

Silika-Hybridmaterialien für Antifogging-Beschichtungen

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Ingo Zeitler

aus Kastl

2008

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

Abgabe der Arbeit: 20. März 2008

Wissenschaftliches Kolloquium: 24. Juli 2008

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Jürgen Senker	Vorsitzender
Prof. Dr. Heinz Hoffmann	Erstgutachter
Prof. Dr. –Ing. Günther Ziegler	Zweitgutachter
Prof. Dr. Thomas Hellweg	

Danksagung

Die experimentellen Arbeiten wurden von Juli 2005 bis Januar 2008 im Bayreuther Zentrum für Kolloide und Grenzflächen an der Universität Bayreuth unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Heinz Hoffmann durchgeführt.

Ich bedanke mich sehr herzlich für die vielfältige Unterstützung in jeder Art...

- bei meinem Chef, Herrn Prof. Dr. Heinz Hoffmann für das Angebot einer Promotionsarbeit und das interessante Thema. Die stetige Diskussionsbereitschaft und Unterstützung waren für mich von großer Hilfe.
- bei Herrn Dr. Schroers, Herrn Dr. Steidl und Herrn Dr. Pfeuffer von der BASF Construction Chemicals GmbH in Trostberg für die finanzielle Übernahme der Kosten der gesamten Doktorarbeit im Rahmen eines gemeinschaftlichen Projektes und die ständige Diskussionsbereitschaft sowie die große Unterstützung.
- bei Herrn Benjamin Gossler für seine sehr kompetente Arbeit bei der Erstellung von REM-Aufnahmen unter schwierigsten Bedingungen.
- bei Frau Ute Kuhn für die Anfertigung der sehr zahlreichen thermogravimetrischen Messungen.
- bei meinen Laborkollegen, Dieter Gräbner, Dominikus Huttner, Wolfgang Seidl, Jürgen Thun und Christian Wolf sowie Hanno Röttenbacher für die angenehme Atmosphäre im Labor und die langen, aufschlussreichen Diskussionen über die unterschiedlichsten Themen.
- bei meinen Hauptpraktikanten, die mir sehr viel Laborarbeit abgenommen und einen wesentlichen Teil zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.
- bei Herrn Karl-Heinz Lauterbach und Frau Christa Becher für ihre Hilfe bei den alltäglichen Problemen des Laboralltags.
- bei allen anderen Personen, die hier nicht namentlich erwähnt wurden und mir während meiner Promotion hilfsbereit zur Seite standen.
- schließlich ganz herzlich bei meiner Familie sowie meinen Freunden und vor allem bei Marina für ihren liebevollen Beistand während der Promotionszeit.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Allgemeines zu Silica-Gelen und Aerogelen	3
1.2. Problemstellung und Zielsetzung	6
2. Theoretische Grundlagen	8
2.1. Der Sol-Gel-Prozess	8
2.1.1. Hydrolyse und Kondensation	8
2.2. Modifizierte Silica-Gele (Hybridmaterialien)	14
2.2.1. Sterische Fixierung von Partikeln	15
2.2.2. Einlagerung von Polymeren in das SiO ₂ -Gerüst	15
2.2.3. Seitenkettenmodifizierung	15
2.2.4. Verbundene Netzwerke	16
2.3. Der Antifogging-Effekt	17
3. Material und Methoden	21
3.1. Methoden	21
3.1.1. Herstellung von SiO ₂ -Gelen	21
3.1.2. Herstellung von Beschichtungen	21
3.2. Rheologie	22
3.3. Trocknungsmethoden	27
3.3.1. Trocknung der Gele	29
3.3.2. Trocknung der Filme	31
3.4. Ermittlung der spezifischen Oberfläche – BET	31
3.5. REM - Aufnahmen	35
3.6. Thermogravimetrie und DSC	37
3.6.1. Thermogravimetrie	37
3.6.2. Dynamische Differenzkalorimetrie - DSC	37
3.7. Luftfeuchte-Adsorptionsmessungen	37
3.7.1. Gelkörper	38
3.7.2. Filme	39
3.8. Mechanische Eigenschaften	41
3.8.1. Bestimmung der Schichtdicke - Standardtest	41
3.8.2. Kratztest	42
3.8.3. Universalhärte H _U	42
3.9. Verwendete Chemikalien	44
3.10. Verwendete Silica-Precursor	46
4. Synthese von Silica-Gelen	48
4.1. Einflussfaktoren auf das Netzwerkwachstum	49
4.1.1. Einfluss des pH-Wertes	49
4.1.2. Einfluss verschiedener Salze	52
4.1.3. Die Rolle des Oberflächenpotentials	55
4.2. Rheologische Eigenschaften der Silica-Gele	58

4.3.	Überkritische Trocknung.....	60
4.4.	BET-Messungen	64
4.5.	REM Aufnahmen	65
4.6.	Thermogravimetrie + Sinterung.....	66
4.6.1.	Thermogravimetrie.....	66
4.6.2.	Sinterung	68
4.7.	Adsorptionsmessungen	69
4.8.	Antifogging-Eigenschaften der Silica-Gele.....	75
5.	Seitenkettenmodifizierung des Gelgerüsts	76
5.1.	Zusatz von Polyhydroxysilan PHS	76
5.1.1.	Rheologie	80
5.1.2.	Überkritische Trocknung.....	81
5.1.3.	BET-Messungen.....	86
5.1.4.	REM-Aufnahmen	87
5.1.5.	Thermogravimetrie.....	89
5.1.6.	Adsorptionsmessungen.....	89
5.2.	Zusatz eines kationischen Precursors - Al	89
5.2.1.	Rheologie	94
5.2.2.	Überkritische Trocknung.....	95
5.2.3.	BET-Messungen.....	98
5.2.4.	REM-Aufnahmen	99
5.2.5.	Adsorptionsmessungen.....	101
5.2.6.	Thermogravimetrie.....	104
6.	Einbau hydrophober organischer Polymere.....	107
6.1.	Charakterisierung der nassen Gele	108
6.2.	Rheologie.....	111
6.3.	Überkritische Trocknung.....	114
6.4.	BET	116
6.5.	REM-Aufnahmen.....	119
6.6.	Adsorptionsmessungen	121
6.7.	Thermogravimetrie, DSC und Schmelzversuche	124
6.7.1.	Thermogravimetrische Messungen	124
6.7.2.	DSC - Messungen	128
6.7.3.	Schmelzversuche	130
7.	Einbau hydrophiler organischer Polymere.....	134
7.1.	Charakterisierung der nassen Gele	135
7.1.1.	Polyacrylsäure	135
7.1.2.	P-DADMAC	138
7.2.	Rheologie.....	140
7.3.	Überkritische Trocknung.....	142
7.4.	BET	150
7.5.	Trocknung an Luft.....	152
7.6.	REM-Aufnahmen.....	154
7.7.	Adsorptionsmessungen	158

7.8.	Thermogravimetrie.....	161
8.	Beschichtungen auf Silica-Basis.....	163
8.1.	Tauchbeschichtungen und Spin-Coating mit Polymer-TGOS-Solen.....	165
8.2.	Probleme und Lösungsansätze.....	169
8.3.	Superhydrophile Polymere mit Fließgrenzen.....	170
8.3.1.	Rheologische Eigenschaften der reinen Polymere	171
8.3.2.	Rheologische Eigenschaften der Polymer-SiO ₂ -Sole	174
9.	Anti-Fogging Filme	176
9.1.	Trocknung der Beschichtungen.....	177
9.2.	Härte	180
9.3.	Absorptionskapazitäten.....	186
9.3.1.	Adsorptionseigenschaften von reinem Floatglas	187
9.3.2.	Absorption unterschiedlicher Polymer-Filme	189
9.3.3.	Absorption von Polymer-SiO ₂ -Filmen	196
9.4.	Wirkungsbereich.....	208
10.	Zusammenfassung - Summary	210

Abkürzungsverzeichnis

α	Titrationgrad
A1	N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethyl-ammoniumchlorid
Abb.	Abbildung
BET	Brunauer, Emmett und Teller – Verfahren für die Ermittlung der spez. Oberfläche
CBP	Carbopol
DSC	Differential-Scanning-Calorimetrie (Dynamische Differenzkalorimetrie)
DTA	Differential-Thermoanalyse
G'	Speichermodul (rheologische Größe)
G''	Verlustmodul (rheologische Größe)
H_U	Universalhärte
H_V	Vickers-Härte
HV	Hochvakuum
η	Viskosität
η^*	komplexe Viskosität
IEP	Isoelektrischer Punkt des Kiesel sols (pH 1,5 – 2,5)
IPN	Interpenetrating Network
Kap.	Kapitel
mol%	Molprozent
M	molare Masse
n_{D20}	Lichtbrechungsindex bei 20°C
PAA	Polyacrylsäure
PC	Polycarbonat
P-DADMAC	Poly-diallyldimethyl-ammoniumchlorid
PE	Polyethylen

PEI	Polyethylenimin
PHS	Polyhydroxysilan
PMMA	Polymethylmethacrylat
PSS	Polystyrolsulfonsäure
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVP	Polyvinylpyrrolidon
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie
TEOS	Tetraethoxysilan
TGOS	Tetraglykoxysilan
TGLYOS	Tetraglyceroxysilan
TMOS	Tetramethoxysilan
T _g	Glasübergangstemperatur von Polymeren
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UST	Universal-Surface-Tester
ÜKT	Überkritische Trocknung
vol%	Volumenprozent
VE	vollentsalzt
wt%	Gewichtsprozent

1. Einleitung

Nanopartikel, Nanotechnologie, Nanowissenschaften - „**Nano**“ - ein Wort, das von der Industrie gern verwendet wird um das Interesse der Kunden an den Produkten zu steigern – eigentlich nur eine Größeneinheit – Nanometer [nm] – die die winzig kleine Länge von 10^{-9} m beschreibt. Strukturen im Nanometerbereich werden von vielen Forschern auf den unterschiedlichsten Gebieten untersucht. Der Grund dafür ist, dass diese winzigen Strukturen einen maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften der daraus gebildeten Stoffe haben. Als Beispiel hierfür kann zum Beispiel der Lotus-Effekt erwähnt werden, der wie der Name schon sagt, durch Untersuchungen an der Oberfläche der Blätter einer Lotus-Pflanze entdeckt worden ist. Es sind letzten Endes Strukturen im Nanometer-Bereich gepaart mit hydrophoben Einflüssen, die diesem Effekt zu Grunde liegen. Das Verständnis dieser Strukturen führte dazu, dass auf synthetischem Weg analoge Strukturen erzeugt wurden, die einen ähnlichen Effekt aufweisen – Glasscheiben, die nicht verschmutzen, Anstrichfarben und Lacke an denen kaum Schmutz haftet und die sich durch Regen quasi von selbst reinigen, strömungsgünstige Oberflächenstrukturen an Flugzeugen nach dem Haifisch-Prinzip, etc.. Dies sind nur wenige Beispiele für die vielfältigen Möglichkeiten, die uns die Natur bietet von ihr zu „lernen“. Die Bionik beschäftigt sich mit solchen Naturbeispielen und versucht durch das Verständnis zwischen Struktur und Eigenschaft, die „Technik der Natur“ für den Menschen nutzbar zu machen.

Die Chemie spielt dabei eine zentrale Rolle. Die Forschungsfelder sind weit gestreut. Für die Nachahmung des bereits erwähnten Lotus-Effekts spielt die Silikat-Chemie eine wesentliche Rolle, da hiermit relativ einfach und kostengünstig nano- und mikrostrukturierte Systeme synthetisiert werden können. Hauptbestandteil dieser Chemie ist Siliziumdioxid SiO_2 , das auch natürlich vorkommt und gesundheitlich unbedenklich ist. Bei Glas handelt es sich um eine unterkühlte Schmelze aus SiO_2 und Additiven wie Alkali- und Erdalkalimetalloxiden oder Aluminiumoxid. Die Zusammensetzung des Glases verändert die Eigenschaften wie z.B. die Bruchfestigkeit, Glasübergangstemperatur T_g , Schmelzpunkt oder aber die Brechzahl. Quarzsand und Quarzglas besteht sogar zu 100% aus SiO_2 . Der trübe Quarzsand und das klare Quarzglas unterscheiden sich nur in der Struktur. Eine bis heute gültige Beschreibung der Struktur wurde mit der Netzwerkhypothese von Zachariasen (1932) aufgestellt. Demnach besteht sowohl der Quarzkristall als auch das Glas aus SiO_4 -Tetradern, die über die Si-O-Si Brücke miteinander vernetzt sind.

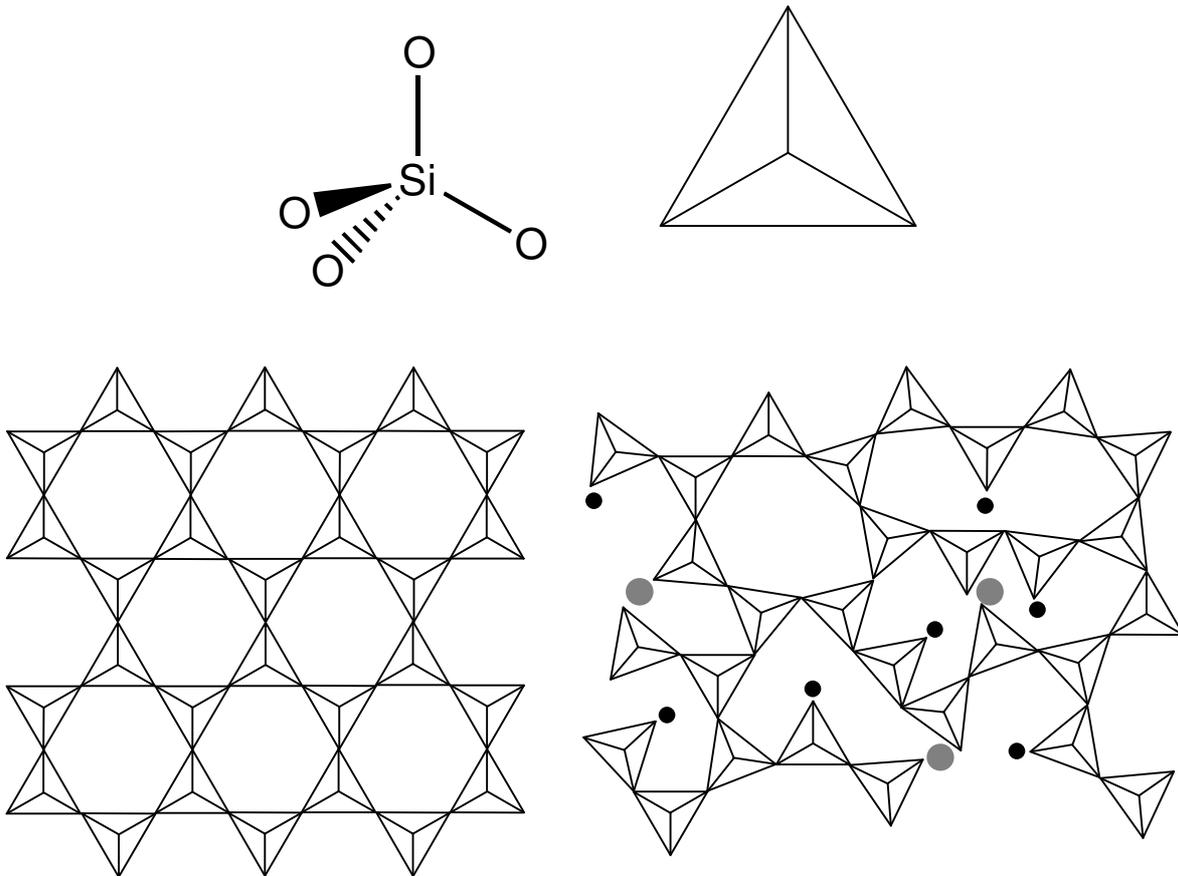


Abb. 1: schematische Darstellung eines SiO_4 -tetraeders (oben); der regelmäßigen vernetzten Struktur des Quarzkristalls (unten links) und der Struktur eines amorphen Glases (unten rechts). Die kleineren schwarzen Punkte entsprechen einwertigen Alkalimetallionen, die etwas größeren grauen Punkte entsprechen zweiwertigen Erdalkalimetallionen.

