer Verbindung treten keine weiteren Ladungsverschiebungen auf, wenn alle Atome die mittlere Elektronegativität $\bar{\chi}_{EN}$, besitzen; dann kann die partielle Ladung für jedes Atom oder Gruppe in einer Verbindung berechnet werden. Bei ungeladenen Verbindungen setzt sich $\bar{\chi}_{EN}$ aus den Elektronegativitäten der ungeladenen Atome χ_i^0 und deren Anzahl p_i zusammen (Gleichung 1.1).

$$\bar{\chi}_{EN} = \frac{\sum_i p_i \sqrt{\chi_{i,EN}^0}}{\sum_i \frac{p_i}{\sqrt{\chi_{i,EN}^0}}} \quad (1.1)$$

Die partielle Ladung jedes Atoms kann demnach über die Differenz der Atom-Elektronegativität und der mittleren Elektronegativität mit Zusatz einer Proportionalitätskonstante k_{EN} (Elektronegativität nach Pauling: $k_{EN} = 1,36$) berechnet werden. In diesem Modell werden keine Entropieänderungen, sterische Effekte oder Resonanzstabilisierung berücksichtigt (Gleichung 1.2).

$$\delta_i = \frac{(\bar{\chi}_{EN} - \chi_{i,EN}^0)}{k_{EN} \sqrt{\chi_{i,EN}^0}} \quad (1.2)$$

In nukleophilen Substitutionsreaktionen ist der partiell am negativsten geladene Substituent (δ^-) der nukleophile Angreifer und die am partiell positivsten geladene Gruppe (δ^+) die Abgangsgruppe. Dementsprechend findet keine nukleophile

Reaktion statt, wenn die niedrigste Teilladung $\delta \leq 0$ ist. Die Geschwindigkeit der Sol-Gel-Reaktionen ist abhängig von der Elektrophilie des Metalls sowie der partiellen Ladung und Stabilität der Abgangsgruppe und begünstigt bei $\delta(O) \ll 0$, $\delta(M) \gg 0$ und $\delta(H_2O)$ bzw. $\delta(ROH) > 0$. Nach diesen Überlegungen nimmt, die Reaktivität der Metallalkoxide in folgender Reihe zu: $B < Si < Al < Ti < Zr$. [36]

Das partielle Ladungsmodell bezieht sterische Effekte nicht mit ein, aber auch dies könne die Reaktivität stark beeinflussen. Der Einfluss des Alkoxyrestes soll hier anhand von Silizium gezeigt werden. Es gibt eine Vielzahl an Prekursoren, am häufigsten werden Tetraethoxysilan (TEOS) und Tetramethoxysilan (TMOS) verwendet. Welche Prekursoren gewählt werden, hängt von der Reaktivität und der Verträglichkeit mit anderen Reagenzien ab. Mit steigendem negativ induktivem Effekt des organischen Restes läuft die Kondensation schneller ab. Obwohl partielle Ladung des Siliziums ist bei TEOS ($\delta Si_{TEOS} = 0,27$) gegenüber TMOS ($\delta Si_{TMOS} = 0,29$) nur geringfügig niedriger unterscheiden sich Reaktionsraten deutlich. In der Regel nimmt mit zunehmendem sterischen Anspruch die Hydrolyserate ab (Tabelle 1.1). [39]

Rest	$k/10^2 \left(\frac{1}{mol\ s [H^+]} \right)$
C_2H_5	5,1
C_4H_9	1,9
C_6H_{13}	0,83
$(CH_3)CH(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2$	0,30

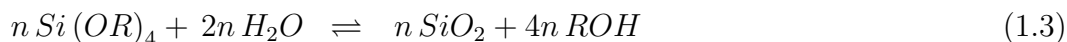
Tabelle 1.1: Einfluss der Alkoxy-Substituenten bei sauer katalysierter Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen bei 21°C [40]

Bei Strukturen mit gemischten Substituenten: $(R^1O)_x(R^2O)_{4-x}Si$ mit $R^1 > R^2$, ist dieser Effekt ebenfalls zu beobachten. Die Hydrolyserate von Verbindungen mit linearen R^1 nimmt bei $x \geq 3$ ab, bei verzweigten Resten reichen bereits zwei Gruppen um Verzögerung in der Hydrolyserate zu beobachten. [39] Es gibt also mehrere Hinweise auf den starken Einfluss sterischer Effekte.

Auch die Fähigkeit der Metalle verschiedene Koordinationszahlen anzunehmen beeinflusst die Reaktivität von Metallalkoxiden stark. Bei vielen Metalle kann in Metallalkoxiden die vollständige Koordination nicht erreicht werden, da die Oxidationsstufe z des Metalls oft kleiner ist als die übliche Koordinationszahl N . In diesen Fällen erfolgt ein Koordinationsausbau des Metalls über eine Oligomerisierung oder Charge-Transfer-Komplexbildung. Je höher ungesättigt das Metall ($N - z$) ist, desto mehr wird die Oligomerisierung beschleunigt.

Neben den bereits genannten Faktoren haben das r-Verhältnis, das Lösemittel und der pH-Wert starken Einfluss auf die Reaktionen. Auf den Einfluss des pH-Wertes soll in Abschnitt 1.1.3 genauer eingegangen werden. Das r-Verhältnis (Verhältnis $H_2O : Si$) beeinflusst die Gestalt des Produktes. Mit zunehmenden r-Verhältnissen werden zunächst Fasern dann Bulkmaterialien, Gele und kolloidale Partikel gebildet und die Gelzeit nimmt zu. Je mehr Wasser vorhanden ist, desto früher wird

die Hydrolyse abgeschlossen, bevor signifikante Kondensation eintritt. [41, 42] Bei $r = 2$ liegen, wie aus der Gesamtreaktion (Gleichung 1.3) abgelesen werden kann, stöchiometrische Bedingungen vor. Bei Werten oberhalb von 2 wird die Alkoholkondensation und bei Wasserüberschuss die Wasserkondensation begünstigt. [43]



Metallalkoxide sind meist wasserunlöslich, die meisten Gele werden jedoch im wässrigen Medium hergestellt. Daher werden oft Alkohole als Homogenisierungsmittel verwendet. Diese können über ihre Hydroxylgruppe umestern, an das Metall binden und damit die sterischen und induktive Effekte am Metall ändern. Die Polarität und das Dipolmoment vom Lösungsmittel können Einfluss auf die Übergangszustände nehmen und so die Reaktivität beeinflussen.

Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Silizium und Kohlenstoff ist gering und diese Bindung daher recht unpolar. Hierdurch sind die auf Seite 5 angesprochenen organofunktionellen Alkoxysilane fähig, Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen einzugehen. Die direkte Bindung zwischen Silizium und Kohlenstoff bleibt jedoch erhalten und somit auch die Brückenfunktion des Organosilans, die eine kovalente Anbindung organisch und anorganischer Domänen ermöglicht. Eine Übertragung dieses Konzeptes auf andere Übergangsmetalle ist aufgrund der polareren $M - C$ -Bindung, die bei der Hydrolyse zerstört wird, nicht möglich. Hier kann organische Modifizierung mit polymerisierbaren Liganden oder Reaktion mit Polyolen zu entsprechenden Alkoxid-Derivate erfolgen. Allerdings sind diese Bindungstypen nicht so hydrolysestabil wie die $Si - C$ -Bindung.

Alkoxysilane

Aufgrund der niedrigeren Elektronegativität ist die partielle Ladung am Silizium geringer, wodurch nukleophile Angriffe erschwert werden und sich Mechanismen, Kinetik und Einflussfaktoren der Sol-Gel-Reaktion besser beobachten lassen. Daher werden zunächst die Eigenschaften, Mechanismen und Einflussfaktoren an Siliziumsystemen besprochen und anschließend die Besonderheiten der Metallalkoxide auf Basis von Titan, Zirkonium, Aluminium und Bor dargestellt.

Mit ca. 15% ist Silizium das häufigste Metall in der Erdkruste. Als Vertreter der Kohlenstoffgruppe besitzt es im Grundzustand eine s^2p^2 Elektronenkonfiguration. Die Oxidationsstufe +4 ist die einzig relevante und seine Koordinationszahl meist vier. [44]

Allgemeine Reaktionen

Die ersten Synthesen von Silicagelen via Sol-Gel-Prozess erfolgten kurz nach der Synthese von Siliziumtetrachlorid durch EBELMEN im 17. Jahrhundert. [36]

Grundsätzlich kann der Polymerisationsprozess in drei Schritte unterteilt werden. Nach der Polymerisation von monomeren Prekursoren zu Partikeln, erfolgt das Partikelwachstum. Die Partikel verbinden sich zu Ketten und anschließend zu Netzwerken, die sich allmählich durch das gesamte flüssige Medium erstrecken, was durch die Perkolationstheorie beschrieben werden kann. ILER schlussfolgerte aus ^{29}Si -NMR-Untersuchungen wässriger Lösungen unter basischen Bedingungen, dass die Reaktion sequenziell abläuft. Die Monomere verbinden sich zu Dimeren welche zunächst zu linearen Trimeren und anschließend weiter zyklische Trimeren, zyklischen Tetrameren reagieren und größere Ringe bilden.[45]

Hydrolyse und Kondensation

Die Hydrolyse ist der erste Schritt im Sol-Gel-Prozess. Unter sauren Bedingungen kann davon ausgegangen werden, dass die Protonierung der Alkoxygruppe spontan erfolgt. Die Bindung zum Sauerstoff wird dadurch geschwächt und Wasser kann leichter am Silizium angreifen (S_N2 -Charakter). [46] Wasser greift nukleophil an und erhält eine positive Teilladung. Der Alkohol wird dadurch zu einer besseren Abgangsgruppe. Durch den Angriff von Wasser und das gleichzeitigen Abspalten des Alkohols kommt es zur Inversion am tetraedrisch umgebenen Silizium (Abbildung 1.6).[47]

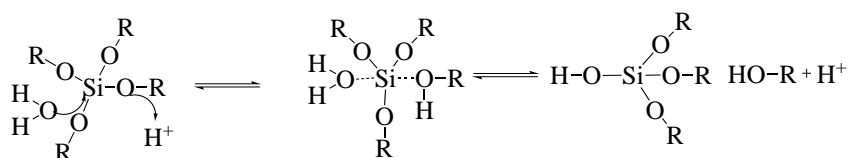


Abbildung 1.6: Postulierter S_N2 -Mechanismus der sauer katalysierten Hydrolyse [47]

Computergestützte Berechnungen stützen diese Annahme. Bei der einfachen Hydrolyse von TMOS wird das Wasser zunächst über Wasserstoffbrücken gebunden, was die Bindung zu einer benachbarten Methoxygruppe schwächt. Die Methoxygruppe teilt sich einen Wasserstoff mit dem angegliederten Wassermolekül bevor es als Methanol abgespalten wird (Abbildung 1.7).

Bei Zugabe von Katalysatoren läuft die Hydrolyse meist schnell und vollständig ab.[49, 50] Obwohl die Hydrolyse auch basisch katalysiert werden kann, bilden Mineralsäuren die effektiveren Katalysatoren.[39]

Die auf die Hydrolyse folgende Kondensation läuft über einen nukleophilen Angriff einer deprotonierten Silanolgruppe auf ein neutrales Silan ab. Aufgrund der größeren elektronenziehenden Wirkung der OH-Gruppen gegenüber der Alkoxidgruppe nimmt die Azidität einer OH-Gruppe mit steigendem Hydrolysegrad zu. Noch azider wird ein Hydroxidwasserstoff, wenn eine Silanspezies bereits teilkondensiert ist. ILER favorisiert daher die Reaktion zwischen hochkondensierten und

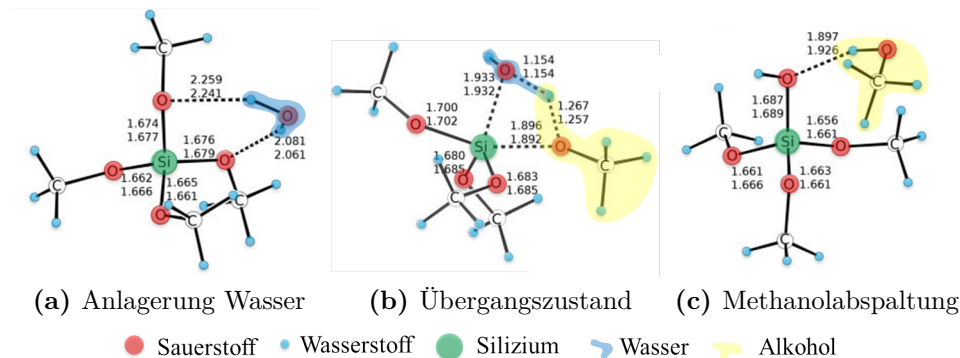


Abbildung 1.7: Struktur bei einfacher Hydrolyse [48]

niedrigkondensierten Spezies. Unter neutralen Bedingungen können sowohl protonierte als auch deprotonierte Spezies existieren und die Kondensationsrate ist am höchsten. Bei di- und trifunktionellen Silanolen reagiert in einem ersten schnellen Schritt das Hydroxylion reversibel mit einem Silantriol, welches im angeschlossenen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt langsam mit einem neutralen Silanol zu einem Dialkyl-tetrahydroxysilan reagiert (Abbildung 1.8). [47]

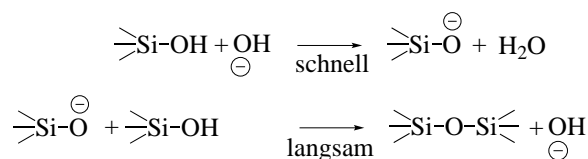


Abbildung 1.8: Basisch katalysierte Kondensation

Abbildung 1.9 zeigt die Übergangszustände der Kondensation für teilhydrolysierte Verbindungen der Art $\text{Si}(\text{OMe})_n(\text{OH})_{4-n}$ mit zwei Wassermolekülen. Berechnungen haben gezeigt, dass die freie Gibbs Energie mit der Anzahl der Methoxygruppen steigt. Daher steigt die Kondensationsrate von Alkoxiden mit steigendem Hydrolysegrad.[48]

Es wird weiter davon ausgegangen, dass die basisch katalysierte Kondensation von Kieselsäure einen S_N2 -Si Mechanismus mit fünf- oder sechsfachkoordinierten Übergangszustand aufweist.[51, 52] (Abb. Abbildung 1.10)

Nicht-Silan-Alkoxide

Titan und Zirkonium

Bei den Elementen der vierten Nebengruppe ist die stabilste Oxidationszahl 4, aber auch 3 und 2 sind möglich; mit Zunahme der Ordnungszahl nimmt die Stabilität unterer Oxidationszahlen ab. Titan besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^24s^2$ und

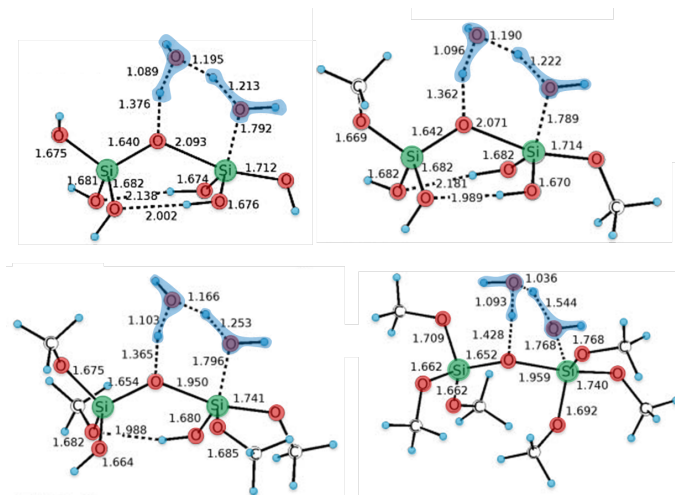


Abbildung 1.9: Übergangszustände Kondensation [48]

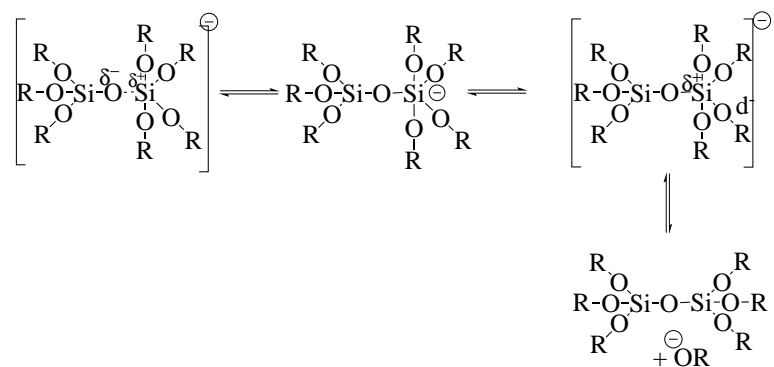


Abbildung 1.10: Postulierte Übergangszustände während der Kondensation von SWAIN[52]

Zirkonium $[Kr]3d^25s^2$. [44] Die Sol-Gel-Chemie von Titan und Zirkonium unterscheidet sich im Wesentlichen nur über die Reaktivität, da Zirkonium elektronegativer ist. Daher wird hier hauptsächlich auf die Besonderheiten des Titans eingegangen.

Titan(IV)-Verbindungen haben stark kovalenten Bindungscharakter und die häufigste Koordinationszahl ist 6.[53] Titanalkoxide haben eine starke Neigung zur Assoziation, die mit dem sterischen Anspruch der Alkoxygruppen sinkt. Die Anlagerung kann über einfache oder doppelte Sauerstoffbrücken entstehen.[54] Im Gegensatz zu den analogen Siliziumspezies sind Titanverbindungen in der Lage ihre Koordinationszahl um mehr als 4 erhöhen. [55] Daher kann während der Hydrolysereaktion das Wassermolekül direkt an das Titan koordinieren (vergleiche Abbildung 1.7) und es bildet sich eine bipyramidale Struktur. Durch die Anlagerung eines weiteren Wassermoleküls wird die Koordinationszahl nochmal erhöht und eine oktaedrische Struktur gebildet. Neben der höheren Elektronegativität des Titans wird durch die Koordinationserweiterung zusätzlich die Energiebarriere (erste Wasseranlagerung)

zur Hydrolyse gesenkt, wodurch diese schneller abläuft. [48]

Titanalkoxide neigen zur Dimerisierung, dies hat zwar Einfluss auf die Anlagerung des Wassers während der Hydrolyse, jedoch nicht auf die Energiebarrieren. In der Kondensation unterscheiden sich die Strukturen zwischen Titan und Siliziumspezies nicht, aber aufgrund der höheren Elektronegativität, zeigen auch hier die Titanverbindungen höhere Reaktivität.

Aluminium und Bor

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Metallen sind Aluminium und Bor nur trivalent (beide Elemente der dritten Hauptgruppe). Bor besitzt die Elektronenkonfiguration $[He]2s^22p^1$ und Aluminium $[Ne]3s^23p^1$. Beide Elemente nehmen daher bevorzugt die Oxidationsstufe +3 an. [53]

Aluminium

Die Entdeckung YOLDAS [56] zur Synthese monolithischer Aluminiumoxidgele aus Aluminiumalkoxiden in den späten 1970er Jahren gilt als ein Ausgangspunkt für intensive Forschungen auf dem Gebiet der Sol-Gel Chemie.

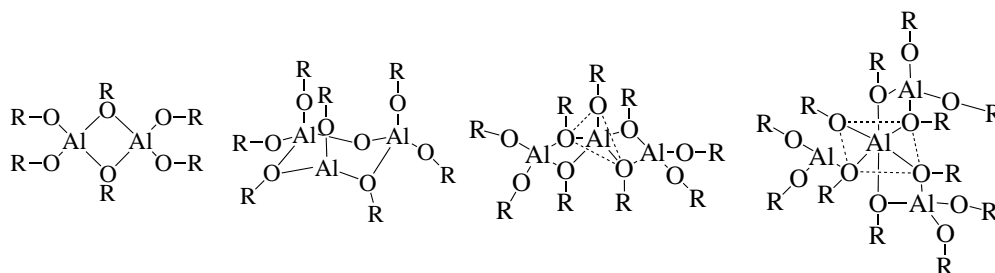


Abbildung 1.11: verschiedene $[Al(OR)_3]_n$ Oligomere [57]

Nicht-hydrolysierte Aluminiumalkoxide oligomerisieren. Die Alkoholatreste müssen für weitere Reaktion hydrolysiert werden. Das Maß an Oligomerisierung hängt hauptsächlich vom sterischen Anspruch der Alkoxidligenanden ab. Je sperriger die Gruppen sind, desto eher erfolgt eine Umwandlung von tetraedrischer Umgebung zu penta- oder oktaedrisch koordinierten Aluminium-Atomen, wodurch eher lineare Dimere oder Trimere gebildet werden (Abbildung 1.11). Unter neutralen Bedingungen, finden Hydrolyse und Kondensation durch nukleophile Addition mit anschließendem Protonentransfer gefolgt von der Eliminierung Wassers oder Alkohol, was sauer oder basisch katalysiert werden kann. Berechnungen der Hydrolyse des Monomers, der Dimere und Trimere von $Al(OR)_3$ -Verbindungen in neutralen oder alkalischen Lösungen haben gezeigt, dass diese unter neutralen Bedingungen mit Wasser energetisch begünstigt ist.[58] Aufgrund der oft verwendeten hohen Wassergehalte ist der Einfluss der organischen Reste bei Hydrolyse und Kondensation eher gering. Aluminiumalkoxide sind koordinativ ungesättigt und in der Lage drei stabile Koordinationszustände einzugehen. Auch deswegen sind die Hydrolyseraten größer als

für Siliziumalkoxide die koordinativ gesättigt und normalerweise nur eine stabile Koordinationszahl besitzen.

Bor Bor als Element ähnelt in vielen Eigenschaften Silizium (Schrägbeziehung im PSE). Die ersten Boratgele via Sol-Gel- Chemie wurde von TOGHE et al. hergestellt. Bor kann nur mit den drei Elektronen der zweiten Schale kovalenten Bindungen bilden (keine verfügbaren d-Orbitale). Dieser Elektronenmangel wird durch die Ausbildung von Mehrzentrenbindungen und Elektronenakzeptorverhalten kompensiert. In den gut löslichen Boralkoxiden wird das Bor meist trigonal-planar umgeben und ist sp^2 hybridisiert (Abbildung 1.12).

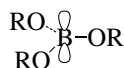


Abbildung 1.12: trigonales coplanares Boralkoxid

Es ist sehr unwahrscheinlich, dass diese Bor-Spezies in der Lage ist zu gelieren, da die benötigte sp^3d Hybridisierung im Zwischenschritt der nukleophilen Substitution nicht möglich ist. Aufgrund ihrer hohen Elektrophilie sind Boralkoxide leicht zugänglich für nukleophile Angriffe. Das Bor wird durch ein ausreichend starkes Nukleophil sp^3 hybridisiert und liegt tetragonal koordiniert vor. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich unter neutralen Bedingungen keine ausreichende Menge an tetragonal koordinierten Borverbindungen bildet, hierzu müssen stärkere Nukleophile wie beispielsweise Lithiumalkoxide zugegeben werden. Kinetische Betrachtungen zeigen allerdings, dass die tetragonalen Bor-Verbindungen stabil gegenüber Hydrolyse und Kondensation sind. [36]

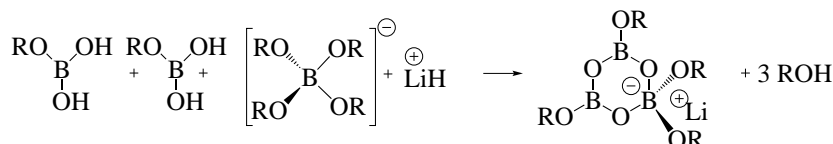


Abbildung 1.13: Kondensationsreaktion zwischen Tri- und Tetraboralkoxiden

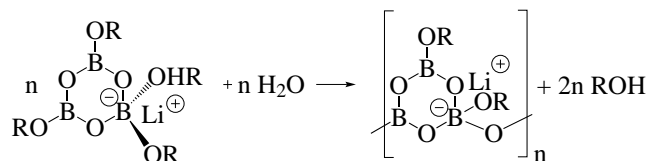


Abbildung 1.14: Netzworkebildung von Boratgelen

Gestützt durch ^{11}B -NMR Untersuchungen wird angenommen, dass im ersten Schritt teilweise hydrolysierte trigonale Bor-Spezies mit einer unhydrolysierten tetragonalen Spezies kondensieren und sechsgliedrige Einheiten bilden, wie in Abbildung 1.13

gezeigt. Ist ausreichend Wasser vorhanden reagieren diese Spezies weiter (siehe Abbildung 1.14). Um Gele zu formen muss das Verhältnis $H_2O : OR$ oberhalb von 0,4 liegen und ausreichende Mengen an tetragonalen Bor-Verbindungen vorhanden sein, da die Netzbildung allein über die Bildung von $\equiv B-O-B \equiv$ Bindungen verläuft.

Der Sol-Gel-Prozess stellt ein zentrales Thema dieser Arbeit dar, da die Hybridpolymerbeschichtungen über Hydrolyse und Kondensation an das Polymer kovalent gebundener Ethoxysilangruppen erfolgen soll. In diesem Abschnitt wurden die Reaktionsmechanismen, sowie Einflussfaktoren des Sol-Gel-Prozesses dargestellt. Neben der Synthese von Hybridpolymerbeschichtungen soll auch deren Eigenschaften abhängig vom organischen Grundgerüst und den anorganischen Zusätzen untersucht werden. Außer dem anorganischen Anteil, soll auch der Einfluss der vorgestellten Metallalkoxide (Si, Ti, Al, B, Zr) untersucht werden. Hierbei ist die Reaktivität der Metallalkoxide und deren Reaktionen ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung und Aufklärung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung der Hybridpolymere.

1.2 Phasenverhalten von Polymeren

In organisch-anorganischen Hybridpolymeren werden zwei Phasen vereinigt die sich in der Regel schwer mischen lassen. In diesem Abschnitt soll nach einer kurzen Einführung über Phasen auf die Flory-Huggins Theorie als Grundlage für binäre Polymermischungen sowie auf die Keimbildungs- und Wachstums Theorie (engl. Nucleation and Growth) und die spinodale Entmischung als verschiedene Modelle zur Phasenseparation eingegangen werden.

In der Thermodynamik ist die Phase als ein räumlicher Bereich definiert, in dem physikalische Parameter und die chemische Zusammensetzung konstant und einheitlich sind. In einer binären Mischung hängt die Art der Phase von der Temperatur und der Zusammensetzung der beiden Komponenten ab. Wie sich im Phasendiagramm zeigt gibt es zwischen stabilem und instabilem Bereich auch eine metastabile Phase, die durch die Binodale und Spinodale begrenzt ist (Abbildung 1.15).

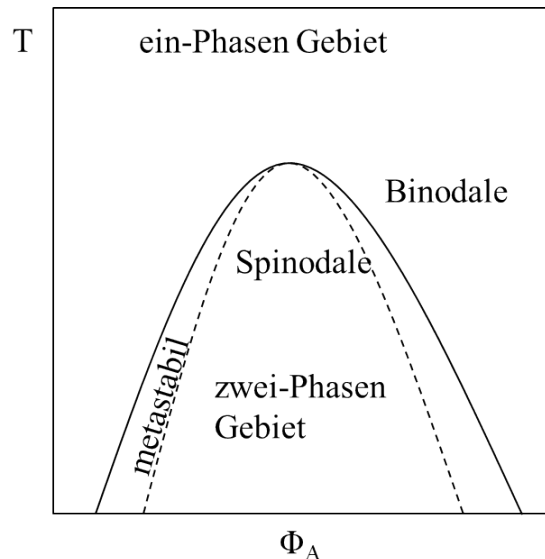


Abbildung 1.15: Schematische Darstellung des Phasenverhalten eines binären Systems

Diese ist thermodynamisch instabil, kann aber über längere Zeit existieren, da eine gewisse Aktivierungsenergie benötigt wird um in die stabilere Phase zu gelangen. Eine Phase ist stabil wenn die freie Enthalpie mit der Kompositionsänderung bei konstanter Temperatur und Druck positiv ist. An der Grenze zur Instabilität gilt:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \Phi^2} \right)_{T,p} = 0 \quad (1.4)$$

1.2.1 Flory-Huggins Theorie

Die FLORY-HUGGINS Theorie beschreibt das Mischungsverhalten von Polymeren. Entwickelt wurde die Theorie ausgehend von einem Gittermodell. Hierbei werden Polymermoleküle in aneinanderhängende Segmente unterteilt, welche je einen Gitterplatz einnehmen (siehe Abbildung 1.16). Es gilt die Einschränkung, dass sich die einzelnen Segmente nicht frei bewegen können, sondern voneinander abhängig sind, d.h. benachbarte Segmente müssen benachbarte Gitterplätze einnehmen. [59, 60]

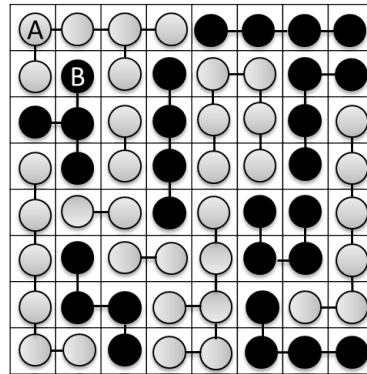


Abbildung 1.16: Gittermodell für die Mischung zweier Polymere

Die freie Mischungsenthalpie ΔG_m setzt sich aus der Differenz der Enthalpie der Mischung G_{AB} und der Enthalpie der ungemischten Polymere G_A und G_B zusammen. Dies kann in der FLORY-HUGGINS Theorie auf einen Entropie- und einem lokalen Wechselwirkungsanteil übertragen werden.[61]

$$\Delta G_m = G_{AB} - (G_A + G_B) = T\Delta S_m + \Delta G_{WW} \quad (1.5)$$

T : Temperatur

ΔS_m : Entropieanteil

ΔG_{WW} : Wechselwirkungsanteil

Der Entropieanteil wird aus den Anordnungsmöglichkeiten der Polymere im Gittermodell mit Hilfe der statistischen Thermodynamik hergeleitet (Gleichung 1.6).

$$\Delta S_m = -kN \left(\frac{\Phi_A}{x_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{x_B} \ln \Phi_B \right) \quad (1.6)$$

k : Boltzmannkonstante

$N = N_A + N_B$: Anzahl Gitterplätze

$\Phi_A = \frac{N_A}{N}$: Volumenbruch

x_A : Polymerisationsgrad

Jedes Segment wechselwirkt mit seinen direkten Nachbarn, egal ob sie gleich- oder andersartig sind. Natürlich haben diese Wechselwirkungen Einfluss auf die Mischbarkeit. Über die Koordinationszahl des Gitters z und den Paarenergien ϵ zwischen den Segmenten wird der Flory-Huggins-Parameter χ_{HG} eingeführt (Gleichung 1.7).

$$\chi_{HG} = z \left(\frac{\epsilon_{AB} - \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2}}{kT} \right) \quad (1.7)$$

Er gilt als Maß für die thermodynamische Wechselwirkung zwischen den Polymeren und bestimmt den Grad der Mischbarkeit. Zusammen mit der Wahrscheinlichkeit, dass Segment A und B nebeneinander liegen erhält man den Wechselwirkungsanteil. Dieser einfache Ausdruck vernachlässigt jegliche Korrelationseffekte beim Besetzen der Gitterplätze. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei nebeneinander liegende Plätze mit A und B besetzt ist durch ihre Volumenbrüche gegeben. An dieser Stelle zeigt sich sehr deutlich der Mean-Field-Charakter der Flory-Huggins-Theorie.

$$\Delta G_{WW} = \Phi_A \Phi_B \chi_{HG} \quad (1.8)$$

Somit erhält man für die freie Mischungsenthalpie nach Flory-Huggins:

$$\Delta G_m = -NkT \left(\frac{\Phi_A}{x_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{x_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B \chi_{HG} \right) \quad (1.9)$$

Bei niedrigem Polymerisationsgrad wird die Mischbarkeit vor allem durch den Entropiegewinn vorgegeben. Mit Zunahme der Kettenlänge, nimmt der Einfluss der lokalen Wechselwirkungen und somit die Bedeutung des FLORY-HUGGINS-Parameters zu. Sind keine Wechselwirkungen vorhanden ist die freie Mischungsenthalpie negativ und es wird eine homogene Phase gebildet. Negative Werte begünstigen die Mischbarkeit weiter. Ist χ_{HG} positiv, muss die Summe aus Entropie- und Wechselwirkungsanteil detailliert betrachtet werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass χ_{HG} zwischen Polyurethan und Silikatfüllstoffen den Wert 0,5 nicht überschreitet (was auf starke Wechselwirkungen zwischen den Komponenten hinweist). [62]

Die FLORY-HUGGINS-Theorie dient dem Grundverständnis zur Beschreibung von Polymerblends, sie ist allerdings nur beschränkt gültig. Hierfür muss die Segment-Dichte einheitlich sein und bei der Mischung darf keine Volumenänderung auftreten. Außerdem wird von einer statistischen Verteilung der Gitterplätze ausgegangen. Ist eine Clusterbildung vorhanden besteht diese Voraussetzung nicht mehr und die Theorie kann nicht angewendet werden. Die gewonnene Beschreibung der freien Mischungsenthalpie dient als wichtiger Baustein für weiterführende Überlegungen wie z.B. der CAHN-HILLIARD-Theorie (Abschnitt 1.2.2) und ist eine wichtige Grundlage auf dem Gebiet der Polymermischungen.

1.2.2 Phasenseparation

Meta- und instabile Phasen sind durch unterschiedliche Entmischungsmechanismen gekennzeichnet. Man betrachtet den klassischen Ansatz, wo eine Fluktuation relativ groß ist und sich auf einen kleinen Bereich beschränkt (Keimbildung und Wachstum) und der spinodale Ansatz (spinodale Entmischung), wo die Änderung nur ein kleines Ausmaß besitzt, sich aber über ein großes Volumen erstreckt.

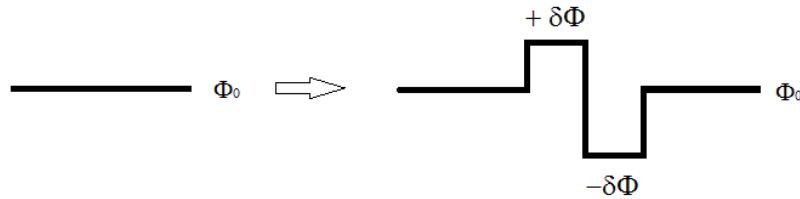


Abbildung 1.17: Konzentrationsschwankung

Lokale Konzentrationsschwankung (Abbildung 1.17) $\pm\delta\Phi$ im Volumen V führen beim Abkühlen zur Änderung der freien Enthalpie δG .

$$\delta G = \frac{1}{2} \{ (g\Phi_0 + \delta\Phi) + g(\Phi_0 - \delta\Phi) \} dV - g(\Phi) dV \quad (1.10)$$

Über eine Taylor-Reihenentwicklung und mit Hilfe der FLORY-HUGGINS Gleichung erhält man folgendes Ergebnis:

$$\delta G = \frac{1}{2V_p} \frac{\partial^2 G_m}{\partial \Phi^2} (\Phi_0) g \Phi^2 dV \quad (1.11)$$

g : Energiedichte
 V_p : Probenvolumen

Der Verlauf der freien Mischungsenthalpie in Abhängigkeit von der Komponenten-zusammensetzung bestimmt das Phasenseparationsverhalten. Bei negativer Krümmung führt eine Konzentrationsschwankung zur Zunahme der freien Enthalpie. Dies ist auch der entscheidende Faktor, ob Keimbildung und Wachstum stattfindet oder spinodale Entmischung stattfinden (Abbildung 1.18). [61, 63, 64]

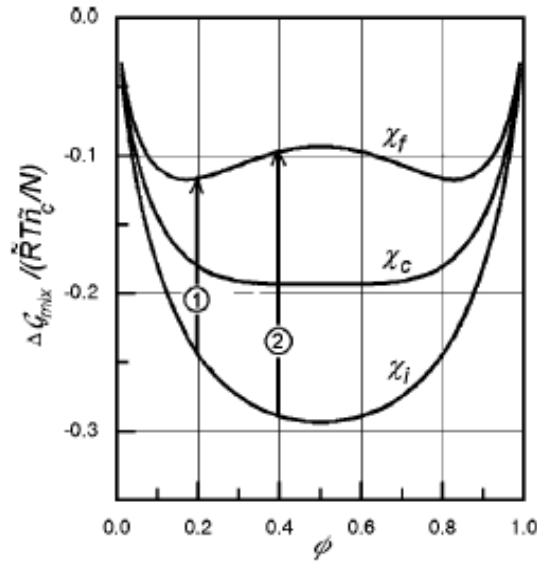


Abbildung 1.18: ΔG_m abhängig von Φ (① KW, ② SE) [61]

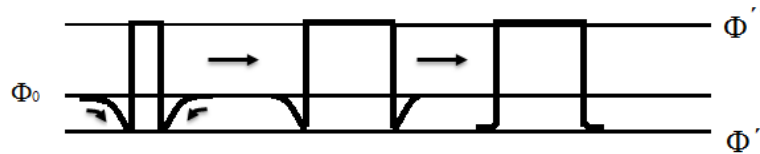


Abbildung 1.19: Ausbreitung der Konzentrationsfluktuation bei Keimbildung und Wachstum

Keimbildung und Wachstum (KW)

Der wesentliche Unterschied zur spinodalen Entmischung ist, dass zur Keimbildung erst eine Energiebarriere überwunden werden muss, während die spinodale Entmischung spontan einsetzt. Wenn kleine Konzentrationsfluktuationen wieder zerfallen, kann ein Energiegewinn nur durch eine große Fluktuation erfolgen, welche direkt einen Keim der neuen Phase (anderer Zusammensetzung) bilden (Keimbildung).

Das Wachstum des Keims erfolgt durch Diffusion, da an der Grenzfläche eine Komponente nur in geringer Konzentration vorliegt. Vom Keim aus erfolgt eine kugelförmige Ausbreitung. Die Änderung der freien Enthalpie hängt dann vom Radius r ab. Dieser hat Einfluss auf die freie Enthalpie der neuen Phase und auf die Oberflächenenergie am Grenzbereich. [65]

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^2 g(\Phi_0) - g(\Phi'') + 4\pi r^2 \sigma_{Oberfl.} \quad (1.12)$$

Zur Bildung der neuen Oberfläche wird Energie benötigt und Entropie abgebaut; diese Barriere ΔG_{Keim} muss zunächst überwunden werden. Die Keimbildungsrate ν_{Keim} kann mittels der Arrheniusansatz dargestellt werden:

$$\nu_{Keim} \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_{Keim}}{kT}\right) \quad (1.13)$$

Die primäre Keimbildung kann homogen oder, bei Anwesenheit von Fremdkörpern, heterogen sein. Sekundäre Keimbildung findet statt, wenn die Keimbildung durch die Anwesenheit von Kristallen aus der gleichen Substanz induziert wird.

Da die freie Enthalpie und der Radius der gebildeten Phase stark von der Oberflächenenergie abhängen, wirkt sich jeder Prozess, der Einfluss auf die Oberflächenenergie hat auf die Keimbildung aus. Bei Anwesenheit fremder Stoffe wird die Oberflächenenergie meist gesenkt und dadurch die Keimbildung begünstigt. Somit ist die heterogene Keimbildung thermodynamisch bevorzugt. Je ähnlicher sich Heterokeim und Phase sind, desto günstiger ist die Keimbildung.

Das Wachstum lässt sich in verschiedene Schritte unterteilen. [65] Nach der Keimbildung wachsen die Kugeln unabhängig voneinander ($r \sim t^{\frac{1}{2}}$). [66] In der Spätphase findet OSTWALD-Reifung mit $r \sim t^{\frac{1}{3}}$ statt. Hier diffundiert Material von kleinen Tropfen mit großer Oberflächenkrümmung (hoher LAPLACE-Druck) hin zu großen Tropfen mit kleiner Krümmung (niedriger LAPLACE-Druck). [67, 68]

Keimbildung und Wachstum tritt bei einer Temperatur nahe der Binodale auf, wo das System im Hinblick auf die geringen induzierten Konzentrationsschwankungen noch stabil ist.

Spinodale Entmischung (SE)

Bei negativer Krümmung des Verlaufs der freien Enthalpie ist die Phase gegenüber Konzentrationsschwankungen nicht stabil. Da es für die SE keine thermodynamische Barriere innerhalb der spinodalen Region gibt, ist die Entmischung ausschließlich durch Diffusion bestimmt. So kann sie als reines Diffusions-Problem behandelt werden. Grundlagen zur Beschreibung der Entmischung sind die Arbeiten von CAHN und HILLIARD. Dieser Theorie liegt die Annahme zugrunde, dass sich die Eigenschaften in der Grenzphase, z.B. die Konzentration graduell ändern. Die freie Enthalpie des Keims kann somit als Funktional über den Konzentrationsverlauf beschrieben werden. Die treibende Kraft für die Bewegung der Moleküle ist vor allem der Unterschied des chemischen Potenzials. Daher ist es sinnvoll die Diffusion proportional zum lokalen Gradient des chemischen Potenzials $\tilde{\mu}$ zu betrachten.

$$j(x, t) = -M \nabla \tilde{\mu}(x, t) \quad (1.14)$$

M ist die Mobilität der Moleküle der Phase A in Bezug auf B und wird oft als konstant angenommen, obwohl sie konzentrationsabhängig ist. [69, 70, 71] Bei homogenen Systemen kann das chemische Potenzial durch Ableitung der freien Enthalpie nach der Konzentration erhalten werden. Die hierüber gewonnene Gleichung 1.15 zeigt Ähnlichkeit zum 1. FICK'schen Gesetz, wobei der Diffusionskoeffizient proportional zur zweiten Ableitung der freien Enthalpie ist. Bei einer negativen Krümmung bedeutet dies, dass die Diffusion spontan gegen den Konzentrationsgradienten verläuft.

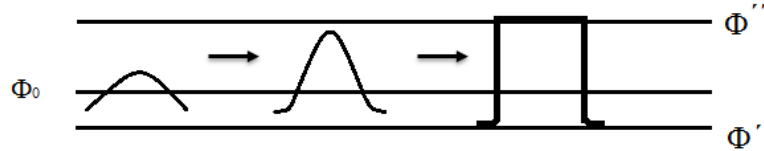


Abbildung 1.20: Ausbreitung Konzentrationsfluktuation bei SE

$$j(x, t) = -M \frac{\partial^2 g}{\partial \Phi^2} \nabla \Phi(x, t) \quad (1.15)$$

Bei inhomogenen Systemen wird dieses Vorgehensweise verallgemeinert, indem die Funktionalableitung von $\tilde{\mu}$ gebildet wird.

$$\tilde{\mu} = \frac{\delta(g(\Phi_0) - g(\Phi''))}{\delta \Phi(x)} = \frac{\partial \Delta g}{\partial \Phi} - \nabla \frac{\partial \Delta g}{\partial (\nabla \Phi)} = \frac{\partial g}{\partial \Phi} - 2K * \nabla^2 \Phi(x) \quad (1.16)$$

Wird dieser Term in Gleichung 1.14 und Gleichung 1.15 eingesetzt, erhält man mit der Kontinuitätsbedingung nach Linearisierung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \Phi(x, t) = M \nabla^2 \left(\left(\frac{\partial g(\Phi)}{\partial \Phi} \right)_{\Phi_0} - 2K * \nabla^2 \Phi \right) \quad (1.17)$$

Betrachtet man die Frühphase der SE lässt sich eine wellenvektorabhängige Wachstumsrate finden, wobei die Ausdehnung der Konzentrationsfluktuation als Wellenlänge bezeichnet wird. Löst man Gleichung 1.17 findet man eine kritische Wellenlänge,

$$k_c = \frac{2\pi}{\lambda_c} = \sqrt{\frac{-\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \Phi^2}\right)_{\Phi_0}}{2K^*}} \quad (1.18)$$

k_c : kritischer Wellenvektor
 k_m : maximaler Wellenvektor
 λ_c : kritische Wellenlänge

mit einem Maximum bei $k_m = \frac{k_c}{\sqrt{2}}$. Eine Fluktuation mit dieser Ausdehnung wächst am schnellsten und setzt sich gegenüber anderen Fluktuationen durch. Während in der frühen Phase das Wachstum exponentiell abhängig ist, wachsen die Domänen in späteren Phasen der Entmischung linear.[69] Dies liegt daran dass beim Phasenübergang die Zusammensetzung erhalten bleibt und die Domänen nicht beliebig schnell wachsen können.