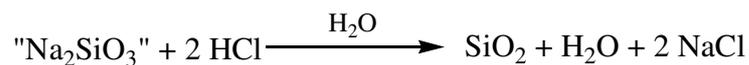
Während die SiO_4 -Tetraeder im Quarzkristall regelmäßig miteinander verknüpft sind und so eine hohe Fernordnung im Kristall herrscht, sind diese im amorphen Glas unregelmäßig vernetzt. Durch den Einschluss von Metallionen im Glas kommt es auch dazu, dass der Vernetzungsgrad sinkt, da die positiv geladenen Metallionen in den Zwischenräumen Brücken zwischen den negativ geladenen Sauerstoffionen bilden - ein weiteres Beispiel für die Struktur-Eigenschafts-Beziehung.

Glas wird industriell hauptsächlich durch Abkühlen einer Glasschmelze hergestellt. Durch das schnelle Abkühlen der Schmelze kommt es zu keiner Kristallisation, sondern die amorphe Struktur in der Schmelze wird „eingefroren“. Eine andere Variante ein SiO_2 -Netzwerk zu synthetisieren liegt in der Sol-Gel-Chemie. Hier wird aus einer flüssigen Silica-Vorstufe (Precursor) in einer Hydrolysereaktion mit Wasser und anschließender Kondensation ein schwammartiges SiO_2 -Netzwerk aufgebaut. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass diese Reaktion bei Raumtemperatur stattfindet und zahlreiche Additive mit in die Lösung gegeben werden können, die Einfluss auf die Struktur des sich bildenden Netzwerks haben somit die

Eigenschaften des entstehenden Materials besser gesteuert werden können als es bei der Glasherstellung möglich ist.

1.1. Allgemeines zu Silica-Gelen und Aerogelen

„Silica-Gele“ ist der Sammelbegriff für alle aus einer Lösung hergestellten SiO₂-Netzwerke. Gemeinsam ist diesen Silica-Gelen auch die schwammartige Eigenschaft, die dadurch zustande kommt, dass die Silica-Vorstufe um das Lösungsmittel herum zu einem SiO₂-Netzwerk kondensiert. Das Lösungsmittel stellt also gewissermaßen ein Templat für die sich bildende Struktur dar. Die ersten relevanten wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet wurden 1931 von Kistler durchgeführt.^[1] Aus einer wässrigen Natriumsilikatlösung (Wasserglas) stellte er durch Zugabe von Salzsäure das entsprechende Silica-Gel dar.



Da die Reaktion in wässriger Lösung durchgeführt wird, spricht man hier von einem Aquagel oder Hydrogel und im Gegenzug von einem Alkogel, wenn die Reaktion in alkoholischer Lösung durchgeführt wird. Für viele heutige Anwendungen der Silica-Gele muss das Lösungsmittel, gern auch als Porenflüssigkeit bezeichnet, aus dem Gel entfernt werden, so dass dann ein trockenes Gel vorliegt. Kistler versuchte auch die Silica-Gele zu trocknen und verwendete dazu die Methode der überkritischen Trocknung, da eine Trocknung an Luft zwangsweise zu einer Zerstörung der Gele führte. So gelang es ihm durch vorherigen Austausch der Porenflüssigkeit durch ein Lösungsmittel und anschließende überkritische Trocknung rissfreie, trockene SiO₂-Monolithe unter Erhaltung der Gelstruktur herzustellen. Silica-Gele werden nach der Trocknung auch als Aerogele oder Xerogele bezeichnet. Der Begriff Aerogel wird dabei speziell für Silica-Gele verwendet, deren Gelstruktur während der Trocknung rissfrei und weitgehend intakt geblieben ist. Ein Xerogel dagegen bezeichnet ein während der Trocknung stark geschrumpftes Gel, dessen Gelstruktur stark verändert wurde und auch von Rissen durchzogen ist, wie es z.B. bei der Trocknung an Luft entsteht.

Kistler's Syntheseweg bis hin zu einem Aerogel dauerte nicht zuletzt aufgrund des aufwendigen Austauschprozesses der Porenflüssigkeit sehr lange, weswegen die industrielle Nutzung dieses Systems lange Zeit nicht in Betracht gezogen wurde. Erst zu Beginn der 60er Jahre wurde von Teicher et al. ein neuer Weg hin zu einem Aerogel veröffentlicht, der

1. Einleitung

wesentlich schneller vollzogen werden konnte.^[2] Dazu wurde aus Silica-Vorstufe auf Tetramethoxysilan verwendet und dieses in methanolischer Lösung stöchiometrisch mit Wasser versetzt. Es kommt zu einer Hydrolysereaktion bei der Silanolgruppen entstehen, die in einer anschließenden Kondensationsreaktion das SiO₂-Gerüst bilden.



Das Wasser wird bei der Gelbildung praktisch vollständig verbraucht, wobei Methanol freigesetzt wird, so dass die Porenflüssigkeit nur aus Methanol besteht. Es kann deswegen auf den langen Austauschprozess der Porenflüssigkeit verzichtet werden, wodurch die Herstellung der Aerogele beschleunigt wird. Seither steigt die Anzahl der Veröffentlichungen vor allem seit Ende der 1980er Jahre rapide an. Aerogele wurden von vielen Arbeitsgruppen synthetisiert und charakterisiert. Es wurde gezeigt, dass es sich bei Aerogelen um einen einzigartigen Feststoff mit einer Reihe sehr interessanter Eigenschaften handelt.

Dazu zählen:

- geringe Dichte
- optische Transparenz
- hohe spezifische Oberfläche
- geringe Wärmeleitfähigkeit
- Temperaturstabilität
- Chemische Stabilität
- Niedrige Schallgeschwindigkeit
- Variable Herstellungsform

Diese Eigenschaften können sehr stark variieren, da auch den Herstellungsbedingungen in Bezug auf Precursor, Lösungsmittel, pH-Wert, Temperatur, Konzentrationen, Additiven und Trocknungsmethoden kaum Grenzen gesetzt sind. Eine Zusammenfassung dieser Eigenschaften liefern N. Hüsing und U. Schubert in einem Übersichtsartikel.^[3]

1. Einleitung

Tab. 1: Übersicht über die Eigenschaften von Silica-Aerogelen

Eigenschaft	Wertebereich	typischer Wert
Bulkdichte [g/cm^3]	0,003 - 0,500	0,1
Skelettdichte [g/cm^3]	1,700 - 2,100	
Porosität [%]	80 - 99,8	
mittlere Porengröße [nm]	20 - 150	
spezifische innere Oberfläche [m^2/g]	100 - 1600	600
Brechungsindex	1,007 - 1,24	1,02
Wärmeleitfähigkeit λ (in Luft 300 K)[W/mK]	0,017 - 0,024	0,02
E-Modul E [MPa]	0,002 - 100	1
Schallgeschwindigkeit c_L [m/s]	<20 - 800	100
akustische Impedanz Z [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]		1000

Die oben beschriebenen Eigenschaften der Silica-Gele lassen einige Anwendungsmöglichkeiten in Betracht kommen. Durch die extrem niedrige Wärmeleitfähigkeit haben Aerogele die beste isolatorische Wirkung aller Festkörper. Es wurden bereits Häuser mit Aerogelen als Dämmstoff gebaut.^[4] Da die Kosten für die Herstellung jedoch die herkömmlicher Dämmstoffe um ein Vielfaches übersteigen wird die Nutzung als Dämmstoff auf wenige Bereiche mit speziellen Anforderungen, wie z.B. transparente Wärmedämmungen beschränkt bleiben. Die hohe spezifische Oberfläche kann z.B. für chemische Umsetzungen genutzt werden, wenn Katalysatoren oder aber Enzyme in das Aerogel eingelagert werden. Die Anwendungsmöglichkeiten sind hier derart vielschichtig, dass nicht näher darauf eingegangen werden soll. Es ist ebenso möglich die Oberfläche der Silica-Gele chemisch zu modifizieren. Merck stellt solche modifizierten Gele mit großem Erfolg als Säulen für die Chromatographie her. Je nach Oberflächenfunktionalisierung sind die Wechselwirkungen zu den zu trennenden Substanzen steuerbar. Die Möglichkeit die Porengröße der Aerogele gezielt einzustellen führte auch zu einer Verwendung als Filtermaterial (Molekularsieb). Sogar im Weltraum kommen Silica-Aerogele zum Einsatz. Die NASA verwendet Aerogele als Fänger für kosmischen Staub an den Außenseiten der Space-Shuttle. Beim Auftreffen der Staubteilchen auf das Aerogel kommt es aufgrund der sehr geringen Dichte des Aerogels zu einem langsamen Abbremsen der Teilchen. Dadurch werden die Partikel nicht wie beim Auftreffen auf harte Oberflächen zerstört sondern bleiben intakt und können später auch aufgrund der optischen Eigenschaften des Aerogels direkt in diesem untersucht werden.^[5]

1.2. Problemstellung und Zielsetzung

Die Eigenschaften reiner Silica-Gele sind wie oben beschrieben sehr faszinierend und einzigartig. Für manche Anwendungen sind Eigenschaften wie z.B. die Sprödigkeit/Zerbrechlichkeit der porösen Aerogele eher schädlich. Die einfache Herstellung dieser Materialien aus einer Lösung macht auch die Herstellung von anorganisch-organischen Hybridmaterialien möglich. Durch die Kombination von „hartem“, porösem, anorganischem Netzwerk mit organischen Komponenten ergeben sich unendlich viele Möglichkeiten die Materialeigenschaften in alle nur denkbaren Richtungen zu verändern.

Im Rahmen der Doktorarbeit sollen neuartige, wasserlösliche Silica-Precursor synthetisiert werden (Kap. 4) und daraus anschließend Silica-Aerogele hergestellt werden. Die Eigenschaften dieser Silica-Gele sollen näher untersucht werden, um so die Möglichkeiten der Anwendungsgebiete für diese Precursor abzustecken. Die Rolle von Einflussfaktoren wie z.B. Precursor-Konzentration, Salze, pH-Wert, Temperatur auf die Bildung der Silica-Gele soll klar definiert werden (Kap. 5). Mit Hilfe dieser Precursor sollen in einem zweiten Schritt Hybridmaterialien aus SiO_2 und organischen Polymeren auf Basis des Sol-Gel-Prozesses hergestellt werden. Die Eigenschaften der neuen Hybridmaterialien sollen näher beschrieben werden und wenn möglich auch ein Anwendungsbezug hergestellt werden.

In Kap. 6 werden dazu zunächst Veränderungen an der inneren Oberfläche der Silica-Gele vorgenommen. Dazu werden verschiedene organisch modifizierte Trialkoxysilane zugegeben und deren Einfluss auf die Netzwerkbildung und Struktur untersucht. Eine zentrale Fragestellung dabei ist die mögliche Erhöhung der Hydrophilie des SiO_2 -Netzwerks durch hydrophile Seitenketten.

Im Gegensatz dazu wird in Kap. 7 die Herstellung hydrophobierter Silica-Gele beschrieben. Ausgehend von Polymerdispersionen und Silica-Solen sollen neuartige Hybrid-Gele aus einer Batch-Lösung hergestellt werden. Die Zielsetzung hierbei ist die Herstellung eines organischen Polymernetzwerks wie z.B. Polyethylen PE und Polytetrafluoräthylen im anorganischen SiO_2 -Netzwerk. Die Eigenschaften dieser Hybrid-Materialien sollen sich deutlich von den bereits existierenden Polymeren mit Silicapartikel-Einschluss unterscheiden, da in unserem Fall das Polymer in eine feste Matrix eingelagert wird, die die mechanischen Eigenschaften des entstehenden Hybridmaterials größtenteils terminiert.

In einem zweiten großen Teil der Arbeit steht die Kombination aus Silica-Gel und hydrophilen Polymeren im Mittelpunkt. In einem Industrieprojekt zusammen mit der BASF

AG (BASF Construction Polymers GmbH – Trostberg) soll die Eignung dieser mit hydrophilen Polymeren modifizierten Silica-Gele hinsichtlich einer Antibeschlag- (Antifogging) Beschichtung ermittelt werden.

In Kap. 8 wird dabei zunächst der Einfluss hydrophiler Polymere wie z.B. Polyacrylsäure oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid auf den Sol-Gel-Prozess der im ersten Kapitel hergestellten Silica-Precursor untersucht. Dabei ist vor allem von Interesse, welche Polymere eingebaut werden können und wie sich dadurch die mechanischen Eigenschaften der Hybrid-Gele verändern. Für eine technische Realisierung soll auf die langwierige und aufwendige überkritische Trocknung der nassen Gele verzichtet werden können. Hierzu sollen alternative Trocknungsmethoden untersucht werden. Ferner ist es von Interesse die Hydrophilie des Gels durch den Einbau hydrophiler Polymere zu steigern.

Nach der Betrachtung der grundlegenden Eigenschaften dieser Systeme werden in Kap. 9 und 10 Strategien für mögliche Beschichtungswege entwickelt. Hierbei sollen vor allem Anwendungstechniken ermöglicht werden, die später auch praktisch eingesetzt werden können wie z.B. Rakeln, Tauchen oder Lackieren. Daraus ergeben sich einige Anforderungen an die Beschichtungslösungen. Die rheologischen Eigenschaften der Lösungen sollen auf die speziellen Anforderungen eingestellt werden. Nach der Herstellung der Anti-Fogging-Filme sollen deren Eigenschaften charakterisiert werden. Wünschenswert sind eine hohe Hydrophilie, gute Haftung und Anbindung des Films an den Glasträger sowie eine hohe Kratzfestigkeit und Transparenz des Films. Die Filme sollen anhand dieser drei Charakteristika auf eine sehr gute Wirkung optimiert werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Der Sol-Gel-Prozess

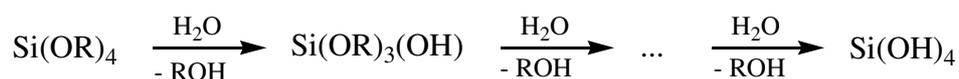
Der Begriff Sol bezeichnet eine Dispersion mit fein verteilten kolloidalen Teilchen im Größenbereich von 1 – 1000 nm. In einem Gel liegt eine dreidimensional vernetzte Struktur vor, deren Zwischenräume (Poren) mit Lösungsmittel gefüllt sind. Die Konsistenz des Gels ist meist schwammartig, weich und erst durch das Entfernen der Porenflüssigkeit entsteht ein starrer Körper.

Silica-Gele und damit auch Aerogel werden hauptsächlich über den so genannten Sol-Gel Prozess hergestellt. Der Begriff Sol-Gel-Prozess bezieht sich jedoch nicht nur auf Silica-Gele, sondern generell auf alle Systeme, bei denen aus einer Lösung ein Gel hergestellt werden kann. Hier soll aber nur auf den Einzelfall der Silica-Gele eingegangen werden.

2.1.1. Hydrolyse und Kondensation

Ausgangspunkt einer solchen Synthese ist meist eine Vorstufenlösung, die zum einen den Silica-Precursor und zum anderen das Lösungsmittel und Wasser beinhaltet. Eine Randgruppe der Silica-Precursor sind die tetrafunktionellen Siliciumhalogenide wie z.B. SiCl_4 . Bei Kontakt mit Wasser hydrolysieren diese Substanzen unter Abspaltung der Halogenwasserstoffsäuren. Die am häufigsten verwendeten Precursor sind die Tetraalkoxysilane Tetraethoxysilan TEOS und Tetramethoxysilan TMOS. Eine Gemeinsamkeit dieser Precursor liegt in den vorhandenen Si-OR Bindungen, die nicht hydrolysestabil sind. In Gegenwart von Wasser kommt es zum nucleophilen Angriff auf das Si-Atom. Unter Abspaltung der Alkoxygruppen –OR bildet sich Kieselsäure.

Hydrolyse:



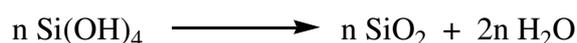
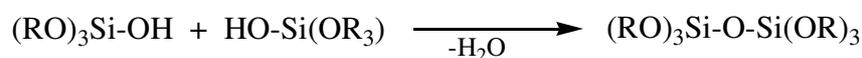
Die Bildung von Kieselsäure ist nur formal zu verstehen, denn bereits bevor alle Alkoxygruppen hydrolysiert sind, setzt auch die intermolekulare Kondensation ein. Es kann dabei sowohl eine Kondensation zwischen zwei Silanolgruppen als auch zwischen einer

2. Theoretische Grundlagen

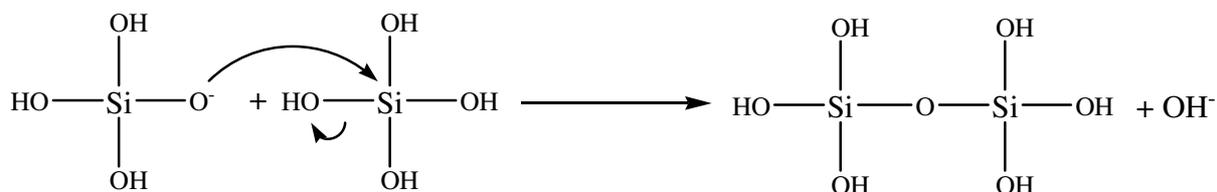
Silanol- und einer noch nicht hydrolysierten Alkoxygruppe eintreten. Beim Mechanismus der Reaktion handelt es sich um eine nucleophile Substitution S_N . Dies wurde durch Versuche mit radioaktiven Isotopen belegt.^[6, 7] Es existieren in der Literatur verschiedene Meinungen über den exakten Reaktionsmechanismus. Es wird sowohl der Weg über eine positiv geladene Si-Verbindung $Si(OR)_3^+$ erwähnt^[8] (S_{N1}), als auch ein fünffach koordinierter Übergangszustand^[9, 10] (S_{N2}). Erwartungsgemäß verlangsamen daher große, langkettige Seitengruppen die Hydrolysegeschwindigkeit durch sterische Hinderung. Dies betrifft sowohl die hydrolysierbaren Alkoxygruppen,^[8] als auch nicht hydrolysierbaren organischen Substituenten am Siliziumatom bei Tri- oder Dialkoxysilanen.^[11, 12]

Kondensationsreaktionen:

Zwischen den hydrolysierten Precursormolekülen setzt Kondensation ein. Die Kondensation kann sowohl unter Abspaltung von Wasser als auch von Alkohol stattfinden. Es ist daher nicht zwingend notwendig, dass alle Alkoxygruppen vor der Kondensation in hydrolysiertem Zustand vorliegen müssen. Aufgrund der sterischen Hinderung durch länger-kettige Alkoxygruppen läuft die Kondensation hier jedoch langsamer ab, als bei reinen Kieselsäuremolekülen.



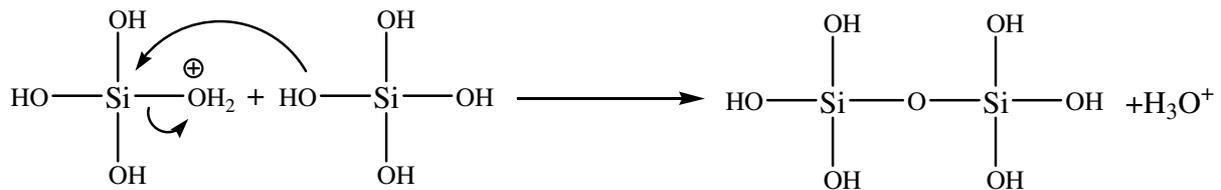
Iler^[13], Voronkov^[14] und Swain^[15] nennen einen basenkatalysierten Reaktionsmechanismus für die Kondensationsreaktion. Dabei reagiert eine deprotonierte Silanolgruppe in einem nucleophilen Angriff auf das Silizium-Zentralatom eines neutralen Kieselsäuremoleküls.



Die Geschwindigkeit der Kondensation ist damit pH abhängig und steigt mit zunehmendem pH-Wert, da auch die Anzahl an deprotonierten Silanolgruppen zunimmt. Die Kondensation setzt hier bereits ein, bevor alle Silanolgruppen hydrolysiert sind, was durch NMR Messungen

2. Theoretische Grundlagen

belegt wurde.^[16, 17] Bei pH=2,5 hat Kieselsäure den isoelektrischen Punkt, d.h. hier liegen kaum deprotonierte Silanolgruppen vor. Das Silica-Sol braucht hier besonders lange, um zu gelieren.^[13, 18] In noch saureren Lösungen werden wieder sinkende Gelierzeiten beobachtet, was mit einem säurekatalysierten Reaktionsmechanismus erklärt wird. Dabei wird eine Silanolgruppe protoniert, was zu einer zusätzlichen Positivierung des ohnehin bereits leicht positivierten Silizium-Zentralatoms führt. Dieses Zentrum ist daraufhin noch besser für einen nucleophilen Angriff einer anderen Silanolgruppe geeignet.



Da es sich auch bei den Kondensationsreaktionen beim Reaktionstyp um nucleophile Substitutionen handelt, kommen für die Geschwindigkeit der Reaktion ähnliche Einflussfaktoren zum Tragen, wie auch bei der Hydrolysereaktion. Sterische Hinderung durch große, langkettige Substituenten behindert den nucleophilen Angriff und verlangsamt die Kondensation.

Durch die Kondensation entstehen zuerst Dimere, Trimere, cyclische Tetramere und größere Vereinigungen die schließlich zu kolloidalen Partikeln wachsen.^[19] Wie durch Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop gezeigt werden konnte, entstehen zunächst SiO₂-Cluster mit einem Durchmesser von 1-2 nm, siehe Kap. 5.1.4.

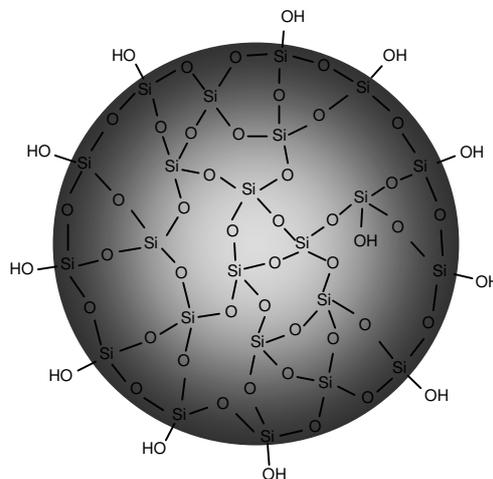


Abb. 2: vereinfachte 2-D Darstellung eines primären SiO₂-Clusters mit einem Durchmesser von ca. 1-2 nm.

Eine weitere Kondensation von oberflächlichen Silanolgruppen einzelner SiO_2 -Primärcluster führt zur Bildung von kolloidalen SiO_2 -Partikeln im Größenbereich von 10-20 nm.

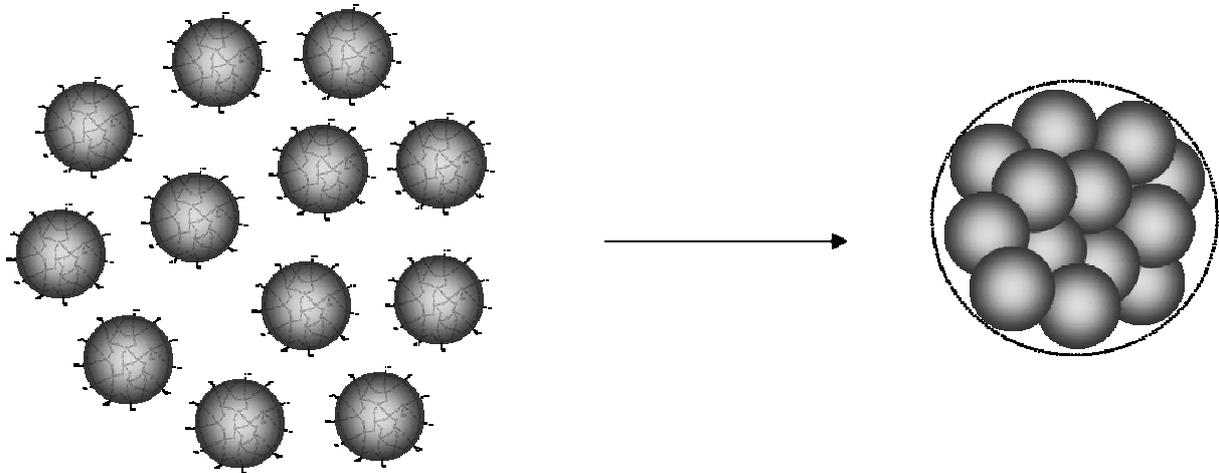


Abb. 3: schematische Darstellung der Kondensation der primären SiO_2 -Cluster zu SiO_2 -Partikeln im Größenbereich von 10-20 nm.

Die kolloidalen SiO_2 -Partikel kondensieren dann miteinander zu einem dreidimensionalen SiO_2 -Netzwerk. Das Netzwerk ist vom Lösungsmittel umgeben, über dessen zu Beginn des Sol-Gel-Prozesses zugegebene Menge die Dichte des Gels bestimmt werden kann. Es ist jedoch eine bestimmte Minimalkonzentration an Precursor notwendig, damit es noch zu einer Netzwerkbildung kommen kann. Meyer^[20] bestimmte diese für TGOS in wässriger Lösung bei pH 7 zu ca. 8 wt%.

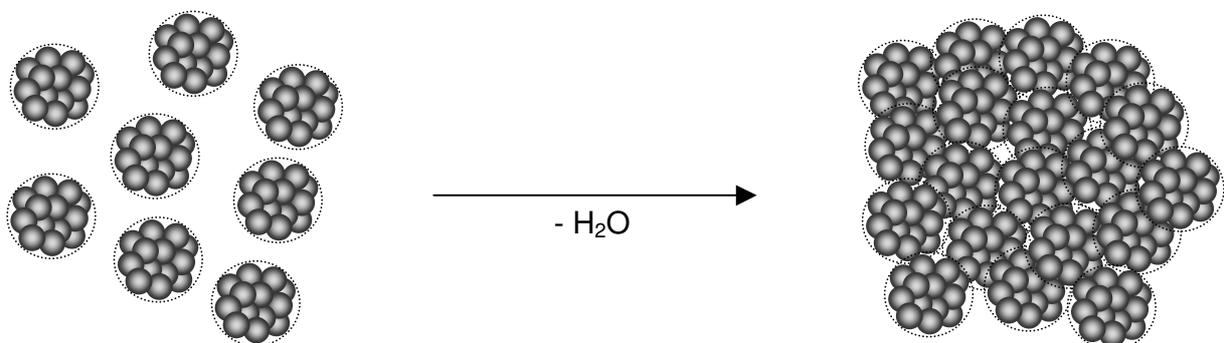


Abb. 4: schematische Darstellung der Kondensation der SiO_2 -Kolloide zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

2. Theoretische Grundlagen

Bei der Hydrolysereaktion werden zunächst $4n$ H_2O pro Mol Precursor verbraucht. Da jedoch bei der anschließenden Kondensation $2n$ H_2O freigesetzt werden tritt in der Gesamtbilanz nur ein Verbrauch von $2n$ H_2O pro Mol Precursor auf.

Während der Kondensation zu einem dreidimensionalen Netzwerk entsteht aus dem flüssigen Silica-Sol ein festes, aber zunächst noch elastisches Gel. Der genaue Zeitpunkt des Sol-Gel-Übergangs wird als Gelpunkt bezeichnet. Im Laufe der weiteren Kondensationsreaktionen nach der Gelierung, geht auch die Elastizität des nassen Gels verloren.

Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion ist stark pH-abhängig. Im sauren pH-Bereich läuft die Hydrolyse schneller ab, wohingegen die Kondensation deutlich langsamer ist und so für die Gelbildung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die genauen Zusammenhänge wurden von Brinker und Schaefer detailliert untersucht. ^[21, 22]

Alterung:

Alle Prozesse die nach der Gelierung im Gel ablaufen werden als Alterungsprozesse bezeichnet. Dazu gehören zum einen die fortlaufende Polykondensation, die Synärese und schließlich die Ostwald-Reifung. ^[23]

Auch nach der Gelierung laufen im Gel weiterhin Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen ab, selbst wenn ein Verdunsten des Lösungsmittels verhindert wird. Dabei reagieren noch nicht hydrolysierte Alkoxygruppen, von denen auch nach der Gelierung noch zahlreiche vorhanden sind, mit Wasser zu Silanolgruppen ab. An der Oberfläche der SiO_2 -Kolloide sind auch nach der Gelierung noch viele freie Silanolgruppen vorhanden. Durch die räumliche Nähe der einzelnen SiO_2 -Kolloide kondensieren diese miteinander. Durch die fortlaufende Kondensation der SiO_2 -Kolloide untereinander kommen diese sich mikroskopisch stetig näher, was makroskopisch in einer sichtbaren Schrumpfung des ganzen Gelkörpers zu sehen ist. Dabei wird die in den Poren befindliche Porenflüssigkeit aus dem Gel gepresst. Durch das Entstehen zahlreicher neuer Si-O-Si Brücken zwischen den einzelnen SiO_2 -Kolloiden nimmt der Vernetzungsgrad und damit auch die Härte des Gels stetig zu. Die Erhöhung des Vernetzungsgrads wurde anhand von ^{29}Si -NMR nachgewiesen. ^[17] Das Phänomen der Schrumpfung wird auch als Synärese bezeichnet. Neben der geschilderten Polykondensation und daraus resultierender Synärese läuft jedoch auch noch ein weiterer Prozess ab der als Ostwald-Reifung bezeichnet wird.

Hierbei handelt es sich um einen thermodynamischen Prozess, in dessen Laufe Material von thermodynamisch ungünstigen Stellen entfernt und an thermodynamisch günstigeren Stellen wieder abgelagert wird. Zu den thermodynamisch ungünstigen Stellen zählen z.B. sehr

2. Theoretische Grundlagen

exponierte Lagen. Kleine Partikel oder einzelne Moleküle lösen sich hier besser als an weniger exponierten Stellen im Netzwerk, wie sie Vertiefungen darstellen. Daher kommt es zur Abtragung von „Spitzen“ und zum Füllen von „Tiefen“. Eine Folge dieser Umlagerungen ist auch die Reduzierung kleinerer Poren und die Häufung des Auftretens größerer Poren. Die spezifische Oberfläche sinkt. Letzten Endes führt auch die Ostwald-Reifung zu einer weiteren Versteifung des Netzwerks. Detaillierte Untersuchungen zur Ostwald-Reifung liefern Iler^[13] und Fricke^[24]. Allgemeines zur Alterung von Silica-Gelen ist bei Scherer^[25] und Brinker et al.^[26] zu finden. Eine sehr gute Methode zur Beobachtung der weiteren Alterung der Gele nach der Gelierung wurde von Meyer^[20] vorgestellt. Den Sachverhalt, dass die Gele in den Rollrandgläsern mechanisch zum Schwingen angeregt werden können, nutzte dieser um eine zeitabhängige Zunahme dieser Schwingungsfrequenz mit der Alterung zu zeigen.

Aus den „nassen“ Silica-Gelen können schließlich durch Trocknung die entsprechenden Aerogele oder Xerogele (je nach Trocknungsmethode) hergestellt werden.

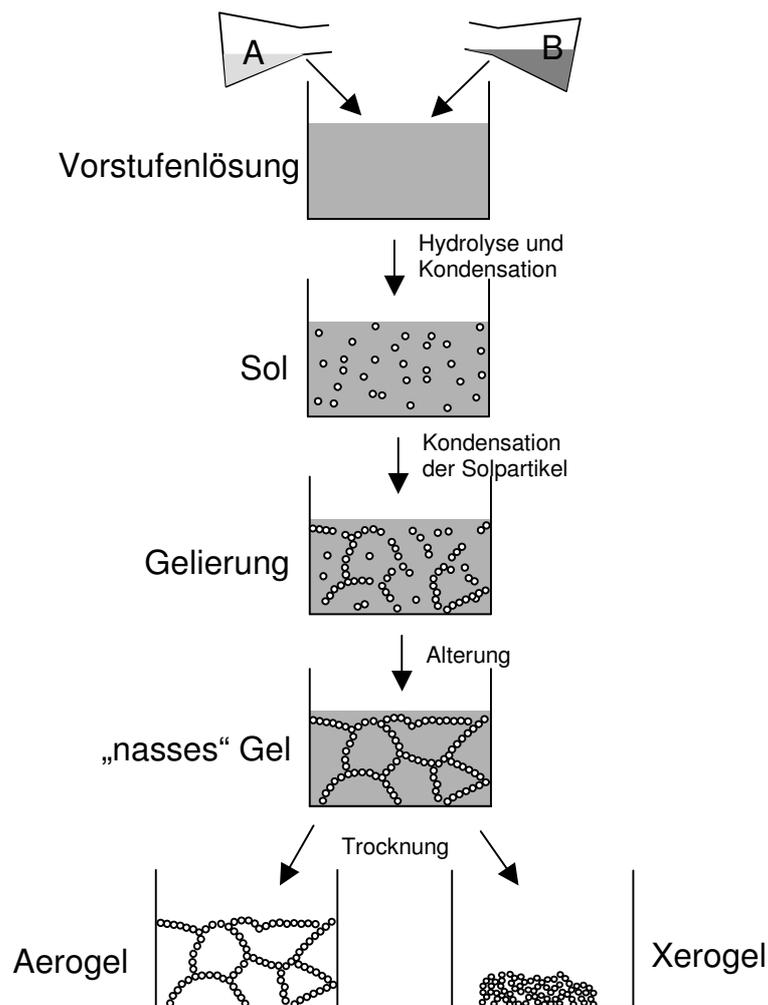


Abb. 5: schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses angelehnt an Hüsing^[3]

2.2. Modifizierte Silica-Gele (Hybridmaterialien)

Die Eigenschaften der reinen Silica-Gele wie geringe Dichte, hohe spezifische Oberfläche etc. wurden bereits erwähnt. Trotz dieser faszinierenden Eigenschaften ist die kommerzielle Anwendung noch nicht sehr verbreitet. Neben den gewollten Eigenschaften sind es vor allem die geringe mechanische Belastbarkeit, die Sprödigkeit und die starke Hygroskopie, aber auch hohe Herstellungskosten, die das Anwendungsspektrum der Aerogele einschränken.