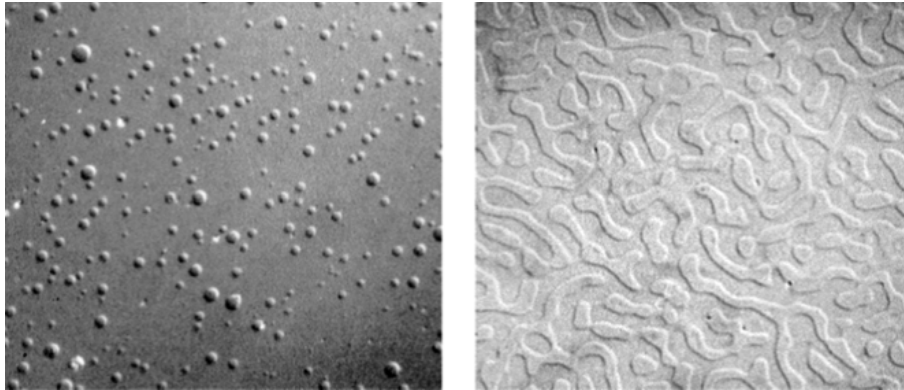


Abbildung 1.21: Entmischungsmuster PS/PBr_xS -Mischungen

links: KW ($\Phi(PS) = 0,8$), rechts: SE ($\Phi(PS) = 0,5$) [61]

Im Vergleich der KW mit der SE ist der Unterschied neben der Phasenseparation vor allem im Entmischungsmuster zu erkennen. Während bei KW meist partikuläre Systeme vorgefunden werden, findet man bei der SE interpenetrierenden Strukturen. Daher können über die SE sehr fein verteilte Mikrostrukturen erzeugt werden, was die physikalischen Eigenschaften des Materials stark verbessern kann. Es sei jedoch angemerkt, dass bei KW die partikulären Systeme sich, je nach Bedingungen, in interpenetrierende Strukturen umwandeln können. In Sol-Gel-Hybriden werden beide Muster gefunden und beide Mechanismen sind möglich. [72, 73, 74, 75, 76, 77]

1.3 Mechanisches Verhalten von Polymeren

Polymere stellen die Hauptvertreter der viskoelastischen Stoffe dar. Wobei die Viskoelastizität nicht allein die Überlagerung von elastischem und viskosem Verhalten ist, sondern auch die Anelastizität beinhaltet. Anelastizität beschreibt eine nichtlineare, zeitabhängige, reversible Deformation und stellt damit eine Kopplung zwischen viskosem und elastischem Verhalten dar. [78]

Elastizität, Viskosität und Anelastizität fließen mit unterschiedlichen Gewichtungen in das Gesamtverhalten des Werkstoffes ein. Bei Polymeren ist diese Gewichtung neben der Art des Polymers besonders von der Temperatur abhängig. Im Gegensatz zu metallischen oder keramischen Werkstoffen zeigen Polymere nur ein kleines Temperaturfenster, in dem ihre mechanischen Eigenschaften konstant sind. Besonders charakteristisch ist die Glasübergangstemperatur, hier verlieren Polymere ihre glasartigen Eigenschaften und Elastizität.

Es gibt verschiedene Experimente um viskoelastische Eigenschaften zu bestimmen. Die Vorgehensweise ist hier meist gleich: eine Kraft oder ein Feld wirken auf die Probe was zu einer Veränderung in der Probe führt. Diese Veränderung kann über lineare Gleichungen dargestellt werden. Wirkt eine beliebige zeitabhängige Kraft $\Psi(t)$ erhält man je nach Materialeigenschaft unterschiedliche Antworten $x(t)$.

$$\Psi(t) = \Psi_0 \delta(t) \quad (1.19)$$

$$x(t) = \Psi_0 \mu(t) \quad (1.20)$$

$\delta(t)$	Delta-Funktion
$x(t)$	zeitabhängige Auslenkung
$\mu(t)$	primäre Antwortfunktion

Dieses Verhalten kann allgemein über die primäre Antwortfunktion formuliert werden:

$$x(t) = \int_0^t \mu(t-t') \Psi dt \quad (1.21)$$

Hier gilt, dass die Antwort von anliegenden Kräften abhängt (Kausalität); jede zeitabhängige Kraft als Pulssequenz aufgeteilt werden kann und die Gesamtantwort als Summe der Antwort über alle Pulse gesehen werden (Superposition).

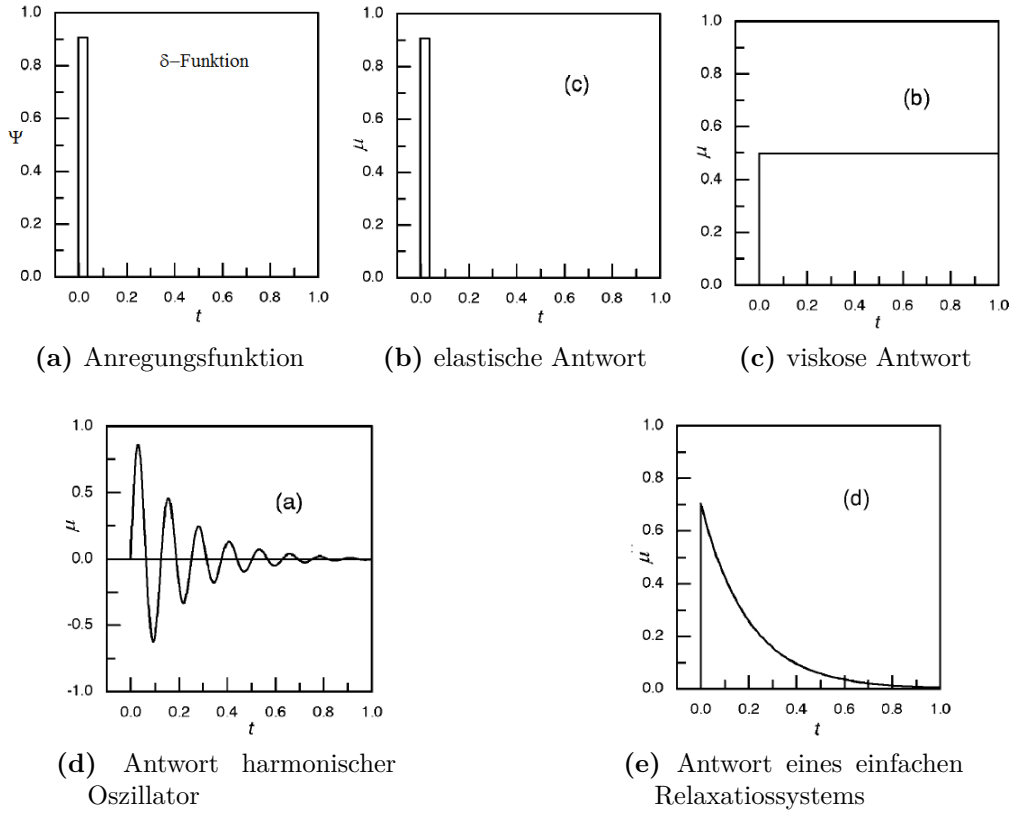


Abbildung 1.22: idealisierte Antworten verschiedener Systeme auf δ -Anregung [61]

Eine Analysenmethode ist der Kriechversuch bei moderaten Belastungen. Wird eine Kraft angelegt erfolgt eine sofortige Längenänderung der Probe, welche durch den elastischen Anteil der Probe hervorgerufen wird. Liegt weiterhin eine Kraft an, verändert sich die Probenlänge weiter, allerdings nicht linear. Diese verzögerte Veränderung wird durch elastische, anelastische und viskose Anteile hervorgerufen. Wird die Kraft entfernt erfolgt eine Entspannung der Probe, jedoch nicht auf die Ausgangslänge. Hierdurch kann zwischen direkt elastischen, verzögert elastischen und viskosen Anteilen unterschieden werden.

Die Eigenschaften im viskoelastischen Bereich können über die Kriechnachgiebigkeit $D(t)$ als Verhältnis zwischen zeitabhängiger Ausdehnung $e_{zz}(t)$ und anliegender Spannung σ_{zz}^0 beschrieben werden (Gleichung 1.22).

$$D(t) = \frac{e_{zz}(t)}{\sigma_{zz}^0} \quad (1.22)$$

$$e_{zz}(t) = \frac{\Delta L_z}{L_z} \quad (1.23)$$

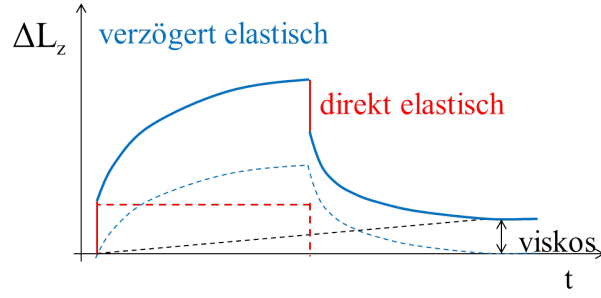


Abbildung 1.23: Kriechversuch

Generell können die Wechselwirkungen der verschiedenen Antwortfunktionen über die Kraft der Amplitude Ψ_0 und die damit verbundene Auslenkung $x(t)$ beschrieben werden ($t = 0$).

$$x_0 = \int_0^t \mu(t-t') \psi(t') dt' \quad (1.24)$$

Durch Einführung der zeitabhängigen Suszeptibilität $\alpha(t)$ (Gleichung 1.25), des allgemeinen zeitabhängigen Moduls $a(t)$ (Gleichung 1.26), und dessen Beziehung zu $\mu(t)$ wird Gleichung 1.29 als mathematische Formulierung des Boltzmann'schen Superpositionsprinzips erhalten.

$$\frac{x(t)}{\Psi_0} = \alpha(t) = \int_0^t \mu(t-t') dt' = \int_0^t \mu(t'') dt'' \quad (1.25)$$

$$a(t) = \frac{\Psi(t)}{x_0} \quad (1.26)$$

$$1 = \int_0^t \frac{d\alpha}{dt}(t)(t-t') a(t') dt' \quad (1.27)$$

$$x(t) = - \int_{-\infty}^t \frac{d\alpha}{dt}(t-t') \Psi(t') dt' \quad (1.28)$$

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t') d\Psi(t') \quad (1.29)$$

Dieses sagt aus, dass jeder Beladungsschritt einen unabhängigen Beitrag zur Gesamtdeformation darstellt, welche durch einfache Addition der einzelnen Schritte erhalten wird. Nach Wegfallen der Last beschreibt jeder vorangegangene Beladungsschritt eine Kriechkurve, die mit t startet und über die vorangegangene Kraft gewichtet ist. Betrachtet man die Auslenkung in Abhängigkeit der vorangegangenen Kräfte, kann der zeitliche Verlauf der Kraft als Summe von Relaxationskurven beschrieben werden.

$$\Psi(t) = \int_{-\infty}^t a(t-t') dx(t') \quad (1.30)$$

Dies ist eine alternative Form des Boltzmann'schen Superpositionsprinzip.

1.3.1 Dynamische Belastung

Mittels Kriechversuchen und Spannungsrelaxationsversuchen können sehr gute Aussagen über die viskoelastischen Eigenschaften getroffen werden. Jedoch dauern diese Versuche sehr lange und müssen für jede Temperatur durchgeführt werden. Schneller erhält man Auskunft über den Temperatureinfluss (mit etwas Informationsverlust) mit der dynamisch-thermisch-mechanische Analyse (D(T)MA). Hier wird die Probe periodisch belastet. Auf eine periodische Zugdehnung (Gleichung 1.31) wird von der Probe eine Antwortfunktion (Gleichung 1.32) mit der Phasenverschiebung $i\varphi$ erhalten. Um einen ähnlichen Informationsgehalt wie aus Kriechversuchen zu erhalten, muss die DMA-Messung über einen weiten Frequenzbereich durchgeführt werden.

$$\Psi(t) = \Psi_0 \exp(i\omega t) \quad (1.31)$$

$$x(t) = x_0 \exp(-i\varphi) \exp(i\omega t) \quad (1.32)$$

Die Auslenkung (Gleichung 1.32) korreliert mit der dynamischen Suzeptibilität α^* , die komplexwertig ist. Für die erzeugte Auslenkung gilt:

$$x(t) = \alpha^*(\omega) \Psi(t) = (\alpha' - i\alpha'') \Psi(t) \quad (1.33)$$

Somit gibt es zwei Beiträge. Ein Teil variiert periodisch (α') und korrespondiert zu der Energie, welche in der ersten Hälfte der Periode gespeichert und dann sukzessive abgegeben wird. Der zweite Beitrag ist dissipativ (α''). Somit kann über die Suszeptibilität zwischen elastischem (realen) und viskosem dissipativen (imaginären) Anteil unterschieden werden. Die beiden sind über die KRAMERS-KRONIG-Beziehung miteinander verbunden und somit nicht unabhängig voneinander. Die Suszeptibilität kann durch den komplexen E-Modul E^* ersetzt werden. Hier nennt man den Realteil Speicher- und den imaginären Teil Verlustmodul (Gleichung 1.34).

$$E^*(\omega) = \frac{\sigma(t)}{e(t)} = E'(\omega) - E''(\omega) \quad (1.34)$$

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (1.35)$$

Der Speichermodul gibt die Steifigkeit eines viskoelastischen Werkstoffs an und ist proportional zur maximal während einer Belastungsperiode gespeicherten Arbeit. Er entspricht etwa dem E-Modul bei einmaliger zügiger Belastung und reversibler Verformung. Der Verlustmodul ist proportional zur während der Belastung dissipierten Arbeit. Er kennzeichnet die Schwingungsenergie. Der Verlustfaktor ($\tan \delta$) kennzeichnet das Verhältnis zwischen Verlust- und Speichermodul (Gleichung 1.35).¹ Dieser ist ein Maß für Energieverlust bezogen auf die wiedergewinnbare Energie. Er kennzeichnet die mechanische Dämpfung oder innere Reibung des viskoelastischen Systems.[79]

Bei rein elastischen Materialien sind Spannung und Verformung phasengleich und E^* ergibt sich direkt aus dem Speichermodul E' . Für ein rein viskoses Material, z.B. einer Flüssigkeit, ist die Phasenverschiebung 90° und E^* entspricht dem Verlustmodul E'' . Je niedriger der ($\tan \delta$)-Wert ist, desto elastischer ist das Material.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit von Polymeren wird grundsätzlich zwischen den folgenden Bereichen unterschieden. Im energieelastischen Bereich sind die Molekularbewegungen eingeschränkt; die Materialien sind in der Regel hart und spröde. Beim Übergang vom energie- in den entropieelastischen Zustand nehmen die zwischenmolekularen Kräfte ab und die Makromoleküle werden beweglich. Sind die Polymersegmente vernetzt tritt Entropieelastizität auf. Die Kettensegmente befinden sich aufgrund der Wärmebewegung in großer Unordnung und können sich leicht gegenseitig bewegen. Unter Beanspruchung werden die Ketten gestreckt, nehmen aber bei Entspannung wieder ihren Ausgangszustand ein. Bei Thermoplasten ist die entropieelastische Verformung aufgrund der fehlenden Vernetzung vom Fließen überlagert. Während des Glasübergangs geht ein Material vom energieelasti-

¹ DIN EN ISO 6721-1

schen (glasartigen) Zustand in einen entropieelastischen (gummi-elastischen) Zustand über. Die Glasübergangstemperatur ist ein wichtiger Wert für Polymere, da sie oft Anhaltspunkt für die Einsatztemperaturen des Materials ist.

1.3.2 Relaxation

Relaxation stellt den durch äußere Einfluss veränderten Gleichgewichtszustand wieder her. Bei Polymeren könnten beispielsweise durch Zugbeanspruchung verschiedene Konformationen eingenommen werden, was sich in einer Änderung der Länge niederschlägt. Bei geringen Zugkräften ist dieser Vorgang reversibel; die Zeitkonstante zur Rückstellung wird Relaxationszeit τ genannt. Bei Polymerketten ist die Bewegung der einzelnen Segmente voneinander abhängig, was die Betrachtung dieser Vorgänge komplex gestaltet. Eine vereinfachte Betrachtung liefert ein glasartiges Polymer mit Seitenketten die nur zwei Konformationen annehmen können. Bei Zugbeanspruchung ändert sich die Anzahl der besetzten Zustände.

$$\frac{de_{zz}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \left(e_{zz}(t) - \Delta E \sigma_{zz}^0 \right) \quad (1.36)$$

ΔE ist ein Maß der Relaxationsstärke.

$$e_{zz}(t) = \Delta E \sigma_{zz}^0 \left(1 - \exp -\frac{t}{\tau} \right) \quad (1.37)$$

Betrachtet man den dynamischen Fall:

$$\frac{de_{zz}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \left(e_{zz}(t) - \Delta E \sigma_{zz}^0 \exp i\omega t \right) \quad (1.38)$$

$$e_{zz}(t) = E^* \sigma_{zz}^0 \exp i\omega t \quad (1.39)$$

erhält man für den komplexen E-Modul:

$$E^*(\omega) = \frac{\Delta E}{1 + i\omega\tau} = E' - E'' = \frac{\Delta E}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{\Delta E\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.40)$$

Der Realteil (Abbildung 1.24 links) kann in drei Bereiche unterteilt werden. Ist die Frequenz deutlich kleiner als die Umlagerungsrate herrschen quasistationäre Bedingungen, da die volle "Rückstellkraft" ΔE wirken kann. Ist die Umlagerungsrate

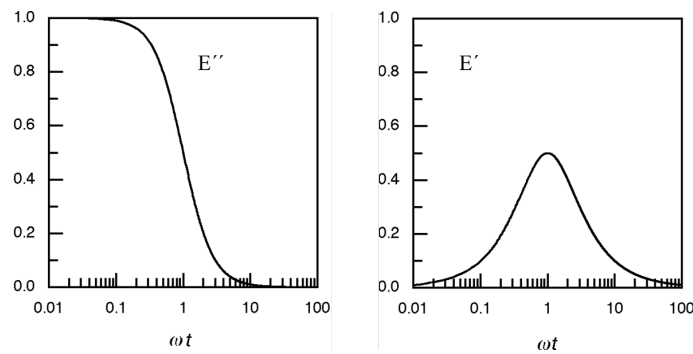


Abbildung 1.24: Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls bei Veränderungen mit einer Relaxationszeit [61]

deutlich niedriger als die anliegende Frequenz befindet sich das System ständig im Ungleichgewicht und reagiert nur auf die mittlere Dehnung. Dazwischen befindet sich ein Übergangsbereich bei $\omega\tau \approx 1$, wo E' stark abfällt. Dies fällt mit einem Maximum des Imaginärteils (Abbildung 1.24 links) zusammen und ist vergleichbar mit der Resonanzfrequenz eines oszillierenden Systems. [61]

Bei komplexer Betrachtung kann das Superpositionsprinzip angewendet und E^* als Summe von einzelnen Relaxationsprozessen gesehen werden². Man erhält als Antwort ein Relaxationsspektrum. Die Relaxationsraten decken das Spektrum nicht homogen ab, sondern treten vermehrt in speziellen Zonen auf. Jede Zone kann einem Prozess zugeordnet werden. Es wird von α , β und γ - Prozessen gesprochen, wobei der α -Prozess den Glasübergang beschreibt.

1.3.3 Relaxationsmodelle

Obwohl die Relaxationen stark von den chemischen Eigenschaften abhängen, gibt es doch für Polymere charakteristische Relaxationen. Im Folgenden werden das ROUSE Modell für nicht verschlaufte Polymerketten und das Reptationsmodell von DE GENNES für verschlaufte Polymere kurz angesprochen. [83]

1.3.3.1 Rouse Modell

Wenn die zwei Enden eines Polymerknäuels auseinander gezogen werden und die anliegende Kraft entfernt wird, nimmt das Knäuel seinen Ausgangszustand wieder ein. Grund dafür ist die erhöhte Entropie des Knäuels. Dieses Verhalten kann auch mechanisch beschrieben werden. Hierzu wird das Polymer in Segmente unterteilt und

²Bei realen Systemen sind in der Regel eine Vielzahl von Relaxatoren mit unterschiedlicher Relaxationszeiten beteiligt. Für den α -Prozess wird oft die Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion verwendet.[80, 81] Zur Beschreibung frequenzabhängiger Messungen werden empirischer Funktionen wie die Havriliak-Negami-Funktion genutzt.[82]

der Abstand der Endpunkte zueinander konstant gehalten. Werden die Endpunkte und/oder die Segmente bewegt, baut sich eine Spannung auf. Das Verhalten kann analog zu einer Feder beschrieben werden. Die Federkonstante b_R ist proportional zur Temperatur und nimmt mit der Segmentlänge zu.

$$F = \frac{3kT}{\langle \Delta r \rangle^2} \Delta r = b_R \Delta r \quad (1.41)$$

Befindet sich ein Polymer in der Schmelze und ist von anderen Ketten umgeben kann (analog zu mesoskaligen Partikeln in Lösung) angenommen werden, dass ein Kolloid mit der Geschwindigkeit u mit einem Lösungsmittelmolekül wechselwirkt, wodurch eine Kraft entsteht, die proportional zu u und der Lösemittelviskosität ist, was als Reibung interpretiert werden kann.

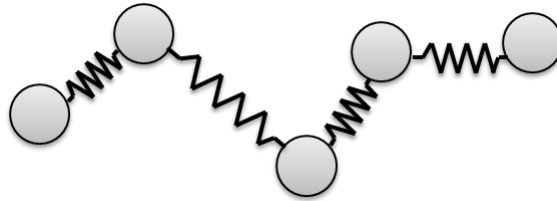


Abbildung 1.25: Darstellung ROUSE Modell

Im ROUSE Modell werden die Ketten in N_R ROUSE-Segmente unterteilt, wobei darauf zu achten ist, dass die gewählte Länge die Gauß'schen Bedingungen erfüllt. Diese ROUSE-Segmente werden in Federn und Kugeln unterteilt, wobei die Feder für die elastische Zugkraft und die Kugel für den Ort der Reibung steht. Die Bewegung der so entstanden ROUSE-Kette kann unter Vernachlässigung von Trägheitskräften über folgende Gleichung für die Kugel l beschrieben werden:

$$\zeta_R u = \zeta_R \frac{dr_l}{dt} = b_R (r_{l+1} - r_l) + b_R (r_{l-1} - r_l) \quad (1.42)$$

ζ_R : Reibungskoeffizient

Hier beschreibt die linke Seite die Viskositätskraft und die rechte die elastische Kraft ausgehend von benachbarten Kugeln. Die Gleichungen sind nach Entkopplung für alle Raumrichtungen zu lösen. Für eine Kette mit infiniten Länge findet man eine Translationssymmetrie bezogen auf l . Dies deutet auf eine wellenähnliche Lösung mit exponentieller Zeitabhängigkeit hin. Dies gilt auch für Relaxationsprozesse, wobei

δ_R die Phasenverschiebung zwischen den Kugeln beschreibt und proportional zur Relaxationszeit τ ist; hier für die z-Richtung dargestellt:

$$z_l \sim \exp -\frac{t}{\tau} \cdot \exp il\delta_R \quad (1.43)$$

Bei Betrachtung von zyklischen Verbindungen erkennt man, dass die Bewegungsgleichung nur für diskrete Werte gelöst werden kann.

$$\delta_{Rm} = \frac{2\pi}{N_R} m \quad m = -\left(\frac{N_R}{2} - 1\right); \dots \frac{N_R}{2} \quad (1.44)$$

Für lineare Ketten mit freien Enden kann die Energie dissipieren. Hier gilt:

$$\frac{dz}{dl} (l = 0) = \frac{dz}{dl} (l = N_R - 1) = 0 \quad (1.45)$$

Der Real- und Imaginärteil repräsentieren separate Lösungen der Bewegungsgleichung (Gleichung 1.46, 1.47). Da $l = 0$ nur durch Gleichung 1.46 erfüllt wird, können über $l = N_R - 1$ die Eigenwerte von δ_R ermittelt werden.

$$z_l \propto \cos(l\delta_R) \exp -\frac{t}{\tau} \quad (1.46)$$

$$z_l \propto \sin(l\delta_R) \exp -\frac{t}{\tau} \quad (1.47)$$

$$\delta_{Rm} = \frac{2\pi}{N_R} m \quad m = 0, 1, 2, \dots N_R - 1 \quad (1.48)$$

Diese Werte werden als ROUSE-Moden bezeichnet und unterscheiden sich in ihrer Ordnung m . Die Verteilung der ROUSE-Moden ist in Abbildung 1.26 dargestellt. Die Nullte Ordnung stellt eine freie Translation dar.

Die Relaxationszeit der ROUSE-Mode erster Ordnung (oft ROUSE-Rate genannt), kann über Gleichung 1.43 mit Gleichung 1.48 dargestellt werden.

$$\tau_1^{-1} = \tau_R^{-1} \approx \frac{3kT\pi^2}{\zeta_R a_R^2 (N_R - 1)} \quad (1.49)$$

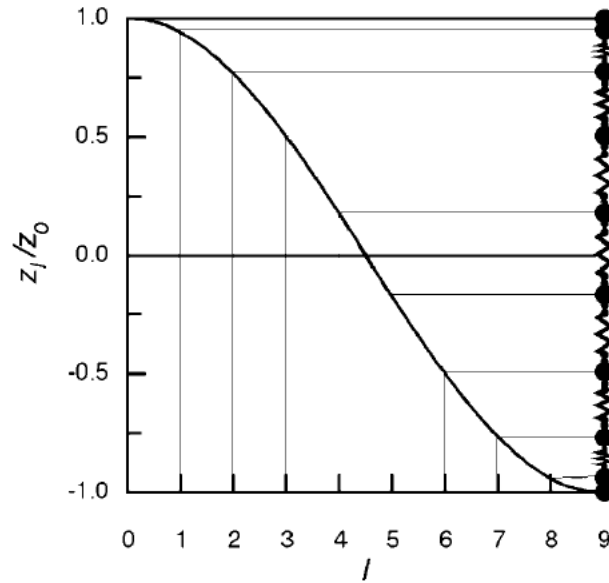


Abbildung 1.26: Verteilung der ROUSE-Moden [61]

Da die Größe der ROUSE-Segmente a_R frei wählbar ist, ersetzt man $R_0^2 = a_R^2 (N_R - 1)$ und erhält für die ROUSE Rate:

$$\tau_R = \frac{\zeta_R}{3\pi^2 kT} R_0^4 \quad (1.50)$$

Das Verhältnis $\frac{\zeta_R}{a_R^2}$ und somit auch die ROUSE Rate sind unabhängig von der Sequenzwahl. Die kürzeste Relaxationszeit τ_{N_R-1} wird allerdings durch die Segmentwahl beeinflusst. Sie stellt die letzte Relaxation dar die durch das ROUSE-Modell beschrieben werden kann. Noch schnellere Prozesse werden zu stark von den chemischen Eigenschaften bestimmt. Eine grundlegende Voraussetzung für die Gültigkeit des ROUSE-Modells ist die Proportionalität des Reibungskoeffizienten ζ_R zur Anzahl der Monomereinheiten in der Sequenz. Die Bewegung einer Polymerkette kann als eine Überlagerung von $3N_R$ linear unabhängigen Moden beschrieben werden. In einem dynamischen Gleichgewichtszustand sind alle Moden thermisch angeregt und die mittleren quadratischen Amplituden lassen sich über die Segmentlänge berechnen und man erkennt, dass diese zu 90% aus der niedrigsten ROUSE Mode stammen.

Das ROUSE-Modell ist gut auf kurzkettinge Polymerschmelzen anwendbar, allerdings schlecht auf lösungsmittelhaltige Systeme übertragbar, da hier hydrodynamische Wechselwirkungen die Bewegung beeinflussen. Auch bei Verschlaufung kann das Modell nicht greifen und andere Betrachtungsweisen müssen herangezogen werden.

1.3.3.2 Reptationsmodell von de Gennes

Verschlaufungen bilden ein wichtiges Strukturmerkmal von Polymeren und wirken sich stark auf deren Dynamik aus. Die Polymerketten verfangen sich ineinander und werden in ihrer Bewegungen eingeschränkt. Das Modell der Reptation[70, 84, 85] von DE GENNES beschreibt die Bewegung eines linearen Polymers in einer Polymermatrix. Das Polymer bewegt sich in einer Röhre, die aus anderen Ketten besteht (Abbildung 1.27). Die „Wände“ der Röhre können nicht durchdrungen werden und die Kette kann sich nur entlang der Röhre hindurch schlängeln, wobei Vor- und Rückwärtsbewegungen möglich sind. Die Bewegung der Kette besteht aus zwei Arten, zum einen sind dies kurze zappelnde Bewegungen einzelner Segmente (Schlaufen), die einer Defekt-Wanderung entsprechen und deren Relaxationszeit quadratisch mit der Molmasse korreliert (entspricht dem Rouse Teil des Spektrums).

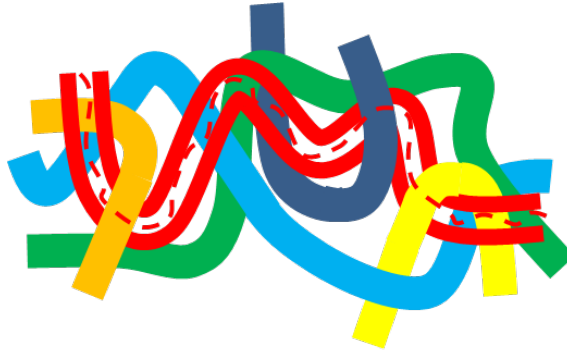


Abbildung 1.27: DE GENNES Modell

Der zweite Prozess ist die Bewegung der gesamten Kette (Bewegung des Massenschwerpunktes), deren Relaxationszeit mit der dritten Potenz der Molmasse zusammenhängt. Der Diffusionskoeffizient der Kette ist umgekehrt proportional zur Zahl der Kettensegmente (Gleichung 1.51). Die Molmassenabhängigkeit der Relaxationsgeschwindigkeit ergibt sich aus der EINSTEIN-Beziehung. Zudem kann die Länge der Röhre als proportional zur Zahl der Segmente der Kette angenommen werden und zur Plausibilitätsbetrachtung N statt $l_{Röhre}$ genommen werden.

$$D \sim \frac{1}{N} \quad (1.51)$$

$$\tau_{Rep} \simeq \frac{l_{Röhre}^2}{2D} \simeq \frac{N^2}{\frac{1}{N}} \simeq N^3 \simeq M^3 \quad (1.52)$$

2 Analytische Grundlagen

2.1 analytische Grundlagen

An dieser Stelle sollen die theoretischen Grundlagen einiger verwendeter Analysemethoden vorgestellt werden.

2.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Durch ihre leichte Handhabbarkeit und der vielseitigen Einsetzbarkeit stellt die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ein optimales Instrument zur Oberflächenanalyse dar. Die Rasterelektronenmikroskopie ist ein rein oberflächiges Abbildungsverfahren. Das Prinzip beruht auf physikalischen Wechselwirkungen der Probenoberfläche mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl, der diese abrastert. Der Elektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle erzeugt, heutzutage werden meist Feldemissionsquellen eingesetzt.

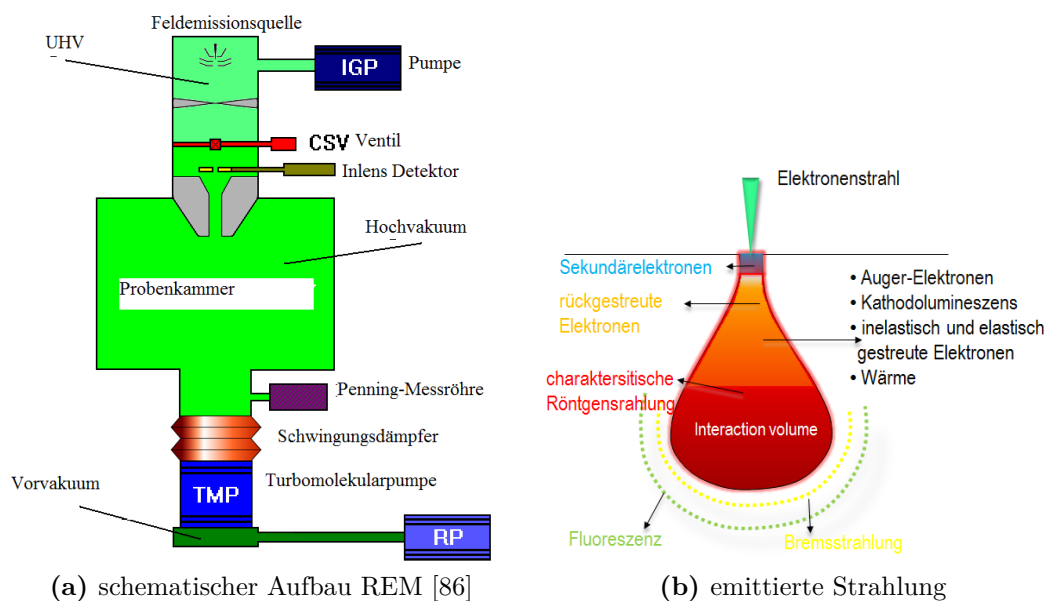


Abbildung 2.1: schematische Darstellung der Rasterelektronenmikroskopie

An einer feinen Wolframkathode im Ultrahochvakuum ($< 10^{-7} \text{ mbar}$) wird eine hohe Spannung angelegt, wodurch Elektronen austreten und in Richtung Anode be-

schleunigt werden. Feldemissions-Rasterelektronenmikroskope (FESEM engl. Field Emission Scanning Electron Microscope) ermöglichen sehr hohe Auflösungen. Treffen die beschleunigten Elektronen auf die Probenoberfläche, werden durch physikalische Wechselwirkungen Strahlungen emittiert, u.a. Primär und Sekundärelektronen. Es gibt verschiedenen Detektoren, die die emittierten Strahlungen aufnehmen und verarbeiten können. Der Inlens-Detektor ist durch seine Position besonders effizient bei niedrigen Spannungen und weist eine sehr hohe Ausbeute vor allem an Sekundärelektronen auf. Dies ermöglicht schnellere bzw. schonendere Aufnahme sehr oberflächennaher Bilder, die nur wenige Informationen aus dem Untergrund enthalten. Der SE2-Detektor detektiert neben den Sekundär- auch Rückstreuielektronen. Dadurch werden auch Informationen aus tieferen Schichten ermittelt. Da er seitlich montiert ist detektiert er weniger Elektronen, gibt aber einen besseren Aufschluss über die Oberflächentopografie.

Mittels REM können Oberflächen mit einer Auflösung bis zu $1,1\text{ nm}$ untersucht werden. Allerdings ist dies nur für elektrisch leitende Proben möglich. Um nichtleitende Proben (wie viele Polymere) untersuchen zu können, muss eine dünne leitende Schicht aufgebracht werden. Dies geschieht mit einem Sputtercoater, mittels welchem eine metallische Schicht mit einer Dicke von wenigen Nanometern aufgetragen wird. Obwohl das REM eine nichtinvasive Analysenmethode darstellt, wird eine hohe Energie auf die Probe gebracht. Empfindliche Materialien sollten daher nur mit geringen Beschleunigungsspannungen untersucht werden.

2.1.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie AFM (engl. Atomic Force Microscopy) ist ein hochauflösendes Oberflächenanalytikverfahren. Neben der Topographie können auch Aussagen über die Materialeigenschaften der Oberfläche getroffen werden. Das Prinzip beruht auf den Wechselwirkungen einer extrem dünnen Spitze (wenige Nanometer) an einem biegsamen Hebelarm (Cantilever) mit der zu untersuchenden Oberfläche. Die Spitze wird so dicht an die Probenoberfläche geführt, dass Spitzen- und Oberflächenatome miteinander wechselwirken. Es können anziehende oder abstoßende Kräfte wirken, was sich neben der Topographie ebenfalls auf die Auslenkung des Cantilevers auswirken. Dessen Bewegung kann z.B. über einen Laser und eine Photodiode detektiert werden. Auf diese Weise können Flächen mit einer hohen Genauigkeit abgetastet werden.

Die gemessenen Kräfte entstehen im Nahfeld von Oberflächen ($0 - 10\text{ nm}$) durch die Interaktionspotentiale zwischen den Atomen der Messspitze und Atomen der Objektoberfläche. Beschrieben werden kann dies über das LENNARD-JONES Potenzial (Abbildung 2.3).

Dieses setzt sich aus zwei abstandsabhängigen Teilen zusammen. Der abstoßende Teil (Ionisches- und Paulipotential) wirkt bei Annäherung auf weniger als $0,2\text{ nm}$. Zwischen $0,2 - 10\text{ nm}$ wirken attraktive Kräfte (VAN DER WAALS).

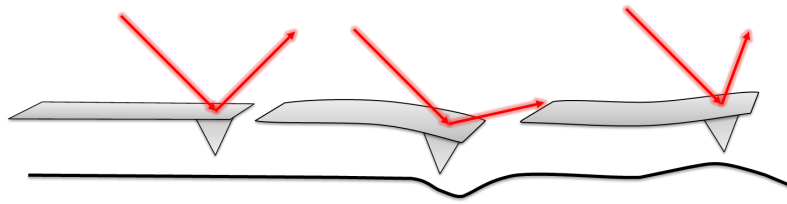


Abbildung 2.2: Messprinzip AFM

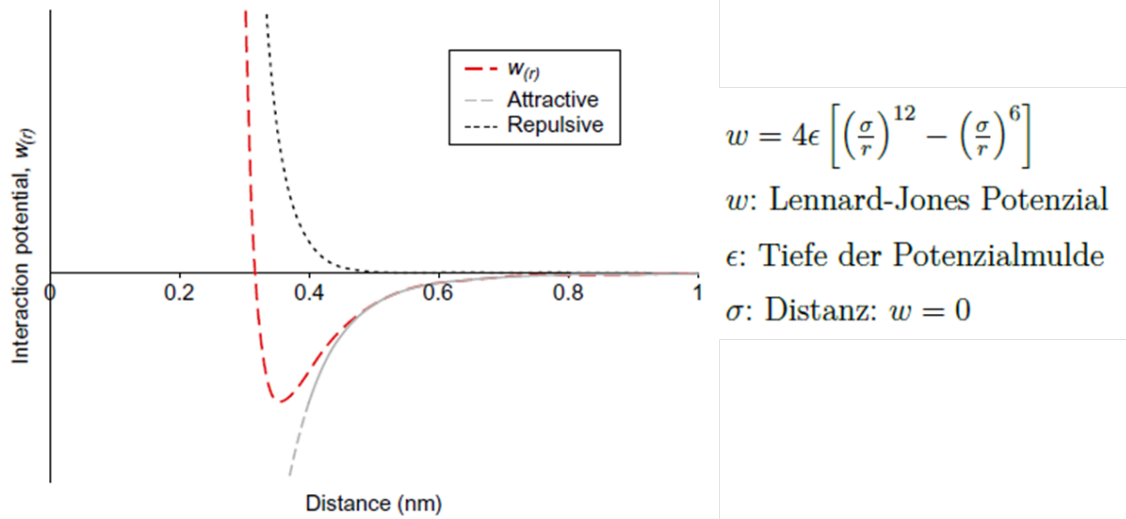


Abbildung 2.3: LENNARD-JONES Potenzial [87]

Es existieren verschiedene Messmodi. Im sogenannten Contact- Mode hat die Messspitze physischen Kontakt zur Objektoberfläche, wobei die Auflagekraft ($1 - 100 \text{ pN}$) von den Federeigenschaften des Cantilevers abhängig ist. Beim Non-Contact-Mode berührt die Spitze die Oberfläche nicht, sondern bewegt sich im Bereich der attraktiven Kräfte. Im Tapping (oder Intermittent)-Mode wird der Cantilever in Schwingungen nah seiner Resonanzfrequenz versetzt. Durch Änderung der Schwingungsamplitude wird die Topographie ermittelt. Flächen mit unterschiedlichen mechanischen und adhäsiven Eigenschaften verändern die Frequenz der Schwingung, was zu einer Phasenverschiebung zwischen der Soll- und Istfrequenz führt.[88, 89] Hierdurch können auch Rückschlüsse auf Oberflächeneigenschaften geschlossen werden, allerdings ist es schwierig, quantitative Informationen zu erhalten.[90]

Bei dem Force-Volume-Mode wird für jeden Bildpunkt eine Kraft-Abstands-Kurve aufgenommen. Die Spitze wird in Kontakt mit der Oberfläche gebracht und dann wieder abgezogen. So werden neben der Topographie Informationen über Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe, wie z.B. Adhäsion und relative Elastizität der verschiedenen Domänen erhalten.[91, 92, 93] Allerdings dauern diese Messungen sehr lange, benötigen viel Speicherplatz und haben in der Regel schlechte Auflösungen.

Eine bessere Methode stellt der Peak Force QNM-Mode von Bruker (ehemals Vee-co) dar. [94] Beim Peak Force Tapping, wird die Spitze wie beim Tapping-Mode nur zeitweise in Kontakt mit der Oberfläche gebracht. Im Gegensatz zum Tapping-Mode, wo die Schwingungsamplitude konstant gehalten wird, wird beim Peak Force-Mode die maximale Kraft (Peak Force) an der Spitze kontrolliert und konstant gehalten. Zudem liegt die modulierte Frequenz beim Peak Force-Mode weit unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Ist die periodisch modulierte Spitze weit von der Oberfläche entfernt, wird wenig Kraft ausgeübt (Abbildung 2.4 Punkt A), bei weiterer Annäherung wird die Spitze von der Probenoberfläche angezogen (Abbildung 2.4 Punkt B). Die Spitze bleibt auf der Oberfläche und die Kraft erhöht sich bis am Punkt C die maximale Kraft wirkt. Die Spitze wird zurückgezogen und die Kraft nimmt bis zu einem Minimum (Abbildung 2.4 Punkt D) ab. Der Punkt, wo die Spitze sich von der Oberfläche löst nennt man Pull-off-Punkt. Sobald die Spitze den Kontakt verloren hat wirken wieder nur kleinere Kräfte. Während die Spitze über die Probe rastert, wird die maximale Kraft durch Anpassung des z-Piezos konstant gehalten. Dadurch wirkt die maximale Kraft attraktiv. Dies gilt auch, wenn die maximale Kraft sehr klein oder negativ ist und die anziehenden Kräfte relativ groß sind, da die Kraft über alle Spitzenatome berücksichtigt wird.