Neben den reinen SiO_2 -Gelen kann auch eine Vielzahl an modifizierten Gelen hergestellt werden. Prinzipiell kann dabei zwischen der nachträglichen Modifizierung und der Modifizierung während der Herstellung unterschieden werden. Die nachträgliche Modifizierung ist nur in begrenztem Umfang möglich, da dann bereits ein dichtes, festes SiO_2 -Netzwerk gebildet worden ist. Die gebräuchlichste Methode ist der simultane Einbau von Molekülen, Partikeln, Polymeren und diversen anderen Additiven zu Beginn des Sol-Gel-Prozesses. Das SiO_2 -Netzwerk wächst daraufhin quasi um die Additive herum und schließt diese ein.

Die unterschiedlichen Methoden der Modifizierung lassen sich einteilen in:

- Sterische Fixierung von Partikeln in der SiO_2 -Matrix
- Einlagerung von Polymeren in die SiO_2 -Matrix
- Seitenkettenmodifizierung des Gelgerüsts
- Anbindung von Polymeren an die SiO_2 -Matrix

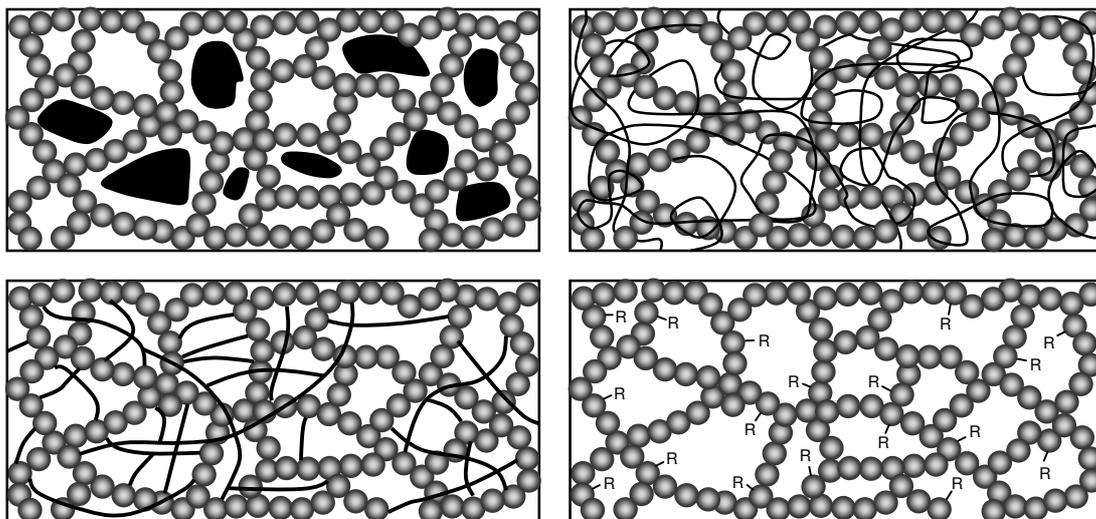


Abb. 6: schematische Darstellung der unterschiedlichen Modifikationsmöglichkeiten an Silica-Gele; sterische Fixierung links oben; Einlagerung von Polymeren rechts oben; Seitenkettenmodifizierung rechts unten; Anbindung von Polymeren an das SiO_2 -Gerüst links unten.

2.2.1. Sterische Fixierung von Partikeln

Die einfachste Möglichkeit ein SiO₂-Hybridmaterial herzustellen liegt in der Zugabe von Partikeln in die SiO₂-Precursor-Lösung. Das wachsende SiO₂-Netzwerk umschließt die Partikel. Wenn die Partikel einen größeren Durchmesser haben, als der Porendurchmesser des SiO₂-Netzwerks ist, sind die Partikel sterisch fixiert und können nicht mehr aus dem Gel austreten.

2.2.2. Einlagerung von Polymeren in das SiO₂-Gerüst

Ein Nachteil der Einlagerung der hydrophilen Polymere liegt in der Auswaschbarkeit des Polymers, da dieses nicht fest im Gel gebunden ist. Es muss also während des Trocknungsprozesses darauf geachtet werden, dass keine Lösungsmittel zum Einsatz kommen, in denen das eingebaute Polymer löslich ist. Eine andere Möglichkeit der Fixierung liegt in der Möglichkeit, das organische Polymer aus den Edukten im Silica-Sol quasi „in situ“ zu polymerisieren. In der Literatur sind solche Reaktionen beschrieben, z.B. die radikalische Polymerisation eines Vinylmonomers während des Sol-Gel Prozesses.^[27]

2.2.3. Seitenkettenmodifizierung

Eine wichtige Rolle spielen auch die seitenketten-modifizierten SiO₂-Gele, deren Herstellung über den Zusatz eines Precursor, bei dem eine oder mehrere Alkoxygruppen -OR durch einen Rest -R ersetzt wurden.

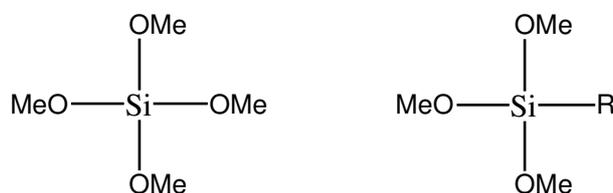


Abb. 7: Beispiel des von Kistler^[1] verwendeten Si-Precursors TEOS (links) und einer modifizierten Variante in dem eine Alkoxygruppe durch den Rest R ausgetauscht wurde (rechts).

Während der Hydrolyse der Alkoxygruppen bleibt die stabile Si-R Bindung bestehen. Der modifizierte Precursor kondensiert über die drei hydrolysierbaren Alkoxygruppen mit in das

SiO₂-Netzwerk und verändert dadurch die innere Oberfläche des Silica-Gels, ohne die Struktur des Gels wesentlich zu beeinflussen.

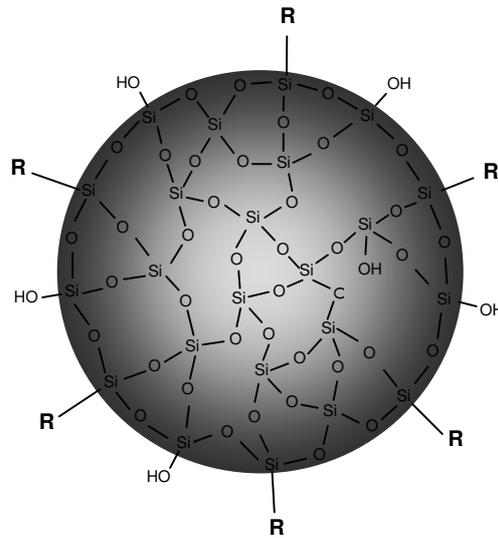


Abb. 8: vereinfachte 2-D Darstellung eines mit Seitenketten modifizierten primären SiO₂-Clusters mit einem Durchmesser von ca. 1-2 nm.

Die Präsenz von reaktiven Gruppen –R an der Oberfläche der SiO₂-Cluster macht die SiO₂-Gele für viele Anwendungen überhaupt erst nutzbar. Auf diese Weise kann die Oberfläche der Silica-Gele mit vielfältigen Funktionen belegt werden, die später zum Beispiel für chemische Reaktionen genutzt werden können. Die Firma Merck stellt auf diesem Wege seit kurzer Zeit Chromatographiesäulen her, die spezielle Trennungseigenschaften aufgrund unterschiedlicher Oberflächenmodifikationen der eingesetzten Silica-Gele besitzt. Des Weiteren wurde gezeigt, dass durch Mercaptogruppen in Seitenketten Enzyme im Silica-Gel gebunden werden können, die in aktivem Zustand ins Gel eindiffundierendes Substrat umsetzen, ohne aus dem Gel ausgewaschen zu werden.^[28]

2.2.4. Verbundene Netzwerke

Durch die Verwendung von seitenkettenmodifizierten Precursoren, die eine „Dotierung“ der inneren Oberfläche des SiO₂-Netzwerks mit reaktiven Gruppen –R bedingen, kann auch eine Vernetzung zwischen einem eingelagerten organischen Polymer und dem SiO₂-Netzwerk gebildet werden. Die beiden Polymernetzwerke weisen dann eine echte Vernetzung auf. Die bereits geschilderte Problematik einer Polymerauswaschung tritt dann nicht mehr auf.

2.3. Der Antifogging-Effekt

Die Problematik des Beschlagens von durchsichtigen Scheiben ist so alt wie die Erfindung der Glasscheibe an sich.

Das Beschlagen – auch Fogging genannt – kommt dadurch zustande, dass sich Wassermoleküle an der Oberfläche anlagern, bevorzugt an Kondensationskeimen auf der Oberfläche. Durch Kondensation weiterer Wassermoleküle bilden sich schließlich feine Wassertropfchen auf der Oberfläche. Dies geschieht bevorzugt, wenn die Oberfläche kälter als die umgebende Luft ist oder wenn eine übersättigte Atmosphäre vorliegt. Diese Wassertropfchen streuen das Licht und verursachen somit die Trübung der transparenten Scheibe. Um diesen Effekt zu verhindern sind prinzipiell zwei prinzipielle Wege denkbar. Zum einen ist es möglich, die Oberfläche derart hydrophob zu gestalten, dass entstehende Wassertropfen von selbst abperlen (Lotuseffekt). Der mehr Erfolg versprechende Weg führt über eine Hydrophilierung der Oberfläche. Diese Hydrophilierung sorgt dafür, dass auf die Oberfläche ankondensierende Wassermoleküle keine Tröpfchen bilden können, sondern spontan über die Oberfläche spreiten, wenn der Kontaktwinkel klein genug ist.

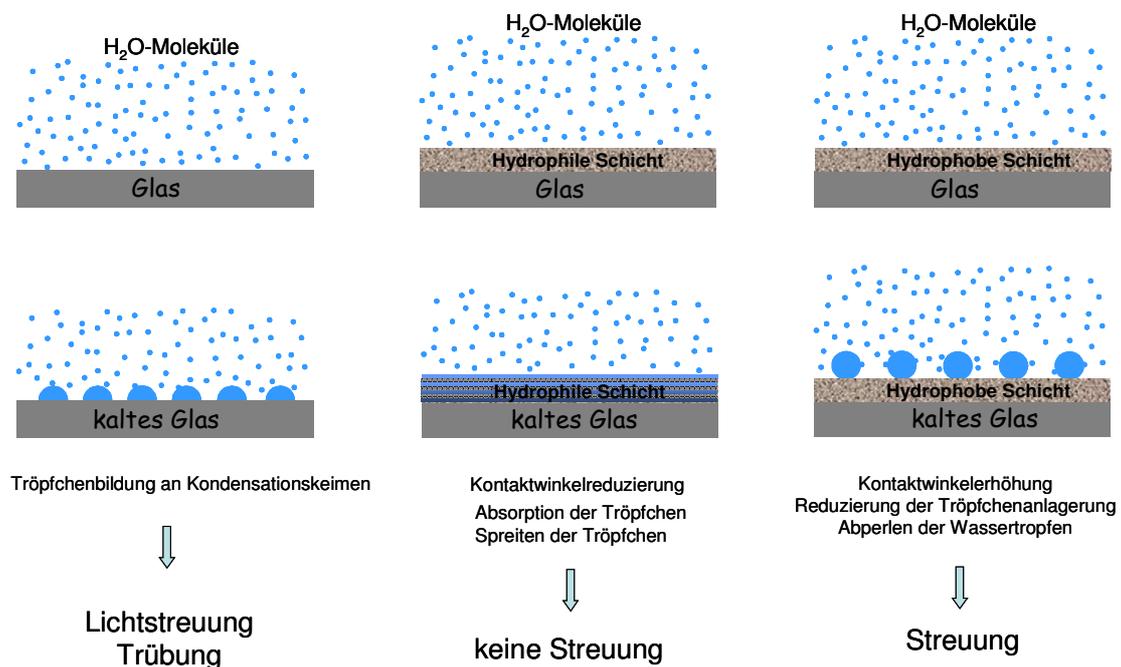


Abb. 9: schematische Übersicht zum Auftreten des Beschlagens (links) und den Möglichkeiten dies zu verhindern; Absorption durch hydrophile Schicht (mitte); Abperlen der Tröpfchen an hydrophober Schicht (rechts)

Behandelt man eine Glasscheibe mit einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und konzentriertem Wasserstoffperoxid, wird die Glasoberfläche derart hydrophil, dass es im Kontaktwinkel-Versuch zum spontanen Spreiten des Wassertropfens kommt. Diese Gläser

beschlagen nicht mehr. Der Effekt ist jedoch zeitlich begrenzt und bereits wenige Stunden Exposition an Luft genügen, damit das Beschlagen wieder einsetzt.

In der Literatur wird vorgeschlagen eine Scheibe in einer Lösung eines Perfluorsilans, das in org. Lösungsmitteln gelöst ist, zu kochen.^[29, 30] Das Perfluorsilan wird in einer monomolekularen Schicht kovalent an das Glas gebunden und hydrophobiert dessen Oberfläche. Dies verhindert jedoch nicht immer ein Beschlagen der Scheibe, da wie bereits erwähnt kleine Tröpfchen trotzdem auf der Oberfläche „liegen bleiben“.

Stand der Technik:

Erste Experimente, einen dauerhaften Anti-Fogging Effekt zu erreichen wurden in den 70er Jahren durch Auftragung von Tensiden unternommen.^[31] Diese Schichten haben den Nachteil, dass sie klebrig und leicht abwaschbar sind. Der Anti-Fogging Effekt ist zudem nur unzureichend. Zur gleichen Zeit wurden hydrophile Polymere als Beschichtungslösung patentiert, z.B. Polyvinylacetat/Polyvinylpyrrolidon^[32] und Urethan-Acrylat-Blockcopolymer^[33, 34]. Polymere lassen sich jedoch ebenfalls leicht abwaschen, haben klebrige Oberflächen und sind nicht abriebfest. In der Literatur wird auch eine abriebfeste Anti-Fogging-Beschichtung beschrieben, die aus vernetztem Polyvinylalkohol besteht.^[35] Transparente Anti-Fogging Beschichtungen aus Polyurethanen, die aus einer Lösung aufgetragen werden und durch Tempern nachvernetzt werden können, sodass eine vernetzte PU-Schicht entsteht sind ebenfalls seit 1987 bekannt.^[36-38]

Des Weiteren werden zahlreiche Anti-Fogging Schichten aus Organosilanen beschrieben, die kovalent an Glasoberflächen gebunden werden können.^[39, 40] Diese Schichten hydrolysieren durch Kontakt mit Luftfeuchtigkeit und kondensieren zu festen, dünnen Schichten. Die Schichten sind sehr kratzanfällig und haben zudem nur eine begrenzte Antifogging-Wirkung. Ähnliche Schwächen haben Schichten aus anionischen Organosilanen, die z.B. Carboxyl-, Sulfonyl-, oder Phosphorsäuregruppen beinhalten.^[41-43] Die Antifogging-Wirkung ist hier zwar gut, durch den porösen Charakter der Beschichtungen sind diese jedoch sehr kratzanfällig, abriebempfindlich und werden durch direkten Wasserkontakt zerstört.