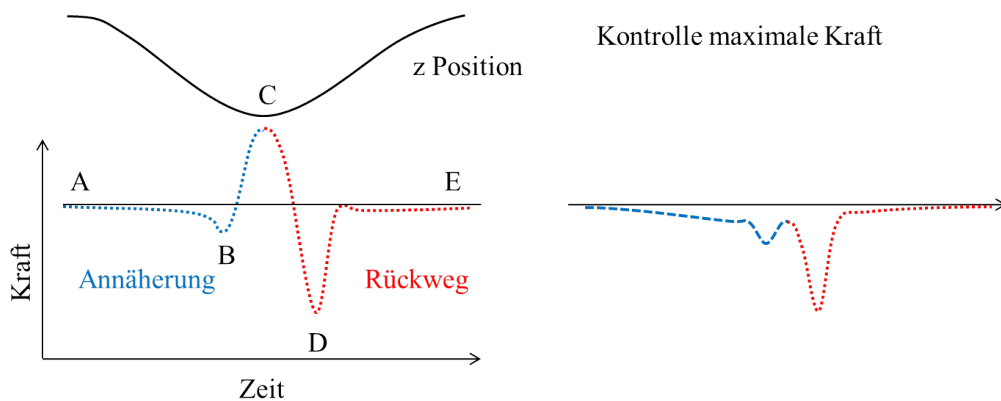


Abbildung 2.4: Peak Force Mode

Die z-Position der Modulation und die Auslenkung des Cantilevers werden als Funktion der Zeit betrachtet; Die Kraft kann direkt gegen den Abstand aufgetragen und daher wie eine klassische Kraft-Abstands-Kurve betrachtet werden (Abbildung 2.5). Über die erhaltenen Kraft-Abstandskurven können Elastizitätsmodul, Adhäsionskraft (zwischen Spitze und Probe), Energiedissipation und maximale Verformung erhalten werden. Aufgrund der Bedeutung für diese Arbeit wird nur auf die Adhäsionskraftmessung eingegangen.

Die Adhäsionskraft ist die Kraft, die benötigt wird, um die Spitze von der Oberfläche zu lösen (Pull-off-Punkt). Sie besteht aus verschiedenen Wechselwirkungskräften, wie Van-der-Waals- und elektrostatischen Kräften, Kapillarkräften (in Luft), hydrophobe und sterische Wechselwirkungen sowie jeglichen chemischen Bindungen zwischen den

Gruppen der Oberflächen.[87] Das Ausmaß der Haftung ist von der Kontaktfläche und den Wechselwirkungskräften abhängig. Die Theorie zur Haftung wurde von JOHNSON, KENDAL und ROBERTS (JKR-Theorie) und DERJAGUIN, MÜLLER und TOPOROV (DMT Theorie) beschrieben.[95, 87]

	JRK	DMT
Adhäsionskraft	$F_{Ad} = \frac{3}{2}\pi R_p W_a$	$F_{Ad} = 2\pi R_p W_a$
Deformation: $\frac{a_c}{R_p}$	$\frac{2}{3}\sqrt{\frac{6\pi W_a}{E^*}}$	$\frac{(F+2\pi R_p W_a)^{\frac{2}{3}}}{\sqrt[3]{R_p E^{*2}}}$

Beide Theorien behandeln die Wechselwirkungen zwischen einer Kugel (Radius R_p) und einer ebenen Oberfläche mit der Kontaktfläche a_c unter Einbeziehung des reduzierten YOUNG-Moduls E^* und der Adhäsionsarbeit pro Flächeneinheit W_a . Beide Theorien sind lediglich Annäherungen. Die DMT-Theorie wird bei steifem Probenmaterial, kleiner Adhäsion und kleinem Spitzenradius verwendet, wogegen die JKR-Theorie bei Systemen mit nachgiebigem Probenmaterial, großer Adhäsion und großem Spitzenradius angewendet werden sollte. Die Auswertung der Peak Force Kurven erfolgt anhand der DMT Theorie (Abbildung 2.5).

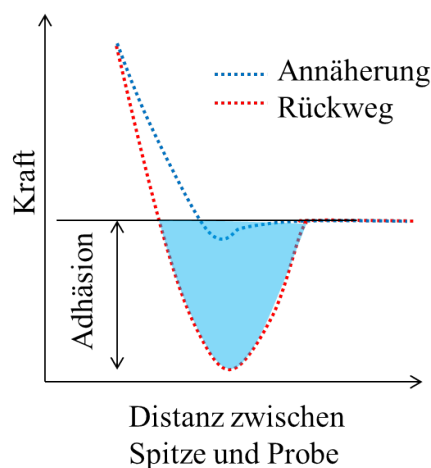


Abbildung 2.5: Ermittlung der Adhäsionsarbeit

Der Peak Force Mode ermöglicht die schnelle Aufnahme von Kraft-Abstandskurven und den daraus resultierenden Informationen über die mechanischen Eigenschaften der Probe. In dieser Arbeit konnten die anorganischen und organischen Domänen anhand des Adhäsionskraftbildes am besten unterschieden werden und so Erkenntnisse über die Domänenstruktur erhalten werden.

2.1.3 Martenshärte

Die Bestimmung der Martenshärte nach DIN EN ISO 14577 ist ein schnelles und einfaches Verfahren zur Bestimmung und Vergleich der Härten verschiedener Mate-

rialien. Eine Vickerspyramide wird rechnergesteuert kontinuierlich in die Probenoberfläche gedrückt. Über das Verhältnis zwischen maximaler Prüfkraft und der Eindringfläche A_s (abhängig von der Eindringtiefe h) wird die Martenshärte (HM) in $\frac{N}{mm^2}$ berechnet (Gleichung 2.1). [96]

$$HM = \frac{F_{max}}{A_s(h)} = \frac{F_{max}}{26,43 \cdot h_{max}^2} \quad (2.1)$$

Neben dem maximalen Punkt wird die Kraft-Eindringtiefen-Kurve der gesamten Messung aufgenommen wodurch die Verformungsarbeit in elastischen und plastischen Teil aufgliedert werden kann. Der Eindringmodul wird bei Betrachtung des Anfangsentlastungsanstiegs bestimmt und korreliert mit dem E-Modul. [97] Ein großer Vorteil der HM ist, die Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Materialien, so konnten in dieser Arbeit Beschichtungen mit sehr unterschiedlichen Härtegraden untersucht werden. Im Gegensatz zu anderen Härtebestimmungsverfahren, kann mit der Martenshärte stark differenziert werden und man erhält viele Informationen über das Material (Eindringmodul, plastischer Anteil,...). Besonders gut eignet sich die HM für dünne Filme, da hier der Einfluss des Untergrundes erkannt und durch Wahl der Messparameter minimiert werden kann. Ein Nachteil ist die Sensitivität gegenüber der Oberflächenbeschaffenheit, da bei rauen Flächen und Lufteinschlüssen starke Messwertabweichungen auftreten.

2.1.4 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrische Analyse misst die Massenänderung einer Probe bei unterschiedlichen Temperaturprofilen. Verwendet werden hochempfindliche Mikrowagen. Auf diese Weise können Prozesse wie Zersetzung oder Verdampfung, chemische Reaktionen (oft Oxidation), sowie magnetische oder elektrische Umwandlungen detektiert werden.[98] Für bessere Reproduzierbarkeit wird ein konstanter Volumenstrom eines Gases über die Probe geleitet. Auf diese Weise werden Zersetzungsprodukte konstant abtransportiert. Die Ergebnisse der TGA können durch Kombination mit einem Massenspektrometer oder FT-IR- Geräten weiter verfeinert werden.

In dieser Arbeit wurde die TGA genutzt um den anorganischen Anteil und die Zersetzungstemperatur der Hybridpolymere zu bestimmen.

2.2 Dynamisch mechanische Analyse

Mittels DMA kann das mechanische Verhalten einer Probe in Abhängigkeit eines Temperaturprogramms unter Einwirkung einer sinusförmigen Belastung ermittelt werden. Die theoretischen Hintergründe wurden bereits auf Seite 31 behandelt. Je

nach Probensteifigkeit müssen verschiedene Messgeometrien angewendet werden. Freie dünne Filme werden am besten im Zug-Versuch untersucht.

In dieser Arbeit wurde die DMA verwendet um das temperaturabhängige mechanische Verhalten der Hybridpolymerbeschichtungen zu vergleichen.

2.3 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanz Spektroskopie (EIS) wird eine Elektrolytlösung über ein beschichtetes elektrisch leitendes Substrat gegeben. Das Substrat wird als Arbeitselektrode geschaltet, die Gegenelektrode (hier Graphit) und die Referenzelektrode (hier Ag/AgCl/Cl-) befinden sich in der Elektrolyt-Lösung. Eine Wechselspannung mit kleiner Amplitude wird angelegt, deren Frequenz über einen Bereich von ca. 0,1 bis 10^5 Hz variiert; Der entstehende Elektrodenwiderstand (Impedanz Z) wird gemessen. Über dieses Verfahren können kapazitative und Ohm'sche Beiträge unterschieden und quantifiziert werden. [99, 100]

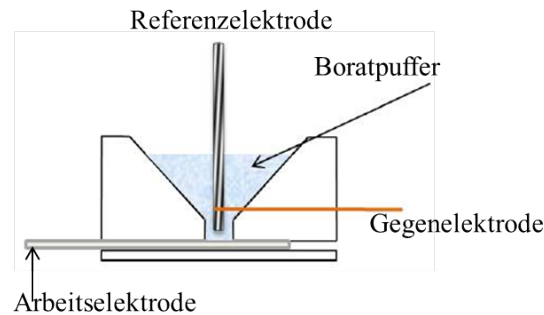


Abbildung 2.6: Aufbau EIS-Messung

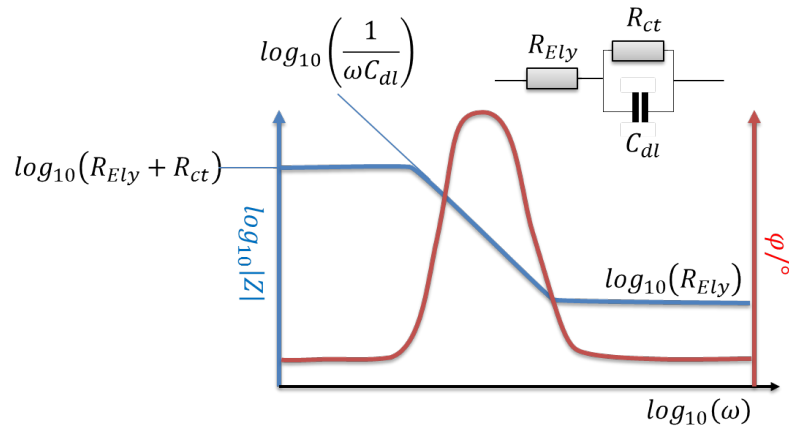
Die Impedanz wird über Anwendung des Ohm'schen Gesetzes erhalten:

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Delta\varphi)} \quad (2.2)$$

Die Kapazität C wird wie folgt erhalten:

$$C = \frac{1}{\omega |Z|} \quad (2.3)$$

Die gemessene Impedanz wird häufig im Bode-Diagramm dargestellt, hier werden auch die unterschiedlichen Verhalten von Kondensator und Ohm'schen Widerstand auf die verschiedenen Frequenzen der Wechselspannung deutlich (Abbildung 2.7).



R_{Ely} : Elektrolytwiderstand
 R_{ct} : Charge Transfer-Widerstand
 C_C : Kapazität der Beschichtung
 C_{dl} : Kapazität der elektrischen Doppelschicht

Abbildung 2.7: Bode-Diagramm

Für hohe Frequenzen ist die Phasenverschiebung quasi Null, so dass die Impedanz des Kondensators vernachlässigt werden kann. Bei sehr niedrigen Frequenzen erreicht die Impedanz ein Maximum und der gesamte Elektroden Widerstand von beiden Anteilen bestimmt. Zwischen diesen beiden Extremen erhöht sich die Phasenverschiebung konstant bis sie 90° erreicht. Bei dieser Frequenz wird die Gesamtimpedanz fast vollständig durch den Kondensator dominiert. Eine ideale Beschichtung sollte vollständig isolieren und wie ein Kondensator wirken. Das Ersatzschaltbild, wäre somit ein Kondensator in Reihe geschaltet mit dem Elektrolyt-Widerstand. Viele Beschichtungen sind allerdings nicht ideal, denn sie enthalten Defekte oder Poren (Abbildung 2.8).

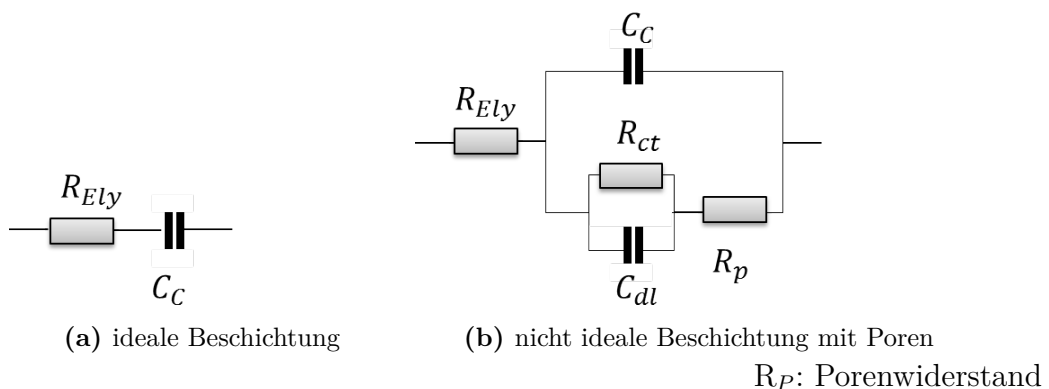


Abbildung 2.8: Ersatzschaltbilder von Beschichtungen

Während Wasser in das Polymer eindringt, ändern sich dessen kapazitive Eigenschaften. Es gibt viele Studien, die die dielektrischen Eigenschaften einer Beschichtung (auch von Hybridbeschichtungen) in Abhängigkeit der Lebensdauer und der Wasseraufnahme ($\%_{H_2O}$) untersuchen. [101, 102] Über den BRASHER-KINGSBURY-Ansatz kann die Wasseraufnahme bestimmt werden (Gleichung 2.4). [103] Dies gilt jedoch nur bis zu einer Wasseraufnahme von 8%.

$$\%_{H_2O} = \frac{\log \frac{C_{sat}}{C_0}}{\log \varepsilon_{H_2O}} \quad (2.4)$$

In dieser Arbeit wurde die EIS verwendet um die Barriereigenschaften der Beschichtungen gegenüber Wasser, als Indikator zum Korrosionsschutz, untersucht.

3 Experimentelles

In dieser Arbeit wurden Hybridpolymere hergestellt, indem organische Bindemittel anorganisch modifiziert wurden. Die anorganischen Domänen bilden sich erst bei der Härtung aus. Im Folgenden wird kurz die Modifizierungsmethode vorgestellt und dann die Rohstoffauswahl begründet. Anschließend werden die Rezepturen der verschiedenen Hybridpolymere vorgestellt.

Methode Ein OH-haltiges Bindemittel wird zunächst mit einem Diisocyanat umgesetzt, so dass ein isocyanatterminiertes Molekül entsteht, welches in einem weiteren Schritt mit einem Aminosilan reagiert und so Alkoxysilangruppen chemisch an das organische Polymer gebunden werden. Diese Alkoxysilangruppen sind in der Lage miteinander anorganische Netzwerke zu bilden. Auf diese Weise können die modifizierten Bindemittel aushärten und bilden gleichzeitig *SiO*- Domänen. Die Eigenschaften und Härtungsdauer der Hybride kann durch die Zugabe anderer Metallalkoxide beeinflusst werden.

Diese Methode wurde sowohl an monomeren Alkoholen sowie an selbst synthetisierten Polyestern und einem käuflichen Bindemittel durchgeführt.

3.1 Rohstoffauswahl

Bindemittel

Da OH-haltige Bindemittel einen Großteil der käuflich erwerbbaaren Bindemittel darstellen, und leicht zu modifizieren sind, wurden diese als Basis gewählt. Die Strukturen kommerzieller Bindemittel sind meist unbekannt, daher wurde die Methode zunächst an monomeren Diolen (Ethandiol, Diethylenglykol und Hexandiol) entwickelt und anschließend auf TMP als monomeres Triol übertragen.

Eine Übertragung auf Polymere fand an synthetisierten linearen Polyestern aus Adipinsäure und Neopentylglykol (NPG) mit den Molmassen 500 und 1000 g/mol statt. Bei diesen Monomeren ist, bei späterer Modifizierung und Aushärtung, kein Einfluss durch beispielsweise komplexierende Gruppen zu befürchten. Ferner wird durch die beiden Methylgruppen des NPGs die Neigung zur Kristallbildung (Trübung) reduziert. NPG wurde außerdem wegen seines Siedepunktes gewählt, somit wird es bei den hohen Synthesetemperaturen nicht entfernt und die Zusammensetzung sowie die Molmasse des Produktes bleiben konstant. Des Weiteren wurde ein trifunktioneller

Polyester aus Trimellitsäureanhydrid und NPG synthetisiert um höherfunktionelle Polymere, vergleichend zum TMP zu untersuchen. Dieser Weg wurde gewählt, da Triole mit höherer Molmasse sehr teuer sind.

Im nächsten Schritt wurde die Methode auf das käuflich erwerbbares Bindemittel Desmophen 1150 übertragen. Hier wurden Bindemittel mit niedrigen Viskositäten ohne Lösemittel ausgewählt. Besonders wichtig bei dieser Synthese ist, dass die Bindemittel möglichst wasserfrei sind. Eine weitere Einschränkung sind funktionelle Gruppen, die z.B. mit Titan komplexieren und das Harz gelb färben.

Isocyanat

Im verwendeten Verfahren wurde zur Silanisierung Isophorondiisocyanat (IPDI) und ein Aminosilan (50) eingesetzt. Es existieren Verfahren, bei denen Isocyanat-Alkoxysilan-Verbindungen zur Modifizierung OH-funktioneller Stoffe eingesetzt werden. Diese sind jedoch wie z.B. Triethoxy(3-isocyanatopropyl)silan hochgiftig (T+) und erfordern daher strenge Maßnahmen in Bezug auf Arbeits- und Umweltschutz. Daher wurde der Umweg über das weniger toxische IPDI gewählt und hier anschließend ein Aminoethoxysilan addiert. IPDI wurde gewählt, da es nicht aromatisch ist und unter UV-Bestrahlung sich weniger verfärbt. Ein weiteres Kriterium das zur Wahl von IPDI führte, sind die unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen wodurch die Reaktion besser kontrolliert werden kann.

Metallalkoxide

Um die Silanfunktion einzubauen wurde 3-(Triethoxysilyl)-1-Propanamin (Trivialname Aminopropyltriethoxysilan (AMEO)) ausgewählt. Die Aminogruppe reagiert mit der noch freien NCO-Gruppe. Bei der Hydrolyse und Kondensation dieser Verbindung entsteht Ethanol als Spaltprodukt, was gegenüber Methoxysilanen, die zwar reaktiver sind, jedoch Methanol abspalten ein Vorteil ist. So werden Ethoxysilangruppen an das Polymer addiert, die in der Lage sind miteinander anorganische Netzwerke zu bilden. Auf diese Weise bilden sich beim Aushärten der modifizierten Bindemittel SiO_2 - Domänen aus.

In Vorversuchen wurde festgestellt, dass bei hohen anorganischen Zusätzen (ab ca. 300 mol%) vor allem, bei den monomeren Alkoholen eine Trübung der Mischung auftritt. Diese Trübung verschwindet bei den meisten Abmischungen über Nacht unter ständigem Rühren. Grund hierfür scheinen ersten Hydrolyse und Kondensationsreaktionen der Zusätze TEOS, BuTi und dem silanisierten Bindemittel zu sein. Durch die Reaktion wird Ethanol gebildet was als Homogenisierungsmittel wirkt, zudem werden wahrscheinlich erste anorganische Domänen gebildet. Dieser Effekt wurde bei den höhermolekularen Verbindungen gar nicht, oder erst bei deutlich höheren anorganischen Zusätzen beobachtet. Um eine ausreichende Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Abmischungen zu gewährleisten, wurde daher bei allen Proben eine Homogenisierungszeit von 15-24 h eingehalten.

Neben Siliziumspezies sind auch andere Metallalkoxide zu Sol-Gel-Reaktionen fähig. Gewählt wurde Titanatetrabutylat ($Ti(OBu)_4$) da Titanalkoxide eine deutlich höhere Reaktivität als ihre Siliziumanalogen vorweisen. Das Titanatetrabutylat kann als Katalysator oder Härter angesehen werden. Vorversuche haben gezeigt, dass bereits geringe Mengen von 1mol% eine deutliche Verkürzung der Härtingszeit herbeiführen. Wie das Titanatetrabutylat, beschleunigen auch Zirkonium-, Aluminium- und Boralkoxide die Härtung, diese liegen allerdings preislich weit oberhalb des Titanatetrabutylats. Deswegen wurden der Einfluss der Metallalkoxide Aluminium, Zirkonium und Bor nur in einer Versuchsreihe betrachtet.

Der anorganische Anteil kann, je nach gewähltem Polyol sehr gering sein, um den anorganischen Anteil zu erhöhen und somit größere SiO_2 -Netzwerke zu erzeugen wurde Tetraorthoethylsilan (TEOS) hinzugegeben. Da TEOS in die Beschichtung eingebaut wird und als monomere Verbindung eine sehr geringe Viskosität aufweist kann es als Reaktivverdünner angesehen werden.

Lösemittel

Aufgrund der Verwendung von IPDI sollte das gewählte Lösemittel hydroxylgruppen- und möglichst wasserfrei sein. Deswegen fiel die Wahl auf Ethylacetat. Grundsätzlich sollte auch andere Lösemittel wie Butylacetat verwendet werden können.

3.2 Polyestersynthese

3.2.1 Synthese linearer Polyester aus Adipinsäure und Neopentylglykol

Die Polyestersynthese wird in einem 1 Liter-Stahlwandreaktor mit Thermostat, Vigreux-Kolonne, Wasserabscheider und Rückflusskühler durchgeführt. Die Edukte werden nach Tabelle 3.1 eingewogen, zudem wurde als Schleppmittel ca. 30 g Xylol in den Reaktor gegeben und der Wasserabscheider mit Xylol gefüllt. Unter einem konstanten Stickstoffstrom wird das Gemisch auf 150 °C erhitzt und innerhalb von zwei bis drei Stunden auf 200 °C aufgeheizt. Ab einer Temperatur von 150 °C wird jeweils jede halbe Stunde die Säurezahl durch Titration bestimmt und die Temperatur gehalten bis die gewünschte Säurezahl von fünf erreicht ist. Die Kolonne wird entfernt und das restliche Xylol über den Wasserabscheider bei 140 °C und starkem Stickstoffstrom abgeführt. Mittels entstandener Wassermenge und Säurezahl wurde der Reaktionsfortschritt beobachtet.

	lin. 500	lin. 1000
ADS	548,0 g	620,8 g
NPG	585,5 g	530,7
$-m(H_2O)_{SZ=5}$	135,5 g	151,5 g

Tabelle 3.1: ADS-NPG-Polyester Rezepturen

linearer Polyester mit $M=500 \frac{g}{mol}$

Um einen hydroxyterminierten linearen Polyester mit einer Molmasse von etwa 500 g/mol zu erhalten, wird das molare Verhältnis von ADS zu NPG auf 2:3 eingestellt. Mit einer SZ von 5 und einer OHZ von 216 sollte die Molmasse des Produktes 509 g/mol betragen. Das Produkt hat eine OHZ von 213, was zusammen mit einer SZ von 5 aus Gleichung 4.4 eine mittleren molaren Masse von 517 g/mol ergibt. Der Festkörper (30 min 130 °C) beträgt 98,9%.

linearer Polyester mit $M=1000 \frac{g}{mol}$

Um einen hydroxyterminierten linearen Polyester mit einer Molmasse von etwa 1000 g/mol zu erhalten, wird das molare Verhältnis von ADS zu NPG auf 5:6 eingestellt. Mit einer SZ von 5 sollte und einer OHZ von 100 sollte die Molmasse des Produktes 1064 g/mol betragen. Das Produkt hat eine OHZ von 98, was zusammen mit einer SZ von 5 mit Gleichung 4.4 zu einer mittleren molaren Masse von 1088 g/mol führt. Der Festkörper (30 min 130 °C) beträgt 99,9%.

3.2.2 Synthese eines trifunktionellen Polyesters aus Trimellitsäureanhydrid und Neopentylglykol

Die Polyestersynthese wird in einem 1 Liter-Stahlwandreaktor mit Thermostat, Vigreux-Kolonne, Wasserabscheider und Rückflusskühler durchgeführt. Die Edukte werden nach Tabelle 3.2 eingewogen zudem, wurde als Schleppmittel ca. 30 g Xylol in den Reaktor gegeben und der Wasserabscheider mit Xylol gefüllt. Unter einem konstanten Stickstoffstrom wird das Gemisch auf 150 °C erhitzt und innerhalb von zwei bis drei Stunden auf 200 °C aufgeheizt. Ab einer Temperatur von 150 °C wird jeweils jede halbe Stunde die Säurezahl durch Titration bestimmt die Temperatur gehalten bis die gewünschte Säurezahl von fünf erreicht ist. Die Kolonne wird entfernt und das restliche Xylol über den Wasserabscheider bei 140 °C und starkem Stickstoffstrom abgeführt. Mittels entstandener Wassermenge und Säurezahl wurde der Reaktionsfortschritt beobachtet.

	tri
TMSA	409,6 g
NPG	665,6 g
$-m(H_2O)_{SZ=5}$	75,2 g

Tabelle 3.2: TMSA-NPG-Polyester Rezeptur

trifunktioneller Polyester mit $M=450 \frac{g}{mol}$

Um einen hydroxyterminierten trifunktionellen Polyester mit einer Molmasse von etwa 450 g/mol zu erhalten, wird das molare Verhältnis von TMSA zu NPG auf 1:3 eingestellt. Mit einer SZ von 5 und einer OHZ von 346 die Molmasse des Produktes 450 g/mol betragen. Das Produkt hat eine OHZ von 213, was zusammen mit einer SZ von 5 aus Gleichung 4.4 eine mittlere molare Masse von 517 g/mol ergibt. Der Festkörper (30 min 130 °C) beträgt 98,9%.

Bindemittel Desmophen 1150

Desmophen 1150 ist ein verzweigtes Polyol auf Basis von Rizinusöl ohne Lösemitel. Folgende Strukturelemente können als gesichert angesehen werden. Es handelt sich wahrscheinlich um einen polyetherhaltiger Polyester mit PSA und Adipinsäure, die Polyalkohole sind sehr wahrscheinlich Glycerin und ein Polyetherpolyol. Der OH-Gehalt beträgt 4,7% und es enthält weniger als 0,1% Wasser.

Nomenklatur

Zur besseren Übersicht soll an dieser Stelle die Nomenklatur vorgestellt werden. Der erste Teil der Bezeichnung gibt immer das modifizierte Polyol nach Tabelle 3.3 an. Anschließend folgen zwei Zahlen. Die erste Zahl gibt die zugegebene Menge an BuTi in mol% an, die zweite die zugegebene Menge an TEOS in mol% (siehe Tabelle 3.4). Als Referenz wird die nicht anorganisch modifizierte Spezies des Polyols verwendet.

3.3 Referenzsynthese

Als Referenz wird das isocyanatterminierte Harz bezeichnet. Die Aushärtung erfolgt ähnlich wie bei den Hybriden mit Luftfeuchte, allerdings bilden sich hier Harnstoffbindungen. Harnstoffsegmente, die auch bei den Hybridpolymeren entstehen, bilden sehr harte Einheiten. Um den Einfluss der anorganischen Modifizierung besser zu erkennen, wurde daher die Polyharnstoff- statt der Polyurethanspezies als Referenz gewählt.

Polyol	Bezeichnung
1,2-Ethandiol	C2
Diethylenglykol	DEG
1,6-Hexandiol	HD
linearer Polyester M=500 g/mol	lin 500
linearer Polyester M=1000 g/mol	lin 1000
Trimethylolpropan	TMP
trifunktioneller Polyester aus TMSA und NPG	TMSA-NPG
Desmophen 1150	1150

Tabelle 3.3: Probenbezeichnung Polyole

Bezeichnung	Beschreibung
Ref	isocyanatterminiertes Harz
0-0	modifiziertes Bindemittel ohne weitere Zugaben
1-0	modifiziertes Bindemittel, Zugabe 1 mol% BuTi
5-0	modifiziertes Bindemittel, Zugabe 5 mol% BuTi
0-100	modifiziertes Bindemittel, Zugabe 100 mol% TEOS
1-100	modifiziertes Bindemittel, Zugabe 1 mol% BuTi und 100 mol% TEOS
5-100	modifiziertes Bindemittel, Zugabe 5 mol% BuTi und 100 mol% TEOS

Tabelle 3.4: Übersicht Probenbezeichnung

Die verwendeten Glasgeräte werden im Ofen bei 120 °C ausgeheizt und unter Stickstoff abgekühlt. In einem 100 mL Dreihalskolben mit Intensivkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter wird IPDI unter leichtem Stickstoffstrom vorgelegt und auf 70 °C unter ständigem Rühren erwärmt. Anschließend wird das OH-haltige Bindemittel über den Tropftrichter langsam zugetropft. Bei festen oder hochviskosen Bindemitteln wurde der Tropftrichter mit einem Heißluftgebläse bis zur Tropffähigkeit langsam erwärmt. Im Anschluss lässt man das Gemisch vier Stunden bei 70 °C nachreagieren. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird mit Ethylacetat der Festkörper an die modifizierte Probe angeglichen und das Harz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Die Rezepturen sind Tabelle 3.5 zu entnehmen.

3.4 Anorganische Modifikation

Die verwendeten Glasgeräte werden im Ofen bei 120 °C ausgeheizt und unter Stickstoff abgekühlt. In einem 250 mL Dreihalskolben mit Intensivkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter wird IPDI unter leichtem Stickstoffstrom vorgelegt, auf 70 °C unter ständigem Rühren erwärmt und das OH-haltige Bindemittel über den Tropftrichter

Name	IPDI/mol	BM /mol OH	Ethylacetat/ g
C2-Ref	0,199	0,100	14,5
DEG-Ref	0,177	0,089	24,0
HD-Ref	0,125	0,062	18,5
TMP-Ref	0,152	0,050	19,5
lin 500-Ref	0,125	0,063	22,0
lin 1000-Ref	0,125	0,066	36,1
TMSA-NPG-Ref	0,108	35 g	27,7
1150-Ref	0,092	33,4g	24,5

Tabelle 3.5: Rezepturen Referenzen

langsam zugetropft. Im Anschluss lässt man das Gemisch vier Stunden bei 70 °C nachreagieren. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird über einen Tropftrichter langsam Aminopropyltriethoxysilan so zugegeben, dass die Temperatur nur leicht zunimmt. Durch Zumischen von Ethylacetat wird die Verarbeitungsviskosität eingestellt und das Harz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Die Rezepturen sind Tabelle 3.6 zu entnehmen.

Name	IPDI /mol	BM/mol OH	AMEO/mol	Ethylacetat/g
C2	0,40	0,20	0,40	45,0
DEG	0,24	0,12	0,24	35,0
HD	0,25	0,12	0,24	64,5
TMP	0,30	0,10	0,30	69,5
lin. 500	0,25	0,13	0,25	40,0
lin. 1000	0,25	0,13	0,25	55,0
TMSA-NPG	0,22	70 g	0,22	80,0
1150	0,28	99,69g	0,28	100,7

Tabelle 3.6: Rezepturen anorganische Modifizierung

3.5 Abmischungen

Zur besseren Vergleichbarkeit werden etwa 40 g des modifizierten Bindemittels (Abmischung 0-0) in ein ausgeheiztes verschließbares Glas gegeben bei Raumtemperatur verschlossen gerührt. Für die anderen Abmischungen wird das Bindemittel in ein ausgeheiztes verschließbares Glas gegeben und die Alkoxide zugegeben. Zur Homogenisierung wird die Mischung einen Tag bei Raumtemperatur verschlossen gerührt. Die genauen Einwaagen lassen sich den Tabelle 3.7 - Tabelle 3.17 entnehmen.

	BM / mol Si	BuTi /mol	TEOS / mol
C2 1-0	0,067	0,00067	-
C2 5-0	0,068	0,00340	-
C2 0-100	0,051	-	0,051
C2 1-100	0,051	0,00053	0,051
C2 5-100	0,051	0,00255	0,051

Tabelle 3.7: Abmischungen C2

	BM / mol Si	BuTi /mol	TEOS / mol
DEG 1-0	0,034	0,0003	-
DEG 5-0	0,034	0,0017	-
DEG 0-100	0,026	-	0,047
DEG 1-100	0,026	0,0003	0,047
DEG 5-100	0,026	0,0013	0,047

Tabelle 3.8: Abmischungen DEG

	BM / mol Si	BuTi /mol	TEOS / mol
HD 1-0	0,027	0,00030	-
HD 5-0	0,026	0,00127	-
HD 0-100	0,026	-	0,026
HD 1-100	0,026	0,00026	0,026
HD 5-100	0,026	0,00129	0,026

Tabelle 3.9: Abmischungen HD

	BM / mol Si	BuTi /mol	TEOS / mol
TMP 1-0	0,027	0,00027	-
TMP 5-0	0,029	0,00142	-
TMP 0-100	0,035	-	0,035
TMP 1-100	0,028	0,00030	0,028
TMP 5-100	0,028	0,00141	0,028

Tabelle 3.10: Abmischungen TMP

	BM / mol Si	BuTi /mol	TEOS / mol
lin 1000 1-0	0,025	0,00030	-
lin 1000 5-0	0,025	0,00127	-
lin 1000 0-100	0,025	-	0,025
lin 1000 1-100	0,025	0,00026	0,025
lin 1000 5-100	0,025	0,00129	0,025

Tabelle 3.11: Abmischungen lin 1000

	BM /mol Si	$Al(OBu)_3$ /mol	TEOS/mol
lin 1000 Al 1-0	0,025	0,00025	-
lin 1000 Al 5-0	0,025	0,00120	-
lin 1000 Al 1-100	0,017	0,00016	0,017
lin 1000 Al 5-100	0,017	0,00118	0,017

Tabelle 3.12: Abmischungen lin 1000 mit Aluminium

	BM /mol Si	$B(OBu)_3$ /mol	TEOS /mol
lin 1000 B 1-0	0,025	0,00025	-
lin 1000 B 5-0	0,025	0,00127	-
lin 1000 B 1-100	0,017	0,00017	0,017
lin 1000 B 5-100	0,023	0,00118	0,023

Tabelle 3.13: Abmischungen lin 1000 mit Bor

	BM /mol Si	$Zr(OBu)_4$ /mol	TEOS /mol
lin 1000 Zr 1-0	0,025	0,00026	
lin 1000 Zr 5-0	0,025	0,00124	
lin 1000 Zr 1-100	0,017	0,00017	0,017
lin 1000 Zr 5-100	0,017	0,00083	0,017

Tabelle 3.14: Abmischungen lin 1000 mit Zirkonium

	BM / mol Si	BuTi /mol	TEOS / mol
lin 500 1-0	0,023	0,00023	-
lin 500 5-0	0,023	0,00117	-
lin 500 0-100	0,023	-	0,023
lin 500 1-100	0,023	0,00024	0,023
lin 500 5-100	0,023	0,00122	0,023

Tabelle 3.15: Abmischungen lin 500

	BM / mol Si	BuTi /mol	TEOS / mol
TMSA-NPG 1-0	0,035	0,00034	-
TMSA-NPG 5-0	0,035	0,00172	-
TMSA-NPG 0-100	0,026	-	0,026
TMSA-NPG 1-100	0,026	0,00029	0,026
TMSA-NPG 5-100	0,026	0,00133	0,026

Tabelle 3.16: Abmischungen TMSA-NPG

	BM / mol Si	BuTi /mol	TEOS / mol
1150 1-0	0,033	0,00035	-
1150 5-0	0,033	0,00117	-
1150 0-100	0,025	-	0,026
1150 1-100	0,025	0,00026	0,026
1150 5-100	0,025	0,00129	0,026

Tabelle 3.17: Abmischungen 1150

3.6 Applikation und Härtung

Nach der Homogenisierungszeit von 15-20 Stunden, wo bereits Sol-Gel-Reaktionen stattfinden, werden die Beschichtungen mit einem Kastenraket appliziert. Substrate und Nassschichtdicken sowie zugehörige Tests sind in Tabelle 3.18 zusammengestellt.

Um freie Filme herzustellen wurde breites Tesaband (4848) auf Glasplatten geklebt und hierauf appliziert. Da die Beschichtungen dieses Material benetzen, aber nicht gut haften, konnte nach der Härtung die Filme einfach vom Substrat abgelöst werden. Die Abmischungen mit TEOS besitzen einen niedrigeren Festkörper, da durch das zusätzliche TEOS mehr Ethanol entweicht. Zu hohe Schichtdicken erschweren die EIS-Messungen, daher wurden für Proben mit und ohne TEOS verschiedene Schichtdicken gewählt.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Beschichtungen unter konstanten Bedingungen (20 °C/50% rel. Luftfeuchte) für 4 Wochen gelagert.

3.7 verwendete Geräte und Verfahren

AFM Die Rasterkraftaufnahmen wurden mit einem Dimension® Icon® Rasterkraftmikroskop mit ScanAsyst™ der Fa. Bruker durchgeführt. Als Messmodus wurde PeakForce QNM verwendet. Die Bildpunkte wurden je nach Probe und Vergrößerung gewählt (meistens 1024 Linien). Die Scanrate wird von der Software angepasst. Die gefundenen Verteilungsbilder der Adhäsionskraft wurden mit Hilfe

Substrat	Glas	Blech (10 × 15cm)	Blech (10 × 20cm)	freie Filme	freie Filme
Nassschicht- dicke /μm	200	200	ohne TEOS: 50 mit TEOS: 100	200	400
AFM	x				
Chemikalien- beständigkeit	x				
optische Begutachtung	x				
TGA				x	x
DMA				x	x
Zugversuch				x	x
Glanz		x			
Schichtdicke		x			
Martenshärte	x				
REM	x			x	x
EIS			x		

Tabelle 3.18: Übersicht Substrate-Analysen/Prüfungen

des Partikelanalyse-Werkzeugs der Auswertungssoftware NanoScope Analysis v1.20 nach Glättung (3. Ordnung) und Median-Mittelung (3×3) ermittelt. Die Topographiebilder wurden nur geglättet. Die AFM-Aufnahmen wurden auf den Glasplatten durchgeführt.

Chemikalienbeständigkeitstest Die Chemikalienbeständigkeit der Beschichtungen wurde mit Benzylalkohol auf beschichtetem Glas durchgeführt. Hierzu wurden einigen Tropfen des Benzylalkohols auf die Beschichtung gegeben und für drei Stunden bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Die Chemikalie wurde entfernt und die geprüfte Stelle optisch begutachtet.

DMA und Zugversuche Die dynamisch mechanische Analyse wurde an einer Triton Tritec 2000B der Fa. Mettler (ehemals von Triton) durchgeführt. Als Versuchsaufbau wurde der Zugversuch ausgewählt. Das untersuchte Temperaturfenster wurde an die Proben angepasst (min. -50°C bis max. 320°C). Die Heizrate betrug in allen Messungen 2K/min und wurde für 1 und 10 Hz durchgeführt. Als Vorspannung wurde in allen Messungen $-0,8\text{N}$ verwendet und die Auslenkung betrug $0,02\text{mm}$. Die T_g wurde über das Peakmaximum des Verlustfaktors bestimmt.

Die Triton Tritec 2000B kann auch statische Zugbelastung durchführen. Um den Zugmodul der freien Filme zu bestimmen, wurden die Filme bei 30°C mit einer Rate von $0,1\text{N/s}$ bis maximal 3N belastet. Der Zugmodul wurde bestimmt, indem die statistische Spannung gegen die statische Deformation aufgetragen wurde und durch lineare Regression die Steigung des Anstiegs bestimmt.

Durchführung und Auswertung erfolgt über die Software DMATT.

Härtungsbedingungen Um alle Proben unter den gleichen konstante Bedingungen zu härten, wurden die applizierten Filme im Klimaschrank KBF 240 der Fa. Binder bei 20 °C und 50% rel. Luftfeuchtigkeit für mehrere Wochen gelagert.

IR Die Infrarotspektren wurden auf einem Bruker Alpha ATR-FTIR durchgeführt. Feste und flüssige Proben wurden pur mittels Attenual Total Reflection (ATR) aufgenommen. Die Messungen wurden im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} mit 24 Scans durchgeführt. Die Spektren wurden mit der Software OPUS6.5 der Fa. Bruker aufgenommen und ausgewertet.

Glanzmessung Der Glanz wurde mit einem mikro TRI gloss der Fa. Byk Gardner bei einem Winkel von 20° gemessen. Der Mittelwert wurde aus drei Einzelmessungen bestimmt.

NMR Die Kernspinresonanzspektren wurden auf einem Bruker AVANCE 500 in den Lösungsmitteln CDCl_3 , Aceton- d^6 und THF aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen der NMR-Signale sind auf die chemischen Verschiebungen der verwendeten deuterierte Lösungsmittel bezogen und werden in ppm angegeben. Die Spektren wurden mit der Software TOPSPIN 2.1 PL5 der Fa. Bruker aufgenommen und ausgewertet.

Martenshärte Die Martenshärte wurde mit einem Fisherscope HM 2000 der Fa. Fisher durchgeführt. Um sowohl weiche als auch harte Beschichtungen untersuchen zu können wurde eine Rate von bis 1,0 $\frac{\text{mN}}{\text{s}}$ und eine Kriechzeit von 2s gewählt. Zur Aufnahme und Auswertung wurden die Software WIN-HCU® Version 3.2 benutzt. Je nach Streuung der Messwerte wurde der Mittelwert aus 5-12 Messungen errechnet. Neben der Martenshärte wurden der Eindringmodul und der plastische Anteil bestimmt.

REM Für die Rasterelektronenaufnahmen wurden ein Crossbeam NEON 40 der Fa. Zeiss verwendet. Die Aufnahmen wurden bei einer Spannung von 2 kV aufgenommen. Zur Vorbereitung wurden die Proben mit 3nm Gold besputtert.

Säure- und OH-Zahl Bestimmung Die Säurezahl wird in $\frac{\text{mg KOH}}{\text{g Substanz}}$ angegeben und beschreibt die Anzahl der Säuregruppen im Reaktionsgemisch bzw. des fertigen Harzes. Die Säurezahl wird nach DIN 53402 in Xylol über Titration gegen ethanolische KOH und Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Neben der SZ ist die Hydroxylzahl (OHZ) eine wichtige Kennzahl bei der Harzsynthese.

Die OHZ gibt die Anzahl der Hydroxylgruppen im Harz an und wird in $\frac{mg\ KOH}{g\ Substanz}$ angegeben. Sie wird nach DIN 53783 durch Rücktitration von Essigsäureanhydrid in einem Toluol-Butanol-Pyridin-Wassergemisch gegen ethanolische KOH mit Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

Schichtdickenbestimmung Die Schichtdicke wurde mit einem Deltascope MP der Fa. Fischer über das Wirbelstromverfahren gemessen. Als Standard dient eine $25,5 (\pm 1)\mu m$, $94,6 (\pm 1)\mu m$ und $360 (\pm 5)\mu m$ dünne Polymerfolie. Es wurde der Mittelwert aus 3 Messungen bestimmt.

TGA Die Thermogravimetrische Analyse wurde an einer TGA/SDTA851^e der Fa. Mettler durchgeführt. Die Massenänderung in 70µL Aluminiumoxidtiegel wurde von 25 °C bis min. 800 °C mit einer Rate von 10 K/min in einem Luftstrom von 50 mL/min beobachtet. Die Messungen wurden mit der Software Mettler Star e durchgeführt und ausgewertet.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Polyestersynthese

Polyester sind seit langem als Bestandteil von Beschichtungssystemen bekannt und werden vielfältig eingesetzt. Besonders häufig werden Polyesterpolyole in Kombination mit Isocyanathärtern verwendet, da die entstehenden Polyurethane gute Witterungsbeständigkeiten zeigen.

Polyester entstehen durch die Reaktion von mehrfachfunktionellen Carbonsäuren und Alkoholen, die unter Wasserabspaltung Estergruppen bilden. Bei der Veresterung lagert sich das nukleophile Alkoholsauerstoffatom an das elektrophile Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe an. Diese Gleichgewichtsreaktion kann über die Temperaturführung und Entfernung des entstehenden Wassers gesteuert werden. Durch das Verhältnis der Ausgangsverbindungen können die Funktionalitäten und Molmassen der gebildeten Polyester eingestellt werden. Der Veresterungsgrad gibt Auskunft über den Anteil ausgebildeter Estergruppen, er kann mit Hilfe der entstandenen Wassermenge, sowie der Säure- (SZ) und Hydroxyl- (OH) Zahl kontrolliert und bestimmt werden.

Die Molmasse und Funktionalität der Polyester ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen Säure- und Alkoholgruppen K_M (Polyesterkonstante Gleichung 4.1) und dem Veresterungsgrad. Unter der Annahme, dass keine Nebenreaktionen (vor allem keine Ringbildungen) stattfinden, kann die Anzahl der Strukturelemente q mit Hilfe von K_M berechnet werden (Gleichung 4.2). Für einen OH-terminierten linearen Polyester gilt somit [104]:

$$K_M = \frac{n_{OH}}{n_{COOH}} \quad (4.1)$$

$$q = \frac{1}{K_M - 1} \quad (4.2)$$

Die Molmasse (M_p) des Polyester ergibt sich aus dem Produkt der Masse eines Strukturelements (M_q) mit deren Anzahl q (Gleichung 4.3).

$$M_p = qM_q = \frac{n_{OH}M_{OH} + n_{COOH}M_{COOH-H_2O}}{n_{COOH}(K_M - 1)} = \frac{A}{n_{COOH}(K_M - 1)} \quad (4.3)$$

Dies gilt allerdings nur bei einer vollständig ablaufenden Reaktion. Werden nicht alle Säuregruppen umgesetzt, muss die Ausbeutemasse A um die gewünschte Säurezahl korrigiert werden. ($K_M \rightarrow K'_M$, $A \rightarrow A'_{SZ}$)

$$M_p = \frac{A_{SZ}}{n_{COOH} (K'_M - 1)} \quad (4.4)$$

4.1.1 Synthese linearer Polyester aus Adipinsäure und Neopentylglykol

In der vorliegenden Arbeit wurden lineare Polyester, zur späteren anorganischen Modifizierung gewählt, da difunktionelle Moleküle während der weiteren Modifizierung weniger zur Gelierung neigen. Um eine angemessene Verarbeitungsviskosität unter Verwendung möglichst geringer Mengen an Lösungsmittel zu erhalten, wurden Polyester mit niedrigen Molmassen (500 und 1000 g/mol) hergestellt. Als Edukte wurden die klassischen Rohstoffe 1,6-Hexandicarbonsäure (Trivialname: Adipinsäure (ADS)) und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Trivialname: Neopentylglykol (NPG)) verwendet. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Rezepturen wurden so berechnet, dass hauptsächlich hydroxylterminierte Verbindungen erhalten werden.

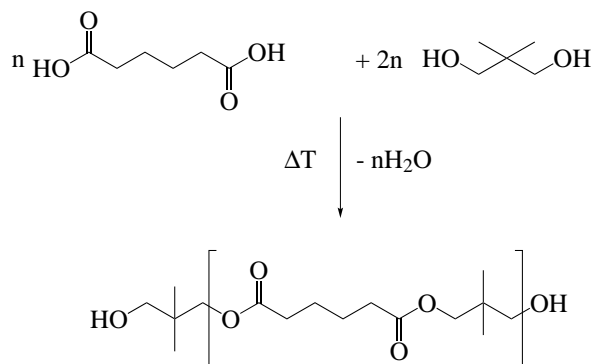


Abbildung 4.1: Reaktionsschema für die Synthese linearer Polyester

Als Referenz (Abschnitt 3.3) zu den modifizierten Polymeren wurde die isocyanat-terminierte Verbindung gewählt. Hierzu wurden die Polyester mit IPDI im Verhältnis NCO:OH 2:1 umgesetzt. Unter Luftfeuchtigkeit können die Harze dann durch Bildung von Harnstoffgruppen aushärten. Die gebildeten Polymere unterscheiden sich deutlich in ihrer Glasübergangstemperatur (T_g). Die T_g des längerkettigen Polyesters lin1000 (50°C) liegt etwa 40°C unterhalb der T_g des lin500 mit 90°C (Abbildung 4.2). Dies ist über die sinkende Segmentbeweglichkeit mit abnehmender Kettenlänge zu erklären. Je niedriger die Segmentbeweglichkeit, desto höher die T_g .

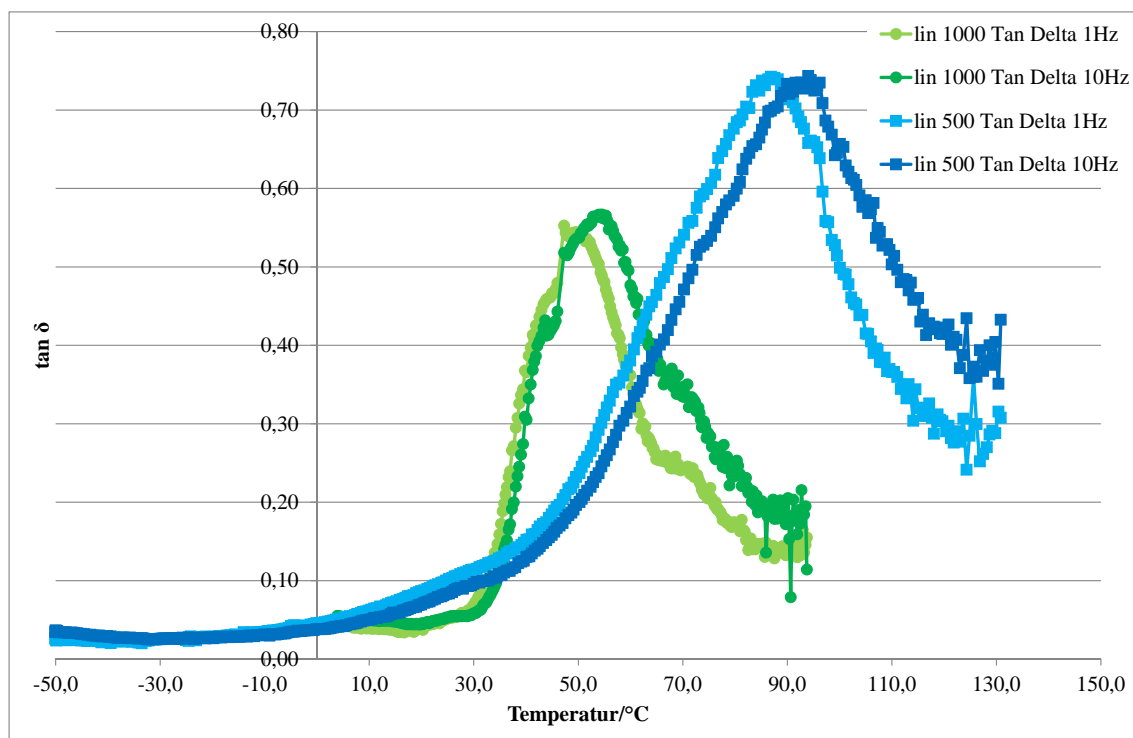


Abbildung 4.2: Verlustfaktorkurven lin 500 und lin 1000 bei 1 und 10Hz

4.1.2 Synthese eines trifunktionellen Polyesters aus Trimellitsäureanhydrid und Neopentylglykol

Nachdem TMP als trifunktionelles Polyol auch anorganisch modifiziert wurde, soll auch bei trifunktionellen Alkoholen der Molmasseneinfluss untersucht werden. Hierzu wurde ein trifunktioneller Polyester aus 1,3-Dioxo-2-benzofuran-5-carbonsäure (Trivialname: Trimellitsäureanhydrid (TMSA)) und Neopentylglykol NPG hergestellt. TMSA ist ein 1,2-Anhydrid, welches aufgrund der hohen Ringspannung und der Lage des verbrückenden Sauerstoffs leicht mit Protonen reagieren kann, wodurch die Reaktion mit einer Alkoholgruppe erleichtert wird. Die dann neben der Ester-entstehende Carboxylgruppe, kann mit freien Alkoholgruppen weiter reagieren. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Das entstehende Produkt besitzt eine sehr hohe Viskosität und ist nahezu fest.

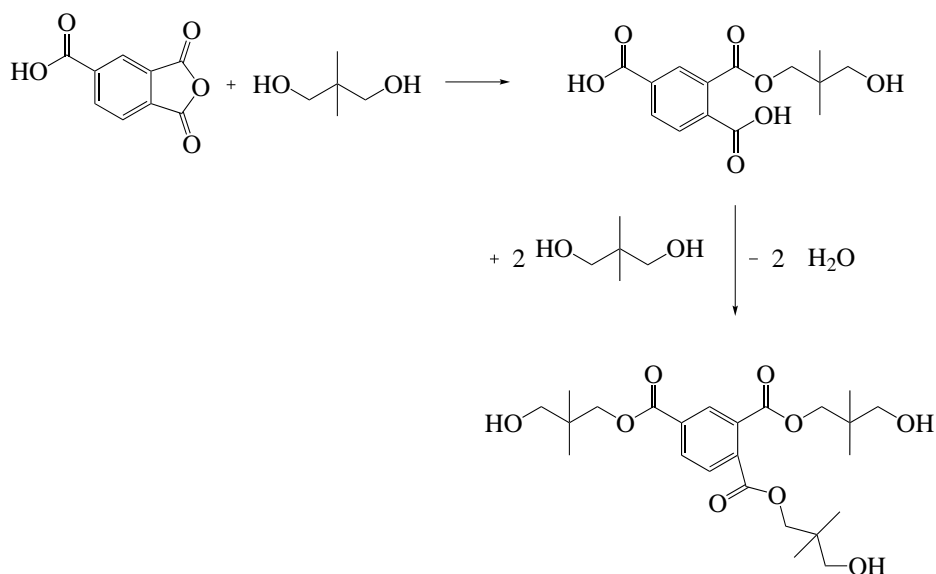


Abbildung 4.3: Reaktionsschema für den TMSA-NPG-Polyester

Nomenklatur

Zum besseren Verständnis soll an dieser Stelle die Nomenklatur der silanisierten Alkohole und deren Abmischungen vorgestellt werden. Der erste Teil der Bezeichnung gibt das modifizierte Polyol an (z.B. Ethandiol C2/ Tabelle 4.1). Anschließend folgen zwei Zahlen. Die erste Zahl gibt die zugegebene Menge an BuTi in mol% an, die zweite die zugegebene Menge an TEOS in mol% z.B. C2 1-100 für silanisiertes Ethandiol mit 1mol% BuTi und 100mol% TEOS (siehe Tabelle 4.2). Als Referenz wird die unmodifizierte Spezies des Polyols bezeichnet. Es handelt sich hierbei um das isocyanatterminierte Harz.

Polyol	Bezeichnung
1,2-Ethandiol	C2
Diethylenglykol	DEG
1,6-Hexandiol	HD
linearer Polyester M=500 g/mol	lin 500
linearer Polyester M=1000 g/mol	lin 1000
Trimethylolpropan	TMP
trifunktioneller Polyester aus TMSA und NPG	tri
Desmophen 1150	1150

Tabelle 4.1: Probenbezeichnung Polyole

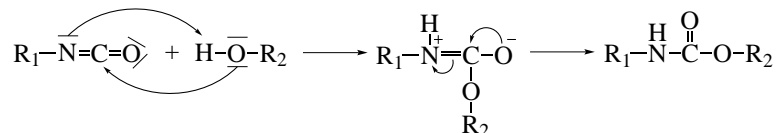
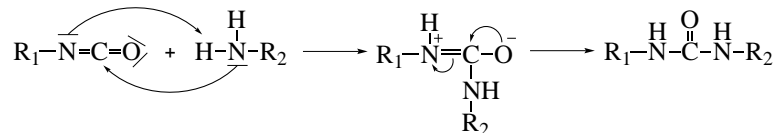
Bezeichnung	Beschreibung
Ref	isocyanatterminiertes Harz
0-0	modifiziertes Bindemittel ohne weitere Zugaben
1-0	modifiziertes Bindemittel, Zugabe 1 mol% BuTi
5-0	modifiziertes Bindemittel, Zugabe 5 mol% BuTi
0-100	modifiziertes Bindemittel, Zugabe 100 mol% TEOS
1-100	modifiziertes Bindemittel, Zugabe 1 mol% BuTi und 100 mol% TEOS
5-100	modifiziertes Bindemittel, Zugabe 5 mol% BuTi und 100 mol% TEOS

Tabelle 4.2: Übersicht Probenbezeichnung

4.2 Anorganische Modifikation

Die anorganische Modifikation (hier Silanisierung) OH-terminierter Verbindungen erfolgt in zwei Schritten, wobei Isophorondiisocyanat (IPDI) die Verbindung zwischen diesen beiden Schritten darstellt. IPDI ist ein asymmetrisches cycloaliphatisches Diisocyanat. Die zwei Isocyanatgruppen sind unterschiedlich reaktiv, weil eines direkt an den Ring gebunden ist, während das zweite durch ein primäres Kohlenstoffatom verbunden ist. Die Reaktivität einer NCO-Gruppe nimmt ab sobald die andere NCO-Gruppe umgesetzt ist.[105]

Im ersten Schritt werden die OH-Gruppen stöchiometrisch mit IPDI unter Urethanbildung umgesetzt. Es verbleiben freie Isocyanatgruppen, welche im zweiten Schritt mit Aminopropyltriethoxysilan (AMEO) reagieren und Harnstoffbindungen ausbilden. Die jeweiligen Reaktionsmechanismen sind in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 dargestellt.

**Abbildung 4.4:** Reaktionsmechanismus Urethanbildung (Schritt 1)**Abbildung 4.5:** Reaktionsmechanismus Harnstoffbildung (Schritt 2)

Zunächst soll geklärt werden inwiefern die gewünschten Reaktionen ablaufen. Im ersten Schritt soll die OH-Gruppe des Bindemittels mit IPDI so umgesetzt werden, dass eine freie Isocyanatgruppe erhalten bleibt. Um dies zu gewährleisten wurde

IPDI im Kolben vorgelegt und eine Temperatur von 70°C eingestellt. Es wurden keine Katalysatoren¹ verwendet (Abbildung 4.6).

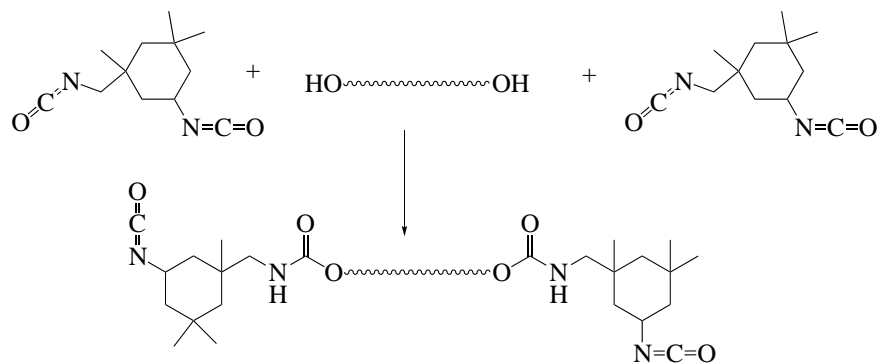


Abbildung 4.6: Erster Schritt der anorganischen Modifizierung

Der Reaktionsfortschritt wurde mittels IR-Spektroskopie alle 15 min untersucht. Es ist in Abbildung 4.7 deutlich erkennbar, dass mit voranschreitender Reaktionszeit die OH-Valenzschwingungen (3286 cm^{-1}) abnehmen². Zudem bilden sich die für Urethane typische Banden bei 1700 und 1552 cm^{-1} sowie NH-Valenzschwingungsbanden (3327 cm^{-1}) aus, wodurch die Bildung von Urethanbindungen bestätigt wird.

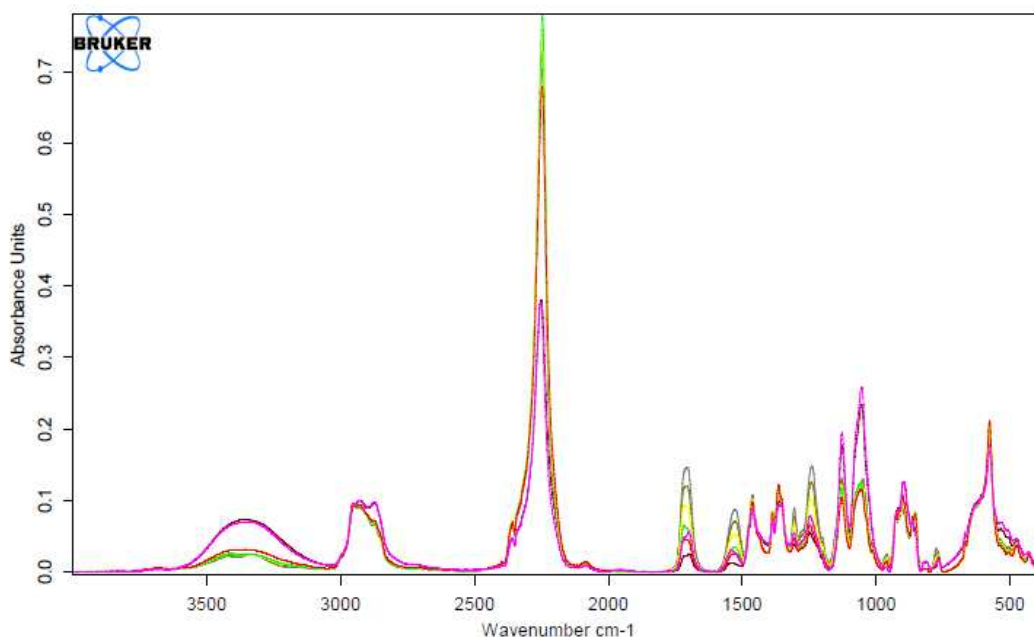


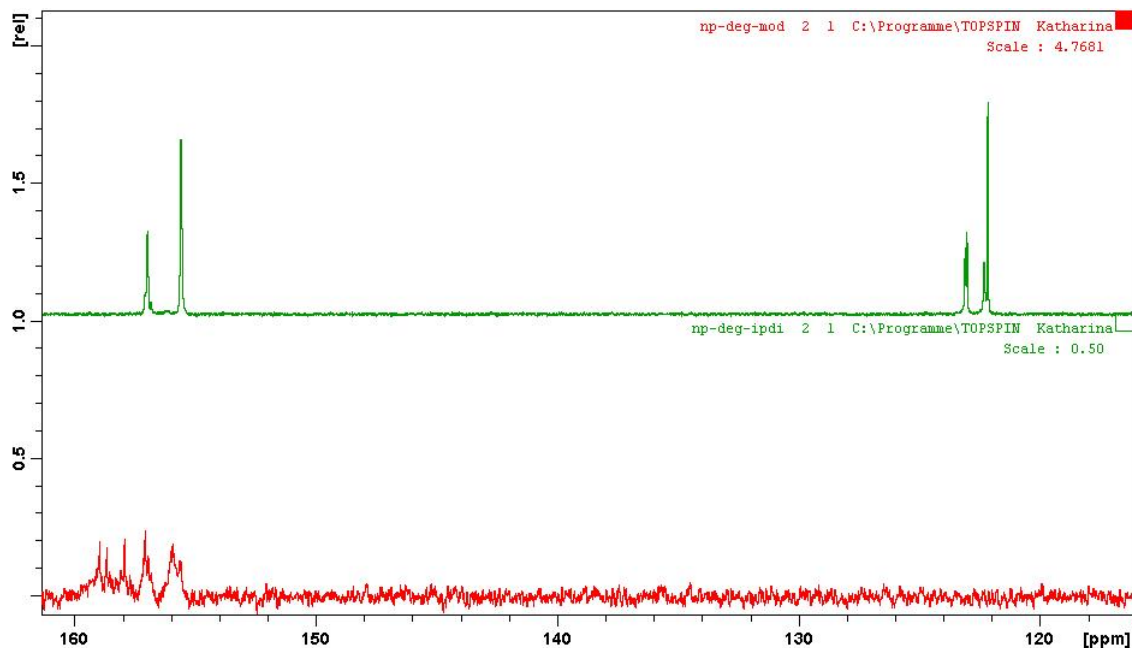
Abbildung 4.7: IR-Untersuchung während der Reaktion

¹Katalysatoren können die späteren Härtungsreaktionen und somit die Domänenbildung beeinflussen.

²Die Isocyanatbande bei 2243 cm^{-1} nimmt nach 30 min zu und dann stetig ab.

Bei der Bildung von Urethanen können verschiedene Nebenreaktionen auftreten. Bei Anwesenheit von Wasser bildet sich Carbamidsäure, die zu einem Amin und CO_2 zerfällt. Das Amin reagiert mit einer weiteren NCO-Gruppe zu Harnstoff. Weitere Nebenprodukte sind je nach stöchiometrischem Verhältnis, Reaktionsbedingungen und möglichen Katalysatoren: Isocyanurate, Urethdion, Carboimide, Allophanate oder Biurete.[106, 107, 108] Zur Überprüfung ob und inwiefern Nebenreaktionen ablaufen, wurde neben der IR- auch die NMR-Spektroskopie eingesetzt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 4.8) der isocyanatterminierten Spezies können die Signale bei 155 und 156 ppm der Urethangruppe zugeordnet werden. Das Auftreten von zwei Signalen zeigt, dass sowohl die primäre als auch die sekundäre Isocyanatgruppe reagiert haben. Die Signale zwischen 122-123 ppm können den noch freien Isocyanatgruppen gut zugeordnet werden. In diesem Bereich sind keine weiteren Signale erkennbar. Da die genannten Nebenprodukte ebenfalls in einem Bereich von 160-150 ppm auftreten sollten, kann ihre Bildung als unwahrscheinlich angesehen werden. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass im ersten Reaktionsschritt die gewünschte Reaktion in ausreichendem Maß abläuft, vor allem die Harnstoffbildung kann ausgeschlossen werden.



-DEG nach Schritt 1, -DEG anorganisch modifiziert

Abbildung 4.8: ^{13}C -NMR Spektren Produkt nach Schritt 1 und Endprodukt DEG

Im zweiten Reaktionsschritt wird das AMEO addiert und eine Harnstoffgruppe gebildet. Als Produkt wird ein Triethoxysilan-terminiertes Molekül erhalten, welches zur Sol-Gel-Reaktion fähig ist (Abbildung 4.9). Die Reaktion zwischen primären Aminen und Isocyanaten zu einer Harnstoffgruppe ist stark exotherm. Da bei Temperaturen oberhalb 100°C die Bildung von Biureten und Allophanaten begünstigt

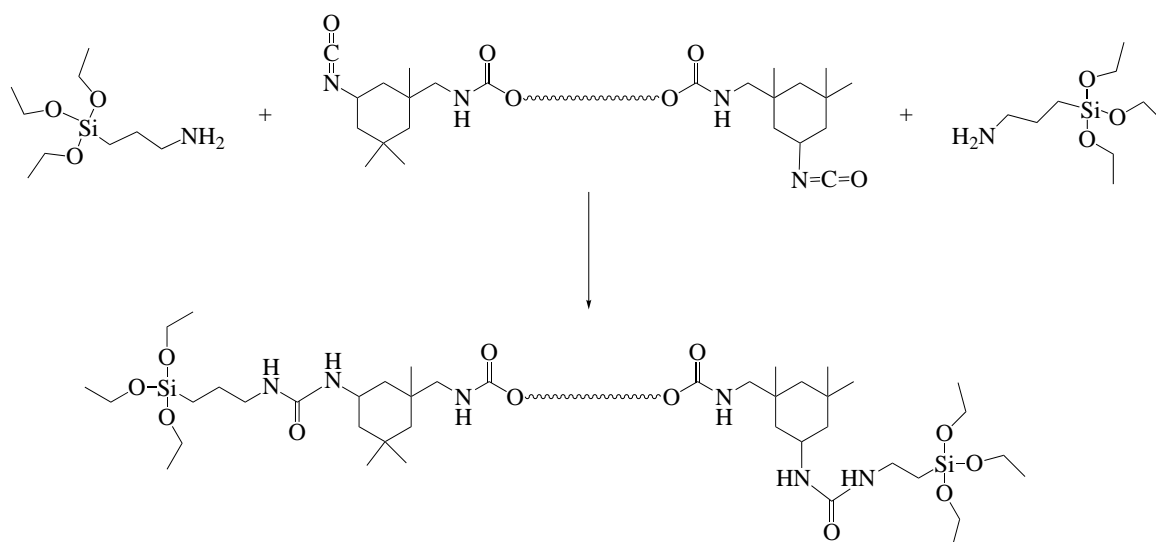


Abbildung 4.9: anorganische Modifizierung zweiter Schritt

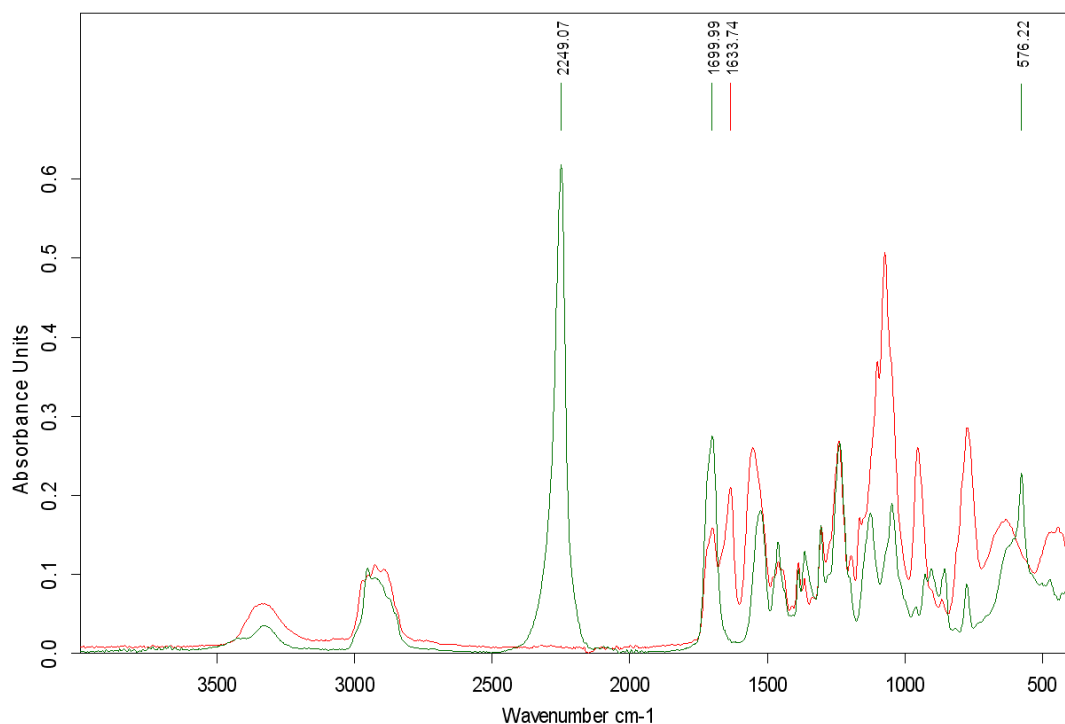
wird, wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt und bei der Zugabe des AMEOs darauf geachtet, dass die Temperatur nicht zu stark ansteigt.

Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Spektren des ersten und zweiten Reaktionsschrittes wird deutlich, dass die Isocyanatpeaks (120-122 ppm) bei der silanisierten Probe nicht mehr zu finden sind. Dafür entstehen weitere Signale bei 156-156 ppm welche den Urethan- und Harnstoffgruppen zugeordnet werden können (Abbildung 4.8).³ Diese Ergebnisse wurden mittels IR-Untersuchungen bestätigt. Das Produkt-Spektrum besitzt eine Bande bei 1632 cm^{-1} welche dem Harnstoffsegment zugeordnet werden kann. Die Isocyanatgruppe lässt sich nicht mehr nachweisen, was auf eine nahezu vollständige Reaktion hindeutet (Abbildung 4.10).

Anhand der spektroskopischen Daten kann der erwünschte Reaktionsverlauf angenommen werden. Allerdings nimmt die Viskosität bei der Aminosilanaddition stark zu während sie im ersten Reaktionsschritt nahezu gleich bleibt. Dies ist verwunderlich, da IPDI und AMEO ähnliche Molmassen besitzen und die Viskosität somit in beiden Schritten gleichmäßig ansteigen müsste. Hierfür kann es mehrere Ursachen geben. Denkbar wären beispielsweise vorkondensierte AMEO-Spezies, die Addition zwischen zwei isocyanat-terminierten Spezies über Harnstoffbildung (durch Restwasser in den Edukten) oder die Reaktion des sekundären Amins mit einer noch freien Isocyanatgruppe zu Biureten oder Allophanaten. Eine weitere Erklärung könnten Wasserstoffbrücken der Urethan- und Harnstoffgruppen sein.

Die Bildung von Harnstoffgruppen durch Restwasser im ersten Reaktionsschritt konnte bereits anhand der IR- und NMR-Daten ausgeschlossen werden. Polyharn-

³Die NMR-Signale sind sehr breit dies hat verschiedene Ursachen. Zum einen wurde keinen reinen Ausgangsprodukte und IPDI als Isomerengemisch (72% cis, 28% trans[109]) verwendet. Zudem gibt es zwei reaktive Gruppen die in beiden Reaktionsschritten reagieren, wodurch viele einander sehr ähnliche chemische Spezies gebildet werden.



-DEG nach Schritt 1, -DEG anorganisch modifiziert

Abbildung 4.10: IR Spektren Produkt nach Schritt 1 und Endprodukt DEG

stoffe neigen zur Teilkristallinität, wodurch sich die Harze trüben, was allerdings bei keinem der untersuchten Systeme beobachtet werden konnte. Aufgrund der hohen Ähnlichkeit von Allophanat-, Biuret-, Urethan- und Harnstoffbindungen ist eine weitere Differenzierung zwischen diesen Gruppen nur schwer möglich und wurde nicht weiter verfolgt.[110] Da die Reaktion stöchiometrisch und unterhalb 80 °C durchgeführt wird, ist die Bildung von Biureten und Allophanaten unwahrscheinlich. In beiden Fällen begünstigen ein Isocyanatüberschuss und Temperaturen oberhalb von 100 °C die Reaktionen.

Ein Wassereintrag über die Zugabe von AMEO ist unwahrscheinlich, da es ebenfalls mit Wasser hydrolysiert und anschließend kondensiert. Im IR-Spektrum zeigt reines AMEO eine deutliche Bande bei 1072 cm^{-1} . Dass diese Bande wahrscheinlich nicht einer vorkondensierten Spezies ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Schwingung zwischen $1130\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) zuzuordnen ist, zeigen ^{29}Si -NMR-Messungen, wo nur ein signifikanter Peak bei $-45,4\text{ ppm}$ vorhanden ist (Abbildung 4.11). Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um nicht kondensierte Siliziumspezies, da bereits einfach kondensierte Siliziumspezies bei Verschiebungen von -55 bis -57 ppm auftreten.[111] Die IR-Bande der silanisierten Produkte bei 1072 cm^{-1} kann somit einer $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Schwingung ($1170\text{--}1160$, 1100 und 1075 , $970\text{--}640\text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden.[112] Somit ist eine Molmassenvergrößerung durch vorkondensiertes AMEO ebenfalls unwahrscheinlich oder nur bei wenigen Molekülen vorhanden.

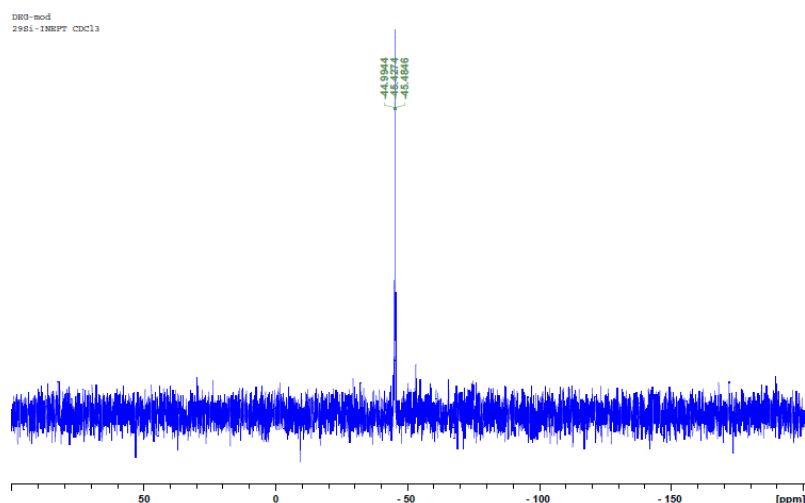


Abbildung 4.11: ^{29}Si -NMR Spektrum modifiziertes DEG

Gelpermeationschromatographie (GPC) und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) lieferten keine verwertbaren Ergebnisse. Zur weiteren Strukturaufklärung wurden daher MALDI-TOF Untersuchungen durchgeführt. Diese zeigen, dass die Reaktion nicht vollständig abläuft. Bei der Synthese des silanisierten Hexandiols konnte neben dem gewünschten Produkt ($m/z = 1027,8$) weitere Nebenprodukte identifiziert werden:

($m/z = 687,7$; $665,7$); AMEO-IPDI-AMEO ($m/z = 512,5$) und ($m/z = 1255,6$) AMEO-IPDI-HD-IPDI-HD-IPDI-AMEO (Abbildung 4.12). Höhermolekulare Spezies durch Kondensation der Alkoxysilangruppen konnten nicht identifiziert werden.

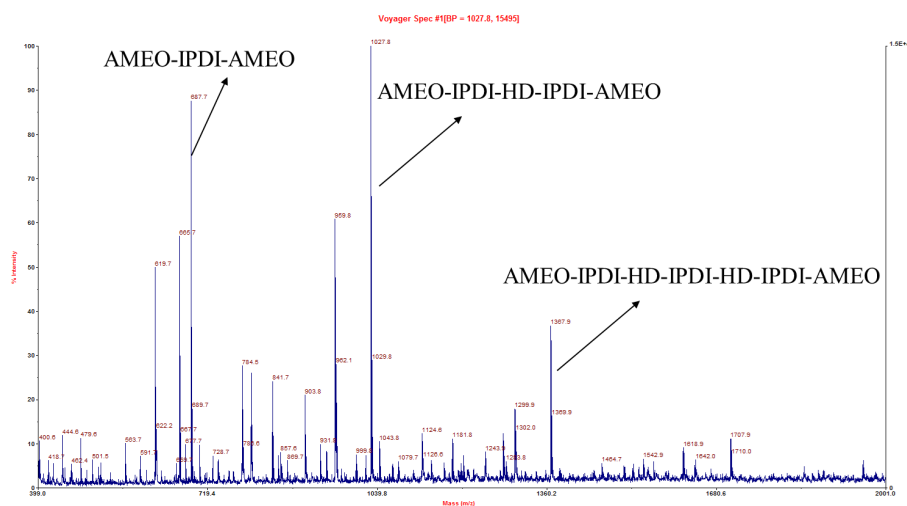


Abbildung 4.12: MALDI-TOF Spektrum silanisiertes Hexandiol

Die analytischen Untersuchungen zeigen, dass der Viskositätsanstieg nicht auf einen hohen Molmassenaufbau zurückzuführen ist. Einige Nebenreaktionen können zwar

ausgeschlossen werden, es können aber keine genauen Aussagen über das Ablaufen von Nebenreaktionen getroffen werden. Weiteren Aufschluss gibt ein Blick in die Literatur. REKONDO konnte zeigen, dass in ähnlich modifizierten PEO-Hybriden während des SiO_2 -Netzwerkaufbaus die Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen aufgrund der räumlichen Annäherung zunehmen und dass die Stärke der Harnstoff H-Brückenbindungen viel größer ist, als die der Urethangruppen.[113] SURIVET hat die Modifizierung eines Polyethylenoxid-Monoalkohols mit IPDI und AMEO untersucht. Hier wurde der erste Schritt der Synthese allerdings im Vakuum bei 80 °C und der zweite in THF bei 40 °C durchgeführt. GPC und NMR-Untersuchungen kamen zu dem Ergebnis, dass das gewünschte Produkt zu 2/3 und die Addition zweier Alkohole oder zwei AMEO an ein IPDI als Nebenprodukte entstehen.[114] Zusammen mit den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen kann somit davon ausgegangen werden, dass der Viskositätsanstieg im zweiten Schritt hauptsächlich auf H-Brückenbindungen zwischen den Harnstoffgruppen zurückzuführen ist. Die idealisierten Strukturen, der somit in guten Ausbeuten gebildeten Verbindungen, sind in Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14 dargestellt.

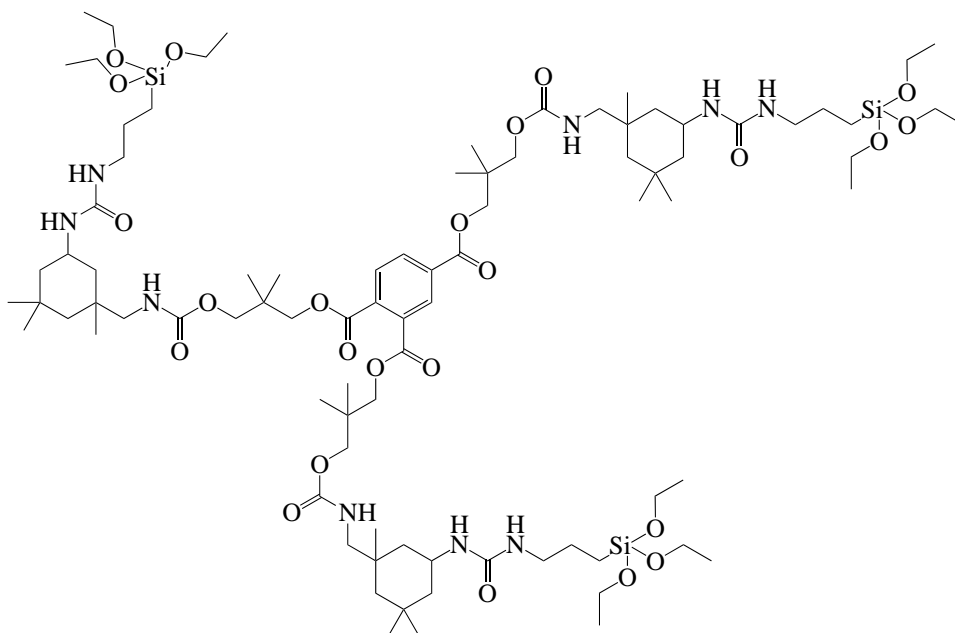
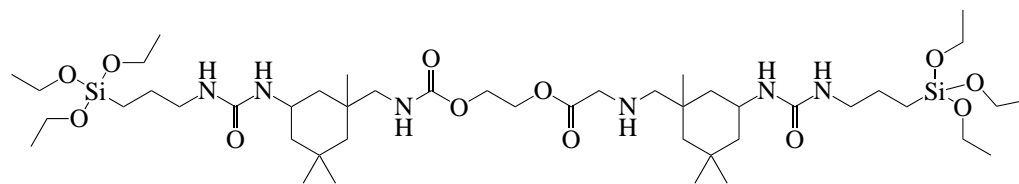
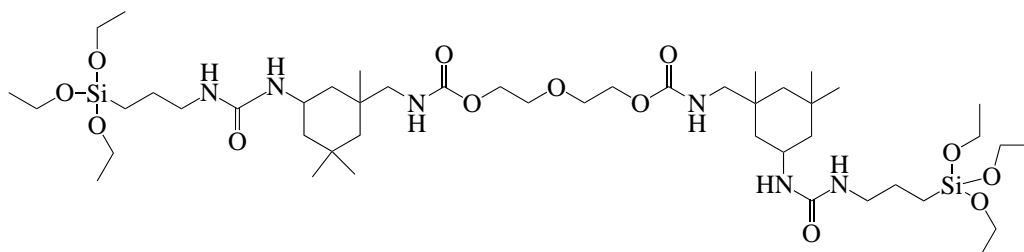


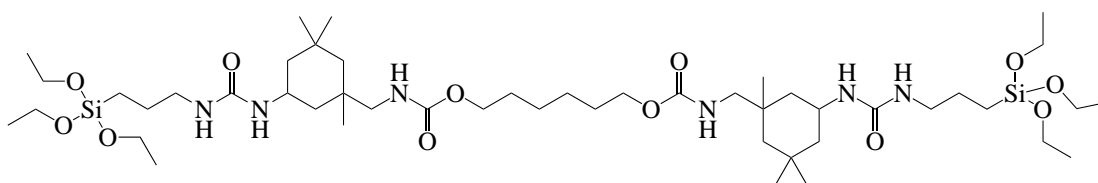
Abbildung 4.13: Struktur silanisiertes TMSA-NPG



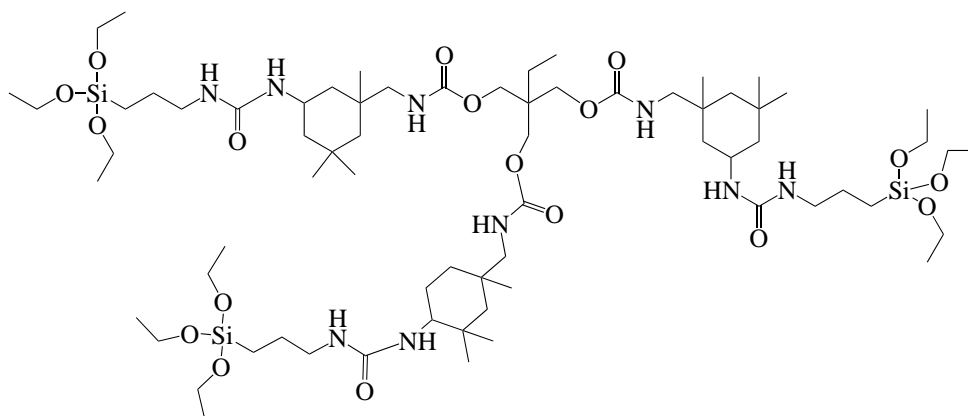
(a) Ethandiol (C2)



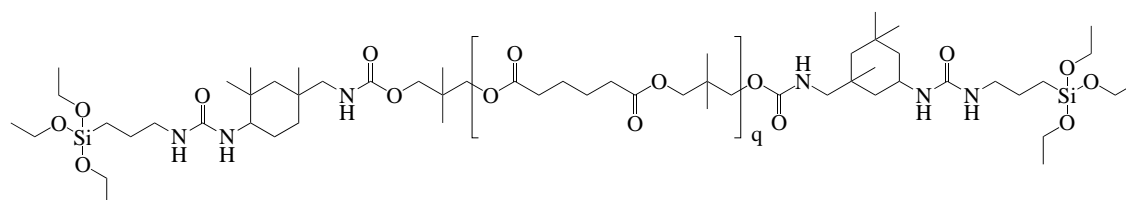
(b) Diethylenglykol (DEG)



(c) Hexandiol (HD)

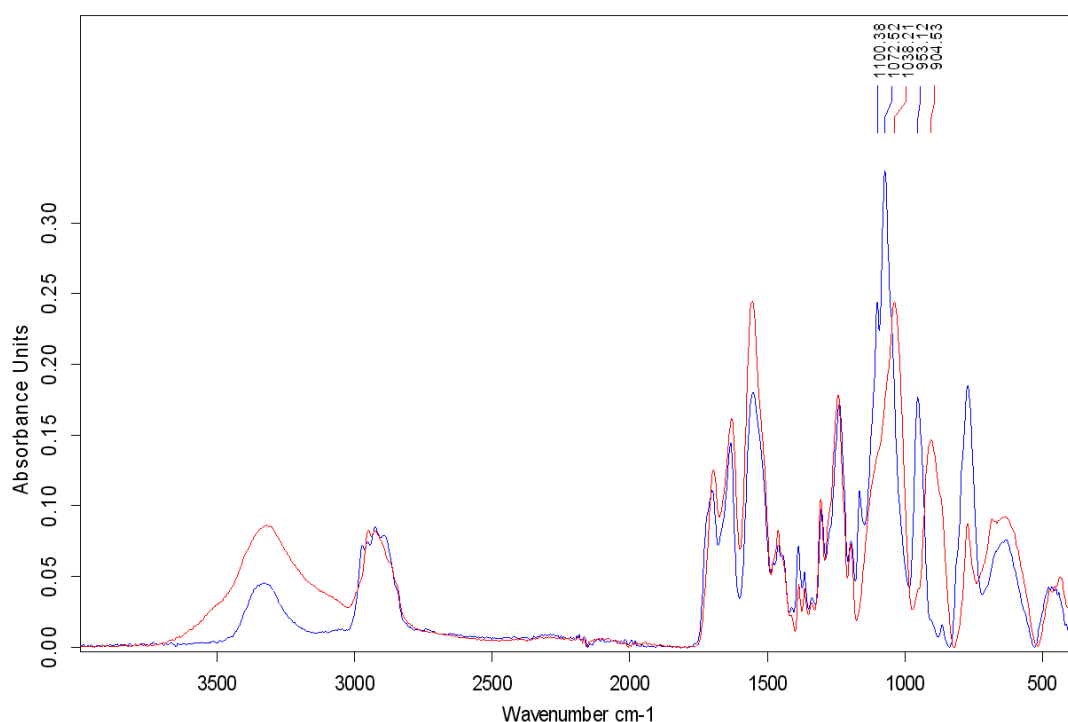


(d) Trimethylolpropan (TMP)

(e) lineare Polyester (lin 500 ($q=2,5$) und lin 1000 ($q=5$))**Abbildung 4.14:** Struktur der silanisierten Produkte

4.3 Abmischungen und Härtung

Alkoxysilanterminierte Hybridpolymere sind in der Lage durch Sol-Gel-Chemie unter Bildung anorganischer Domänen zu härten.[115, 116, 117] Bei metallorganischer Katalyse ist die Hydrolyse sehr langsam und somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Das entstehende dreidimensionale Netzwerk besitzt wenig Silanol-Restgruppen, so dass höhere Kondensationsgrade erhalten werden.[113] In wie weit die Härtung über Sol-Gel-Chemie erfolgt kann mittels IR-Spektroskopie untersucht werden. Hier zeigt ein Vergleich zwischen der silanisierten und der später ausgehärteten C2-0-0 Probe, dass die Ethoxysilanbanden (1100 und 1072 cm^{-1} , sowie 953 cm^{-1}) verschwinden und neue Banden bei 1038 cm^{-1} (Si-O-Si) und 904 cm^{-1} (Si-OH) auftreten (Abbildung 4.15). Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf die Bildung anorganischer Netzwerke.