Stabilere Beschichtungen mit Silanen werden in verschiedenen Patenten beschrieben.^[44-46] Es handelt sich um Gemische aus Silanen (meist Epoxid-Silane) und hydrophilen Polymeren wie z.B. Hydroxyacrylat-Copolymere, Polyethylenoxid oder Polyvinylalkohol. Größter Nachteil dieser teilweise sogar vernetzbaren Beschichtungen ist die unzureichende Kratzfestigkeit und die Klebrigkeit der Filme im feuchten und nassen Zustand.

Ein Versuch auf zusätzliche hydrophile Polymere zu verzichten wird in einem Patent aus dem Jahr 2004 beschrieben.^[47] Die Beschichtungslösung besteht aus einem Silica-Sol mit Polypropylenglykolsulfogruppen oder Aminogruppen an Seitenketten der SiO₂-Partikel. Diese Seitenketten hydrophilieren das gesamte SiO₂-Netzwerk und ermöglichen so den Antifogging-Effekt. Die Härte und Stabilität der Schichten ist jedoch mangelhaft. Fettsäureesteramide, die auf Substrate aufgesprüht werden zeigen ebenfalls einen Antifogging-Effekt.^[48] Diese Schichten sind jedoch nicht kratzfest und lösen sich bei Wasserkontakt ab.

Kratzfestere Schichten, die aus einem Gemisch aus Silica-Sol und ultrafeinen Metalloxidpartikeln hergestellt sind, wurden beschrieben.^[49, 50] Da die Antifogging-Eigenschaften der Filme aber nicht ausreichend sind, werden der Beschichtungslösung hydrophile Polymere zugesetzt. Drei Patente der Firma CANON beziehen sich auf Gemische aus Metalloxiden, Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol.^[51-53] Im einfachsten Fall handelt es sich um einen Film aus Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol. Der Film vernetzt partiell beim Trocknen und hat Antifogging-Eigenschaft. Aufwändiger sind die beschriebenen mehrlagigen Beschichtungen. Hierin wird die wasserabsorbierende Schicht von einer durch Vakuumbedampfen aufgetragenen porösen Schicht aus Metalloxid überlagert, die eine erhöhte Kratzfestigkeit erzeugen soll. Die wasserabsorbierende Schicht besteht aus kondensierten Metallalkoxiden und Polyacrylsäure sowie homologen davon. Da die Beschichtungen bei CANON bis heute nicht zur Anwendung gebracht wurden, ist davon auszugehen, dass sie unzulänglich waren.

Die neueste Entwicklung auf dem Gebiet stammt aus dem Jahr 2006. In mehreren aufeinanderfolgenden Tauchgängen werden abwechselnd Silica-Nanopartikel und kationische Polymere wie z.B. Polydiallyldimethylammoniumchlorid und Polyallylaminhydrochlorid. Auf diese Weise werden durch die elektrostatischen Anziehungskräfte der unterschiedlichen Schichten Multischichten auf die Glasoberfläche aufgebracht. Nach anschließendem Tempern werden hydrophile Beschichtungen erhalten.^[54] Die Methode ist wiederum sehr aufwändig und kann nicht nachträglich durchgeführt werden.

Eine andere Art von Anti-Fogging Beschichtungen wird durch Auftragen einer TiO₂-Schicht erzeugt. Titandioxid ist ein photokatalytischer Halbleiter. Unter UV-Einwirkung werden Elektron-Loch-Paare erzeugt. Dadurch wird an der Oberfläche eine hohe oxidative Wirkung erreicht, die vor allem durch die „Elektronen-Löcher“ bedingt ist. Kondensierendes Wasser wird teilweise in Hydroxy-Radikale gespalten, was die Hydrophilie der Oberfläche stark erhöht. Es bildet sich auf diese Weise ein dünner Wasserfilm, der mit dem Auge kaum zu

erkennen ist. Organische Ablagerungen werden oxidativ entfernt. Der Größte Nachteil dieser Filme ist ihre UV-Lichtabhängigkeit. In der Dämmerung und nachts sowie in Innenräumen unterbleibt der photokatalytische Effekt.

Die im vorangehenden Absatz beschriebenen Vorgehensweisen für Antifogging-Beschichtungen kommen den von uns entwickelten Systemen relativ nahe. Im Gegensatz zu diesen beschriebenen Patenten, die häufig Methanol als Lösungsmittel verwenden, benötigen die von uns angewendeten Antifogging-Systeme keine weiteren Lösungsmittel außer Wasser. Ein weiterer großer Vorteil unserer Systeme liegt in der eingebauten Fließgrenze. Diese ermöglicht eine sehr homogene Auftragung der Beschichtungslösungen auf die Substrate. Da die Beschichtungen im nassen Zustand nicht Fließen, können auch nicht horizontal ausgerichtete Substrate, wie z.B. bereits verbaute Fassaden etc. homogen beschichtet werden. Da von uns keine organischen Lösungsmittel eingesetzt werden und auch bei der Hydrolyse des von uns eingesetzten Precursor kein Methanol oder Ethanol frei wird, wie es bei TEOS oder TMOS der Fall ist, ist es auch möglich ionische Polymere und Polyelektrolyte in den Antifogging-Beschichtungen zu verwenden. Das Ethylenglykol, das bei der Hydrolyse des von uns verwendeten TGOS (Tetraglykoxysilan) frei wird, sorgt nicht für eine Trübung der Beschichtungen durch ausfallendes Polymer.

3. Material und Methoden

3.1. Methoden

3.1.1. Herstellung von SiO₂-Gelen

Durch den Herstellungsweg über den Sol-Gel-Prozess können theoretisch Silica-Gele in jeder beliebigen Form hergestellt werden. Um einheitliche Probenkörper zu erhalten, wurden alle Gele in Rollrandgläsern mit 40 ml Volumen hergestellt. Der freie Innendurchmesser der Gläser beträgt 2,75 cm.

Zur Synthese reiner SiO₂-Gele wurde zunächst das zur Hydrolyse benötigte VE-Wasser vorgelegt und anschließend der Silica-Precursor zugegeben. Die Proben wurden solange gerührt, bis ein einphasiger Ansatz vorlag. Danach wurden je exakt 5 g entnommen und in ein weiteres 40 ml Rollrandglas umpipettiert, in dem dann der Sol-Gel-Prozess bis zur Vollständigkeit ablief. Sowohl die Herstellung als auch die Alterung der Proben fand bei Raumtemperatur statt. Da aus den Gelen durch die verschlossenen Rollrandgläser kein Lösungsmittel abdampfen konnte, lief die Alterung stabil und ohne die Folgen einer Austrocknung ab.

Die Herstellung von organisch modifizierten SiO₂-Gelen erfolgte durch Zugabe der Additive und organischen Polymere als Lösung oder Dispersion in das vorgelegte Wasser oder aber durch nachträgliche Zugabe in das vorhydrolysierte Silica-Sol. Dabei wurde teilweise auch die Temperatur auf 0°C abgesenkt, um die Gelierzeit zu verlängern, da die Zugabe von Additiven die Gelierung des Systems in vielen Fällen stark beschleunigte. Auf die genauen Herstellungsbedingungen wird in den einzelnen Kapiteln genauer eingegangen. Um vergleichbare Gele herzustellen, wurde der SiO₂-Precursor-Anteil stets auf 50 wt% konstant gehalten. Die fehlenden 50 wt% bestehen aus dem Additiv/Polymer/Wasser – Gemisch.

3.1.2. Herstellung von Beschichtungen

Um die Eigenschaften der Silica-Gele hinsichtlich des Antifogging-Effektes untersuchen zu können wurden Filme aus SiO₂ und hydrophilen organischen Polymeren hergestellt.

Vorbehandlung der Gläser:

Alle verwendeten Gläser wurden vor der Beschichtung für mehrere Stunden bei Raumtemperatur in Piranha-Lösung (H₂SO₄:H₂O₂ = 3:1) eingelegt. Nach der Behandlung wurden die Gläser gründlich mit VE-Wasser gespült, im Luftstrom getrocknet und bis zur Verwendung in einem geschlossenen PE-Gefäß aufbewahrt. Durch die Behandlung mit

Piranha-Lösung wird die Dichte der Hydroxyl-Gruppen an der Glasoberfläche erhöht. Die Lösung ist stark oxidierend und entfernt organische Verunreinigungen von der Glasoberfläche. Ein quantitatives Maß hierfür ist der stark herabgesetzte Kontaktwinkel von Wasser zur Glasoberfläche nach der Behandlung. Während der Kontaktwinkel von destilliertem Wasser zur Glasoberfläche im unbehandelten Zustand bei 60° liegt, ist dieser nach der Behandlung kaum noch messbar, da er unterhalb von 10° liegt. Vereinzelt zeigten Messerfolge Kontaktwinkel von $3-4^\circ$. Es kommt praktisch zum spontanen Spreiten des Wassertropfens über die Glasoberfläche.

Anfänglich wurden kleine runde Deckgläser der Firma Menzel mit einem Durchmesser von 25 mm, als auch quadratische mit einem Durchmesser von 24 mm durch Spincoating mit einer SiO_2 -Polymer-Lösung beschichtet. Die Stärke der Gläser beträgt ca. $0,13 - 0,16$ mm. Als Beschichtungslösungen wurden die gleichen Silica-Sole eingesetzt, aus denen auch SiO_2 -Gele hergestellt wurden. Typische Massenverhältnisse waren 50 wt% Precursor, 2,5 wt% – 15 wt% hydrophiles Polymer und 47,5 wt% – 35 wt% Wasser. Nach dem Beschichten wurden die Filme an Raumluft bei RT mehrere Tage getrocknet. An den so hergestellten Filmen wurden erste einfache Experimente durchgeführt.

Wiesen diese Filme einen Anti-Fogging Effekt auf, wurden für eine eventuelle spätere Umsetzung im technischen Maßstab großflächigere Beschichtungen hergestellt. Das Auftragen der Beschichtungslösung erfolgte dabei mit Hilfe eines Rakels der Firma Zehntner (Schweiz). Die Spaltmaße des Rakels sind in einem Bereich von $0-3000 \mu\text{m}$ mit einer Genauigkeit von $5 \mu\text{m}$ variabel einstellbar. Als Substrat wurde herkömmliches Floatglas mit einer Stärke von 3 mm verwendet.

3.2. Rheologie

Das Wort Rheologie stammt aus dem Griechischen, wobei bei „rhei“ für Fließen und „logos“ für Lehre steht. Rheologie bezeichnet die Lehre von den Fließeigenschaften der Materie. Gewöhnlich wird zwischen gasförmigen, flüssigen und festen Stoffen unterschieden, doch die Übergänge sind fließend.

Zur Beurteilung der Fließeigenschaften wird das Verhalten eines Stoffes unter Krafteinwirkung betrachtet. Das Resultat ist eine Verformung des Stoffes. Die Geschwindigkeit und die Stärke der Verformung ist eine stoffspezifische Eigenschaft.

Rotierende Messungen - Flüssige Substanzen

Ein rheologischer Grenzfall ist das ideal-flüssige Verhalten (Newton'sches Verhalten). Flüssige Substanzen werden meist in Rotationsviskosimetern untersucht. Die Substanzen befinden sich dabei in einem Spalt und werden auf Scherung beansprucht. Die Schubspannung σ ist hierbei direkt proportional zur Scherrate $\dot{\gamma}$.

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Die Viskosität η ergibt sich als Quotient aus Scherrate und Schubspannung. Sind wie in diesem Fall σ und $\dot{\gamma}$ proportional zu einander, so ist die Viskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit gleich groß. Flüssigkeiten die dieses Verhalten zeigen werden als Newtonsche Flüssigkeiten bezeichnet. Die Verformung ist irreversibel.

Nicht alle Flüssigkeiten zeigen Newtonsches Verhalten. Nur bei niedermolekularen Flüssigkeiten mit nur niedrigen intermolekularen Wechselwirkungen wie z.B. Wasser ist dieses Verhalten anzutreffen. Sind in den Lösungen Polymere mit hohen Molekulargewichten gelöst, weicht das rheologische Verhalten signifikant von dem einer newton'schen Flüssigkeit ab. Es wird unterschieden zwischen dem scherverdünnenden-strukturviskosen Verhalten und dem scherverdickenden-dilatanten Verhalten. In beiden Fällen ist die Scherviskosität abhängig von der Scherrate. Eine scherverdünnende Lösung wird mit zunehmender Scherrate niedrig viskoser, eine scherverdickende Substanz verhält sich entgegengesetzt.

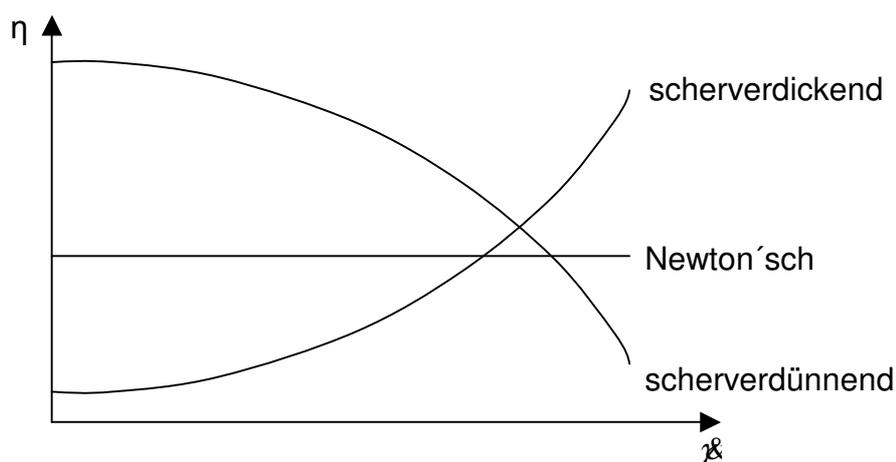


Abb. 10: schematische Darstellung des Verlaufs der Viskosität η in Abhängigkeit der Scherrate bei scherverdünnenden, scherverdickenden und newton'schen Flüssigkeiten.

Fließgrenze:

Ein Sonderfall des rheologischen Verhaltens von Lösungen mit großer praktischer Bedeutung ist das Phänomen der Fließgrenze. Lösungen mit Fließgrenze beginnen erst oberhalb einer bestimmten auf die Substanz einwirkenden Kraft F zu fließen. Ist diese notwendige Kraft noch nicht erreicht, führt die Krafteinwirkung lediglich zu einer elastischen Deformation. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der inneren Struktur dieser Lösungen. Intermolekulare Wechselwirkungen, starke Verknäuelung von Polymerketten, sterische Überlagerungen und ähnliche Effekte führen dazu, dass die Strukturen der Lösung erst dann gegeneinander verschoben werden können, wenn eine Kraft auf das System einwirkt, die größer ist, als die durch obig genannte Gründe existierende „innere Steifigkeit“ des Systems. Lösungen mit Fließgrenze verhalten sich im Bereich unterhalb der Fließgrenze wie ein elastischer Festkörper und oberhalb der Fließgrenze wie eine viskose Flüssigkeit.

Als Fließgrenze wird derjenige Schubspannungswert definiert, bei dem der Bereich der reversiblen elastischen Deformation endet und der Bereich der irreversiblen Deformation bzw. des viskoelastischen oder viskosen Fließens beginnt.^[55] Die Fließgrenze wird ermittelt, indem die Scherrate $\dot{\gamma}$ gegen die Schubspannung σ grafisch aufgetragen wird. Der Schubspannungswert, bei dem die Scherrate beginnt größer als Null zu werden kann nicht als Fließgrenze ausgegeben werden, da zunächst eine elastische Deformation gemessen wird und zum anderen die Qualität des Rheometers maßgeblich dafür verantwortlich ist, ab welchem Wert eine sehr kleine Scherrate registriert wird. Die gebräuchlichste Methode ist die Auswertung der Fließgrenze aus einer doppelt logarithmischen Darstellung.