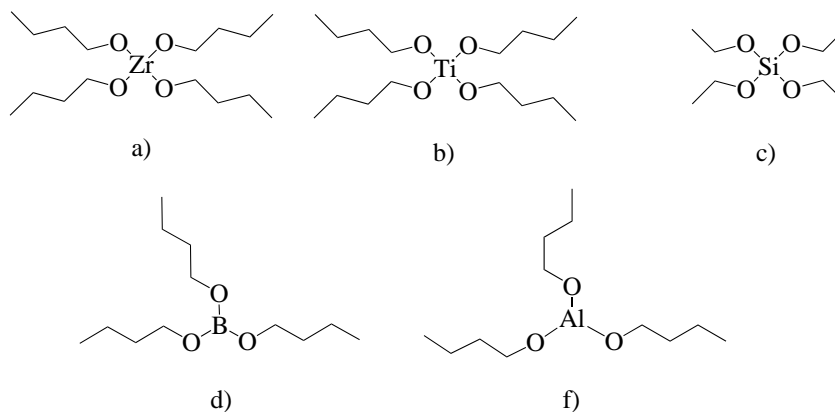


C2 modifiziert, C2 ausgehärtet

Abbildung 4.15: IR-Spektren C2-modifiziert, C2-ausgehärtet

Neben des organischen Grundgerüsts soll auch der Einfluss verschiedener Metallalkoxide und des anorganischen Anteils auf die Härtung, Struktur und Eigenschaften der Beschichtungen untersucht werden. Die verwendeten Metallalkoxide sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Diese Metallalkoxide unterscheiden sich in ihrer Reaktivität bezogen auf den Sol-Gel-Prozess (wie in Abschnitt 1.1.3 beschrieben) und können Mischoxide mit Silizium bilden. Die Butylalkoxide des Zirkoniums, Titans und

Aluminiums sind reaktiver als die Ethoxysilangruppen des Polymers und TEOS. Sie sind somit als reaktivere Heterokeime anzusehen und sollten die Härtung beschleunigen. Tributoxyaluminium zeigt nach LIVAGE eine geringere Reaktivität als die untersuchten Siliziumspezies und sollte einen geringeren Einfluss auf die Härtungsdauer und mechanische Eigenschaften besitzen.



a) Zirkontetrabutylat, b) Titantetrabutylat, c) Tetraethoxysilan, d) Bortributylat, f) Aluminiumtributylat

Abbildung 4.16: Verwendete Metallalkoxide

Da die Härtung über Sol-Gel-Chemie (analog Abbildung 4.17) erfolgt, sollten Art und Menge des Metallalkoxids die Härtung und somit auch die Eigenschaften der Beschichtung beeinflussen. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Polyolen herzustellen wurde die Zugabe in mol% bezogen auf die Stoffmenge an AMEO (=Stoffmenge Silizium) berechnet. Bei den meisten Bindemitteln wurde, wie in Tabelle 3.4 dargestellt, nur TEOS und BuTi zugemischt. Da lin 1000 sich mit den meisten Methoden (vor allem DMA) sehr gut untersuchen ließ, wurde diese Probe ausgewählt um den Einfluss der Metallalkoxide Zr, Al und B zu untersuchen.

Die Aushärtung der Referenz erfolgt ähnlich wie bei den Hybriden durch Luftfeuchtigkeit. Allerdings entstehen hier Harnstoffbindungen, die auch bei den Hybridpolymeren entstehen und sehr harte Segmente bilden. Um den Einfluss der anorganischen Modifizierung besser beurteilen zu können, wurde daher die Polyharnstoff- anstatt der Polyurethanspezies als Referenz gewählt.

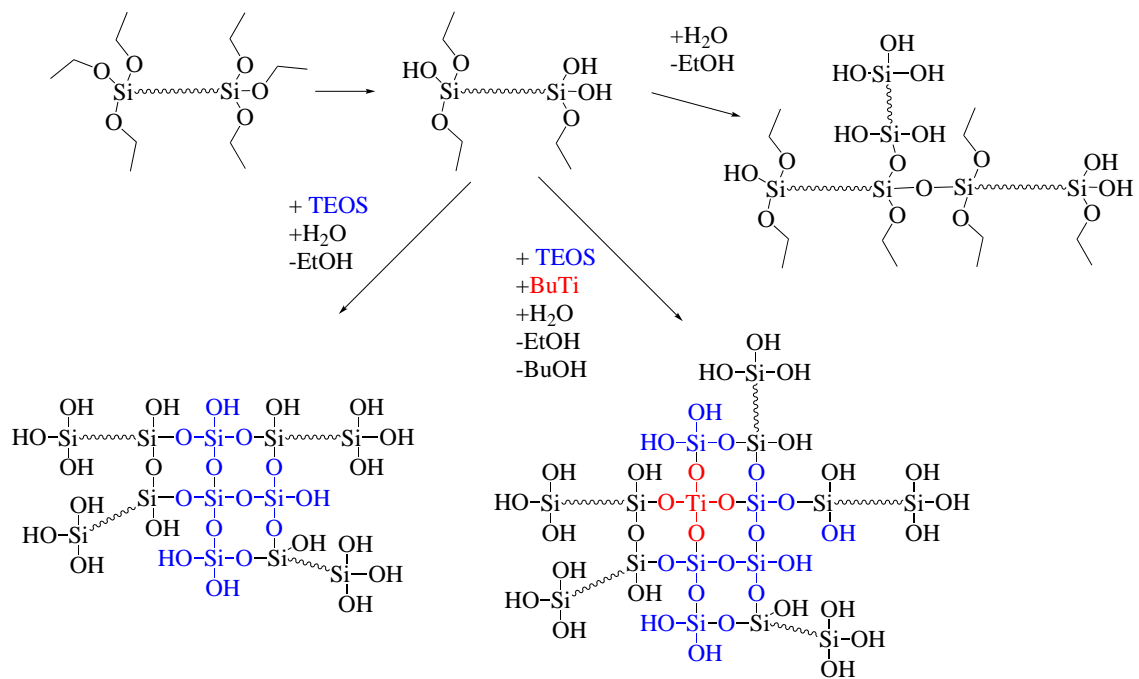


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Vernetzung

4.4 Optische Beurteilung

Alle silanisierten Bindemittel und deren Abmischungen bilden intakte Beschichtungen und lassen sich wie konventionelle Lacke verarbeiten. Die meisten Proben bilden geschlossene, durchsichtige und klare, glänzende Filme. Um einen Eindruck der Beschichtungen zu gewinnen, sind als Beispiel die ausgehärteten Hybridpolymerbeschichtungen auf Basis von Hexandiol in Abbildung 4.25 gezeigt. Betrachtet man die Beschichtungen auf Basis der monomeren Alkohole sieht man bei den Proben mit hohem anorganischem Anteil 1-100 und 5-100 leichte Trübungen, was auf die Bildung größerer Domänen schließen lässt. Die Referenzproben der monomeren Alkohole neigen zur Rissbildung ebenso, wie TMSA-NPG Ref. Die silanisierten Abmischungen bilden zunächst bei sämtlichen untersuchten Proben rissfreie Filme. Allerdings zeigte sich nach längerer Lagerung unter schwankenden Temperaturen (Tag/Nacht im Winter) bei den Beschichtungen auf Basis der monomeren Alkohole Risse bei den Proben 0-0 und 0-100.

Bei der Betrachtung des Glanzes der Beschichtungen (Tabelle 4.3) wird deutlich, dass die höhermolekularen Verbindungen Beschichtungen mit höherem Glanz erzeugen. Hier bilden die Abmischungen aus lin 1000 stark glänzende Filme, gefolgt von 1150 und lin 500 mit etwas niedrigeren Glanzwerten. Die silanisierten monomeren Alkohole und ihre Abmischungen bilden weniger glänzende Filme. Auch TMSA-NPG zeigt geringere Glanzwerte. Durch Zugabe von TEOS wird der Glanz erhöht, wogegen die Zugabe von BuTi keinen erkennbaren Einfluss auf den Glanz besitzt.

Je größer und flexibler das organische Grundgerüst ist, desto beweglicher sind die Segmente und desto glatter und glänzender werden die resultierenden Filme. Durch die Zugabe von TEOS wird die Viskosität des nassen Films deutlich erniedrigt und der Verlauf verbessert, auch hierdurch werden glattere und glänzendere Beschichtungen erhalten.

	C2	DEG	HD	TMP	lin 500	lin 1000	TMSA-NPG	1150
Ref	-	53,8	25,0	99,0	64,2	88,1	-	82,3
0-0	59,5	80,7	100	43,8	78,4	27,9	23,7	59,1
1-0	37,8	-	57,3	27,9	82,4	88,77	17,2	79,2
5-0	44,8	-	26,5	-	99,3	100	21,2	64,5
0-100	71,9	75,5	78,2	77,6	78,7	88,8	69,9	52,8
1-100	72,6	70,7	66,9	71,4	60,2	100	70,0	84,3
5-100	53,8	61,3	52,6	67,0	-	99,5	68,3	83,8

Tabelle 4.3: Glanzgrad bei 20°

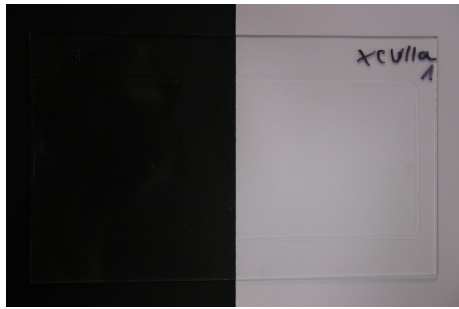


Abbildung 4.18: HD 0-0

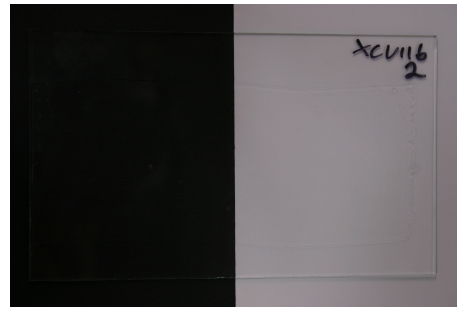


Abbildung 4.19: HD 1-0

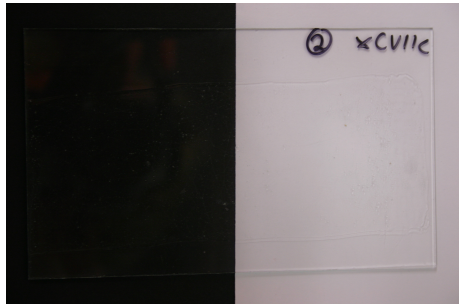


Abbildung 4.20: HD 5-0

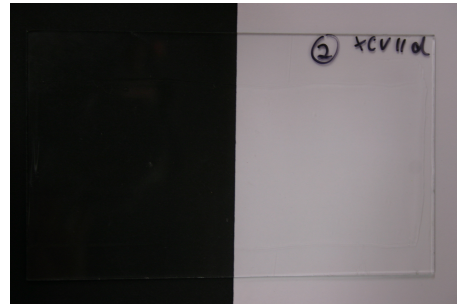


Abbildung 4.21: HD 0-100

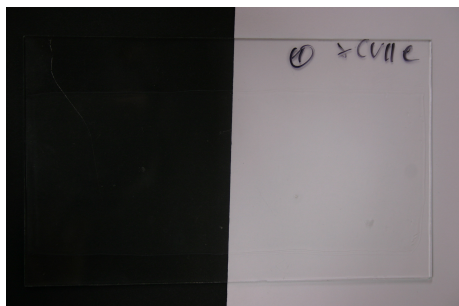


Abbildung 4.22: HD 1-100

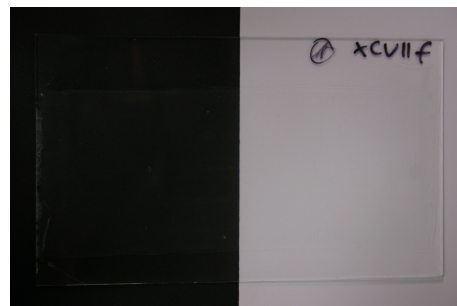


Abbildung 4.23: HD 5-100

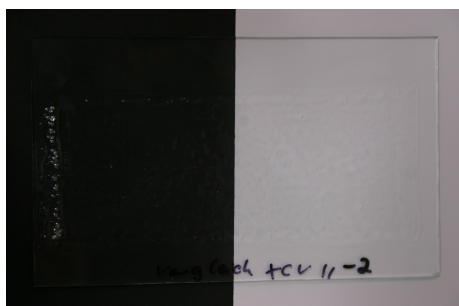


Abbildung 4.24: HD Ref

Die Filme ohne TEOS (18-20) sowie ohne BuTi(21) sind klar und glatt. Bei den Abmischungen 1-100 und 5-100 (22,23) ist auf dem schwarzen Hintergrund eine leichte Trübung (vor allem bei höheren Schichtdicken (23 links). Die Referenz von Hexandiol (24) zeigt eine leichte Struktur (das sind Risse).

Abbildung 4.25: Beschichtungen auf Basis von HD

4.5 TGA zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur und des anorganischen Anteils

Die TGA wird in dieser Arbeit zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur und des anorganischen Anteils der hergestellten Beschichtungen eingesetzt. Zur Berechnung des anorganischen Anteils wird eine vollständige Hydrolyse und Kondensation der Alkoxysilangruppen angenommen und von einem lösemittelfreien Film ausgegangen. Je Alkoxygruppe wird ein Molekül Wasser zur Hydrolyse benötigt. Bei der Kondensation zweier Silanole wird wiederum ein Wassermolekül frei und somit werden pro Alkoxygruppe 0,5 Moleküle Wasser benötigt. Dementsprechend werden bei der Sol-Gel-Reaktion für AMEO 111 g/mol, TEOS 148 g/mol, für die tetravalenten Butoxyverbindungen von Titan und Zirkon je 260 g/mol und für $\text{Al}(\text{O}i\text{Bu})_3$ und $\text{B}(\text{O}i\text{Bu})_3$ je 195 g/mol frei. Die auf diese Weise berechneten anorganischen Anteile sind in Tabelle 4.3a dargestellt.

(a) Berechnet

	anorganischer Anteil / %							
	C2	DEG	HD	TMP	lin 500	lin 1000	TMSA-NPG	1150
Ref	0	0	0	0	0	0	0	0
0-0	11,5	10,9	10,4	11,1	7,1	4,8	6,4	6,1
1-0	11,7	11,1	10,6	11,4	7,2	4,9	6,5	6,2
5-0	12,5	11,9	11,3	12,5	7,7	5,2	6,9	6,6
0-100	19,8	18,9	18,1	22,3	12,9	8,9	11,7	11,1
1-100	20,0	19,1	18,3	22,5	13,0	9,0	11,8	11,3
5-100	26,6	23,1	18,8	23,3	13,4	9,3	12,2	11,6

(b) Experimentell

	anorganischer Anteil / %							
	C2	DEG	HD	TMP	lin 500	lin 1000	TMSA-NPG	1150
Ref	1,5	0,1	0,5	0,9	1,5	1,0		1,2
0-0	14,9	13,2	12,7	12,3	10,1	7,5	8,6	8,7
1-0	14,1	13,6	14,1	13,3	11,6	7,3	7,6	9,6
5-0	17,5	14,1	15,7	15,3	11,6	7,9	7,9	10,1
0-100	14,7	13,8	13,5	14,0	10,7	7,3	13,6	8,1
1-100	23,2	20,9	20	16,9	12,2	7,6	15,4	10,1
5-100	24,3	22,7	22,6	20,7	13,1	11,3	14,5	12,2

Tabelle 4.4: Anorganische Anteile

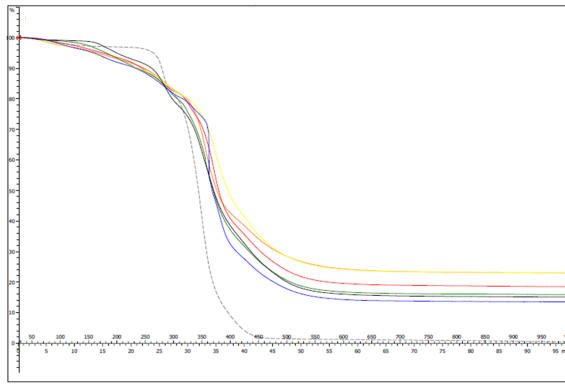
Es ist zu beachten, dass die genannten Annahmen zur Berechnung des anorganischen Anteils nur als grobe Näherungen gesehen werden können, da eine vollständige

Kondensation der Metallalkoxidgruppen sehr unwahrscheinlich ist und Reste an Lösungsmittel in der Beschichtung verbleiben. Zunächst sollen die berechneten Werte diskutiert werden. Mit zunehmendem anorganischem Zusatz, sollte auch der anorganische Anteil der ausgehärteten Beschichtung steigen. Da der anorganische Zusatz bezogen auf die OH-Gruppen gewählt wurde, nimmt mit zunehmender Molmasse der Organik der anorganische Anteil ab. Bei den monomeren Alkoholen sollten die modifizierten Beschichtungen ca. 10-26% Anorganik enthalten. Die höhermolekularen Polyole sollten niedrigere anorganische Anteile von 4,8-12,2% besitzen.

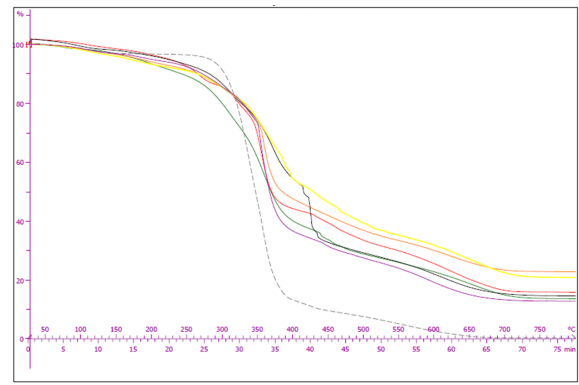
Experimentell wurde der anorganische Anteil über die Höhe des Gewichtsabfalls im Thermogramm bestimmt (Tabelle 4.3b). Da in synthetischer Luft und bei hohen Temperaturen gemessen wurde, ist davon auszugehen, dass die Organik nahezu komplett verbrannt wird. Dies wird durch Betrachtung der Referenzmessungen, wo mindestens 98,5% der Masse abgebaut wird, bestätigt. Die meisten experimentell bestimmten Werte liegen 1-2% oberhalb der theoretischen Werte. Die organischen Referenzen werden nahezu rückstandslos verbrannt (0,1-1,5% Rest). Je mehr Metallalkoxide hinzugefügt wurden, desto höher ist der Ascheanteil. Dies gilt jedoch nicht für die 0-100 Proben. Es hat sich gezeigt, dass die anorganischen Anteile der Proben 0-0 und 0-100 sich kaum unterscheiden und somit das TEOS praktisch nicht einreagiert. Dies gilt nicht für den trifunktionellen Polyester TMSA-NPG, hier wird TEOS auch bei Abmischung 0-100 vollständig eingebaut. Auch bei der Kombination von BuTi und TEOS ist bei vielen Proben der anorganische Anteil niedriger als erwartet, während bei den Abmischungen ohne TEOS bei fast allen Proben höhere anorganische Anteile als berechnet erhalten werden. TEOS ist mit einem Dampfdruck von 170 Pa bei 20°C als sehr flüchtig einzustufen. Es ist also davon auszugehen, dass bei der geringen Reaktivität von TEOS dieses unvollständig bis gar nicht einreagiert. Durch die Zugabe von BuTi wird der anorganische Anteil zwar deutlich erhöht, bei einigen Abmischungen das TEOS aber trotzdem nicht vollständig eingebaut.

Die Verläufe der Thermogramme ähneln sich sehr (Abbildung 4.26). Die Referenzen verändern ihr Gewicht bis zur Zersetzung kaum, bauen dann aber schnell an Masse ab. Bei den Abmischungen von C2, DEG, HD, TMP und TMSA-NPG wird zunächst ein leichter kontinuierlicher Gewichtsverlust beobachtet, bevor Zersetzung eintritt. Da die Zersetzungstemperatur über die Tangenten-Methode bestimmt wird, ist die Bestimmung bei den Abmischungen der o.g. Proben ungenauer als bei den Referenzen. Trotzdem lassen sich einige Tendenzen beobachten. Bei den Abmischungen von C2 (Ref 270 °C, silanisiert 300-336 °C), DEG und TMSA-NPG sind leichte Verschiebungen zu höheren Temperaturen zu beobachten. Die Abmischungen der silanisierten Bindemittel auf Basis von HD, TMP, lin 500 und lin 1000 zersetzten sich bei niedrigeren Temperaturen als die jeweilige Referenz. Bei den Proben von 1150 ist der Verlauf der Referenz und der silanisierten Proben bei Temperaturen unterhalb 300 °C nahezu identisch und es sind keine Änderungen in der Zersetzungstemperatur zu beobachten.

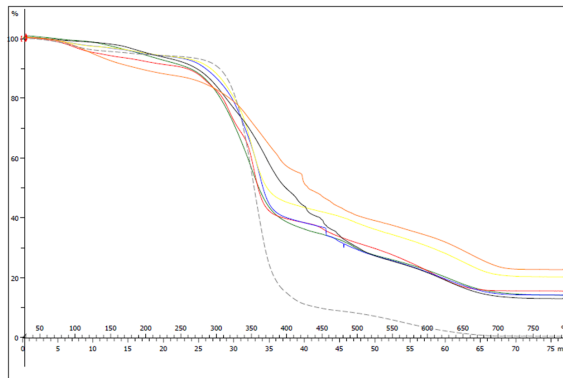
Vergleicht man die Thermogramme aller 0-0 Proben (Abbildung 4.27), so wird deutlich, dass das organische Rückgrat die Zersetzungstemperatur wenig beeinflusst. Die



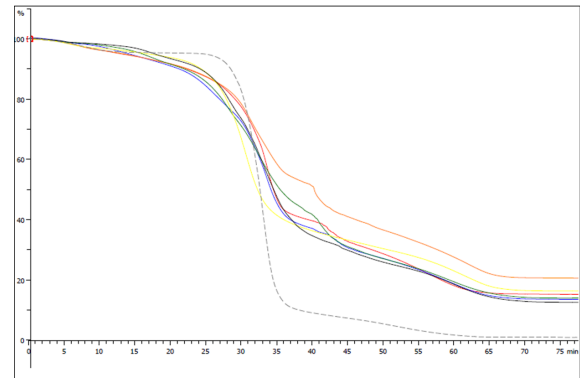
(a) C2



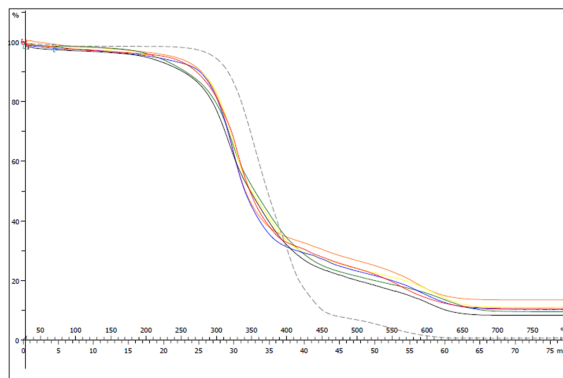
(b) DEG



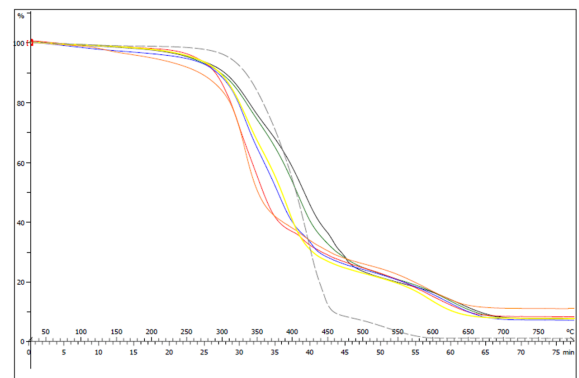
(c) HD



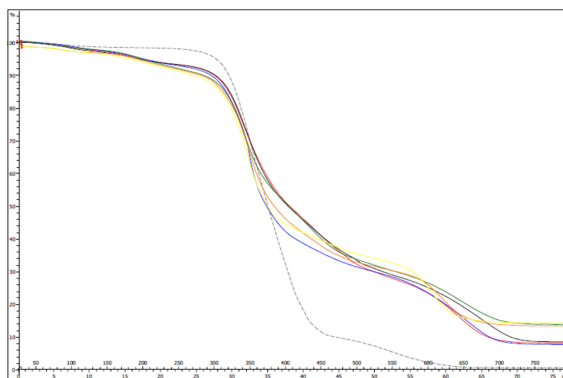
(d) TMP



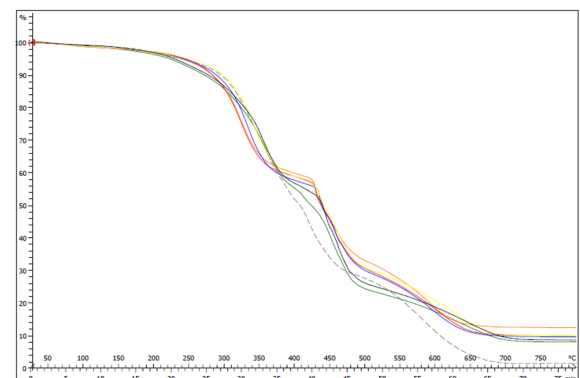
(e) lin 500



(f) lin 1000



(g) TMSA-NPG



(h) 1150

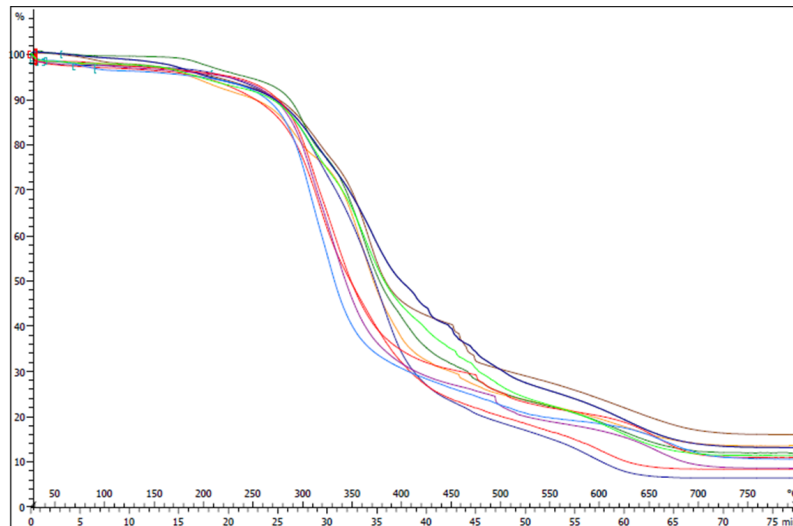


Abbildung 4.27: Thermogramme der 0-0 Beschichtungen

Zersetzung erfolgt bei allen Proben zwischen 290 °C (lin 500) und 320 °C (DEG) und somit im gleichen Bereich wie die jeweiligen Referenzen (270 °C(C2), 330 °C(lin 1000)). In diesem Bereich zersetzten sich viele Kunststoffe. Da unter den ausgewählten organischen Bausteinen, so weit bekannt, keine besonders thermisch stabilen Verbindungen vorhanden sind, ist dieses Ergebnis schlüssig.

Zusammenfassung TGA-Untersuchungen

Die anorganische Modifizierung, sowie Art und Menge des anorganischen Zusatzes zeigen zwar einen gewissen Einfluss auf die Zersetzung der Beschichtungen, es kann aber kein eindeutiger Trend festgestellt werden. Zudem sind die Veränderungen relativ gering (Bereich von max. 60 °C). Der Vergleich zwischen den silanisierten Proben zeigte ebenfalls nur geringe Unterschiede zwischen den verwendeten organischen Bausteinen. Die Betrachtung des anorganischen Anteils gibt mehr Aufschluss. Die Untersuchungen zeigen, dass das flüchtige und reaktionsträgere TEOS bei den meisten Abmischungen nur in Kombination mit dem reaktiveren BuTi in die Beschichtung eingebaut wird. Dies unterstreicht die Annahme, dass BuTi als Nukleierungszentrum wirkt.

4.6 Bildgebende Verfahren zur Aufklärung der Filmstruktur

4.6.1 REM

In den REM-Aufnahmen, sind bei den meisten Proben keine Unterschiede zu erkennen. Auch bei 40.000-facher Vergrößerungen können keine Phasenunterschiede erkannt werden. Das REM eignet sich daher nur bedingt zur Untersuchung der Domänengröße. Während eingebettete Nanopartikel scharfe Grenzflächen zur Matrix ausbilden und deshalb gut im REM zu erkennen sind, ist anzunehmen, dass bei den untersuchten Hybridpolymerbeschichtungen der Übergang zwischen anorganisch- und organisch-reichen Phasen fließend ist. Kohlenstoff- und Silizium besitzen ähnliche Massen, so dass zwischen ihren Phasen in Inlens und SE2- Detektoren keine starken Kontraste ausgebildet werden. Nanoskalige Phasen, wie bei den Hybriden erwartet werden, können deshalb nicht im REM detektiert werden. Weiter Möglichkeiten wäre Transelektronenmikroskopie gewesen, allerdings konnten aus den Proben keine Lamellen präpariert werden.

4.6.2 AFM

Mit Hilfe des Adhäsionskraftbildes können die verschiedenen Domänen recht gut identifiziert werden. Bei der folgenden Diskussion wird oft von organischen und anorganischen Domänen gesprochen. Es ist zu beachten, dass hiermit hoch anorganische und hoch organische Domänen gemeint sind. Aufgrund der Struktur der Hybridpolymere und dem geringen Anteil an Anorganik ist davon auszugehen, dass in der Größenordnung von 10-30 nm Mischphasen erhalten werden. Hierbei stellen die dunklen, weniger adhäsiven Bereiche hoch anorganische Domänen dar. Die Höhe des Adhäsionskraftunterschieds gibt die Unterschiede der Domänenzusammensetzung wieder. Je größer der Unterschied zwischen den Bereichen, desto mehr ist die eine Phase organisch und die andere anorganisch.

	mittlerer anorganischer Domänenquerschnitt/ nm							
	C2	DEG	HD	TMP	lin 500	lin 1000	TMSA-NPG	1150
Ref	16,75	13,26	12,77	-	25,23	13,83	-	10,47
0-0	10,98	13,83	13,76	13,17	12,66	15,10	14,69	10,28
1-0	10,66	10,59	15,75	21,05	20,53	12,36	11,13	14,43
5-0	18,16	31,00	27,37	17,56	13,45	11,37	13,81	11,91
0-100	12,97	24,40	5,51	9,97	13,69	10,72	15,36	8,23
1-100	24,22	11,67	14,01	20,43	12,86	12,12	10,11	12,10
5-100	15,81	12,95	15,86	11,99	26,76	16,30	11,11	12,27

Tabelle 4.5: Mittlere Größe der anorganischen Domänen

Betrachtet man die mittlere Größe der anorganischen Domänen (Tabelle 4.5), ist es recht schwierig eine Aussage über den Einfluss der Organik und Anorganik zu treffen, zumal die Streuung teilweise sehr groß ist. Es lassen sich allerdings Trends erkennen: Die anorganische Domänengröße der linearen Bindemittel (Abbildung 4.28a), zeigen bei den linearen Polyestern niedrigere Werte als bei den monomeren Diolen. Bei den monomeren Alkoholen werden die größten Domänen bei den Abmischungen 5-0 erhalten. Die Domänengröße der trifunktionellen Bindemittel (Abbildung 4.28c) scheint größtenteils unabhängig von den anorganischen Zusätzen zu sein (10-20 nm). Auch bei den höhermolekularen Bindemitteln werden kleinere (~10 nm) und einheitlichere Domänen erhalten (Abbildung 4.28d). Ein Einfluss der anorganischen Zusätze auf die Domänengröße ist hier ebenfalls nicht erkennbar.

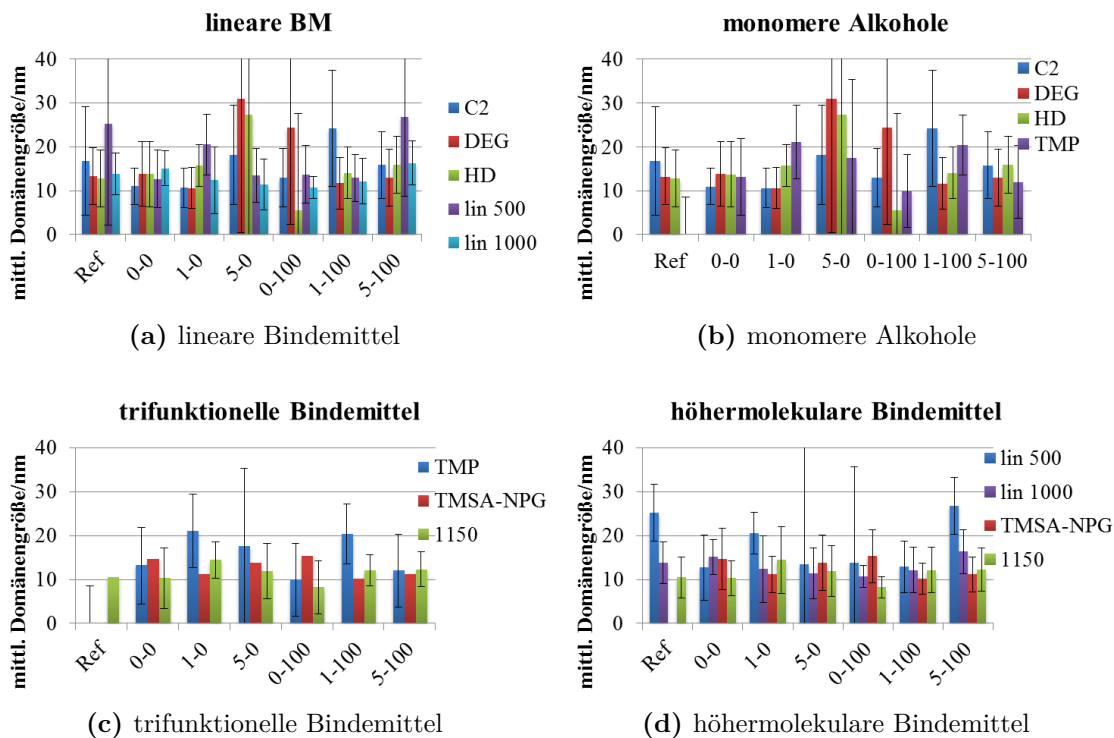


Abbildung 4.28: Mittlere Größe der anorganischen Domänen

Bessere Aussagen werden erhalten, wenn die Domänenstruktur in den Adhäsionsbildern direkt betrachtet wird. Dies soll hier anhand der Proben HD, lin 500 und 1150 beispielhaft gezeigt werden.

Bei den Abmischungen auf Basis des modifizierten Hexandiols, sind bei der Probe ohne Zumischung von Alkoxysilanen die Domänen relativ fein verteilt und die Adhäsionsunterschiede gering (0,5 nN Abbildung 4.29a). Das Zumischen von BuTi erzeugt kompaktere und weniger adhäsive Domänen. So sind die hoch anorganischen Domänen von HD 1-0 kompakter und der Adhäsionskraftunterschied (2 nN)

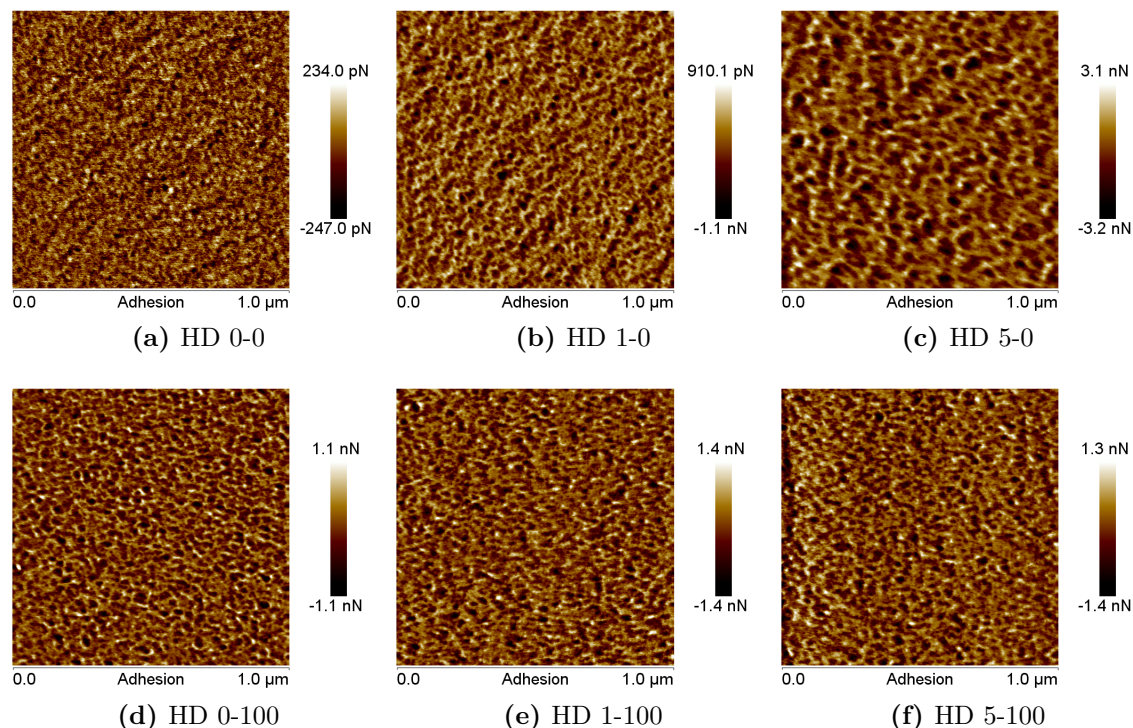


Abbildung 4.29: Adhäsionskraftbilder der Abmischungen auf Basis von Hexandiol

zu den hellen Bereichen ist deutlich größer als bei HD 0-0. Wird der Anteil an BuTi weiter erhöht (HD 5-0) nehmen die weniger adhäsiven Bereiche an Größe zu, auch der Adhäsionskraftunterschied (6,3 nN) wird größer. Die anorganischen Domänen nehmen an Größe zu und scheinen auch höher anorganisch zu sein. Durch die Zumischung von TEOS werden ähnliche Verteilungsmuster wie bei der 0-0-Abmischung erhalten, allerdings liegt die mittlere Adhäsionskraft bei HD 0-100 (27 nN) deutlich höher als bei den Abmischung mit BuTi (9,5 nN) und sollte daher höher organisch sein (durch TGA-Untersuchungen belegt). Zwischen HD 1-100 und HD 5-100 sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar.

Das eben beschriebene Muster, lässt sich auch bei den Abmischungen anderer silanisierter Bindemittel finden. Bei den Abmischungen von lin 500 ist durch die Zugabe von 1 mol% BuTi zunächst kein Unterschied zur 0-0 Abmischung erkennbar (Abbildung 4.30a und b). Hier sind sowohl das Verteilungsbild der Domänen, der Adhäsionskraftunterschied (2,4 nN) als auch die mittlere Adhäsionskraft (12 nN) sehr ähnlich. Die Domänen sind homogen verteilt und wirken etwas größer als bei den Abmischungen des Hexandiols. Durch die Erhöhung des BuTi-Anteils wird bei lin 500 5-0 ein fein verteiltes Domänenmuster erhalten, der Adhäsionskraftunterschied (3 nN) steigt und die mittlere Adhäsionskraft nimmt ab. Somit werden kleinere Domänen mit größeren Unterschieden in deren Zusammensetzung erhalten. Der alleinige Zusatz von TEOS erzeugt ebenfalls ein feines Verteilungsbild, hier sind die Adhäsionskraftunterschiede (1,7 nN) geringer, was auf eine ähnliche Zusammen-

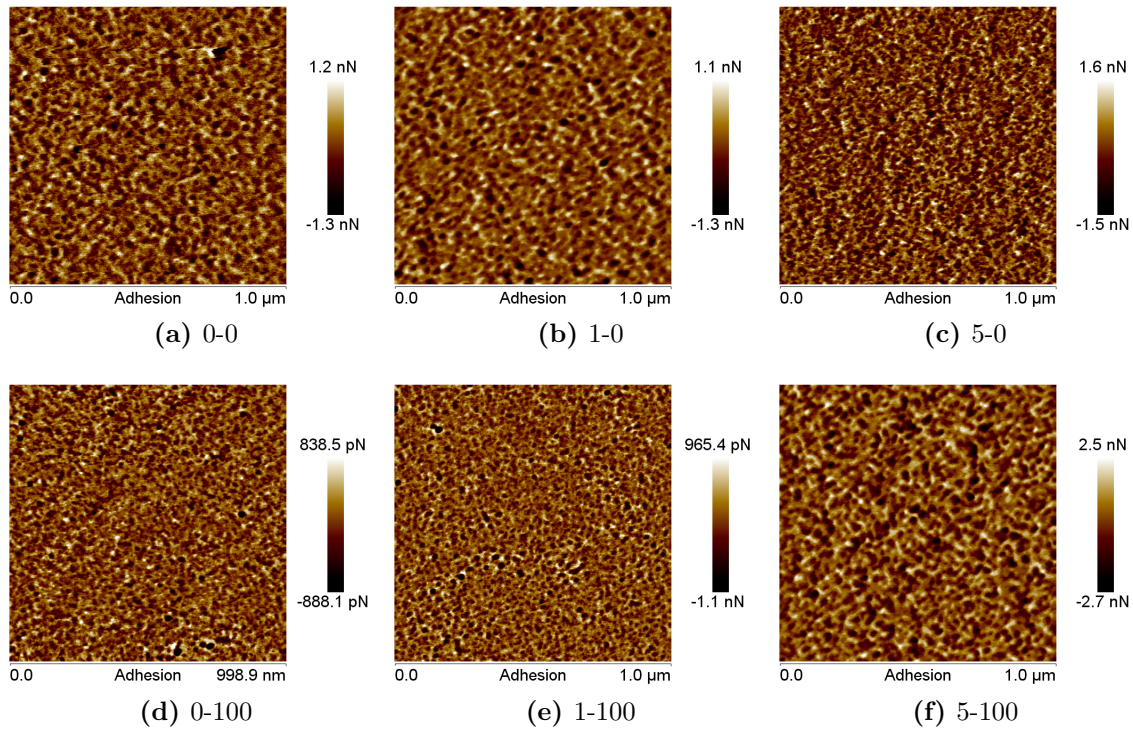


Abbildung 4.30: Adhäsionskraftbilder der Abmischungen auf Basis von lin 500

setzung der Domänen schließen lässt. Die mittlere Adhäsionskraft ist mit 4 nN geringer, was auf höher anorganische Domänen hindeutet und widersprüchlich zu den TGA-Ergebnissen ist. Mit Zugabe von 1 mol% BuTi und 100 mol% TEOS werden kompaktere Domänen mit etwas höheren Adhäsionskraftunterschieden (2 nN) erhalten, dieser Unterschied zur Probe 0-100 ist allerdings sehr gering. Erst der Zusatz von TEOS und 5 mol% BuTi zeigt einen starken Einfluss auf die Domänenstruktur. Hier werden größere anorganische Domänen, mit hohen Unterschieden in der Adhäsionskraft (5 nN) erzeugt. Bei der Probe lin 500 ist der Einfluss des BuTis erst bei höheren Zusätzen erkennbar. Dies liegt wahrscheinlich an der vergleichsweise niedrigen Konzentration der Metallalkoxide gegenüber den Abmischungen der monomeren Alkohole.

Als dritte organische Komponente soll das Desmophen 1150 (Abbildung 4.31) diskutiert werden. Hier werden bei allen Abmischungen sehr feine Domänenverteilungen erhalten. Das feinste Muster mit dem geringsten Adhäsionskraftunterschieden (0,6 nN) wird bei 1150 0-100 erhalten. Durch die Zumischung von BuTi werden die Domänen leicht vergrößert und der Adhäsionskraftunterschied nimmt zu. Die mittlere Adhäsionskraft unterscheidet sich bei diesen Proben nur geringfügig (8 nN Ref, 1,2 nN 0-100).

Die Strukturen deuten bei der alleinigen Zugabe von BuTi auf einen Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus während der Härtung hin. Bei der Kombination aus

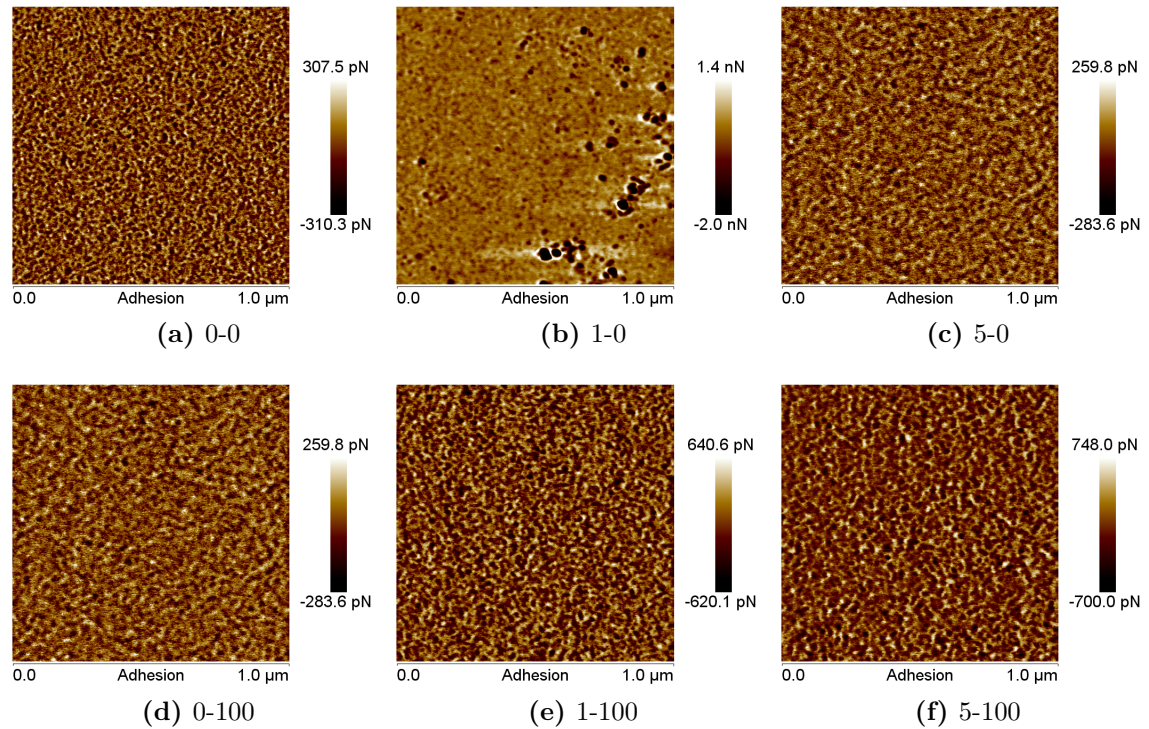


Abbildung 4.31: Adhäsionskraftbilder der Abmischungen auf Basis von Desmophen 1150

BuTi und TEOS werden eher interpenetrierende Strukturen erhalten, was auf spinodale Entmischung hindeutet. Zur genaueren Aufklärung müsste der Härtungsprozess mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht werden.

Zusammenfassung AFM Untersuchungen

Die anorganische Modifizierung, sowie Art und Menge des anorganischen Zusatzes beeinflussen die Strukturen im Adhäsionskraftbild. Der Einfluss des BuTis auf die Domänenstruktur ist stärker als der des TEOS und bei den höhermolekularen Bindemitteln erst bei größeren Zumischungen von BuTi erkennbar. Die Beobachtungen lassen den Rückschluss zu, dass durch die Zumischung von BuTi dichtere anorganische Domänen gebildet werden. Dies lässt sich sehr gut mit der höheren Reaktivität des BuTi und dem postulierten Härtungsprozess in Einklang bringen.

4.7 Chemische Beständigkeiten

4.7.1 EIS zur Bestimmung der Wasseraufnahme

Die Impedanz gibt den Widerstand einer Probe im Wechselstromfeld an. Über den Wert der Impedanz und deren Frequenzabhängigkeit lässt sich eine Aussage über die Barriereeigenschaft der Beschichtung gegenüber einer wässrigen Elektrolytlösung treffen und die Wasseraufnahme bestimmen. Je mehr Wasser eine Beschichtung aufnimmt, desto geringer ist ihr Korrosionsschutz.

Die EIS-Untersuchungen zeigen, dass die organischen Referenzen keinen Schutz gegen Wasser bilden (Abbildung 4.33). Auch die Zumischung von BuTi zeigt bei den meisten Beschichtungen (bis auf lin 500 5-0) höhere Wasseraufnahmen. Die untersuchten Beschichtungen auf Basis von TMP nehmen viel Wasser auf und bilden somit keinen Korrosionsschutz (Abbildung 4.33 d). Die Ergebnisse zeigen, dass die Kombination aus 5mol% BuTi und 100mol% TEOS sehr gute Diffusionsbeständigkeit gegen Wasser bewirken, da bei allen Proben (außer TMP) die Wasseraufnahme unterhalb von 5% liegt. Ein klarer Einfluss der Organik kann nicht erkannt werden (bis auf TMP). Dies wird deutlich, wenn die 5-100 und 5-0 Abmischungen untereinander verglichen werden (Abbildung 4.32).

Somit kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass eine hohe Barrierewirkung gegen Wasser vor allem bei hohen anorganischen Anteilen mit zusätzlich größeren Mengen an BuTi erzielt wird. Das organische Grundgerüst hat nur geringen Einfluss auf die Beständigkeit gegen Wasser.

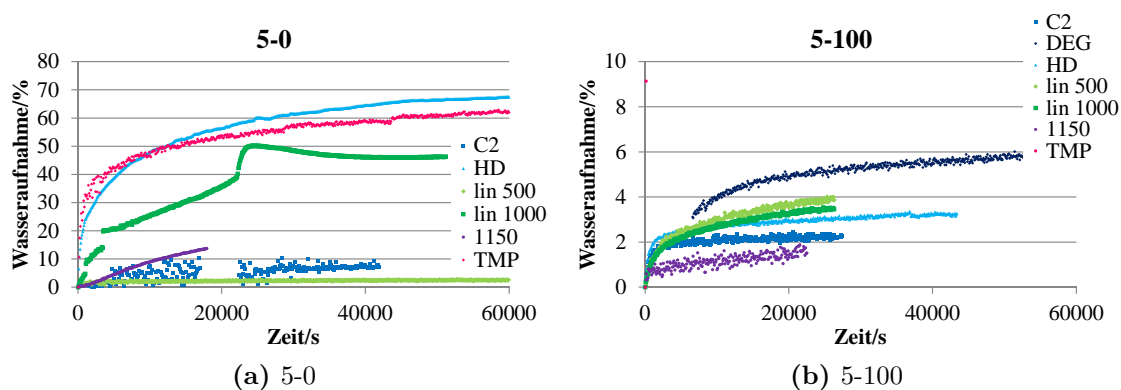


Abbildung 4.32: Vergleich Wasseraufnahme

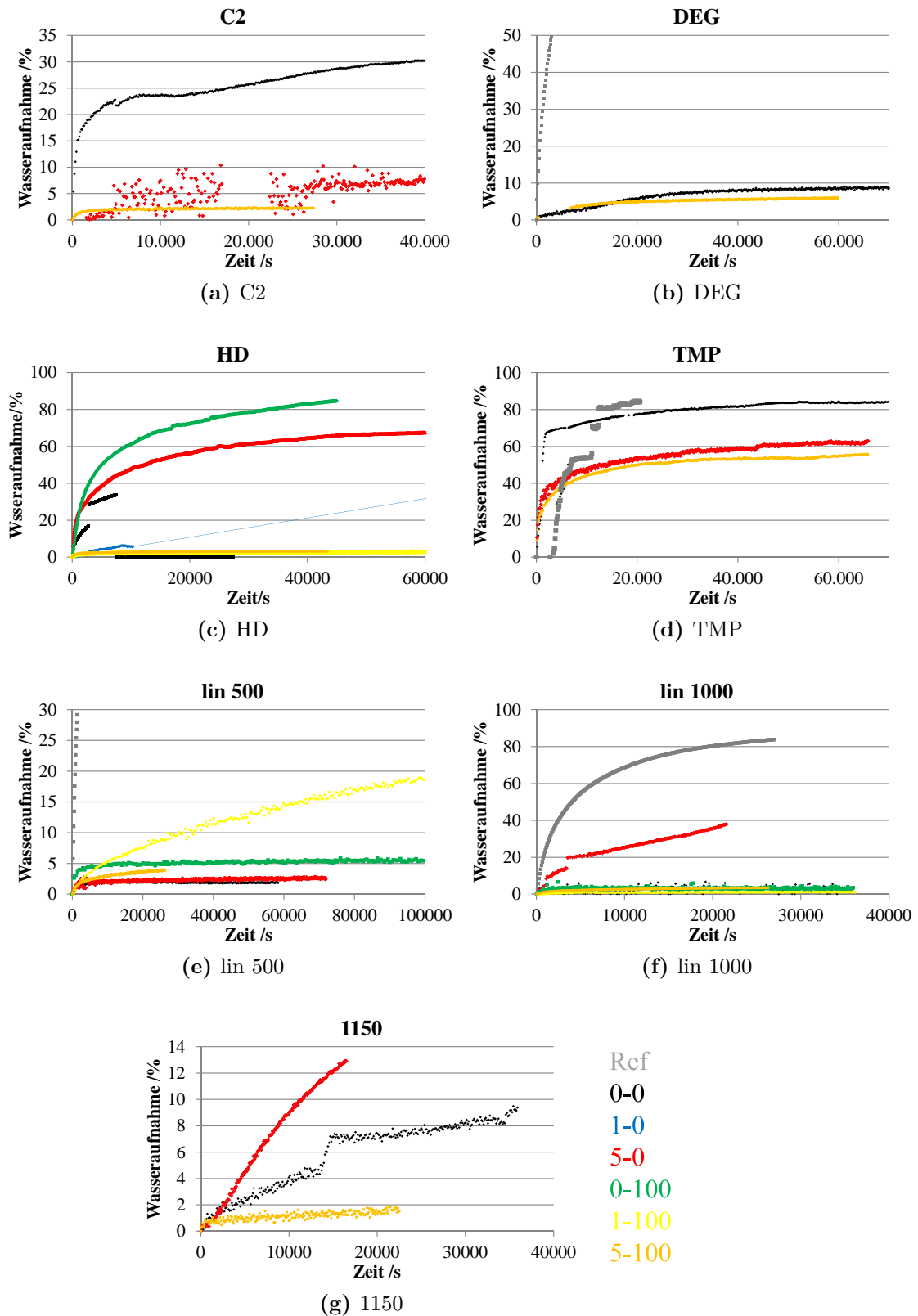


Abbildung 4.33: Wasseraufnahme

4.7.2 Beständigkeit gegen Benzylalkohol

Um einen Eindruck über die Chemikalienbeständigkeit der Hybridpolymerbeschichtungen zu erhalten, wurde die Beständigkeit gegen Benzylalkohol getestet. Benzylalkohol wird zur Entfernung von Lacken verwendet, dieser Test ist daher als sehr extrem belastend einzustufen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6⁴ dargestellt.

	C2	DEG	HD	TMP	lin 500	lin 1000	TMSA-NPG	1150
Ref	-	-	-	-	-	-	-	-
0-0	-	-	-	-	-	-	-	-
1-0	Rand	i.O.	-	-	-	-	Rand	-
5-0	Rand	i.O.	-	i.O.	-	-	Rand	-
0-100	-	-	-	-	-	-	-	-
1-100	Rand	i.O.	i.O.	Rand	-	-	i.O.	rau
5-100	Rand	i.O.	i.O.	i.O.	-	-	i.O.	rau

Tabelle 4.6: Chemikalienbeständigkeit gegen Benzylalkohol

Die Referenzen zeigen keinerlei Beständigkeiten gegen Benzylalkohol und lösen sich komplett auf. Auch die alleinige anorganische Modifizierung bringt bei keiner Verbindung eine Verbesserung und auch bei allen 0-100 Proben ist keine Beständigkeit erkennbar. Bei C2 und DEG wird die Beschichtung durch den Zusatz von BuTi widerstandsfähiger. Wieder zeigt sich der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen, da DEG bessere Beständigkeiten als Hexandiol aufweist. Die linearen Polyester zeigen ebenfalls keine chemische Beständigkeit gegen Benzylalkohol, was auf die schwache Esterbindung zurückzuführen ist. Obwohl 1150 zu den polymeren Bindemitteln gehört werden die Abmischungen 1-100 und 5-100 nicht vollständig zerstört. Obwohl die Struktur von 1150 nicht bekannt ist, deuten die Ergebnisse daraufhin, dass durch die Kombination aus beständiger Organik und der chemischen Anbindung von Anorganik deutlich verbesserte Chemikalienbeständigkeiten erzielt werden können.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Chemikalienbeständigkeit gegen Benzylalkohol sowohl vom anorganischen Anteil als auch dem organischen Rückrat abhängt. Bei niedrigen Molmassen der Organik und hohen anorganischen Zusätzen sind gute Beständigkeiten vorhanden.

⁴Legende Chemikalienbeständigkeit:

i.O.:keine Veränderung der Beschichtung erkennbar

Rand: leichter Rand erkennbar (ähnlich Kalkrand)

rau: Oberfläche ist rau und matt, aber weiterhin hart und geschlossen

4.8 Mechanische Eigenschaften

4.8.1 Martenshärte

Die Härte ist eine wichtige Eigenschaft von Beschichtungen. Harte Beschichtungen sind gegen mechanische Einflüsse beständiger und besitzen somit eine höhere Lebensdauer. Im Folgenden werden die Martenshärten der verschiedenen modifizierten Bindemittel und deren Abmischungen miteinander verglichen und der Einfluss der organischen und anorganischen Strukturen diskutiert.

4.8.1.1 Monomere Alkohole

Die silanisierten monomeren Alkohole und ihre Abmischungen bilden sehr harte Beschichtungen (90 N/mm^2 (HD 0-0) bis 400 N/mm^2 (C2 5-0)) aus. Vergleicht man die Abmischungen der verschiedenen Bindemittel miteinander lässt sich für den Einfluss der Anorganik (BuTi und TEOS) ein Muster erkennen: Die Referenzprobe zeigt die größte Härte. Durch die anorganische Modifizierung allein nimmt die Härte ab (0-0). Dies ist erstaunlich, da durch den Einbau von Anorganik härtere Filme erwartet werden. Anscheinend bilden die Harnstoffgruppen der Referenz stärkere Segmente und daher härtere Beschichtungen. Durch die Zugabe von BuTi werden deutlich härtere Beschichtungen erhalten. Auch die Proben 1-100 und 5-100, die TEOS und BuTi enthalten sind härter. Der TEOS-Zusatz allein zeigt wenig Einfluss auf die Härte, nach der thermogravimetrischen Analyse wissen wir, dass TEOS ohne BuTi schlecht eingebaut wird, daher kann TEOS allein keinen bzw. nur einen geringen Einfluss auf die Härte der Beschichtungen ausüben.

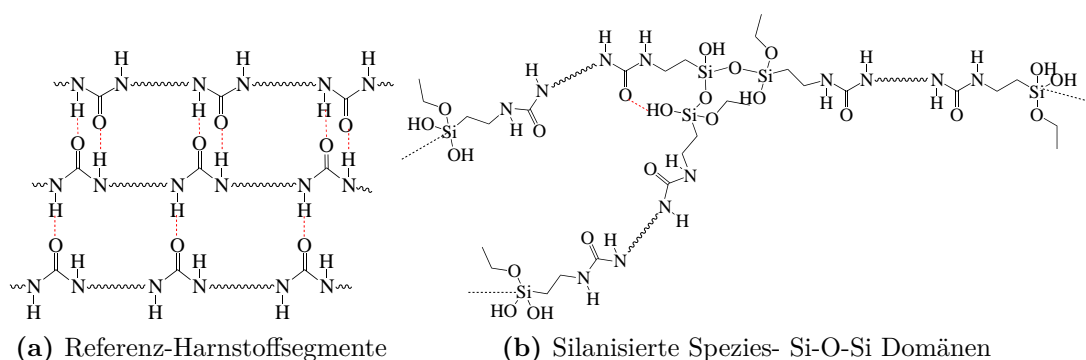


Abbildung 4.34: Struktur in gehärteten Filmen

Silanisiertes Ethandiol und Hexandiol unterscheiden sich um vier Kohlenstoffatome, dies hat einen deutlichen Einfluss auf die Härte der Beschichtungen. Allgemein ist die Härte der C2 Abmischungen höher als die des silanisierten Hexandiols

(Abbildungen 4.35a, 4.35c). Dies kann über die Segmentbeweglichkeit erklärt werden. Die Beweglichkeit des Segments nimmt mit der Länge deutlich zu. Je beweglicher die Segmente sind, desto eher gibt das Polymer äußeren Kräften nach und lässt sich verformen. Somit ist es nicht verwunderlich, dass das kürzere Diol die härteren Beschichtungen bildet.

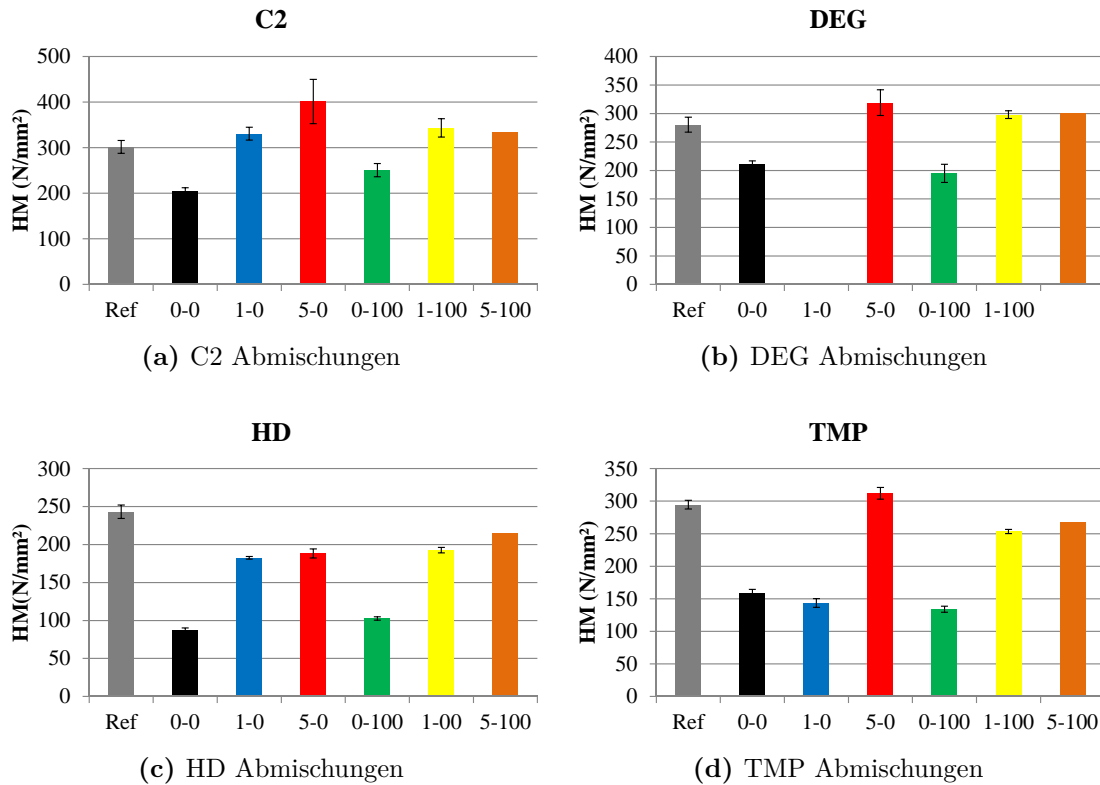


Abbildung 4.35: Martenshärten monomerer Alkohole

Dass die Molekülgröße allein nicht ausschlaggebend für die Härte einer Beschichtung ist, zeigt der Vergleich zwischen Hexandiol und Diethylenglykol, deren Molmassen sehr ähnlich sind. Die Beschichtungen basierend auf DEG bilden härtere Beschichtungen als die des HDs. Dieser Effekt ist bei den Abmischungen ohne TEOS am deutlichsten. Da die Härteunterschiede nicht über die Kettenlänge- und Beweglichkeit diskutiert werden können, muss die Erklärung in der unterschiedlichen chemischen Struktur der beiden Alkohole liegen. Über die Ethergruppe des DEGs können Wasserstoffbrücken mit den Urethan- und Harnstoffgruppen gebildet werden, dies kann HD nicht. Durch die zusätzlichen Wechselwirkungen, vor allem durch die räumliche Nähe bei der anorganischen Netzbildung, wird die Härte des Systems erhöht.[113] Das die Zugabe von TEOS den Effekt mindert, widerspricht dieser Theorie nicht. Durch die Vergrößerung des anorganischen Anteils wird der Abstand zwischen den organischen Domänen erhöht und der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen verringert.

Der Vergleich zwischen den Diolen und dem Triol TMP ermöglicht den Einfluss der Funktionalität zu untersuchen. Aufgrund der Verzweigung im TMP selbst und der höheren Zahl an Alkoxysilangruppen (mehr Gruppen die zur Aushärtung zur Verfügung stehen) sollten hier Beschichtungen mit höheren Härten erwartet werden. Dies konnte allerdings nicht beobachtet werden. Während die Referenzen aller monomeren Alkohole ähnliche Härtewerte zeigen, sind die Abmischungen des TMPs weicher als die von Ethandiol und DEG. Die untersuchten Beschichtungen auf Basis von Hexandiol sind meistens weicher. Während bei den modifizierten Diolen durch die Kombination von TEOS und BuTi im Vergleich zur alleinigen Beimischung von BuTi keine deutlichen Härteerhöhungen beobachtet werden, wird bei TMP durch den TEOS Zusatz die Härte um 100 N/mm^2 erhöht. TMP ist durch die Trifunktionalität und den Propylrest eine sterisch anspruchsvolle und weniger bewegliche Verbindung. Es kann daher vermutet werden, dass aufgrund der geringeren Beweglichkeit das Netzwerk schnell eingefroren wird und insgesamt weniger Bindungen gebildet werden. Diese Vermutung wird durch die höhere Härte bei der Kombination aus TEOS und BuTi gestützt, durch den Einbau von TEOS werden die anorganischen Domänen vergrößert, diese könnten dann zur weiteren Reaktion leichter zugänglich sein, so dass mehr Bindungen gebildet werden.

4.8.1.2 Lineare polymere Alkohole

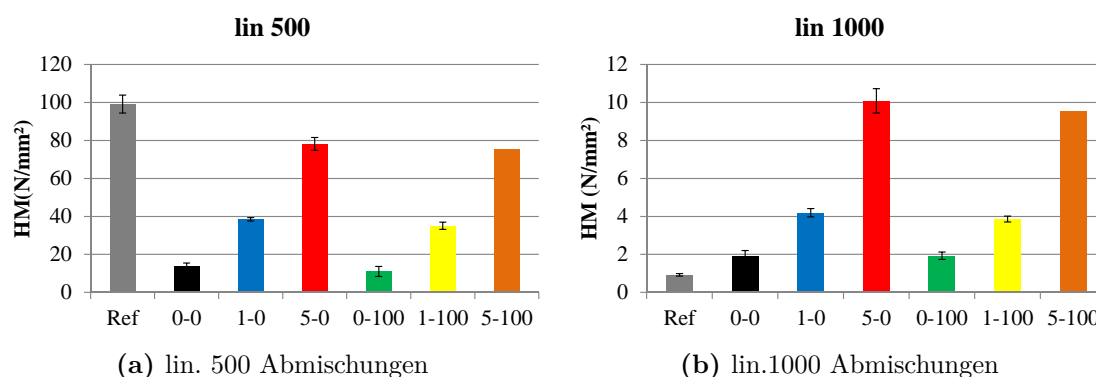


Abbildung 4.36: Martenshärte polymerer Diole

Die anorganisch modifizierten Polyester lin 500 und lin 1000 sind deutlich weicher als die silanisierten monomeren Alkohole. Während die monomeren Alkohole Beschichtungen zwischen $90\text{--}400 \text{ N/mm}^2$ hart sind, bilden die polymeren linearen Diole Beschichtung mit $1\text{--}100 \text{ N/mm}^2$ aus. Die Beschichtungen auf Basis des längeren Polyesters sind weicher. Zudem ist der Vergleich der beiden Referenzproben auffällig. Bei lin 500 ist die Referenz, wie bei den monomeren Alkoholen, härter als die anorganisch modifizierten Abmischungen. Beim längerkettigen Polyester ist die Referenz am weichsten. Es ist verständlich, dass mit Zunahme der Kettenlänge die

Harnstoffgruppen weiter voneinander entfernt sind und sich weniger Wasserstoff-Brückenbindungen bilden, wodurch die Härte gesenkt wird. Betrachtet man den Einfluss der zugemischten Alkoxymetallverbindungen ist bei beiden silanisierten Polyestern ein direkter Zusammenhang zwischen zugemischten BuTi und der Härte erkennbar. Mit steigendem Anteil an BuTi steigt die Härte deutlich an. Bei beiden Polyestern steigt von 1 bis 5 mol% BuTi die Härte auf etwa das Doppelte.

4.8.1.3 Mehrfunktionelle Alkohole

Nun soll auch der Einfluss der Molmasse der Organik bei höher funktionellen Alko-

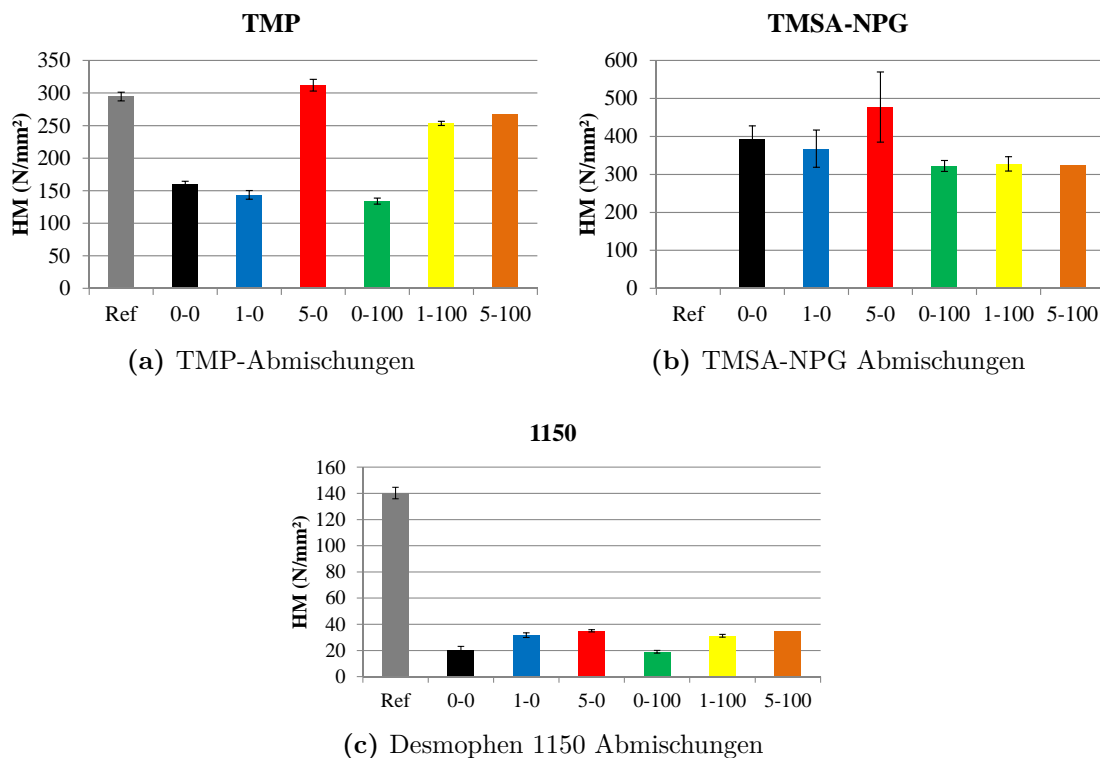


Abbildung 4.37: Martenshärte polymerer Polyole

holen untersucht werden. Die Abmischungen auf Basis des TMSA-NPG-Polyesters bilden härtere Beschichtungen als die aus TMP und Desmophen 1150. Durch den aromatischen Ring der TMSA-Einheit ist die Verbindung sehr starr. Die beiden Methylgruppen des NPGs sorgen weiter für sterische Hinderung und schränken die Beweglichkeit dieser Strukturelemente ein. Dies ist eine mögliche Erklärung für die härteren Beschichtungen der höhermolekularen TMSA-NPG Abmischungen. Im Gegensatz zum TMP wird durch die Kombination von TEOS und BuTi die Härte nicht erhöht, sie bleibt sogar unterhalb der Probe ohne Zusatz. Hier zeigen alle Abmischungen mit TEOS etwa gleiche Härtewerte. Aus den TGA- Messungen ist bekannt, dass

bei diesen Proben ein erhöhter anorganischer Anteil vorliegt. Somit scheint durch den Einbau der Anorganik, der Film flexibler zu werden.

Zusammenfassung Martenshärte

Die Härte wird hauptsächlich vom organischen Grundgerüst bestimmt. Betrachtet man die Martenshärten der linearen Bindemittel fällt auf, dass mit Zunahme der Kettenlänge die Härte sinkt. Monomere Verbindungen bilden deutlich härtere Beschichtungen als langkettige Polyester. Auch die Art der Kette kann Einfluss auf die Härte besitzen, so kann durch den Einbau von Ethergruppen vermehrt Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden, was die Härte erhöht. Auch bei den höherfunktionellen Verbindungen wird die Härte von der Organik bestimmt, die Abmischungen von TMP und TMSA-NPG zeige sehr hohe Härtewerte, während die silanisierten 1150-Filme eher weich sind. Der Einfluss der Anorganik ist zweitrangig. Hier hat vor allem BuTi Einfluss auf die Härte. Ob TEOS zugemischt wird spielt bei den meisten modifizierten Bindemitteln keine Rolle. Die Ergebnisse der Martenshärtemessungen unterstreichen, dass BuTi als Nukleierungszentrum wirkt.

4.8.2 Zugversuche

Die ermittelten Zugmodule sind in Abbildung 4.38 dargestellt. Ein Teil der Beschichtungen konnte nicht untersucht werden, da sich keine messbaren Filme präparieren ließen. Dies gilt vor allem für viele Referenzen der monomeren Alkohole, die stark zur Rissbildung neigen. Bei den trifunktionellen Verbindungen TMSA-NPG und TMP, konnten ebenfalls nur wenige Proben vermessen werden. Die schnelle Rissbildung stützt die Vermutung, dass hier sehr starre Strukturen gebildet werden.

Die erhaltenden Zugmodule lassen sich mit den Ergebnissen der Martenshärte gut in Einklang bringen. [118] Die Beschichtungen auf Basis der monomeren Alkohole, die sehr harte Beschichtungen bilden, besitzen mit 1-2 GPa auch hohe Zugfestigkeiten. Wogegen die weichen Filme auf Basis der polymeren Bindemittel lin 500, lin 1000 und 1150 niedrige Zugmodule unterhalb 550 MPa besitzen. Eine Ausnahme bildet TMSA-NPG, dessen Filme (1-0, 5-0) hohe Zugmodule von etwa 1,5 GPa besitzten. Der Einfluss von BuTi und TEOS kann aufgrund der wenigen Messwerte hier nur unzureichend untersucht werden. Die Bindemittel auf Basis von DEG (Abbildung 4.38b) zeigen im Zugversuch, ein ähnliches Verhalten wie in den Martenshärtemessungen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass über den Einfluss des anorganischen Zusatzes mit Hilfe der Martenshärte bessere Aussagen getroffen werden können. Der Zugmodul wird hauptsächlich durch das organische Rückgrat bestimmt. Je niedermolekularer und verzweigter die silanisierte Verbindung ist, desto höher ist auch der Zugmodul.

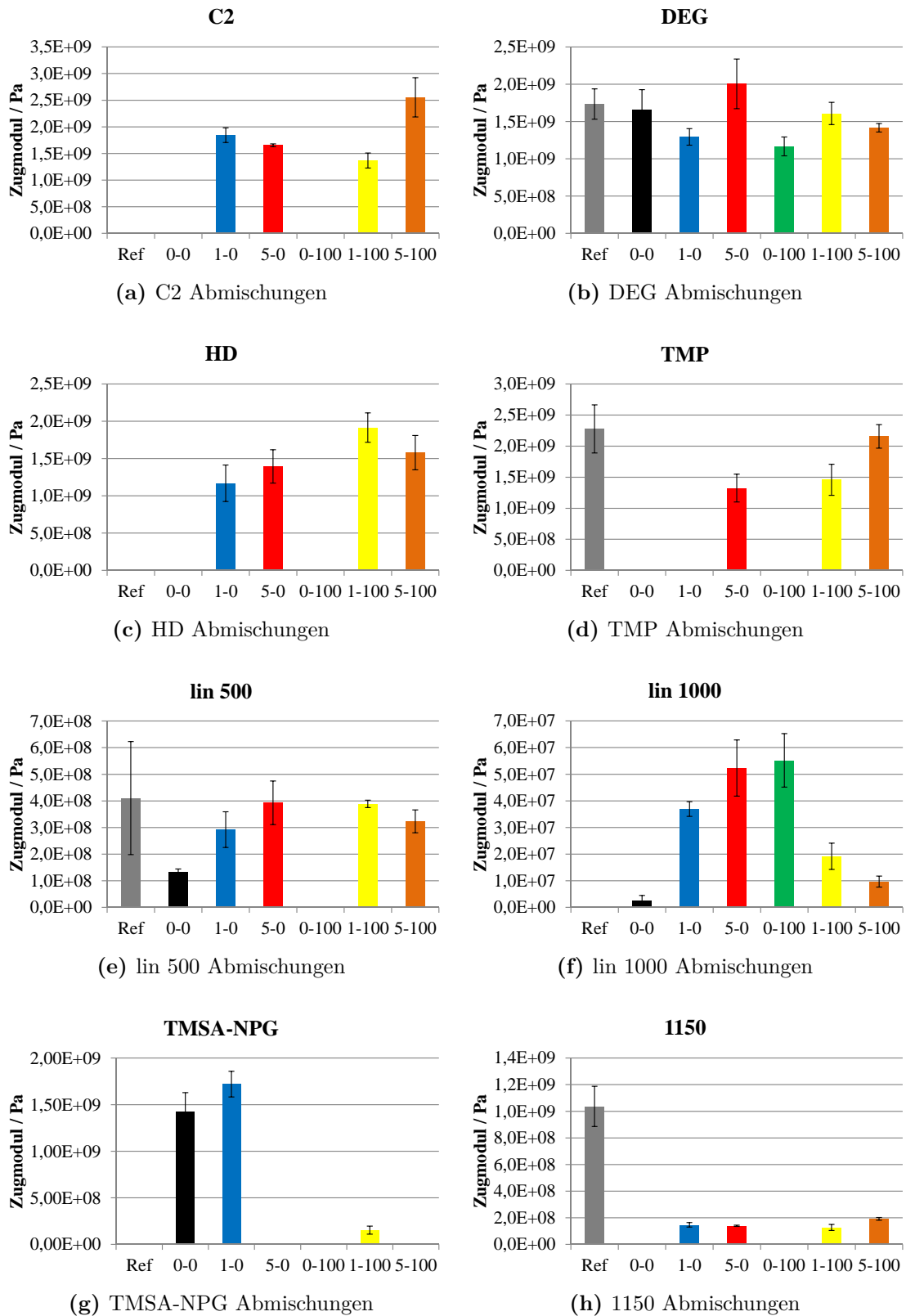


Abbildung 4.38: Zugmodul

4.8.3 Dynamisch mechanische Analyse

Mit Hilfe der DMA ist es möglich, mechanische Eigenschaftsänderungen (von elastisch zu viskos) aufzuzeichnen und eine Korrelation mit der Polymerstruktur und den Bewegungsvorgängen von Molekülsegmenten herzustellen.[79] Die DMA stellt deswegen ein hervorragendes Instrument zur Untersuchung des strukturellen Aufbaus der hergestellten Hybridpolymerbeschichtungen dar.

Nicht alle Proben ließen sich mittels DMA untersuchen. Von vielen Referenzproben oder 0-0 Proben ließen sich keine freien Filme präparieren, andere Proben sind bei den Messungen gerissen. Welche Probe mittels DMA untersucht werden konnten ist in Tabelle 4.7 dargestellt. Je härter und spröder die Beschichtungen sind, desto schlechter konnten Messergebnisse erhalten werden. So konnten die trifunktionellen und sehr starre Strukturen bildenden Beschichtungen auf Basis von TMP und TMSA-NPG mittels DMA nicht untersucht werden. Von den monomeren Alkoholen sind nur etwa die Hälfte der Abmischungen für DMA Messungen geeignet. Sämtliche Abmischungen aus TEOS und BuTi zusammen konnten untersucht werden. Durch Erhöhung des anorganischen Anteils nimmt die Sprödigkeit ab und die Filme werden flexibler. Dies deutet auf eine bessere Vernetzung hin und wird im nächsten Abschnitt noch diskutiert. Die sehr weichen Filme aus den höhermolekularen Bindemitteln lin 500, lin 1000 und 1150 eignen sich sehr gut für DMA-Messungen.

	C2	DEG	HD	TMP	lin 500	lin 1000	TMSA-NPG	1150
Ref	✗	✗	✗	✗	✓	✓	✗	✓
0-0	✗	✓	✗	✗	✓	✓	✗	✓
1-0	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓
5-0	✗	✗	✓	✗	✓	✓	✗	✓
0-100	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✗	✗
1-100	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓
5-100	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓

Tabelle 4.7: Übersicht DMA-Messungen

4.8.3.1 Vernetzungsdichte

Neben der T_g und dem komplexen E-Modul kann die DMA Aufschluss über die Vernetzungsdichte eines Systems geben. Hierzu wird die Differenz des Speichermoduls zwischen energie- und entropieelastischem Bereich herangezogen. Die Lage und Länge des entropieelastischen Bereichs (Rubber Plateau) ist von der Schlaufenlänge bzw. der Netzwerkichte abhängig. Je niedriger diese Differenz, desto höher ist die Vernetzung des Systems.