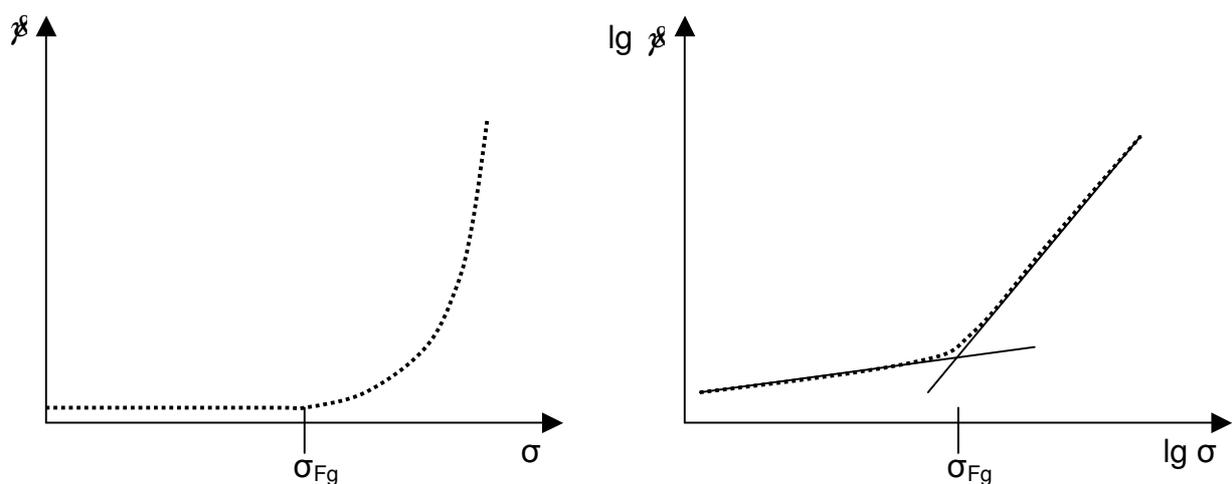


Abb. 11: schematische Darstellung einer Fließkurve; Auftragung der Scherrate $\dot{\gamma}$ in Abh. der Schubspannung σ ; links: lineare Auftragung; rechts: logarithmische Auftragung mit Ermittlung der Fließgrenze σ_{Fg} über die Tangenten-Schnittpunktmethode

Dabei werden zwei Tangenten eingezeichnet, die erste im Bereich der linear-elastischen Deformation, die andere im Bereich des viskosen Fließens. Verlängert man den Schnittpunkt beider Tangenten auf die x-Achse, erhält man den Schubspannungswert σ_{Fg} der Fließgrenze, siehe Abb. 11. Auch wenn immer von einer Fließgrenze die Rede ist, handelt es sich eigentlich um einen breiteren Bereich der Schubspannung, bei dem die Substanz zu fließen beginnt. Der Begriff Fließzone wäre daher angebrachter.

Oszillierende Messungen - Viskoelastische Substanzen:

Ein weiterer Grenzfall wäre ein starrer Festkörper, der unter Last keinerlei Verformung zeigt, bis bei einer bestimmten Maximallast die Zerstörung eintritt. Diese Körper können mittels Rheologie nicht untersucht werden, da keine lastabhängige Deformation eintritt. Der rheologisch messbare Grenzfall ist daher ein ideal elastischer Festkörper. Der unter Last verformte Körper geht nach Entlastung wieder in die Ursprungsform zurück. Die Schubspannung σ ist in diesem Fall proportional zur Deformation γ . Als Proportionalitätskonstante G ist der Schubmodul/Schermodul eingefügt. Die Deformation ist reversibel. Es gilt das Hook'sche Gesetz:

$$\sigma = G \cdot \gamma$$

In der Realität zeigen viele Stoffe anteilig sowohl ideal viskoses Verhalten, als auch ideal-elastisches Verhalten, wodurch auch der Begriff viskoelastische Flüssigkeit oder viskoelastischer Körper verwendet wird. Rheologische Messungen an diesen Körpern können nicht bei kontinuierlicher Scherung durchgeführt werden, da dies die Probekörper zerstören würde, wenn eine Deformation über den maximalen elastischen Bereich hinaus erfolgt. Die oszillierende Messmethode ist eine Variante, bei der anstelle einer kontinuierlichen Scherung, eine kontinuierliche Oszillation der Last stattfindet. Die Probe wird mit einer sinusförmigen Bewegung angeregt und reagiert darauf mit einer sinusförmigen Deformationsbewegung. Ein ideal-elastischer Körper reagiert sofort und unmittelbar auf die Bewegung. Die Phasenverschiebung zwischen Anregung und Bewegung beträgt 0° . In einem ideal-flüssigen Medium beträgt die Phasenverschiebung zwischen Anregungsschwingung und Bewegungsschwingung 90° . Die Phasenverschiebung viskoelastischer Stoffe liegt je nach Charakter zwischen 0° und 90° . Da bei der oszillierenden Messmethode keine konstanten Scherbedingungen vorliegen, erhält man auch nicht die gleichen Ergebnisse wie in einer rotierenden Messung. Im Hook'schen Gesetz wird der Schubmodul G durch den komplexen

Schubmodul G^* ersetzt. Dieser kennzeichnet in der oszillierenden Messung die Steifigkeit der Probe.

$$\sigma = G^* \cdot \gamma$$

G^* setzt sich in der komplexen Darstellung zusammen aus der realen Komponente G' und der imaginären Komponente G'' . Die Viskosität η muss in einer oszillierenden Messung ebenfalls als komplexe Größe η^* dargestellt werden.

$$G^* = G' + iG''$$

$$\eta^* = \eta' + i\eta''$$

Zwischen den beiden Größen lässt sich folgende Abhängigkeit darstellen:

$$\eta^* = \frac{G^*}{i \cdot \omega}$$

Die reale Komponente von G^* , G' wird auch als elastischer Modul bzw. Speichermodul bezeichnet, da er ein direktes Maß für den Anteil der elastisch gespeicherten Energie im Stoff ist. Im Gegensatz dazu stellt der imaginäre Teil G'' ein Maß für die durch die Fließbewegung teilweise in Wärme umgewandelte Energie dar und wird deswegen auch als viskoser Modul bzw. Verlustmodul bezeichnet.

Da es sich beim Sol-Gel-Prozess um einen Übergang eines flüssigen Sols in ein elastisches Gel handelt, kann die Änderung der rheologischen Eigenschaften während des Prozesses nur in einer oszillierenden Messung verfolgt werden. In einer viskosen Flüssigkeit ist der elastische Modul G' geringer als der viskose Modul G'' . In einem elastischen Gel verhält es sich genau anders herum. Es muss also einen Zeitpunkt geben, an dem der Wechsel zwischen einer viskosen Flüssigkeit zu einem elastischen Festkörper stattfindet. Dies ist genau dann der Fall, wenn aus dem Silica-Sol durch Kondensation der Silica-Kolloide ein durchgehendes dreidimensionales Netzwerk entstanden ist.

In der Literatur sind viele verschiedene Definitionen von „Gel“ und „Gelpunkt“ gebräuchlich. Zu einem bestimmten Zeitpunkt des Sol-Gel-Prozesses sind beide Größen G' und G'' gleich groß. Graphisch gesehen schneiden sich G' und G'' . Dieser Punkt wurde von Ponton^[56] und Cheng^[57] als Gelpunkt definiert. Da auch die Viskosität am Gelpunkt steil ansteigt, kann auch dies als Gelpunkt definiert werden.^[58] Da die Bestimmung des Gelpunkts mit den bisher erwähnten Methoden nur im Rheometer erfolgen kann und das Spektrum der Gelierzeiten von Silica-Gelen von wenigen Minuten bis mehreren Wochen reicht, sind diese Methoden vor allem bei längeren Gelierzeiten mit langen Messzeiten verbunden. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine praktischere Methode verwendet, die auch in der Literatur häufiger erwähnt wird.^[59]

^{60]} Dabei wird lediglich beobachtet, wann es beim Kippen des Gefäßes mit dem Sol in einem

kurzen Zeitraum von wenigen Sekunden zu keinem Fließen und schließlich zu keiner Verformung des dann vorliegenden Gels mehr kommt. Dieser Zeitpunkt wird als Gelpunkt definiert. Der Begriff „Gel“ wird hier definiert als ein dreidimensionales, schwammartiges poröses Netzwerk, bestehend aus Silica-Partikeln, dessen Poren mit einer Flüssigkeit gefüllt sind und das sich wie ein elastischer Festkörper verhält.

Alle rheologischen Messungen in dieser Arbeit wurden am Rheometer CS10 der Firma Bohlin durchgeführt. Das Gerät arbeitet im „constant stress“ – Modus, gibt also eine definierte Schubspannung vor und registriert die Deformation oder Scherrate. Sowohl bei den Rotationsmessungen als auch bei den oszillierenden Messungen wurde eine Kegel-Platte Geometrie mit einem Durchmesser von 40 mm und einem Spitzenwinkel des Kegels von 4° verwendet. Vor allem für die sehr niedrig-viskosen Silica-Lösungen ist diese Geometrie zu klein und die Messwerte liegen außerhalb des Messbereichs der Geometrie. Da es jedoch im Verlauf des Sol-Gel Prozesses zu einem enormen Anstieg der Viskosität, G' und G'' kommt, ist dieses Messsystem dann doch erste Wahl. Ein Messsystem mit größerer Kontaktfläche, z.B. Doppelspalt, würde zwar bei den niedrig-viskosen Solen korrekte Ergebnisse liefern, die Messwerte der sich bildenden Gele wären jedoch stark verfälscht oder nicht bestimmbar.

3.3. Trocknungsmethoden

Für zahlreiche Anwendungen ist es notwendig, die Silica-Gele zu trocknen. Dazu muss das Lösungsmittel und alle im Lösungsmittel gelösten Stoffe, wie z.B. der bei der Hydrolyse des Precursors freiwerdende Alkohol aus den Poren des SiO_2 -Gels entfernt werden. Die einfachste Möglichkeit dies zu tun besteht darin, das Gel an Luft trocknen zu lassen. Das Gel schrumpft dabei um das Volumen, das das Lösungsmittel vorher eingenommen hat. Zu Beginn der Trocknung verdunstet das Lösungsmittel direkt von der Oberfläche des Gels. Lösungsmittel aus dem Gelkörper strömt nach und verdunstet ebenfalls an der Oberfläche. Da das SiO_2 -Netzwerk relativ weich ist, schrumpft es. Dadurch kommen sich benachbarte oberflächliche Silanolgruppen der Silica-Cluster räumlich näher und kondensieren miteinander, was zu einer Erhöhung der Steifigkeit des Netzwerks führt. Je weiter das Gel austrocknet, desto steifer wird es. Während dieses Prozesses kann es aufgrund der Spannungen zwischen stark und weniger stark geschrumpften Bereichen im Gel schon zur Rissbildung kommen. Wenn das Gel soweit ausgetrocknet ist, dass es nicht weiter schrumpfen kann, da sich alle SiO_2 -Cluster maximal genähert haben, verdunstet schließlich auch das Wasser aus den Poren. Dieser Zeitpunkt wird als kritischer Punkt betrachtet, da es

nun zu Spannungen in den Porenwänden kommen kann. Große Poren werden aufgrund der kleineren Kapillarkräfte schneller entleert als kleine.^[25] Die Grenzflächen zwischen großen und kleinen Poren sind daher großen Spannungen ausgesetzt und reißen dadurch. Je homogener die Porenradienverteilung im Gel ist, desto geringer sind die Spannungen und desto weniger Risse treten während der Trocknung auf. Gele mit größeren Poren sind aufgrund der geringeren Kapillarkräfte, im Vergleich zu Gelen mit kleineren Poren, weniger anfällig für Rissbildung.^[61, 62] Es gibt zahlreiche Untersuchungen zur Problematik der Rissbildung während der Trocknung.^[63-65] Auf diese Weise können trockene, stark geschrumpfte, rissfreie Silica-Gele erhalten werden. Diese werden als Xerogele bezeichnet.

Um Aerogele zu erhalten ist es notwendig, die Schrumpfung des Gels während der Trocknung zu unterdrücken und die Struktur des nassen SiO₂-Netzwerks ohne oder mit nur geringer Veränderung, zerstörungsfrei in den trockenen Zustand zu überführen. Eine Möglichkeit dies zu erreichen wurde zum ersten Mal von Kistler^[1] als sog. „überkritische Trocknung“ erwähnt. Dabei wird das Lösungsmittel im Gel in den überkritischen Zustand überführt. Eine Unterscheidung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ist nicht mehr möglich. Beim Entfernen des Lösungsmittels kommt es zu keiner Grenzfläche zwischen flüssig und gasförmig, so dass auch keine hohen Kapillarkräfte entstehen, die zu Rissen im Gel führen könnten.

Zur Trocknung wird das nasse Gel mit Lösungsmittel überschichtet und in einen Autoklav gebracht, der ebenfalls mit Lösungsmittel gefüllt wird. Durch langsame Temperaturerhöhung steigt der Druck im Autoklav bis das Lösungsmittel den überkritischen Zustand erreicht. Das Lösungsmittel wird dann isotherm aus dem Autoklav abgelassen, wodurch der Druck im Autoklav langsam wieder abnimmt und ein trockenes Gel übrig bleibt.

Befinden sich außer dem Lösungsmittel noch weitere Substanzen im Gel, die entfernt werden sollen, ist es zunächst notwendig, die gesamte Porenflüssigkeit gegen ein geeignetes Lösungsmittel auszutauschen. Die Wahl des Lösungsmittels hängt von der Art der überkritischen Trocknung ab. Bei einer „heißen Trocknung“ werden als Lösungsmittel meist Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol oder Aceton eingesetzt. Die Methode wird deswegen als „heiß“ bezeichnet, da diese Lösungsmittel erst oberhalb von 220°C bei 40 - 80 bar Druck (abhängig vom Lösungsmittel) in den überkritischen Zustand übergehen. Im Gegensatz dazu wird bei der „kalten Trocknung“ flüssiges CO₂ verwendet, das den kritischen Punkt bei 31°C und 73,7 bar hat. Diese Methode ist aufgrund der milderer Bedingungen wesentlich schonender als die „heiße Trocknung“, bei der es zu Veränderungen an der Struktur des SiO₂-Netzwerks kommen kann, was zu einer geringeren spezifischen Oberfläche führt.^[66]

Eine weitere Möglichkeit die nassen Gele zu trocknen, liegt in der Gefriertrocknung. Größter Nachteil der Methode liegt darin, dass beim Einfrieren der Gele, durch das Wachstum der Eiskristalle des gefrierenden Wassers, die Struktur des SiO₂-Netzwerks zerstört wird. Auf diese Weise erhält man die trockenen Gele nur in Pulverform, nicht aber als vollständig intakte Gele. ^[67, 68] Die Methode ist daher für diese Arbeit nicht geeignet. Neue Wege zur Trocknung wurden von Brandhuber und Hüsing gezeigt. Dabei wurden die nassen Gele mit organofunktionellen Silanen wie z.B. Tetramethylchlorsilan ausgetauscht und anschließend getrocknet, was zugleich eine Hydrophobierung der Silica-Oberfläche zur Folge hat. ^[69, 70]

3.3.1. Trocknung der Gele

Da das in den Poren der Gele vorhandene Wasser nicht in CO₂ löslich ist, wurde die Porenflüssigkeit durch mehrmaliges Überschichten der Proben mit Aceton gegen Aceton ausgetauscht, das sehr gut in CO₂ löslich ist. Da dieser Austausch diffusionskontrolliert stattfindet, ist die Probendicke entscheidend für die bis zum vollständigen Austausch benötigte Zeit. Fricke nennt für eine 10 mm dicke Probe eine Zeitdauer für den Austausch von 8 Stunden. ^[71] Der Austausch ist optisch gut zu verfolgen, da es beim Mischen des Aceton mit der Porenflüssigkeit an der Oberfläche des Gels zu Schlierenbildung kommt. Das Aceton wurde so lange gegen frisches Aceton ausgetauscht, bis es zu keiner Schlierenbildung mehr kommt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Gele zu jedem Zeitpunkt mit Flüssigkeit bedeckt sind, da sonst Risse entstehen. Die Proben wurden dann im Rollrandglas in einen Autoklav der Firma Parr Instruments gebracht, der anschließend mit flüssigem CO₂ bei 8°C gefüllt wurde. Die Proben im Autoklav wurden für 24 Stunden unter ständigem Umwälzen des CO₂ ausgetauscht. Danach wurde das CO₂-Aceton Gemisch langsam über ein Ventil abgelassen, bis nur noch ein Flüssigkeits-Spiegel von ca. 1 cm im Autoklav zurück blieb. Der Autoklav wurde erneut mit flüssigem CO₂ befüllt. Der Prozess wurde 5-6 mal wiederholt. Die eigentliche überkritische Trocknung erfolgte dann durch das Erhöhen der Temperatur im Autoklav bis auf 43°C, wonach der Druck passiv bis auf maximal 120 bar ansteigt, bevor überschüssiges CO₂ über ein Überdruckventil entweicht. Der überkritische Zustand wird für ca. 30 Minuten aufrechterhalten und dann das CO₂ isotherm langsam abgelassen, bis Normaldruck erreicht ist. Die Proben können daraufhin aus dem Autoklav entnommen werden. Der Weg der überkritischen Trocknung ist in *Abb. 12* gezeigt.