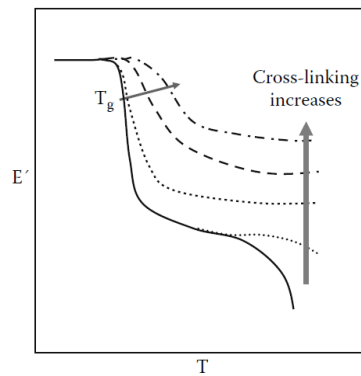


Abbildung 4.39: Einfluss der Netzwerkichte auf T_g und Lage des energieelastischen Niveaus[119]

Der Einfluss der Bindemittelbasis auf die Vernetzungsdichte ist besonders gut im Vergleich der 1-100 Abmischungen (Abbildung 4.40a) zu erkennen. Die Speichermodule der monomeren Alkohole (blau) liegen deutlich oberhalb der linearen Polyester (grün) und des 1150 (violett). Je kleiner die Bindemittelbasis, desto mehr vernetzungsfähige Alkoxysilangruppen werden massenanteilig erhalten, somit können mehr Vernetzungspunkte gebildet werden. Das 1150 besitzt bereits Vernetzungspunkte in seiner Grundstruktur (wurde bei Messung der Referenz belegt) und besitzt daher ein höheres entropieelastisches Niveau als lin 1000.

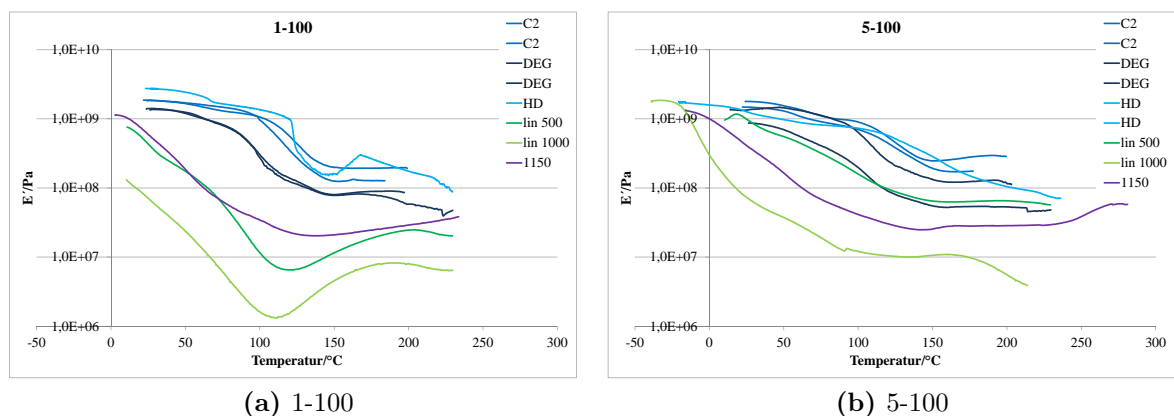


Abbildung 4.40: Speichermodulverlauf bei 1Hz

Der Einfluss der Bindemittelbasis sinkt mit steigendem anorganischem Anteil, wie beim Vergleich zwischen den 5-100 Abmischungen zu erkennen ist (Abbildung 4.40b). Die Lage des entropieelastischen Niveaus der monomeren Alkohole ändert sich im Vergleich zu den 1-100 Abmischungen kaum. Die Beschichtungen der höhermolekularen Bindemittel, zeigen jedoch ein deutlich höheres Plateau. Durch Zugabe von BuTi wird die Netzwerkichte deutlich erhöht. Dieser Effekt ist bei den höhermolekularen Bindemitteln deutlich höher als bei den monomeren Alkoholen. Der Netzwerkdich-

te Einfluss der unterschiedlichen Bindemittel ist in Abbildung 4.41 veranschaulicht. Die monomeren Alkohole bilden, aufgrund der geringen Molmasse, Beschichtungen mit hoher Netzwerkdichte und geringen Segmentlängen. Die Zugabe von weiteren Nukleierungskeimen hat somit nur geringen Einfluss, eventuell ist die Beweglichkeit des Systems ab einem gewissen Punkt bereits so gering, dass sich nur die anorganischen Domänen vergrößern und keine richtigen Vernetzungspunkte gebildet werden. Bei den höhermolekularen Bindemitteln, die große Schleifen und hohe Segmentbeweglichkeit besitzen, werden durch die Zugabe von BuTi die Netzwerkdichte und die Bewegungsmöglichkeiten deutlich eingeschränkt.

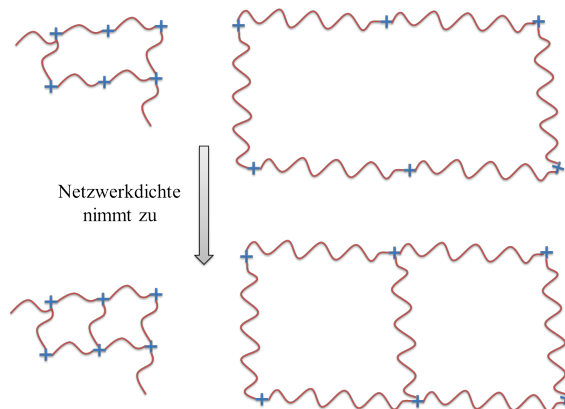


Abbildung 4.41: Einfluss der Vernetzungsdichte auf Netzwerkstruktur bei verschiedenen Molmassen

Um den Einfluss der Molmasse und der anorganischen Zusätze auf die Vernetzungsdichte zu untersuchen werden die Proben lin 500 und lin 1000 herangezogen (Abbildung 4.42). Bei Betrachtung der E' -Verläufe ist erkennbar, dass die Beschichtung auf Basis des kurzkettigen Polyesters ein höheres entropieelastisches Niveau zeigen und aufgrund der kürzeren Ketten sich kleinere Netzwerkschleifen bilden. Bei beiden Polyestern zeigen die Abmischungen 5-100 die höchsten Plateaus und damit auch die höchste Netzwerkdichte. Die Änderung der Vernetzungsdichte aufgrund der Anorganik lässt sich am besten mit den Kurvenverläufen der Abmischungen auf Basis von lin 1000 erklären (Abbildung 4.42b). Die Referenz und Abmischung 0-0 zeigen kein entropieelastisches Niveau und verhalten sich nahezu thermoplastisch. Es ist daher davon auszugehen, dass nur wenige Vernetzungspunkte gebildet werden. Durch Zugabe von BuTi wird das entropieelastische Niveau ausgebildet und mit höherer Zugabe ein höheres Niveau erhalten. Die alleinige Zugabe von TEOS zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die 1-0 und 1-100 Abmischungen. Im Vergleich zur 0-0 Probe deutet dies auf einen Einbau an TEOS hin. Aus der TGA-Analyse wissen wir allerdings, dass TEOS kaum eingebaut wird. Bei der DMA kann jedoch schon geringe Veränderungen in der Netzwerkdichte detektiert werden. Die Erhöhung des BuTi-Anteils führt zur weiteren Netzwerkverdichtung, welches am höheren entropieelastischen Niveau abzulesen ist. Die Zugabe von TEOS ist wieder einmal zweitrangig und es kann kein Einfluss auf die Netzwerkdichte gefunden werden.

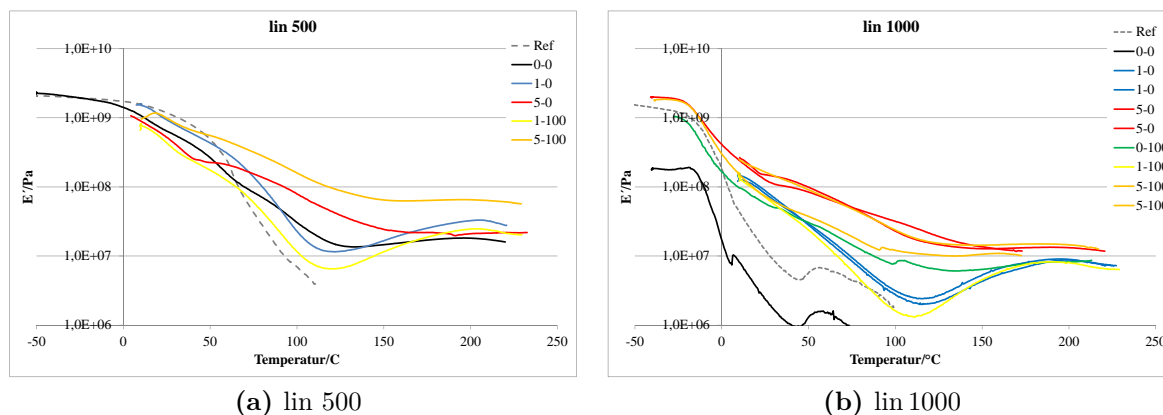


Abbildung 4.42: Speichermodulverlauf bei 1Hz, lineare Polyester

4.8.3.2 Nachvernetzung

Einige Filme zeigen eine Senke im Speichermodul (Abbildung 4.43). Dieses Phänomen ist bei den linearen Polyestern am stärksten ausgeprägt. Bei den monomeren Polyestern (hier am Beispiel von DEG, Abbildung 4.43a) sind diese Senken sehr klein und treten erst bei hohen Temperaturen, oberhalb 130 °C, auf. Auch das bereits vernetzte 1150 zeigt diesen Effekt kaum. Der Wiederanstieg des Speichermoduls deutet auf eine Nachvernetzung hin. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass die Senke im Speichermodul vor allem bei Abmischungen mit wenig BuTi und hoher Segmentbeweglichkeit auftritt. Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen wurden Stichprobenartig die Messung zweimal hintereinander durchgeführt und die Speichermodulverläufe miteinander verglichen. Hier sollen nur die Ergebnisse von lin 1000 1-100 diskutiert werden (Abbildung 4.44). Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der zweiten Messung die Senke verschwunden ist und der Speichermodul einen nahezu linearen Verlauf zeigt, wodurch bewiesen wäre, dass das System nachhärtet. Der Nachhärtungseffekt tritt bei den untersuchten Proben im Bereich von 120 °C auf und ist nur bei Zugabe von 1mol% BuTi bei den linearen Polyestern zu beobachten. Die Menge an BuTi scheint hier für eine vollständige Kondensation nicht ausreichend und noch nicht kondensierte Siliziumspezies können durch Temperatureinfluss miteinander reagieren. Neben der geringen Vernetzung muss auch eine gewisse Segmentbeweglichkeit vorhanden sein um die Nachvernetzung zu gewährleisten, denn es ist unwahrscheinlich, dass nur die linearen Polyester nicht vollständig durchhärteten. Die Beschichtungen auf Basis der monomeren Alkohole scheinen zu unbeweglich zu sein.

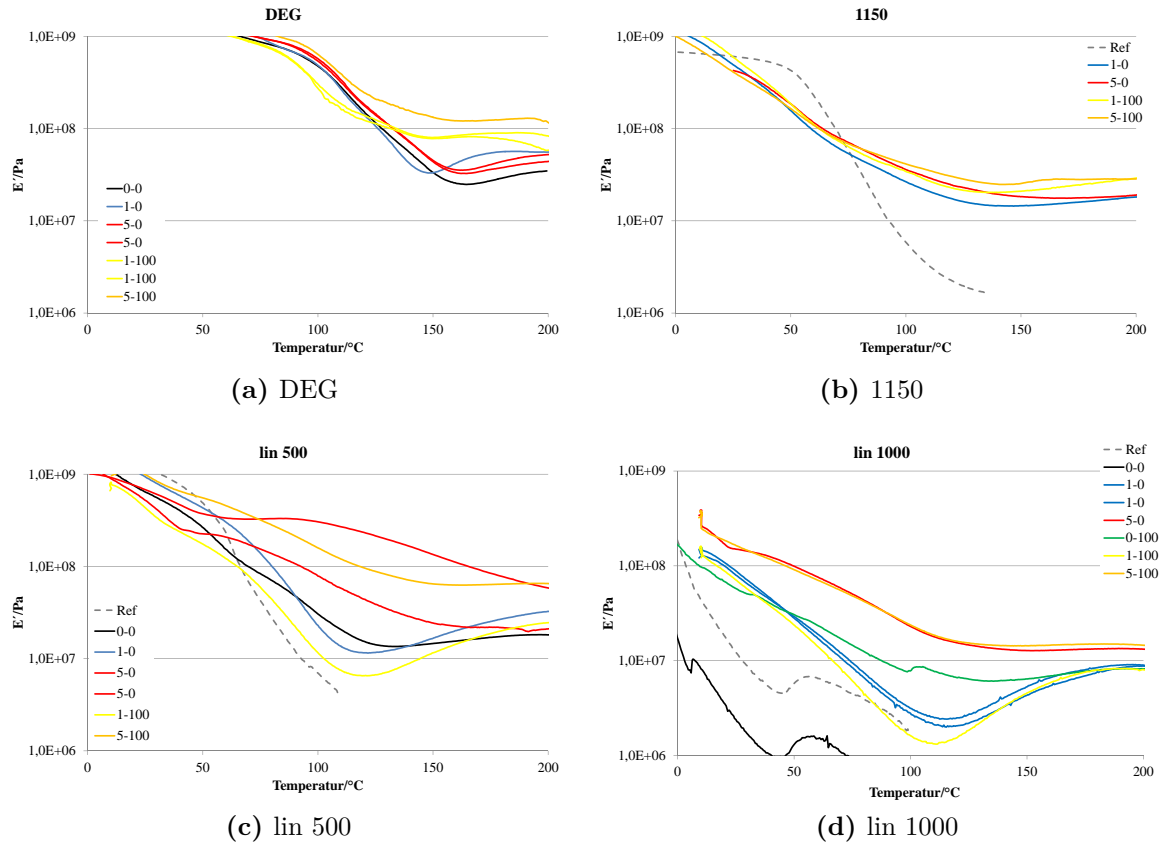


Abbildung 4.43: Nachvernetzung

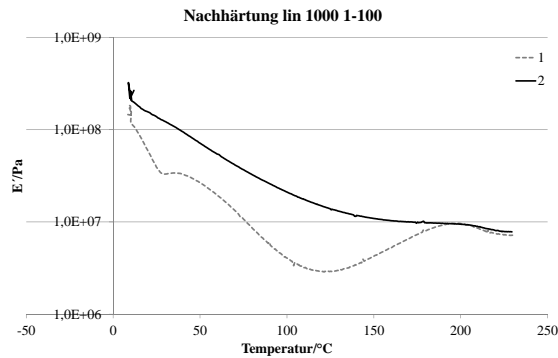


Abbildung 4.44: Nachhärtungsversuch lin 1000 1-100

4.8.3.3 Dämpfung

Der Verlauf des Verlustfaktors gibt Aufschluss über viele Eigenschaften des untersuchten Materials. Neben der Glasübergangstemperatur, die mit Hilfe des Verlustfaktors bestimmt werden kann, gibt er vor allem das Verhältnis zwischen Speicher- und Verlustmodul an und gibt die Dämpfung und somit den viskosen Anteil der Probe wieder.

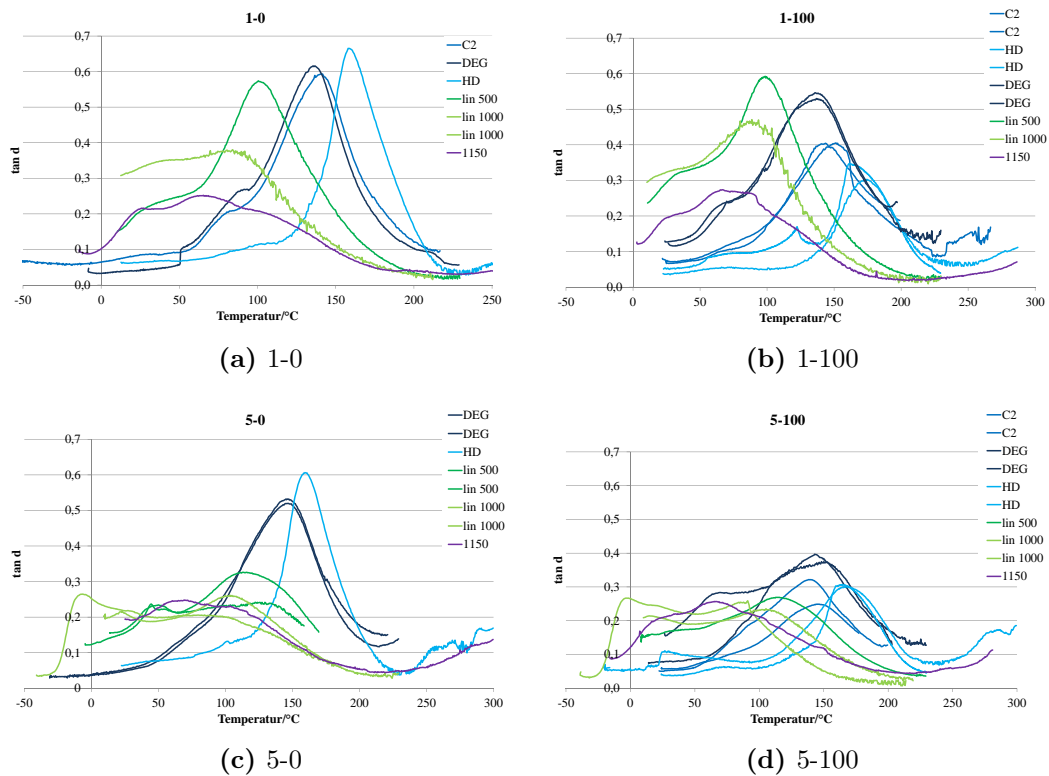


Abbildung 4.45: Kurvenverläufe Verlustfaktor

Frequenz/Hz	Ref		0-0		1-0		5-0		1-100		5-100	
	1	10	1	10	1	10	1	10	1	10	1	10
C2	-	-	-	-	140	143	-	-	141	142	141	143
DEG	-	-	146	152	136	142	146	155	137	139	136	150
HD	-	-	-	-	159	166	160	165	188	*	168	179
lin 500	87	93	*	*	98	106	112	113	96	104	113	115
lin 1000	11	21	*	*	81	90	100	105	90	92	101	108
1150	92	100	37	60	65	67	70	70	67	69	66	66

-: keine Messung

*: T_g konnte nicht bestimmt werden

Tabelle 4.8: Glasübergangstemperaturen/°C

Mit abnehmender Kettenlänge verschiebt sich das Peakmaximum des Verlustfaktors (hier zur Bestimmung der T_g gewählt) zu höheren Temperaturen (siehe Tabelle 4.8). Am besten ist dieser Effekt bei den Abmischungen 1-0 und 1-100 zu beobachten. Die Höhe der Dämpfung ist bei den meisten 1-0 Abmischungen ähnlich und liegt bei etwa 0,6 (Abbildung 4.45a). Nur die höhermolekularen Bindemittel lin 1000 und 1150 zeigen niedrigere Dämpfungen. Das Peakmaximum verschiebt sich in folgender Reihenfolge: 1150, lin 1000, lin 500, DEG, C2, HD. Bei den 1-100er Abmischungen wird diese Reihenfolge beibehalten, allerdings nimmt die Dämpfung mit der gleichen Reihenfolge ab. Das bedeutet, dass der elastische Anteil steigt, was mit zunehmendem anorganischem Anteil auch verständlich ist. Dass die höhermolekularen Bindemittel niedrigere Glasübergangstemperaturen besitzen ist verständlich, da diese mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Die höhere T_g der Beschichtungen auf Basis von Hexandiol gegenüber DEG und C2 kann hierüber nicht erklärt werden. Es ist möglich, dass sich aufgrund der gleichmäßigen Struktur des Hexandiols teilkristalline Bereiche ausbilden und sich so weniger bewegliche Segmente bilden.

Die T_g kann sehr einfach über das Peakmaximum des Verlustfaktors bestimmt werden. Bei klassischen Polymeren liegt die Frequenzabhängigkeit zwischen 1 Hz und 10 Hz bei etwa 7 °C. Diese Abhängigkeit konnte bei vielen Messungen nicht erhalten werden. Dielektrische spektroskopische Untersuchungen am DKI in Darmstadt an Beschichtungen auf Basis von 1150 konnten allerdings zeigen, dass es sich bei der Phasenumwandlung, die durch das $\tan \delta$ -Peakmaximum angezeigt wird, tatsächlich um den Glasübergangsbereich handelt. Mit steigendem BuTi-Anteil nähern sich die Peakmaxima bei den untersuchten Frequenzen an. Wie in Abbildung 4.45c und d zu erkennen ist. Wie Tabelle 4.8 zu entnehmen, ist bei den Abmischungen mit 5 mol% BuTi eine leichte Annäherung der Glasübergangstemperaturen zu erkennen. Während sich die T_g der Beschichtungen auf Basis der monomeren Alkohole und 1150 kaum ändert, nimmt die T_g der Beschichtungen auf Basis der linearen Polyester durch den Einbau von BuTi leicht zu.

Die eben angesprochene Abnahme der Dämpfung mit steigendem BuTi-Zusatz wird besonders deutlich wenn die Abmischungen mit der gleichen Bindemittelbasis verglichen werden (Abbildung 4.46). Bis auf die Proben von 1150 zeigen die silanisierten Beschichtungen eine starke Abhängigkeit von der zugegebenen BuTi-Menge. Die Beschichtungen auf Basis der monomeren Alkohole besitzen eine niedrigere Dämpfung (bei höheren BuTi-Zusätzen) hier verläuft die Kurve jedoch noch nach einer klassischen Peakform. Die Zugabe von BuTi hat allerdings keinen Einfluss auf Peakbreite und Lage.

Bei den höhermolekularen Bindemitteln hingegen, scheint es als ob die Peakspitze abgeschnitten wurde. Die Höhe der Dämpfung hat hier deutlich abgenommen und es ist keine klassische Peakform mehr zu erkennen. Lage und Breite der Dämpfungspeaks, der silanisierten Bindemittel, werden von den anorganischen Zusätzen wenig beeinflusst. Im Vergleich zu den Referenzproben sind bei den Proben aus 1150 und lin 500 eine leichte Peakverbreiterung zu niedrigeren Temperaturen zu beobachten. Aus Untersuchungen mit Nanopartikeln, die teilweise kovalent an die Polymermatrix

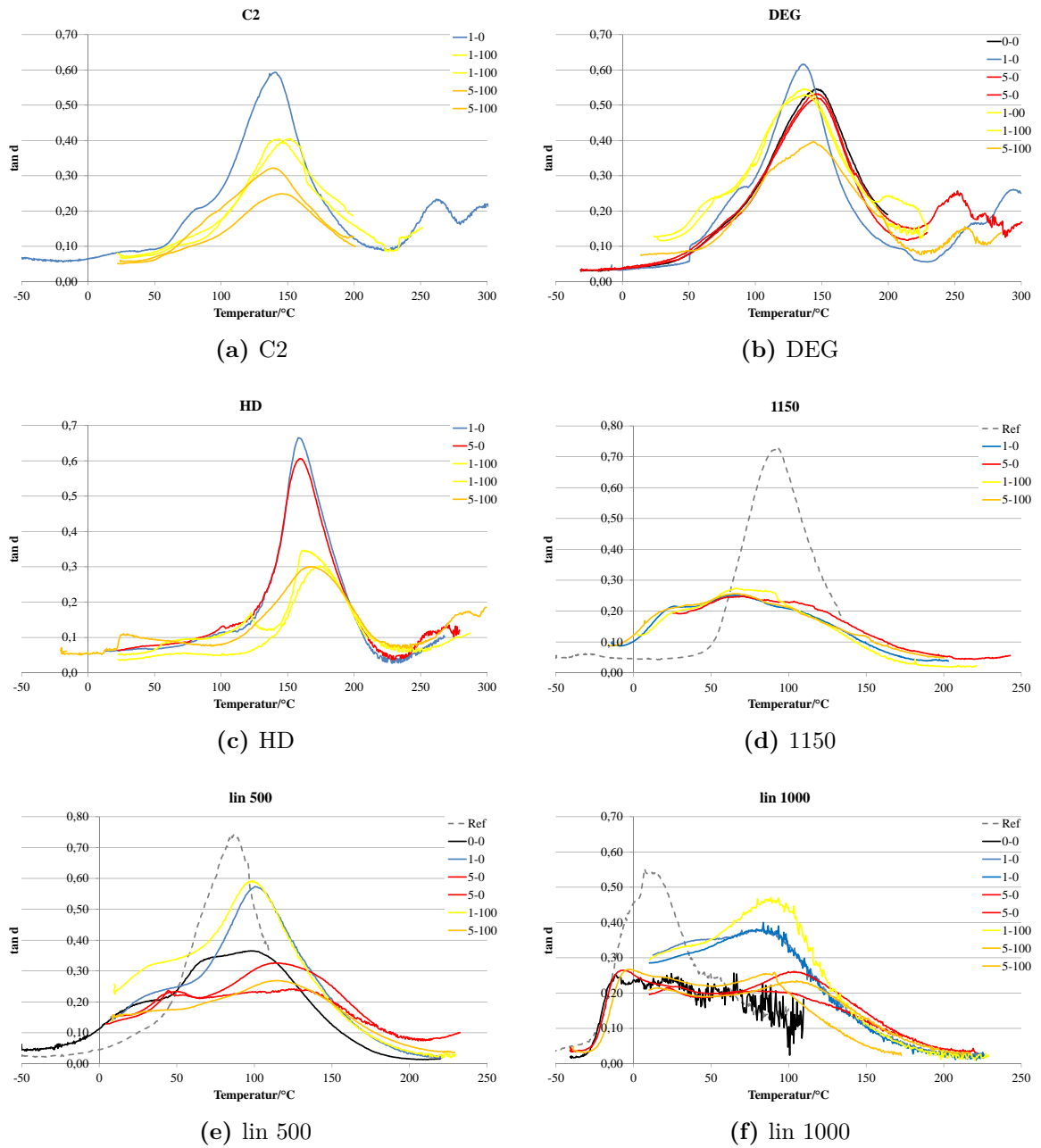


Abbildung 4.46: Kurvenverläufe Verlustfaktor

binden können, ist bekannt, dass mit steigendem anorganische Anteil die Dämpfung abnimmt, allerdings bleibt die Kurvenform erhalten und die Lage des Peaks wird zu höheren Temperaturen verschoben. Somit ist die veränderte Kurvenform nicht allein auf den anorganischen Anteil, sondern auch auf die in situ entstehenden Strukturen zurückzuführen. [120, 121, 122]

Dieses Phänomen, ähnelt dem aus der Kautschukforschung bekannten PAYNE-Effekt. Hier wird bei gefülltem Kautschuk unter dynamischer Belastung beobachtet, dass der Modul mit wachsender Amplitude abnimmt, was in ungefüllten Systemen nicht der Fall ist. Eine Erklärung dieses Effektes liegt darin, dass neben den Antworten des Polymers auch die Relaxationsprozesse eines “Füllstoffnetzwerkes” erhalten werden, welches bei hoher Verformung zusammenbricht (Modell des Füller-Füller-Netzwerkes). Andere Modelle erklären den Effekt zusätzlich über Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und der Polymermatrix (Modell der variablen Netzbogendichte). Hier verhalten sich die Füllstoffe wie Vernetzungspunkte, wodurch der Speichermodul erhöht wird. Da diese Art der Vernetzung jedoch nur auf schwachen Wechselwirkungen beruht, werden die “Füllstoffvernetzungspunkte” bei hoher Deformation aufgebrochen. [123, 124, 125]

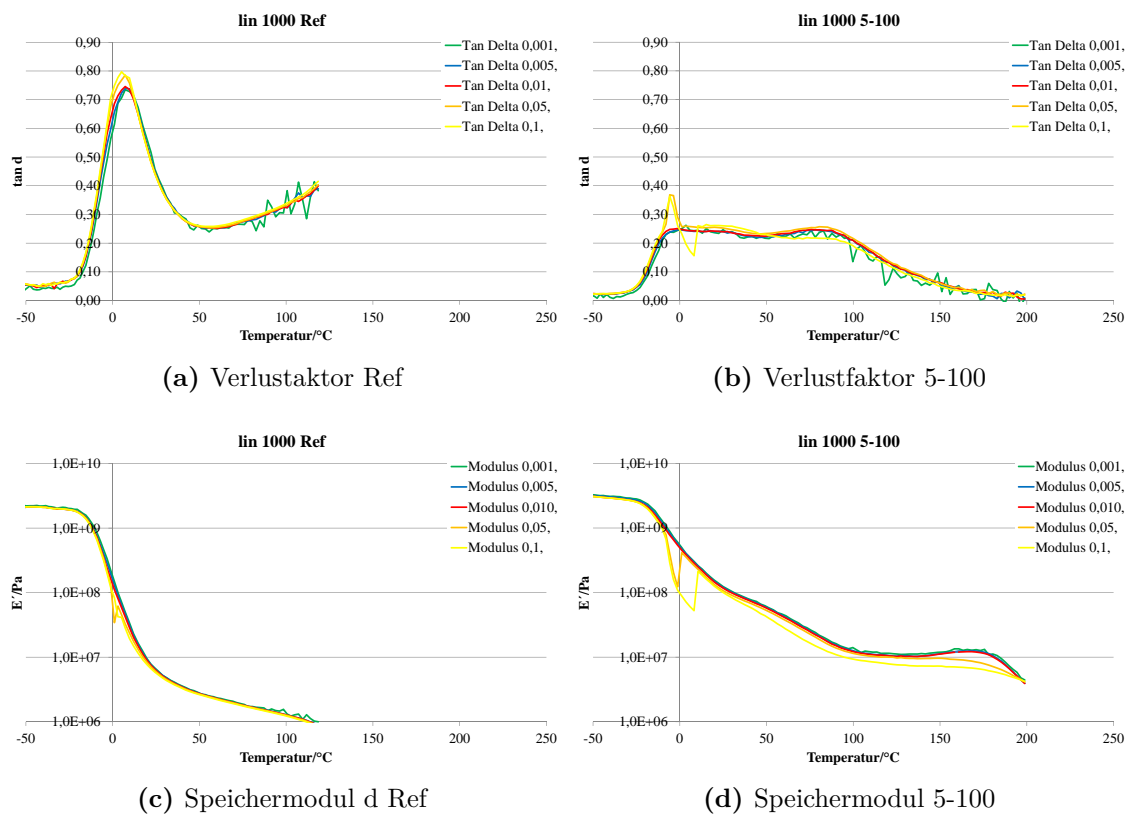


Abbildung 4.47: Test auf dehnungsabhängige Verformung an lin 1000

Eine dehnungsabhängige Verformung konnte allerdings nicht beobachtet werden.

Wie in Abbildung 4.47 gezeigt wird, wo lin 1000 Ref und lin 1000 5-100 auslenkungsabhängig vermessen wurden. Da die anorganischen Domänen jedoch kovalent an die Polymermatrix gebunden sind, ist ein Zerreißen des Füllstoffnetzwerkes nicht zu erwarten.

Die Abnahme der Dämpfung ist auf das Wegfallen von Bewegungsmöglichkeiten in den Hybridstrukturen zurückzuführen. Im Gegensatz zur organischen Referenz oder geringerem BuTi-Anteil können bestimmte Relaxationsprozesse nicht mehr stattfinden. Dass Füllstoffe mit ihrer Form und Größe Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften eines Polymers besitzen, ist bekannt. [126] Anhand der AFM-Aufnahmen wissen wir, dass die gebildeten Strukturen sehr stark vom BuTi-Gehalt abhängig sind. Wir glauben, dass die Verläufe des Verlustfaktors anhand des Strukturmusters der anorganischen Domänen beschrieben werden kann. Aus den AFM Aufnahmen (Unterabschnitt 4.6.2) kann man ableiten, dass mit steigendem BuTi-Gehalt, die gebildeten Domänen höher anorganisch sind und mit zunehmenden anorganischen Anteil auch feiner verteilt. Zudem wissen wir dass die Netzwerkichte mit zunehmenden BuTi zunimmt. Aufgrund der Reaktivitätsunterschiede sollten die Siliziumspezies weniger dichte Netzwerke ausbilden als die Beschichtungen mit BuTi (Abbildung 4.48).

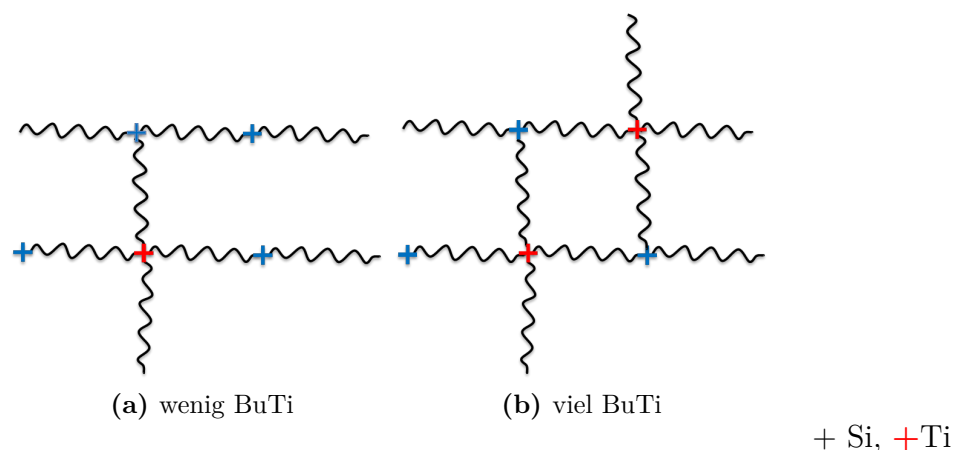


Abbildung 4.48: postulierter Einfluss von BuTi auf die Vernetzungsmuster

Die anorganischen Domänen selbst sollten keinen viskosen Anteil besitzen und somit auch keine Dämpfung erzeugen. Dies erzeugt einen Teil der geringeren Dämpfung und erklärt nicht die veränderte Kurvenform. Die organischen Segmente werden sowohl durch die kovalente Anbindung an die anorganischen Phasen als auch durch schwächere Wechselwirkungen mit diesen fixiert und in ihren Bewegungsmöglichkeiten eingeschränkt. Hierdurch kann die veränderte Kurvenform erklärt werden. Stellt man sich die vernetzten anorganischen Domänen als sphärische Partikel vor und betrachtet nur eine Kette kann dieser Effekt gut veranschaulicht werden (Abbildung 4.49). Diese Vorstellung entspricht in weiten Teilen dem Modell der va-

riablen Netzbogendichte, wobei hier die anorganischen “Füller” kovalent gebunden sind und nur schwer aufgebrochen werden können.

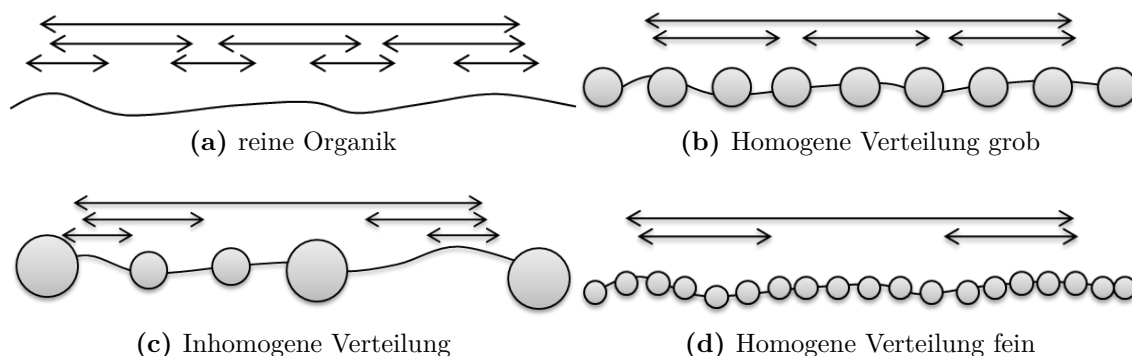


Abbildung 4.49: Modellvorstellung Bewegungsmöglichkeiten der Hybride

Die rein organische Kette (oder Netzwerk) besitzt keinerlei Einschränkung in ihrer Bewegung und alle möglichen Relaxationsprozesse können stattfinden, wie in Abbildung 4.49 a dargestellt ist. Durch die anorganische Vernetzung wird diese Bewegung eingeschränkt. Wenn die Härtung nur durch Bildung von Si-O-Si-Brücke stattfindet und nur ein Teil der Alkoxysilangruppen reagiert (was aufgrund der geringen Reaktivität von Silizium anzunehmen ist) werden die Bewegungsvorgänge bei der DMA wenig eingeschränkt. Sind nur wenige Netzwerkpunkte vorhanden, kann auch weiterhin ein Großteil der organischen Strukturen sich “frei bewegen”, dies gilt auch wenn die anorganischen Netzwerke inhomogen verteilt sind, da dann weniger Wechselwirkung mit dem Polymer herrscht. Mit Zunahme der Netzwerkpunkte (Nukleierungskeime=BuTi) nehmen sowohl die direkten (kovalenten) als auch die indirekten Wechselwirkungen zu und die Bewegungen der organischen Segmente (Relaxationsprozesse) sind zunehmend eingeschränkt (Abbildung 4.49b,d). Somit sollte auch weniger Dämpfung stattfinden.

4.9 Einfluss der Metallalkoxide

Während im bisherigen Teil der Arbeit der Fokus auf BuTi als Nukleierungsreakgenz gelegen hat soll in diesem Abschnitt der Einfluss der Butoxyverbindungen von Aluminium, Bor und Zirkon und deren Vergleich gegenüber BuTi liegen. Die Vorgehensweise ist vergleichbar mit den bereits beschriebenen Systemen. Als Basis wurde der lineare Polyester mit eine Molmasse von 1000 g/mol gewählt und die Metallalkoxide zu 1 und 5 mol% bezogen auf die kovalent gebundenen Siliziumgruppen jeweils allein und mit einem TEOS Zusatz von 100 mol% zugemischt.

Wie in Abschnitt 1.1.3 dargelegt wurde unterscheiden sich die eingesetzten Metallalkoxide in ihrer Reaktivität. Optisch kann kein Unterschied zwischen den Beschichtungen festgestellt werden. Alle Beschichtungen bilden klare glänzende Filme aus.

Auch in der Chemikalienbeständigkeit zeigen alle Proben keine Beständigkeit gegen Benzylalkohol und können hierüber nicht unterschieden werden.

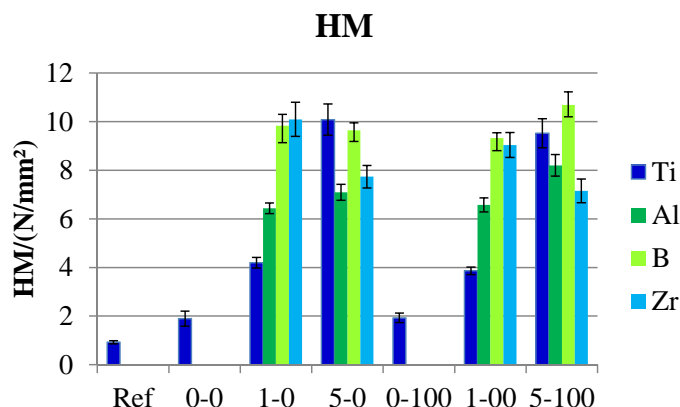


Abbildung 4.50: Martenshärte Einfluss der Metallalkoxide

Durch Zugabe der Metallalkoxide wird die Härte der Beschichtungen deutlich erhöht (Abbildung 4.50). Auch hier ist kein besonderer Einfluss durch TEOS erkennbar. Während Ti die Härte dahingehend beeinflusst, dass mit höherem Zusatz höhere Härtewerte erhalten werden, beeinflusst die Metallalkoxid Konzentration von Al und B die Härte nicht. Die Beschichtungen mit Al bilden härtere Filme und durch die Zugabe von Bor werden Filme mit mittlerer Härte erhalten, unabhängig von der Metallalkoxidkonzentration. Zirkonalkoxide sind von den untersuchten Systemen am reaktivsten, hier wird bei geringer Zugabe von 1 mol% härtere Beschichtungen erhalten als mit 5 mol% Zr.

Die Art des Metallalkoxid beeinflusst die Domänenstruktur stark, wie Abbildung 4.51- Abbildung 4.53 zeigen. Aluminium, mit einer mittleren Reaktivität, bildet eher größere und kompakte Strukturen aus. Die Adhäsionskraftunterschiede sind mit 2-4 nN relativ groß und unterscheiden sich bei den untersuchten Proben nur gering. Al 1-0 zeigt kleinere fein verteilte Strukturen. Mit Erhöhung Aluminiumgehaltes steigt die Domänengröße leicht an (Abbildung 4.51a und b). Durch die Zugabe von 100 mol% TEOS werden die anorganischen Domänen weiter vergrößert und bei Probe Al 5-100 ist zwischen den Bereichen höhere Adhäsionskraftunterschiede zu beobachten, was auf höhere Phasenseparation hindeutet.

Das weniger reaktive Bor (Abbildung 4.52) zeigt kaum Einfluss auf die Domänenstruktur (bis auf B 5-0). Die Beschichtungen benötigten zur vollständigen Durchhärtung länger als die Beschichtungen mit den anderen Metallalkoxiden. Es werden fein verteilte Domänen mit geringen Adhäsionskraftunterschieden erhalten. Die Zugabe von TEOS erzeugt eine noch feinere Struktur und die Adhäsionskraftunterschiede werden leicht gesenkt. Eine klare Aussage über die Funktionsweise des Boralkoxids kann nicht getroffen werden. Durch die niedrigere Reaktivität werden sehr feine Strukturen erhalten.

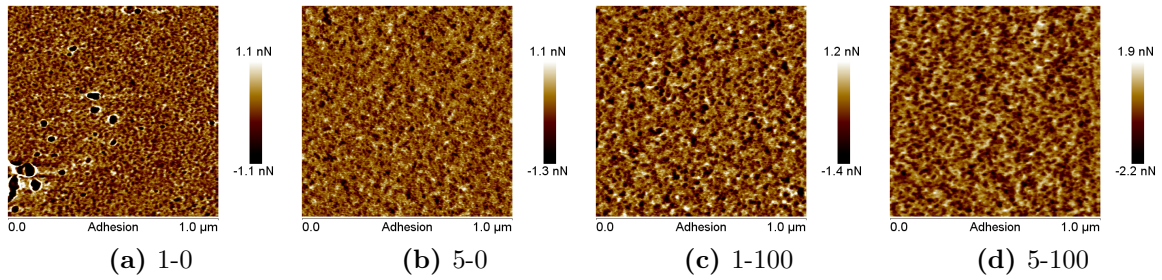


Abbildung 4.51: Adhäsionskraftbilder der Abmischungen mit Aluminium

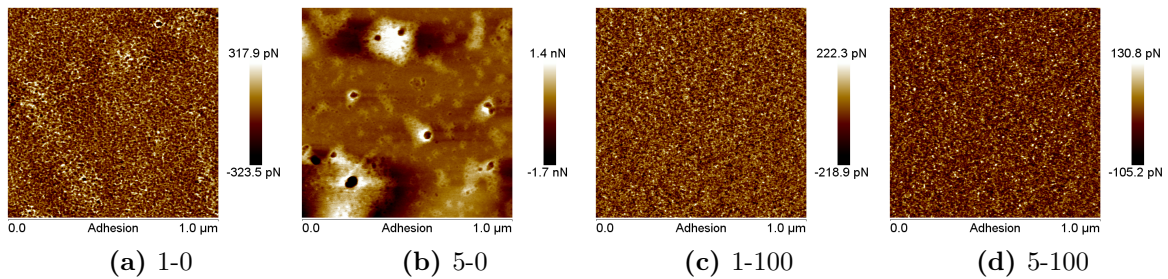


Abbildung 4.52: Adhäsionskraftbilder der Abmischungen mit Bor

Die Beschichtungen mit Zugabe des Zirkoniumalkoxid zeigen eine stärkere Abhängigkeit des Alkoxidgehaltes (Abbildung 4.53). Die Proben Zr 1-0 und Zr 5-0 zeigen relativ große Domänen mit hohen Unterschieden in der Adhäsionskraft (3-3,7 nN), deren Größe mit steigendem Zirkonalkoxidgehalt steigt. Die Kombination von TEOS und Zirkonium erzeugt fein, nahezu homogene Domänenstrukturen mit niedrigen Adhäsionskraftunterschieden (0,6-0,9 nN). Durch die hohe Reaktivität wird somit durch alleinige Zugabe von Zirkoniumbutylat kompakte größere Domänen erzeugt und durch die Kombination von Zirkonium und TEOS interpenetrierende Netzwerke gebildet.

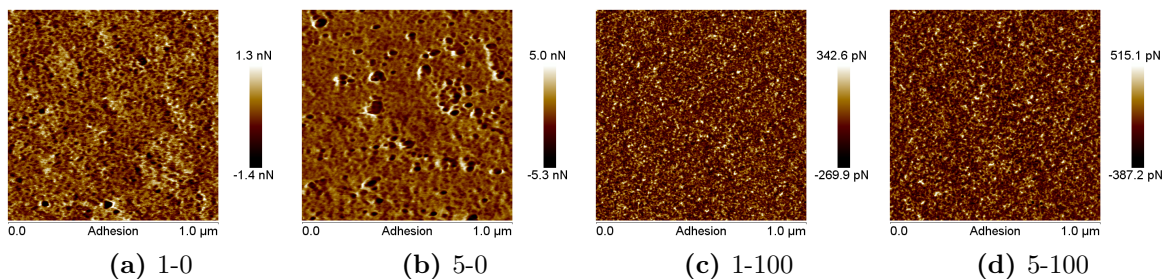


Abbildung 4.53: Adhäsionskraftbilder der Abmischungen mit Zirkonium

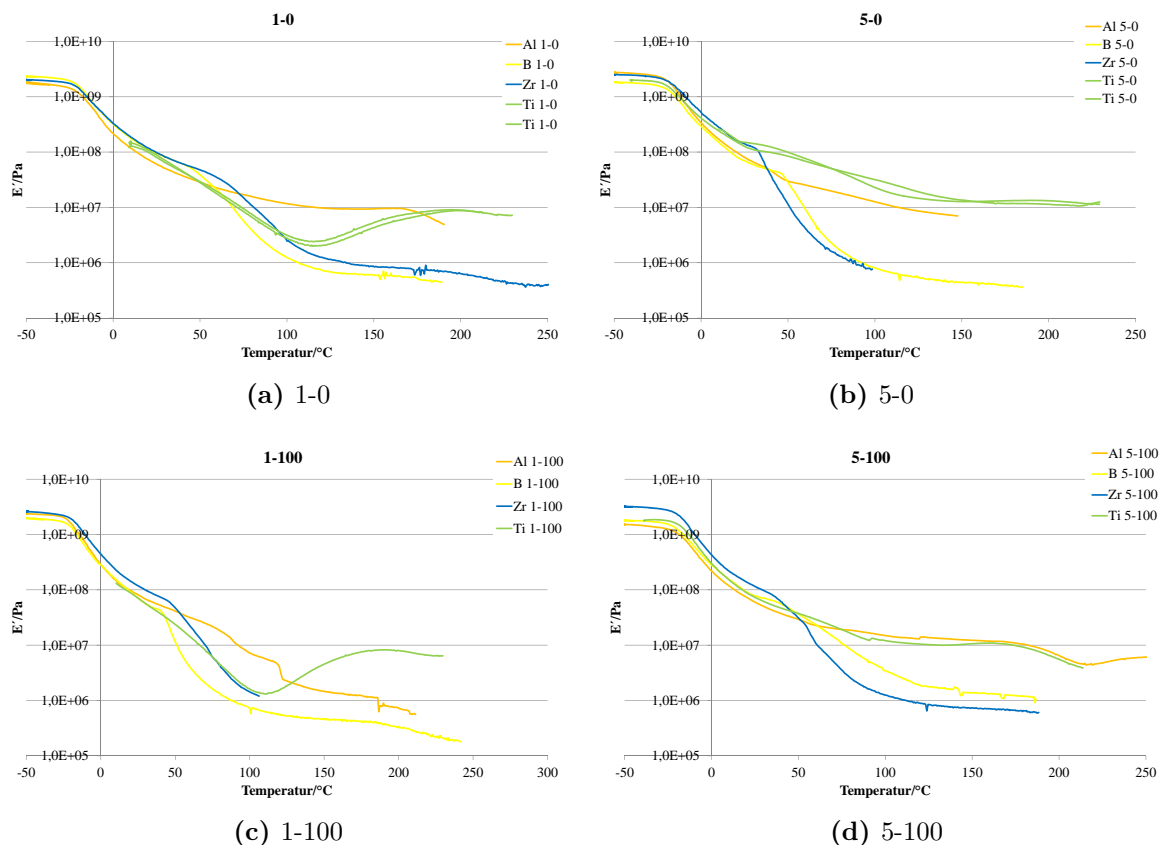


Abbildung 4.54: Kurvenverläufe Speichermodule-Vergleich zwischen den Metallalkoxiden

Über DMA kann man hauptsächlich im Speichermodule Unterschiede zwischen den verschiedenen reaktiven Butylaten feststellen. Die Verläufe der Verlustfaktoren zeigen weder zwischen den Butylaten, noch zwischen den unterschiedlichen Konzentrationen einen signifikanten Unterschied. Alle Beschichtungen (bis auf die 1-0 und 1-100 Abmischungen mit BuTi) zeigen eine hohe Dämpfung, die Kurvenverläufe unterscheiden sich aber nicht voneinander. Über die Vernetzungsdichte können jedoch Unterschiede festgestellt werden (Abbildung 4.54). In allen untersuchten Abmischungen zeigen die Beschichtungen mit Bor- und Zirkoniumbutylat geringere Vernetzungsdichten als die mit Aluminium und BuTi. Dementsprechend besitzen die Beschichtungen mit den Metallalkoxiden mittlerer Reaktivität höhere Vernetzungsgrade als das hochreaktive Zirkonium. Die Beschichtungen des niederreaktiven Borbutylats zeigen ähnlich niedrig vernetzte Filme wie die des Zirkoniums. Eine Möglichkeit hierfür könnte sein, dass das Zirkonium so schnell reagiert, dass keine Anbindung an das Polymer erfolgt, und Nanopartikel, die nur schwach mit dem Polymer wechselwirken gebildet werden. Die geringe Netzwerkdicke der Beschichtungen mit Bor kann auf die geringe Reaktivität des $B(BuO)_3$ zurückgeführt werden, wodurch Bor eher als Kettenverlängerer anstatt eines Vernetzer wirkt.

Die Wasseraufnahme wird ebenfalls von den verwendeten Metallalkoxiden stark beeinflusst. Die Beschichtungen mit 1 mol% zeigen mit 3% Wasseraufnahme guten Schutz gegen Korrosion (Abbildung 4.55a). Sehr gute Barrierewirkungen gegen Wasser zeigen bei den Beschichtungen mit Bor die Abmischungen B 1-0 und B 5-100. Die Beschichtungen mit Zirkonium zeigen keine gute Barrierewirkung gegenüber Wasser (Abbildung 4.55c). Allein Zr 5-0 besitzt eine gute Beständigkeit gegenüber Wasser und somit guten Korrosionsschutz. Die Beschichtungen mit BuTi zeigen geringe Wasseraufnahmen mit den Abmischungen 1-0, 1-100 und 5-100. Hier zeigen die Beschichtungen mit höherem anorganischem Anteil auch höherer Barrierewirkung, was bei den anderen Alkoxiden nicht der Fall ist.

Die EIS-Messungen zeigen, dass die Alkoxide mit niedriger und mittlerer Reaktivität bessere Barriereigenschaften gegenüber Wasser zeigen. Es ist vorstellbar, dass durch hohe Reaktivitäten die Porosität der Beschichtungen erhöht wird und somit die Wasseraufnahme erhöht wird.

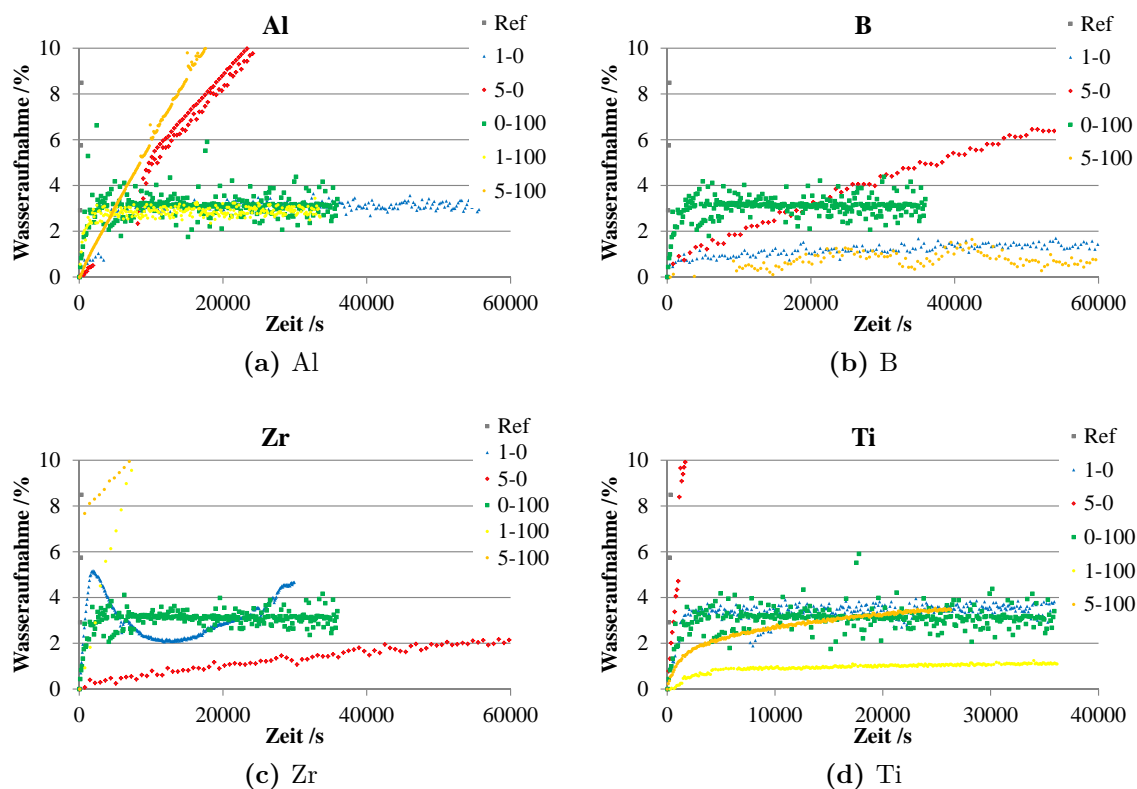


Abbildung 4.55: Wasseraufnahme- Vergleich zwischen den Butylaten

Die Art und Reaktivität der eingesetzten Metallalkoxide beeinflussen die Eigenschaften der Hybridpolymerbeschichtungen. Durch den Einsatz der verwendeten Butylate wird bei untersuchten Beschichtungssystem die Härte signifikant erhöht. Auch die Domänenverteilung wird durch den Einsatz verschiedener Metallalkoxide beein-

flusst. Es kann jedoch kein genereller Zusammenhang zwischen der Reaktivität und den Beschichtungseigenschaften hergestellt werden. Die Ergebnisse deuten an, dass die Konzentration der Metallalkoxidzusätze bei den weniger reaktiven Spezies einen geringeren Einfluss spielt. Das hochreaktive Zirkoniumbutylat bildet weniger harte Beschichtungen mit schlechter Wasserbeständigkeit aus. Anhand der Ergebnisse kann man schlussfolgern, dass die Eigenschaften der Hybridbeschichtungen mit Metallalkoxiden mittlerer Reaktivität (Al, Ti) besser kontrolliert und gesteuert werden können.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine leicht durchführbare und variable Methode zur Synthese von organisch-anorganischen Hybridpolymerbeschichtungen unter milden Bedingungen entwickelt. Des Weiteren wurden die Beschichtungen auf ihre Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bezüglich der organischen Basis und der Einfluss verschiedener Metallalkoxide bezüglich mechanischer Eigenschaften und Beständigkeit gegenüber Benzylalkohol und Wasser getestet.

Die entwickelte 2-Schritt-1-Topf Methode für hydroxyfunktionelle Polymere wurde zunächst an niedermolekularen Modellverbindungen untersucht. Die Synthese wird unter Schutzgas bei Normaldruck durchgeführt. Im ersten Schritt wird die hydroxyfunktionelle Verbindung mit Isophorondiisocyanat, bei 70°C zu einer isocyanatterminierten Spezies umgesetzt. Diese wird im zweiten Schritt bei Raumtemperatur mit Aminopropyltriethoxysilan zum ethoxysilanfunktionellen Produkt umgewandelt. Durch die kovalente Anbindung der Ethoxysilangruppen, welche zur Vernetzung über Bildung von SiO_2 -Gruppen fähig sind, besteht eine feste Bindung zwischen organischen und anorganischen Domänen wodurch gute mechanische Eigenschaften und hohe Beständigkeiten gegen chemische Einflüsse erwartet werden können. Die Methode konnte auf verschiedenen hydroxylhaltige Edukte erfolgreich übertragen werden. Über spektroskopische Untersuchungen und MALDI-TOF Messungen konnten die Reaktionsschritte untersucht, Produkt und einige Nebenprodukte identifiziert und die Härtung über anorganische Domänenbildung nachgewiesen werden.

Zur Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wurde auf der organischen Seite verschiedene hydroxyfunktionelle Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturen und Molmassen (Ethandiol, Diethylenglykol, Hexandiol, Trimethylolpropan, lineare Polyester aus Neopentylglykol und Adipinsäure mit den Molmassen 500 und 1000 g/mol, trifunktionelle Polyester aus Neopentylglykol und Trimellitsäureanhydrid mit ca. 450 g/mol und ein kommerzielles lösemittelfreis Bindemittel) silanisiert. Auf der anorganischen Seite wurden die modifizierten Bindemittel mit verschiedenen Metallalkoxiden (Titan-, Aluminium-, Bor- und Zirkoniumbutylat) als „Härtungskatalysatoren“ und der anorganische Anteil durch Zugabe von Tetraethoxysilan als „Reaktivverdünner“ variiert.

Die Aushärtung der Beschichtungen erfolgte unter konstanten Bedingungen bei 20°C und 50% rel. Luftfeuchtigkeit. Die Eigenschaften der Beschichtungen wurden über optische Begutachtung, Glanzmessung, DMA, Martenshärte und Zugversuchen bestimmt. Der anorganische Anteil und die Zersetzungstemperatur wur-

den mittels TGA ermittelt. Die chemische Beständigkeit wurde gegen Benzylalkohol getestet und die Wasseraufnahme mittels EIS bestimmt. Um die Struktureigenschaftsbeziehungen der Beschichtungen zu untersuchen muss vor allen die Struktur der anorganischen und organischen Domänen aufgeklärt werden. REM- und EDX- Untersuchungen lieferten hier keine Ergebnisse. Über die AFM- Adhäsionskraftbilder kann ein Eindruck über die Phasenstrukturen an der Filmoberfläche gewonnen werden. Somit wurde ein Instrument zur Domänenengößenverteilung gefunden. Zudem konnten die Adhäsionskraftunterschiede als Maß für die Zusammensetzung der Domänen gewonnen werden.

Neben der Molmasse und Struktur konnte auch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen als organischer Einflussfaktor identifiziert werden. Die organische Komponente dominiert bei den meisten Untersuchungen das Eigenschaftsbild der Beschichtungen. Mit zunehmender Molmasse nimmt aufgrund der Segmentbeweglichkeit Glanz und Glasübergangstemperatur zu, Härte und Vernetzungsdichte nehmen ab. Bei der Beständigkeit gegen Benzylalkohol stellt das organische Rückrat das schwache Glied dar und bestimmt daher die Chemikalienbeständigkeit, auch wenn sie durch höhere anorganische Anteile verbessert werden kann. Obwohl die Härte von der Organik dominiert wird, besitzen die anorganischen Zusätze signifikanten Einfluss auf die Härte der Beschichtungen. Nicht-Silan-Alkoxide (Al, B, Ti, Zr) erhöhen die Härte bereits bei geringen Konzentrationen während der anorganische Anteil, der durch die Zugabe von TEOS variiert wurde, kaum Einfluss auf die Härte besitzt. TGA-Untersuchungen konnten zeigen, dass die Reaktivität des Siliziums so gering ist, dass TEOS nur in Kombination mit Titanetetraäthylat in die Beschichtungen eingebaut wird.

Die untersuchten Nicht-Silan-Alkoxide beeinflussen die Domänenstruktur der Beschichtungen sehr stark. Während Aluminium- und Boräthylat bei allen untersuchten Abmischungen eher größere, kompakte (Al) und kleine, fein verteilte Strukturen (B) zeigen, ist die Struktur bei den Beschichtungen mit Titan und Zirkoniumspezies konzentrationsabhängig. Hier wird bei alleiniger Zugabe der Alkoxide eher kompakte Strukturen erhalten, die sich mit steigendem anorganischem Anteil in eher interpretierende Strukturen umwandeln.

Mit der DMA kann der Vernetzungsgrad bestimmt werden und eine Abhängigkeit von der Nicht-Silan-Alkoxidkonzentration ist erkennbar; besonders beim BuTi wird mit zunehmenden Anteil eine Zunahme der Vernetzungsdichte beobachtet. Hier wird auch in Abhängigkeit von der BuTi-Konzentration eine starke Abnahme der Dämpfung erkannt. Der beobachtete Effekt zeigt eine Ähnlichkeit zu dem aus der Kautschukforschung bekannten PAYNE-Effekt und lässt vermuten, dass die Antwort eines anorganischen Füllstoffnetzwerkes (hier der anorganischen Domänen) erhalten wird. Mit Hilfe der Domänenstruktur aus den AFM Aufnahmen lässt sich ein Modell ähnlich zur variablen Netzbogendichte, mit kovalenter Anbindung des Polymers entwickeln. Je nach Größe und Form der anorganischen Domänen werden Bewegungsprozesse im Beschichtungsgefüge behindert, wodurch sich der Verlustfaktor ändert.

Danksagung

Die Durchführung dieser Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung zahlreicher Personen, bei denen ich mich aufs herzlichste bedanken möchte.

An erster Stelle danke ich *Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bremser* und der *Fima Mankiewicz Gebr. & Co.* für diese interessante Aufgabenstellung.

Zudem möchte ich mich bei *Prof. Bremser* für die Betreuung der Arbeit sowie die freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken.

Prof. Dr. Michael Tiemann danke ich für die schnelle und unkomplizierte Bereitschaft das Zweitgutachten zu erstellen.

Die gemeinsamen Diskussionen mit *Dr. Jochen Wehner* und *Dr. Heinz-Wilhelm Wilde* waren stets interessant und lustig und eröffneten mir neue Blickwinkel, Erkenntnisse und Denkipulse.

Gisela Jünemann-Held möchte ich ganz herzlich für die Unterstützung und helfen-den Hände zum Promotionsthema und anderen Projekten danken.

Dr. Sigrid Drecker, Christopher Schulte, Martina Müller, Nadine Buitkamp, Frank Kemmerling und *Dr. Katharina Kleine* danke ich für die Mess-Unterstützung.

Ebenfalls eine große Hilfe waren *Herr Andreas Brinkmann* vom IFAM (MALDI-TOF Messungen), sowie *PD. Dr. Ingo Alig* und *Konrad Hilarius* vom DKI (DETA-Messungen, sowie intensive Diskussion).

Prof. Dr.-Ing. Guido Grudmeier, sowie *Sandra Janke, Romy Regensprunger* und *Oleg Jungmann*, danke ich für die Bereitstellung der elektrochemischen Impedanz Spektroskopie, sowie Hilfe bei der Bedienung und Auswertung.

Meinen Kollegen im AK Bremser danke ich für die Freundschaft, das angenehme Arbeitsklima und für ihre vielfältigen Hilfen.

Oliver, der bei kleinen und großen Problemen immer zur Stelle ist. Vielen, vielen Dank. :)

Katharina, für die gemeinsame lustige, lernintensive und erlebnisreiche Studien- und Promotionszeit. Ich bin gespannt wie es weitergeht.

Vielen Dank an meine Korrekturleser *Sigrid, Karl* und *Stephan*.

Unser *Mittagstisch*, hat mir viele schöne und lustige Stunden bereitet, vielen Dank!
Stephan für seine Unterstützung in großen und kleinen Krisen (auch aus der Ferne)
während der gesamten Promotionszeit und besonders während der Schreibphase.

Besonders herzlich möchte ich mich bei *meinen Eltern* und *meinen Geschwistern*
bedanken, deren Unterstützung und Liebe entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit
beigetragen haben.

Literaturverzeichnis

- [1] Stempflé P., Pantalé O., Rousseau M., Lopez E., Bourrat X., Mechanical properties of the elemental nanocomponents of nacre structure, *Materials Science and Engineering: C* **2010**, 30(5):715–721.
- [2] Barthelat F., Nacre from mollusk shells: a model for high-performance structural materials., *Bioinspiration & biomimetics* **2010**, 5(3):035001–035009.
- [3] Thomas Brock, Michael Groteklaes P.M., *Lehrbuch der Lacktechnologie*, Vincentz Network GmbH & Co KG, 2. Auflage, **2000**.
- [4] Baekeland L.H., The Synthesis, Constitution, and Uses of Bakelite, *Industrial & Engineering Chemistry* **1909**, 1(3):149–161.
- [5] Sharp K., Inorganic-organic hybrid materials, *Advanced Materials* **1998**, 10(15):1243–1248.
- [6] Kickelbick G., *Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage, **2007**.
- [7] Rahimi A., Inorganic and Organometallic Polymers: A Review, *Polymer Journal* **2004**, 13(2):149–164.
- [8] Haas K.H., Rose K., Hybrid Inorganic / Organic Polymers with Nanoscale Building Blocks : Precursors, Processing, Properties and Applications, *Review of Advanced Material Science* **2003**, 5:47–52.
- [9] Manners I., *Synthetic Metal Containing Polymers*, **2004**.
- [10] Beari F., Brand M., Jenkner P., Lehnert R., Metternich H.J., Monkiewicz J., Siesler H., Organofunctional alkoxysilanes in dilute aqueous solution: new accounts on the dynamic structural mutability, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 625:208–216.
- [11] Sanchez C., Bellville P., Popall M., Nicole L., Hybrid materials themed issue, *Chemical Society Reviews* **2011**, 40(2):453–1152.
- [12] Mackenzie J., Bescher E., Some Factors Governing the Coating of Organic Polymers by Sol-Gel Derived Hybrid Materials, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, 27:7–14.
- [13] Karandikar V.C., Hybrid Polymers for High Performance Coatings, in *Paint-india*, Bombay, 55–74.

- [14] Bourgeat-Lami E., Tissot I., Lefebvre F., Synthesis and Characterization of SiOH-Functionalized Polymer Latexes Using Methacryloxy Propyl Trimethoxysilane in Emulsion Polymerization, *Macromolecules* **2002**, *35*(16):6185–6191.
- [15] Chattopadhyay D.K., Zakula A.D., Webster D.C., Organic-inorganic Hybrid Coatings prepared from Glycidyl Carbamate Resin, 3-aminopropyl trimethoxy silane and Tetraethoxyorthosilicate, *Progress in Organic Coatings* **2009**, *64*(2-3):128–137.
- [16] Ballard R.L., Tuman S.J., Fouquette D.J., Stegmiller W., Soucek M.D., Effects of an Acid Catalyst on the Inorganic Domain of Inorganic-Organic Hybrid Materials, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*(3):726–735.
- [17] Moon J.H., Han H.S., Shul Y.G., Jang D.H., Ro M.D., Yun D.S., A study on UV-curable coatings for HD-DVD: Primer and top coats, *Progress in Organic Coatings* **2007**, *59*(2):106–114.
- [18] Wagner G., Für Maßgeschneiderte Oberflächen Multifunktionelle Nanolacke, *Korrosionsschutz: JOT-Special* **2009**:8–10.
- [19] Chen Y., Jin L., Xie Y., Sol-Gel Processing of Organic-Inorganic Nanocomposite Protective Coatings, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998**, *738*:735–738.
- [20] Rout T.K., Gaikwad A.V., Lee V., Banerjee S., Hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection of low carbon steel: A substrate -integrated and scalable active - passive approach, *Journal of Materials Research* **2011**, *26*(06):837–844.
- [21] Hager H.E., Johnson C.J., Wong C.M., US3077885, **2000**.
- [22] Blohowiak K.Y., Osborne J.H., Krienke K.A., US5939197, **1999**.
- [23] Rerillon J.L., Dubanchet A., US201008181322A1, **2010**.
- [24] Berrux A., Barcikowski G., EP2206801A1, **2010**.
- [25] Boulud H., Pessayre S., DE6021154154T2, **2006**.
- [26] Gaud V., Rouge F., US20110015304A1, **2011**.
- [27] Lours T., Chaput F., EP1939150A1, **2008**.
- [28] Fukunaga Y., Tsuji Y., Ikeda M., US5706064, **1998**.
- [29] Groenewolt M., Highly scratch resistant coatings for automotive applications, *Progress in Organic Coatings* **2008**, *61*(2-4):106–109.
- [30] Pomogailo A.D., Kestelman V.N., The Sol - Gel Process in Formation of Hybrid Nanocomposites, in *Metallopolymer Nanocomposites*, Band 1971, Kapitel 7, Springer, Berlin Heidelberg, **2005**, 273–318.

- [31] Liu Y., Qiang J., Jing X., Synthesis and Properties of a Novel Hyperbranched Borate, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*:3473–3476.
- [32] Colquhoun H.M., Herbertson P.L., Wade K., Polyetherketones Based on para-Carborane, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1996**, *34*:2521–2523.
- [33] Noonan K.J.T., Gates D.P., Inorganic and organometallic polymers, *Annual Reports Progress in Chemistry Section A (Inorganic Chemistry)* **2007**, *103*:407.
- [34] Rehahn M., Organic / inorganic hybrid polymers, *Acta Polymerica* **1998**, *49*:201 – 224.
- [35] Stöber W., Fink A., Bohn E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*(1):62–69.
- [36] Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-Gel-Science*, Academic Press, **1990**.
- [37] Livage J., Henry M., Sanchez C., Sol-Gel Chemistry of Transitionmetaloxides I, *Progress in Solid State Chemistry* **1988**, *18*:259–341.
- [38] Sanchez C., Livage J., Henry M., Babonneau F., Chemical modification of alkoxide precursors, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, *100*(1-3):65–76.
- [39] Voronkov M.G., *Heterolytic cleavage reactions of the siloxane bond*, **1990**.
- [40] Aelion R., Loebel A., Eirich F., Hydrolysis of Ethyl Silicate, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*(12):5705–5712.
- [41] Klein L.C., Sol-Gel Processing of Silicates, *Annual Review of Materials Science* **1985**, *15*(1):227–248.
- [42] Pouxviel J., J. Boilot J.B., Lallemand J., NMR study of the sol/gel polymerization, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, *89*:345–360.
- [43] Assink R.A., Kay B.D., Sol-gel Kinetics I. Functional Group Kinetics, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, (2-3):359–370.
- [44] Hollemann A., Wieberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 91. Auflage, **1985**.
- [45] Iler R.K., *The chemistry of silica*, Wiley, New York, **1979**.
- [46] Sommer L.H., Parker G.A., Lloyd N.C., Frye C.L., Michael K.W., Stereochemistry of Asymmetric Silicon. IV. The Sn2-Si Stereochemistry Rule for Good Leaving Groups, *Organic and Biological Chemistry* **1966**, *89*(4):857–861.
- [47] Pohl E.R., Osterholz F., Kinetics and mechanism of aqueous hydrolysis and condensation of alkyltrialkoxysilanes, in H. Ishida, G. Kumar (Herausgeber), *Molecular characterisation of composite interfaces*, Plenum Press, New York, London, **1985**, 157–170.

- [48] Ignatyev I.S., Montejó M., López González J.J., Theoretical study of the mechanisms of the hydrolysis and condensation reactions of silicon and titanium alkoxides: similarities and differences, *Dalton transactions* **2010**, 39(30):6967–73.
- [49] Glasser L.S.D., Lachowski E.E., Silicate Species in Solution Part 1 Experimental Observations, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1980**, (3):393–398.
- [50] Glasser L.S.D., Lachowski E.E., Silicate Species in Solution Part 2 The Structure of Polymeric Species, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1980**, (3):399–402.
- [51] Grubb W.T., A Rate Study of the Silanol Condensation Reaction at 25°C in Alcoholic Solvents, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76(13):3408–3414.
- [52] Swain C.G., Esteve R.M., Jones R.H., Organosilicon Chemistry: The Mechanisms of Hydrolysis of Triphenylsilyl Fluoride and Triphenylmethyl Fluoride in 50% Water-50% Acetone Solution, *Journal of the American Chemical Society* **1949**, 71(3):965–971.
- [53] Riedel E., Janiak C., *Anorganische Chemie*, Berlin, 4. Auflage, **1999**.
- [54] J. Whitehead, Organic Titanium Compounds, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 176–245.
- [55] Crisan M., Raileanu M., Ianculescu A., Crisan D., Dragan N., Sol-Gel-TiO₂-Based Oxid Systems, in R.E. Morris (Herausgeber), *The Sol-Gel Process*, Kapitel 1, Nova Science Publishers, Inc., New York, **2011**, 1–137.
- [56] Yoldas B.E., Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃, *Journal of Material Science* **1975**, 10(11):1856–1860.
- [57] Kriz O., Casensky B., Lycka A., Fusek J., Hermanek S., ²⁷Al NMR Behavior of Aluminium Alkoxides, *Journal of Magnetic Resonance* **1984**, 60:375–381.
- [58] Cheng X., Liu Y., Chen D., Mechanisms of hydrolysis-oligomerization of aluminum alkoxide Al(OC₃H₇)₃, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115(18):4719–28.
- [59] Flory P.J., Thermodynamics of Heterogeneous Polymers and Their Solutions, *The Journal of Chemical Physics* **1944**, 12(11):425.
- [60] Huggins M.L., Some Properties of Solutions of Long-Chain Compounds, *The Journal of Physical Chemistry A* **1941**, 46(1):151–158.
- [61] Strobl G., *The Physics of Polymers*, Band 119, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 3. Auflage, **1997**.
- [62] Milczewska K., Voelkel A., The Use of Flory - Huggins Parameters as a Measure of Interactions in Polymer-Filler Systems, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2006**, 44:1835–1862.

- [63] Cahn J.W., Critical Point Wetting, *The Journal of Chemical Physics* **1977**, 66(8):3667.
- [64] Wiltzius P., Bates F.S., Heffner W.R., Spinodal Decomposition in Isotopic Polymer Mixtures, *Physical Review Letters* **1988**, 60(15):1538–1541.
- [65] Cubillas P., Anderson M.W., Synthesis Mechanism : Crystal Growth and Nucleation, in *Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications*, **2010**, 1–50.
- [66] Tokuyama M., Enomoto Y., Dynamics of Crossover from Diffusion Growth to Coarsening in Quenched Binary Mixtures, *International Journal of Thermophysics* **1994**, 15(6):1145–1155.
- [67] Lifshitz I.M., Slyozov V., The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1961**, 19:35–50.
- [68] Sagui C., Grant M., Theory of nucleation and growth during phase separation, *Physical Review E* **1999**, 59(4):4175–4187.
- [69] Glotzer S.C., Computer Simulations Of Spinodal Decomposition In Polymer Blends, in D. Stauffer (Herausgeber), *Annual reviews of computational physics, Band 2*, World Scientific, **1995**, 1–46.
- [70] de Gennes P.G., Dynamics of fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, 72(9):4756.
- [71] Binder K., Collective Diffusion, Nucleation, and Spinodal Decomposition in Polymer Mixtures, *The Journal of Chemical Physics* **1983**, 79(12):6387.
- [72] Bartolotta A., Calandra P., Indication of Local Phase Separation in Polyimide/Silica Hybrid Polymers, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2010**, 211(16):1784–1792.
- [73] Qin J., Zhao H., Liu X., Zhang X., Gu Y., Double phase separation in preparing polyimide silica hybrid films by sol-gel method, *Polymer* **2007**, 48(12):3379 – 3383.
- [74] Zoppi R.A., Nunes S.P., Hybrids of poly (ethylene oxide-co- epichlorhydrin) and silica: phase separation, morphology and thermal properties, *Polymer* **1998**, 39(25):6195–6203.
- [75] Silveira K.F., Yoshida I.V.P., Nunes S.P., Phase separation in PMMA/silica sol-gel systems, *Polymer* **1995**, 36(7):1425–1424.
- [76] Nakanishi K., Kanamori K., Phase Separation in Sol-Gel Systems of Organic-Inorganic Hybrids, *Advances in Science and Technology* **2006**, 45:759–768.
- [77] Itagaki A., Phase Separation in Sol-Gel System Containing Mixture of 3- and 4-Functional Alkoxysilanes, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, 26:153–156.
- [78] Wolfgang Bergmann, *Werkstofftechnik 1: Grundlagen*, 6. Auflage, **2008**.

- [79] Ehrenstein G., G. Riedel, Trawiel P., *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, Hanser Verlag, 2. Auflage.
- [80] R. Kohlrausch, Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche, in J. Poggendorff (Herausgeber), *Annalen der Physik und Chemie*, Band 1, Johann Ambrosius Barth, **1854**, 56–82.
- [81] Williams G., Watts D.C., Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function, *Transactions of the Faraday Society* **1969**, 66:80–85.
- [82] Havriliak S., Negami S., A Complex Plane Analysis of alpha-Dispersions in Some Polymer Systems, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* **1966**, 14(1):99–117.
- [83] Ian Macmillan Ward J.S., *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*, John Wiley and Sons, 2. Auflage, **2004**.
- [84] Daoud M., de Gennes P.G., Some Remarks on the Dynamics of Polymer Melts, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1979**, 17(11):1971–1981.
- [85] Brochard F., de Gennes P.G., Dynamics of Confined Polymer Chains, *The Journal of Chemical Physics* **1977**, 67(1):52.
- [86] Ackermann J., Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA(VP) und ULTRA, **2004**.
- [87] Bowen W.R., Hilal N., *Atomic Force Microscopy in Progress*, Elsevier Ltd, 1. Auflage, **2009**.
- [88] Schmitz I., Schreiner M., Friedbacher G., Grasserbauer M., Phase imaging as an extension to tapping mode AFM for the identification of material properties on humidity-sensitive surfaces, *Applied Surface Science* **1997**, 115(2):190–198.
- [89] McLean R.S., Sauer B.B., Tapping-Mode AFM Studies Using Phase Detection for Resolution of Nanophases in Segmented Polyurethanes and Other Block Copolymers, *Macromolecules* **1997**, 30(26):8314–8317.
- [90] Loos J., The Art of SPM: Scanning Probe Microscopy in Materials Science, *Advanced Materials* **2005**, 17(15):1821–1833.
- [91] Radmacher M., Fritz M., Cleveland J.P., Walters D.A., Hansmat P.K., Imaging Adhesion Forces and Elasticity of Lysozyme Adsorbed on Mica with the Atomic Force Microscope, *Langmuir* **1994**, 10(23):3809–3814.
- [92] Rotsch C., Radmacher M., Mapping Local Electrostatic Forces with the Atomic Force Microscope, *Langmuir* **1997**, 13(10):2825–2832.
- [93] Chaiyut N., Amornsakchai T., Thanawan S., Force Volume Imaging of Defects in Highly Drawn High-Density Polyethylene, *Polymer Testing* **2007**, 26(3):396–401.

- [94] Pittenger B.B., Erina N., Su C., Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM, **1993**.
- [95] Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D., Surface Energy and the Contact of Elastic Solids, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1971**, 324(1558):301–313.
- [96] Seidel W., *Werkstofftechnik: Werkstoffe - Eigenschaften - Prüfung - Anwendung*, Hanser, 7. Auflage, **2007**.
- [97] Herrmann K., *Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen: Grundlagen und Überblick zu modernen Verfahren*, Expert Verlag, **2007**.
- [98] Grellmann W., *Kunststoffprüfung*, Hanser, **2005**.
- [99] Schmidt V.M., *Elektrochemische Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH, **2003**.
- [100] Barsoukov E., Macdonald J.R. (Herausgeber), *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2. Auflage, **2005**.
- [101] van Westing E.P.M., Ferrari G.M., de Witt J., The Determination of Coating Performance Using Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrochimica Acta* **1994**, 39(7):899–910.
- [102] Nguyen V., Perrin F., Vernet J., Water permeability of organic/inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel method: a comparison between gravimetric and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models, *Corrosion Science* **2005**, 47(2):397–412.
- [103] Brasher D.M., Kingsbury A.H., Electrical Measurements in the Study of Immersed Paint Coatings on Metal. I. Comparison Between Capacitance and Gravimetric Methods of Estimating Water-Uptake, *Journal of Applied Chemistry* **1954**, 4:62–72.
- [104] Poth U., *Polyester und Alkydharze*, Vincentz, Hannover, **2005**.
- [105] Rochery M., Vroman I., Lam T.M., Kinetic Model for the Reaction of IPDI and Macrodiols: Study on the Relative reactivity of Isocyanate Groups, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **2000**, 37(3):37–41.
- [106] Lorenz O., Decher H., Rose G., NCO-Prepolymere aus Diisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1984**, 122(1954):83–99.
- [107] C. Naegeli, A. Tyabji L.C.u.F.L., Über die Einwirkung von Wasser auf aromatische Isocyanat-säure-ester, *Helvetica Chimica Acta* **1938**, 21(1):1100–1126.
- [108] Schwetlick K., Noack R., Kinetics and Catalysis of Consecutive Isocyanate Reactions. Formation of Carbamates, Allophanates and Isocyanurates, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1995**, 95(2):395–402.

- [109] Hatada K., Ute K., Peter Pappas S., E,Z assignments of isophorone diisocyanate (IPDI) and their implications on the relative reactivity of the isocyanate groups, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* **1987**, 25(12):477–480.
- [110] Hauptmann G., Dorner K.h., Hocker J., Illger H.W., Pfisterer G., Chemische und physikalische Vorgänge bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1981**, 98(1597):237–253.
- [111] Hoebbel D., Pitsch I., Jancke H., Costisella B., NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von 3-Aminopropyltriethoxysilan mit Kieselsäurelösungen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1990**, 588(1):199–207.
- [112] Launer P.J., Infrared Analysis of organosilicon compounds: Spectra-structure correlations, in B. Arkles (Herausgeber), *Silicon compounds: register and review*, Petrarch Systems, **1987**, 100–104.
- [113] Rekondo A., Fernández-Berridi M., Irusta L., Synthesis of silanized polyether urethane hybrid systems. Study of the curing process through hydrogen bonding interactions, *European Polymer Journal* **2006**, 42(9):2069–2080.
- [114] Surivet F., Lam T.M., Pascault J.P., Control synthesis of isocyanate and alkoxy-silane terminated macromers, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1991**, 29(13):1977–1986.
- [115] Ni H., Skaja A.D., Soucek M.D., Acid-catalyzed moisture-curing polyurea/polysiloxane ceramer coatings, *Progress in Organic Coatings* **2000**, 40:175–184.
- [116] Ni H., Simonsick W.J., Skaja A.D., Williams J.P., Soucek M.D., Polyurea / polysiloxane ceramer coatings, *Progress in Organic Coatings* **2000**, 38:97–110.
- [117] Surivet F., Lam T.M., Pascault J.P., Phami Q.T., Organic-Inorganic Hybrid Materials. 1. Hydrolysis and Condensation Mechanisms Involved in Alkoxysilane-Terminated Macromonomers, *Macromolecules* **1992**, 25(17):4309–4320.
- [118] Attenburrow G.E., Bassett D.C., Microhardness studies of chain-extended PE : III. Correlation with yield stress and elastic modulus, *Polymer* **2000**, 41:5431–5435.
- [119] Menard K.P., *Dynamic mechanical analysis : a practical introduction*, CRC Press, 2. Auflage, **2008**.
- [120] Chen Y.C., Zhou S.X., Yang H.H., Wu L.M., Interaction and Microstructure of Polyurethane/Silica Hybrid Films Prepared by Sol-Gel Process, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2006**, 37(1):39–47.

- [121] Mélé P., Da Silva C., Marceau S., Brown D., De Puydt Y., Albérola N., Analysis of the Viscoelastic Behavior of Silica Filled Rubber: Prediction of the Interphase Properties, *Macromolecular Symposium* **2003**, *194*:185–190.
- [122] Katti A., Shimpi N., Roy S., Lu H., Fabrizio E.F., Dass A., Capadona L.A., Leventis N., Chemical, Physical, and Mechanical Characterization of Isocyanate Cross-linked Amine-Modified Silica Aerogels, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*(2):285–296.
- [123] Merabia S., Sotta P., Long D.R., A Microscopic Model for the Reinforcement and the Nonlinear Behavior of Filled Elastomers and Thermoplastic Elastomers (Payne and Mullins Effects), *Macromolecules* **2008**, *41*(21):8252–8266.
- [124] Chazeau L., Brown J.D., Yany L.C., Modulus Recovery Kinetics and Other Insights Into the Payne Effect for filled Elastomers, *Polymer Composites* **2000**, *21*(2).
- [125] Böhm J., *Der Payneeffekt : Interpretation und Anwendung in einem neuen Materialgesetz für Elastomere*, Dissertation, Universität Regensburg, **2001**.
- [126] Brown D., Marcadon V., Me P., Effect of Filler Particle Size on the Properties of Model Nanocomposites, *Macromolecules* **2008**, *41*:1499–1511.

Abkürzungsverzeichnis

$a(t)$	allgemeiner zeitabhängiger Modul
χ_{EN}	Elektronegativität
χ_{HG}	Flory-Huggins-Parameter
δ	partielle Teilladung
Φ	Volumenbruch einer Komponente
Ψ	Kraft /Feld
$\tan \delta$	Verlustfaktor
E''	Verlustmodul
E'	Speichermodul
E^*	komplexer E-Modul
G_m	freie Mischungsenthalpie
K_M	Polyesterkonstante
M_p	Molmasse Polyester
M_q	Molmasse Strukturelement
S_N2	nukleophile Substitution 2. Ordnung
T_g	Glasübergangstemperatur
1150	Desmophen 1150
A	Ausbeutemasse
AFM	Rasterkraftmirkoskopie
Al	Aluminium
AMEO	Aminopropyltriethoxysilan

B	Bor
C	Kapazität
C2	1,2-Ethandiol
DEG	Diethylenglykol
DMA	dynamisch mechanische Analyse
EIS	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
H	Wasserstoff
HD	1,6-Hexandiol
HM	Martenshärte
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IPDI	Isophorondiisocyanat
k	Boltzmannkonstante
KOH	Kaliumhydroxid
KW	Keimbildung und Wachstum
lin 1000	linearer Polyester M=1000 g/mol
lin 500	linearer Polyester M=500 g/mol
M	Metall
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OH	Hyroxylgruppe
OHZ	Hydroxylzahl
PSE	Periodensystem der Elemente
q	Anzahl Strukturelemente
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE	spinodale Entmischung

Si	Silizium
SZ	Säurezahl
T	Temperatur
TEOS	Tetraethoxysilan
Ti	Titan
TMOS	Tetramethoxysilan
TMP	Trimethylolpropan
TMSA-NPG	trifunktioneller Polyester aus TMSA und NPG
Z	Impedanz
Zr	Zirkonium