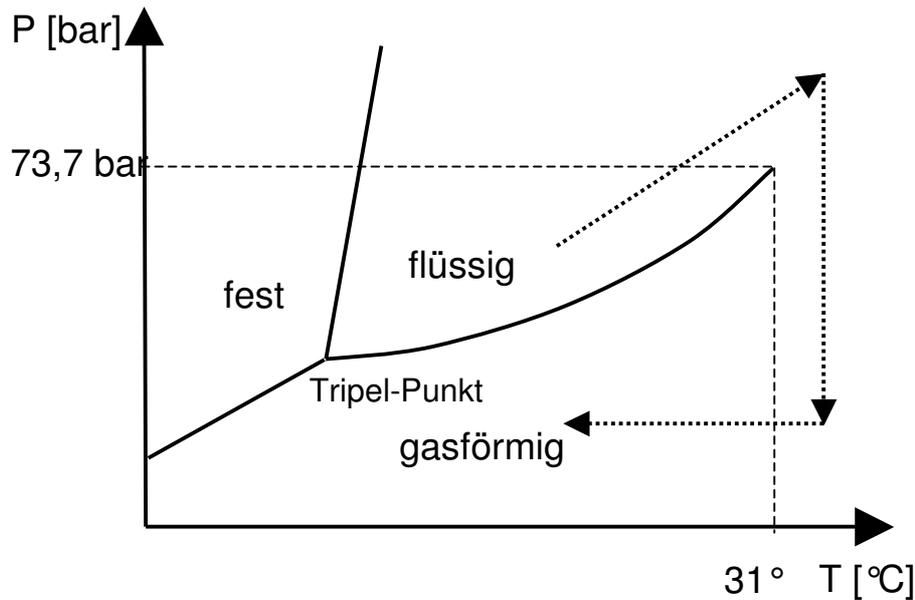


Abb. 12: Phasendiagramm von CO₂; die gestrichelte Linie stellt den Weg der überkritischen Trocknung dar^[72]

Eine weitere intrinsische Anforderung für rissfreie Gele liegt in der Stabilität der nassen Gele. Wie bereits geschildert, steigt der Vernetzungsgrad in den Gelen mit fortlaufender Zeit an. Es entstehen immer mehr Vernetzungsstellen zwischen den einzelnen SiO₂-Partikeln, wodurch die Steifigkeit und Stabilität des Gels zunehmen. Es gibt in der Literatur verschiedene Angaben über eine hierfür notwendige Mindestalterungszeit, die für rissfreie Aerogele benötigt wird. Während bei Pajonk^[73] eine Mindestalterung von 5 Tagen vorgeschlagen wird, sind es bei Rao et al.^[74, 75] rund 10 Tage. Hüsing et al. schlagen auch eine Alterung von 7 Tagen bei 30°C vor.^[76] Durch die Temperaturerhöhung kommt es wie bereits beschrieben zu einer Beschleunigung der Alterungsreaktionen und damit auch zu einem schnelleren Anstieg der Stabilität des Gels.

Trotz aller Bemühungen ist die Rissbildung manchmal nicht gänzlich auszuschließen. Durch das Aufheizen des CO₂ im Autoklaven bis zur kritischen Temperatur kommt es zur thermischen Ausdehnung der Flüssigkeit und des SiO₂-Gels. Es kommt zu einem netto-Volumenfluss des Lösungsmittels aus dem Gelkörper, da der thermische Ausdehnungskoeffizient von CO₂ größer als der des Silica-Gerüsts ist.^[77] In Folge kommt es zu Spannungen im Gel, wenn das sich mehr ausdehnende CO₂ nicht schnell genug aus dem Gelkörper entweichen kann, was vor allem in den kleinen Porenräumen eintritt. Diese Problematik tritt besonders bei wenig permeablen Gelen ein, die einen hohen Strömungs- bzw. Diffusionswiderstand besitzen. Der Einfluss unterschiedlicher Trocknungstemperaturen und Drücke des CO₂ wurde von Van Bommel et al. näher untersucht. Demnach werden rissfreie Aerogele ab 35°C und 85 bar erhalten.^[78]

3.3.2. Trocknung der Filme

Für die Trocknung der Filme wurde auf aufwändige Trocknungsverfahren verzichtet und ausschließlich an Raumluft bei 25°C getrocknet. Je nach Lösungsmittel trocknen die Filme unterschiedlich schnell. Nach dem die Filme vorgetrocknet waren, erfolgte optional eine Trocknung im Ofen bei 50°C bzw. 100°C, um einerseits restliches Lösungsmittel und andererseits Reste des bei der Hydrolyse des TGOS freigewordenen Ethylenglykols aus dem Film zu entfernen. Durch das Trocknen an Luft entstehen dichte Filme ohne leere Porenräume. Die Zwischenräume des SiO₂-Netzwerks sind durch das Schrumpfen nicht mehr vorhanden, oder im Falle von Polymereinlagerung von diesem vollständig erfüllt.

Durch das Trocknen des Films wird auch die kovalente Anbindung des Films an das Glassubstrat vorangetrieben. Die Silanolgruppen des Silica-Precursors können in einer Kondensationsreaktion mit den Hydroxy-Gruppen der Glasoberfläche eine kovalente Bindung ausbilden. Derartige Oberflächenmodifikationen von Glas sind mit vielen Silanen bereits in den 70ern durchgeführt worden.^[79] Durch das Entfernen des Wassers während der Trocknung wird das Gleichgewicht der Reaktion zum Produkt hin verschoben. Die Anbindung des Silica-Films an die Glasoberfläche wird durch das Trocknen bei höheren Temperaturen verstärkt.

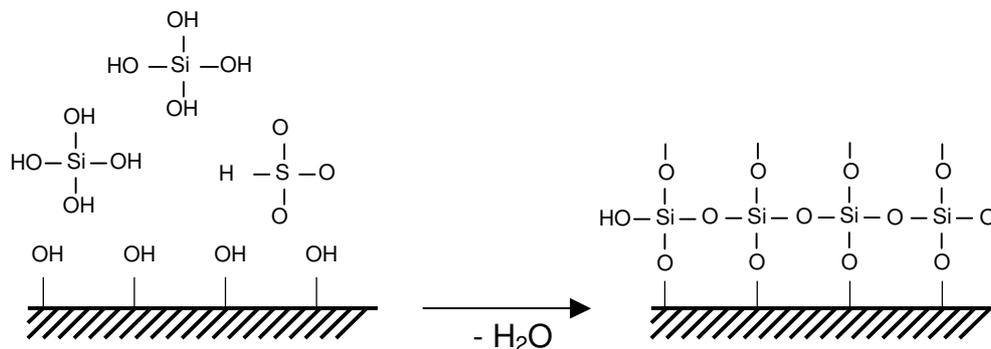


Abb. 13: schematische Darstellung der Reaktion des hydrolysierten Silica-Precursors mit der Glasoberfläche; Bildung einer kovalenten Bindung durch Kondensation

3.4. Ermittlung der spezifischen Oberfläche – BET

Eine materialspezifische Eigenschaft der über die überkritische Trocknung hergestellten Aerogele ist der poröse Charakter der Struktur, verbunden mit hohen inneren Oberflächen. Es wird unterschieden zwischen Mikroporen (<2 nm), Mesoporen (2 – 50 nm) und Makroporen (>50 nm). Die Bestimmung dieser Oberfläche mittels Physisorption von Gasen, meist Stickstoff, an der Festkörperoberfläche, ist eine gebräuchliche Methode um Aerogele zu

charakterisieren. Grundlage dieser Methode ist die reversible, isotherme, druckabhängige Adsorption von Gasen aufgrund von Van-der-Waalschen-Kräften. Dies führt zu Adsorptions- und Desorptionsisothermen.

Je nach Beschaffenheit des Materials entstehen unterschiedliche Adsorptions- und Desorptions-Isothermen, die sich prinzipiell in 6 verschiedene Fälle einteilen lassen.^[80, 81] Da es sich bei den Silika-Gelen um mesoporöse Materialien handelt ist in Abb. 14 schematisch eine Adsorptions- und Desorptions-Isotherme vom Typ IV (für mesoporöse Materialien) gezeigt.

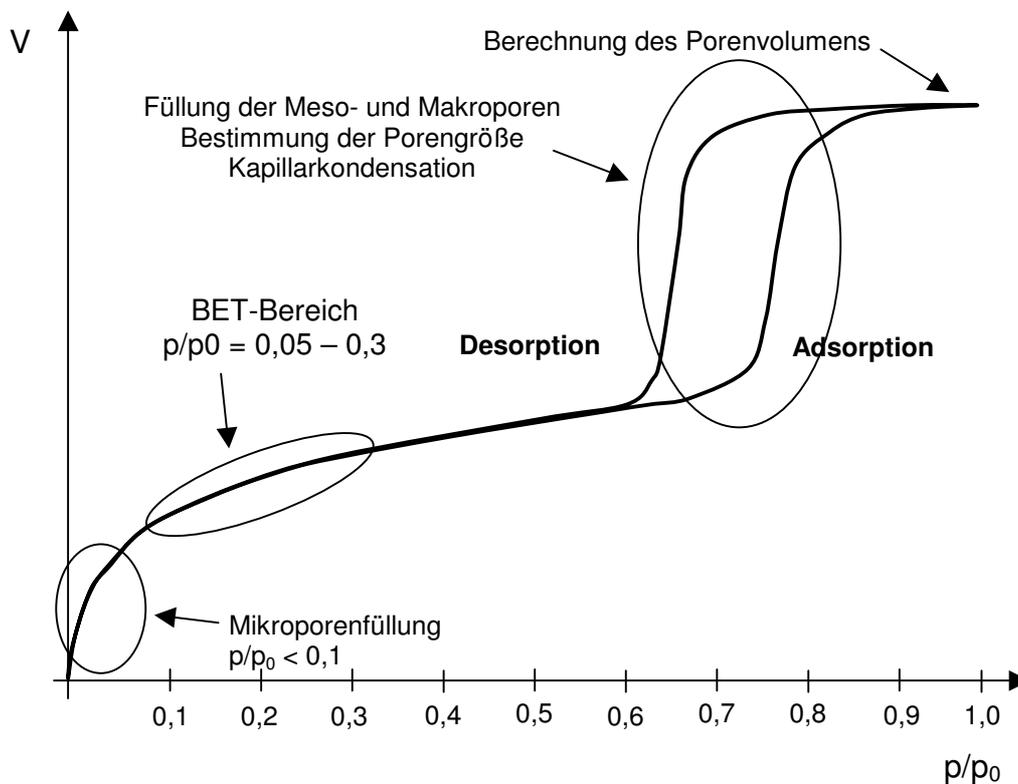


Abb. 14: schematische Darstellung der Adsorptions- bzw. Desorptionsisotherme des Typs IV (mesoporöses Material)

Im Bereich $p/p_0 = 0 - 0,1$ werden zunächst Mikroporen gefüllt. Danach kommt es bis ca. $p/p_0 = 0,3$ zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht, bevor bei weiter steigendem Druck durch weitere Adsorption auf der Monoschicht Multischichten entstehen. In diesem Bereich der Isotherme findet die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode statt. Im weiteren Verlauf kommt es dann zur Füllung der Meso- und Makroporen durch Kapillarkondensation. Die Adsorptions- und Desorptionsisotherme bilden in diesem Bereich eine Hystereseschleife, die zum einen ein Hinweis auf das Stattfinden der Kapillarkondensation ist, und an deren Form zum anderen Aussagen über die Porenform

getroffen werden können. Es sind vier verschiedene Hysteresetypen bekannt, H1 – H4. Die Ermittlung der Porengröße durch die BJH-Methode, benannt nach **B**arett, **J**oyner und **H**alenda legt isolierte, offene und zylinderförmige Poren zugrunde^[82] und macht sich die physikalischen Grundlagen der Kapillarkondensation zunutze. Für ein bestimmtes Kondensat stellt Kelvin in einer Gleichung einen Zusammenhang zwischen dem Partialdruck und dem Krümmungsradius bei bekannter Oberflächenspannung her.

$$r_K = \frac{2\sigma V_M}{RT \cdot \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)}$$

r_K : Kelvin Radius
 σ : Oberflächenspannung des Kondensats
 V_M : Molares Volumen der Flüssigkeit

Da bei der BJH-Methode, wie bereits erwähnt, zylinderförmige Poren angenommen werden, wird r_K durch r_P ersetzt. Dazu wird noch ein Korrekturwert für die bereits adsorbierten Multischichten eingesetzt. Dieser entspricht der Dicke d der Multischichten.

$$r_P = r_K + d$$

Auf diese Weise kann für jeden Partialdruck p/p_0 ein Porenradius errechnet werden.

Berechnung der Oberfläche

Eine der ersten stark vereinfachten Theorien zur Berechnung der Oberfläche stammt von Langmuir.^[83] Vereinfachend werden hierbei nur Oberflächenplätze mit gleicher Adsorptionenthalpie angenommen, die durch die Adsorption des Gases nicht verändert werden. Eine weitere Vereinfachung findet durch die Annahme einer lediglich monomolekularen Adsorptionsschicht an der Oberfläche statt. Es gibt keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen. Aus dem adsorbierten Gasvolumen kann dann schließlich die Oberfläche berechnet werden.

$$V_{gas} = \frac{V_{ads} + b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

V_{gas} : adsorbiertes Gasvolumen
 V_{ads} : Volumen des adsorbierten Gases im adsorbierten Zustand
 b : Adsorptionskonstante
 p : Druck

In der Realität kommt es jedoch bei höheren Drücken zur mehrschichtigen Adsorption, auch bevor eine vollständige monomolekulare Schicht entstanden ist. Brunauer, Emmett und Teller beschäftigten sich intensiv mit der Gasadsorption und entwickelten die nach ihnen benannte BET Theorie^[84], die den Effekt der mehrschichtigen Adsorption berücksichtigt. Die Theorie gilt im Druckbereich $p/p_0 = 0,05 - 0,3$. Die erste adsorbierte monomolekulare Schicht dient als Oberfläche für die Adsorption weiterer Schichten. Dabei wird auch wieder vereinfachend angenommen, dass keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen existieren und auf allen Adsorptionsplätzen der ersten Schicht die gleiche Adsorptionsenthalpie auftritt. Für alle Moleküle ab der zweiten Schicht soll gelten, dass die Adsorptionsenthalpie der Verdampfungsenthalpie entspricht und es keinen Unterschied zwischen den Adsorptionsenthalpien der einzelnen Schichten gibt. Es gilt demnach:

$$V = \frac{V_{ads} \cdot C \cdot p}{(p_s - p) \cdot \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s} \right]}$$

Die Gleichung lässt sich in eine Geradengleichung der allgemeinen Form $y = ax + b$ umformen:

$$\frac{p}{V \cdot (p_s - p)} = \frac{1}{V_{ads} \cdot C} + \left(\frac{C - 1}{V_{ads} \cdot C} \right) \cdot \frac{p}{p_s}$$

Aus der graphischen Auftragung kann an der Geraden die Adsorptionskonstante C und das Volumen des Gases im adsorbierten Zustand V_{ads} bestimmt werden. Die spezifische Oberfläche S ist proportional zu V_{ads} und lässt sich wie folgt berechnen:

$$S = \frac{V_{ads} \cdot A \cdot N_A}{m \cdot V_0}$$

A: Fläche, die jedes einzelne adsorbierte Gasmolekül belegt

N_A : Avogadro-Zahl

V_0 : molares Volumen des Gases

m: Probenmasse

Die Anwendung der BET-Theorie gilt nur im Bereich des Gaspartialdrucks $p/p_0 = 0,05 - 0,3$. In diesem Bereich erfolgt bei Mehrpunkt BET-Messungen die Bestimmung der Oberfläche aus mehreren Messungen bei unterschiedlichen Partialdrücken (bei uns fünf). Eine weniger genaue Methode ist die Einpunkt-BET-Messung, bei der die Oberfläche nur durch Analyse der Werte bei nur einem Partialdruck erfolgt. Bei dieser Methode werden keine Adsorptions-

bzw. Desorptionsisothermen gemessen, da generell nur die Adsorptionsmessung bei einem Partialdruck erfolgt. Da die Adsorptionskonstante C bei vielen Materialien bei einem Wert von ca. 100 liegt, geht der Term $\frac{1}{V_M \cdot C}$ gegen Null und $\frac{C-1}{C \cdot V_M}$ kann durch $\frac{1}{V_M}$ ersetzt werden. Daraus ergibt sich also die Einpunkt-BET-Gleichung:^[85, 86]

$$\frac{p}{V \cdot (p_s - p)} = \frac{1}{V_M} \cdot \frac{p}{p_s}$$

Alle Mehrpunkt-BET-Messungen sowie Adsorptions- und Desorptionsisothermen in dieser Arbeit wurden am Gerät Autosorb-1 der Firma Quantachrome durchgeführt. Als Adsorbens wurde Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K verwendet. Wie in Abb. 14 gezeigt, wurde die spezifische Oberfläche im Druckbereich $p/p_0 = 0,05 - 0,3$ mittels der Mehrpunkt-BET-Gleichung anhand von 5 Messpunkten bestimmt. Da die auf diese Weise ermittelten spezifischen Oberflächen für reine SiO_2 -Aerogele auch mit den Ergebnissen der Einpunkt-BET-Messungen übereinstimmten, wurde für die alleinige Bestimmung der Oberfläche häufig die schnellere Ein-Punkt-BET-Messung gewählt. Diese Messungen wurden am Gerät Sorpty 1750 der Firma Carlo Erba Instruments mit Stickstoff als Adsorbens bei einem relativen Druck von 0,137 mm Hg durchgeführt. Die Bestimmung der Porenradienverteilung wurde wiederum nur an der Autosorb-1 vollzogen. Als Grundlage diente die BJH-Methode, die jedoch nur für Porendurchmesser > 2 nm verlässliche Messergebnisse liefert.^[87]

3.5. REM - Aufnahmen

Die Rasterelektronenmikroskopie erreicht im Vergleich zur optischen Mikroskopie, bei der eine maximale Vergrößerung von ca. 1000-fach erreicht werden kann, Vergrößerungen bis zu ca. 600.000-fach. Die Auflösung liegt im Vergleich zu den optischen Mikroskopen um den Faktor 1000 und die Schärfentiefe um den Faktor 100 höher.^[88] Das Verfahren basiert auf den Wechselwirkungen mit der Materie eines auf die Oberfläche auftreffenden Primärelektronenstrahls. Dieser wird beim FEG-REM durch Hochspannung an einer nadelförmigen Kathode, die eine bessere Bündelung des Elektronenstrahls bewirkt, als es bei älteren Modellen der Fall ist, erzeugt und mit Hilfe eines elektronenoptischen Systems auf die Oberfläche fokussiert. Im Gegensatz zu den Transmissionselektronenmikroskopen, bei denen der Elektronenstrahl die gesamte Probe auf einmal trifft und durchleuchtet, wird im Rasterelektronenmikroskop stets nur ein Punkt der Probe fokussiert. Anschließend wird der

Primärelektronenstrahl auf den nächsten Punkt fokussiert. Auf diese Weise wird Zeile für Zeile die ganze Oberfläche abgerastert, woher das Gerät auch seinen Namen hat.

Die Abbildungen können im REM durch verschiedene Modi erzeugt werden. Durch den Aufprall und das Eindringen des Primärelektronenstrahls in die Oberfläche werden verschiedene Signale erzeugt, die auf unterschiedliche Weise detektiert werden können. Ein häufig verwendeter Modus ist die Detektion der relativ energiearmen (bis 50 eV) Sekundärelektronen, die beim Auftreffen des Primärelektronenstrahls aus den Orbitalen der Atome emittiert werden. Je größer der Einstrahlwinkel zwischen dem Primärstrahl und der Oberfläche ist, desto weniger Sekundärelektronen werden freigesetzt und desto dunkler erscheint das Bild. Aufgrund der Unebenheiten der Oberfläche kommt es so zu einem Reliefkontrast. An sehr dünnen Bereichen, Kanten und Spitzen kommt es zur Durchstrahlung der Probe, wodurch eine vergleichsweise hohe Sekundärelektronenemission stattfindet. Durch diesen Kanteneffekt erscheinen solche Bereiche heller als die Umgebung. Durch Reduzierung der Spannung kann der Effekt verringert werden. Durch die Detektion der Sekundärelektronen erhält man ein Abbild der Oberfläche.

Aussagen über die Zusammensetzung des Materials erhält man aus den Rückstreuelektronen. Da es sich hierbei um reflektierte Primärelektronen handelt, sind diese wesentlich energiereicher (bis 40.000 eV). Die Intensität der Rückstreuung hängt von der Ordnungszahl des Elements ab. Schwere Elemente reflektieren mehr Primärelektronen als leichtere, weswegen das Bild hier heller erscheint. Rückstreubilder lassen Rückschlüsse auf die Materialbeschaffenheit zu. Noch genauere Aussagen über die Elementzusammensetzung erhält man durch die EDX-Analyse (Energiedispersive Analyse der Röntgenstrahlung). Dieses Verfahren analysiert die Röntgenquanten, die entstehen, wenn ein kernnahes Elektron durch die Primärstrahlung entfernt wird und die entstandene Lücke durch ein Elektron aus einem höheren Orbital ersetzt wird. Die Wellenlänge des emittierten Röntgenquants ist für jedes Element charakteristisch. Mit diesem Verfahren lässt sich die elementare Zusammensetzung eines ca. 1 μm großen Bereichs nachweisen.^[89] Alle Aufnahmen in dieser Arbeit wurden am FEG-REM 1530 Gemini der Firma LEO erstellt. Dazu wurden die Aerogele mit einem Leitsilberlack auf einem Probenträger fixiert. Die Aufnahmen der SiO₂-Polymer-Filme wurden nach dem Brechen der beschichteten Glasträger in ein passendes Format (ca. 1x1 cm), gemacht. Vor den Aufnahmen wurden alle Proben mit einer 1,0 bis 1,5 nm dicken Schicht aus Platin besputtert, um eine Aufladung der Oberfläche zu verhindern. Je nach Probe wurden unterschiedliche Beschleunigungsspannungen und Auflösungen verwendet. Diese Informationen sind stets auf den Bildern angegeben.

3.6. Thermogravimetrie und DSC

3.6.1. Thermogravimetrie

Bei den thermogravimetrischen Messungen wird die Massenänderung der Probekörper in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Durch Temperaturerhöhung ist es möglich Wasser, Lösungsmittel und organische Bestandteile aus den Aerogelen oxidativ zu entfernen, sodass nachher nur das SiO₂-Gerüst zurück bleibt. Die Temperaturen bei der die Massenänderungen auftreten, sind Indizien für die ausgasenden Verbindungen. Im Hinblick auf die Schmelzversuche wurden die Thermogravimetriemessungen vor allem durchgeführt, um zu klären, wie hoch die SiO₂-Polymer-Hybrid-Gele aufgeheizt werden können, bevor Zersetzung des Polymers eintritt. Alle Experimente wurden an der Thermowaage TGS/SDTA 851e der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Die Proben werden in einem Al₂O₃-Tiegel in die Thermowaage eingebracht. Anschließend wird die Temperatur mit einer Heizrate von 5 K/min von Raumtemperatur bis auf 1000° erhöht, während die Wägekammer kontinuierlich mit 30 ml synthetischer Luft pro Minute gespült wird. Die Messwerte werden in einem angeschlossenen Rechner kontinuierlich erfasst.

3.6.2. Dynamische Differenzkalorimetrie - DSC

Hierbei werden in einer isolierten Kammer die Probe in einem Tiegel und ein leerer Referenztiegel simultan aufgeheizt. Die Temperatur der Probe und des Referenztiegels werden kontinuierlich verglichen. Bei endothermen Vorgängen, wie z.B. dem Schmelzen von Polymeren, wird ein Teil der zugeführten Wärme als Schmelzenthalpie eingesetzt. Die Probe erwärmt sich langsamer als die Referenz. Es muss zusätzliche Wärme zugeführt werden, um die Probe auf dieselbe Temperatur zu erwärmen wie die Referenz. Die zusätzlich zugeführte Wärme ist ein Maß für die Höhe des endothermen Vorgangs. Analoges gilt für exotherme Prozesse in der Probe, wie z.B. die Rekristallisation von Polymeren beim Abkühlen.^[90, 91] Alle DSC-Messungen wurden am Gerät DSC-821e der Firma Mettler Toledo mit einer Heizrate von 2 K/min durchgeführt.

3.7. Luftfeuchte-Adsorptionsmessungen

Nach der Trocknung der hergestellten Aerogele oder Silica-Filme wurden Adsorptionsmessungen durchgeführt, um die Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Materialien zu ermitteln.

3.7.1. Gelkörper

Die Aerogele wurden hierzu zunächst im Vakuum bei 60°C getrocknet um den Großteil des durch die Überkritische Trocknung nicht entfernten Porenwassers aus dem Gel zu entfernen. Dieses Porenwasser befindet sich hauptsächlich in den kleinsten Poren (aufgrund der höchsten Kapillarkräfte) und als Multischicht an den Wänden der größeren Poren im Aerogel. Durch die Vakuum-Trocknung kann der Großteil dieses Wassers entfernt werden, sodass die gewogene Masse eines reinen SiO₂-Aerogels nahe am theoretisch berechneten Wert liegt. Dieser Wert errechnet sich für den typischen 5 g Probekörper aus 50% TGOS und 50% Wasser zu 551 mg für das entsprechende Aerogel.

Die Aerogele werden anschließend in eine Luftfeuchteammer mit 10% rel. Luftfeuchte bei 23°C - 25°C gelegt und dort für 48 Stunden aufbewahrt, bevor sie gewogen und in die nächste Kammer mit höherer Luftfeuchte überführt werden. Die Erhöhung der Luftfeuchte in den einzelnen Kammern erfolgt in 10% Schritten bis hin zu 100% rel. Luftfeuchte. Gesättigte Salzlösungen in den Kammern dienen zum Einstellen der relativen Luftfeuchtigkeit. Eine gesättigte Salzlösung hat bei definierter Temperatur einen definierten Dampfdruck der über der Oberfläche zu einer bestimmten relativen Luftfeuchte führt. Die verwendeten Salzlösungen und die dazugehörigen relativen Luftfeuchtwerte sind in *Tabelle 1* aufgeführt.

Tabelle 1: relative Luftfeuchte über gesättigten Salzlösungen; Werte aus: CRC Handbook of Chemistry and Physics. 1995, CRC Press

Salzlösung	Rel. Luftfeuchte in [%]	
	20°C	25°C
Lithiumchlorid	11	11
Kaliumacetat	22	22
Calciumchlorid	31	29
Natriumiodid	40	38
Calciumnitrat	54	51
Natriumbromid	59	58
Kaliumiodid	70	69
Ammoniumchlorid	80	79
Bariumchlorid	90	90
Reines H ₂ O	100	100

Da die Massenbestimmung bei dieser Methode stets erst nach der Exposition mit unterschiedlichen Luftfeuchten erfolgt, können mit dieser Methode nur Absolutwerte der Adsorption ermittelt werden. Um die Dynamik der Wasseradsorption zu verfolgen wurden Adsorptionsexperimente durchgeführt, bei denen die Massenänderung von Beginn der Exposition an notiert wurde. Hierzu wurde die Massenzunahme der Aerogele bei Exposition mit 90% relativer Luftfeuchte bei 22°C in einer Klimabox aufgezeichnet und anschließend graphisch aufgetragen. Eine genaue Beschreibung des Versuchsaufbaus findet sich im folgenden Absatz.

3.7.2. Filme

Um die hergestellten Filme in Bezug auf ihre Eignung als Antifogging-Filme charakterisieren zu können wurden Wasserdampf-Adsorptionsexperimente durchgeführt. Hierzu wurde eine Klimabox aus Plexiglas angefertigt, in der eine Feinwaage platziert wurde. Die Box steht in einem auf 22°C klimatisierten Raum und wird über einen Schlauch, durch den Druckluft mit einer definierten Luftfeuchte strömt, klimatisiert. Luftfeuchtemessungen der reinen Druckluft ergaben eine relative Luftfeuchte bei 20°C von 2%. Die Einstellung der relativen Luftfeuchte erfolgt durch das Durchleiten der Druckluft durch zwei in Serie geschaltete, mit Wasser gefüllte Waschflaschen, die in einem temperierten Wasserbad stehen. Durch Variation der Temperatur des Wasserbads kann der Wasserdampfdruck und damit die absolute Luftfeuchte der Druckluft in einem bestimmten Bereich eingestellt werden.

$$\rho_{\max} = \frac{E_w}{R_w \cdot T}$$

Dabei gilt die Magnus Formel:

$$E_w = E_0 \cdot \exp\left(\frac{17,5043 \cdot t}{241,2^\circ\text{C} + t}\right)$$

ρ_{\max} : Sättigungskonzentration in $[\text{g}/\text{m}^3]$

E_0 : Sättigungsdampfdruck bei 0°C; 611,213 Pa

E_w : Sättigungsdampfdruck über Wasser bei Temperatur t

t: Temperatur in °C (-30°C - 70°C)

T: Temperatur in K (173,15 K – 373,15 K)

R_w : Gaskonstante von Wasser 461,52 J/(kg K)

3. Material und Methoden

Die Druckluft verlässt die Waschflasche gesättigt (100% rel.). Bevor die Druckluft in die Box eingeleitet wird, wird sie noch in einem Wärmetauscher auf 22°C (RT) erwärmt. Dadurch sinkt die relative Luftfeuchte der Druckluft auf den gewünschten Wert.

Zur Charakterisierung der Beschichtungen wurden zwei verschiedene Experimente durchgeführt:

- Adsorption beim isothermen Übergang von 20% rel. Luftfeuchte in 90% rel. Luftfeuchte
- Adsorption beim Übergang von 0°C / 15% rel. --> 22°C / 60% rel. (Simulation des Beschlagens einer Brille im Winter) – „Kältetest“

Die Massenänderung der beschichteten Glasplatten wird auf der Feinwaage (Sartorius, Genauigkeit 0,01 mg) verfolgt. Über ein angeschlossenes Laptop wird sekundlich ein Messwert aufgezeichnet und anschließend graphisch ausgewertet.

Da die klimatischen Bedingungen in der Klimabox nicht von der einen auf die andere Sekunde stark verändert werden können, wurden die Beschichtungen vor der Messung in der Klimabox in einer anderen Box bei 15% rel. Luftfeuchte getrocknet und evtl. gekühlt. Durch eine kleine Öffnung in der Klimabox wurden die getrockneten und evtl. gekühlten Beschichtungen auf die Waage überführt. Der Zeitraum von ca. einer Sekunde, der dafür nötig ist, stellt eine Fehlerquelle dar, da in dieser Zeit bereits eine bestimmte Menge an Wasserdampf aus der Umgebungsluft von der Beschichtung adsorbiert wird. Es ist jedoch mit einfachen Mitteln nicht möglich einen Versuchsaufbau zu gestalten, in dem die Luftfeuchte quasi auf Knopfdruck umgestellt werden könnte. Ein Aufbau einer Messung unter einem schnell wechselbaren, kontinuierlichen Luftstrom kommt nicht in Frage, da die Wägegenauigkeit von 0,01 mg im Luftstrom nicht mehr gegeben ist.

Optischer Beschlag-Test:

Trotz aller bereits erwähnter Messmethoden zur Adsorptionsbestimmung ist letzten Endes die optische Beurteilung das einzige Verfahren, in dem geklärt werden kann, ob eine Scheibe beschlägt oder nicht. Zu diesem Zweck wurden beidseitig beschichtete Glasträger hergestellt. Für jeden Film wurde ein Wirkungsbereich der Antifogging-Schicht in folgender Weise definiert: Jede Scheibe wird in aufeinander folgenden Experimenten auf eine bestimmte Temperatur gekühlt (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 und 16°C). Dann wird die Scheibe in eine auf 22°C und 60% relative Luftfeuchte klimatisierte Klimabox überführt. Durch optische

Kontrolle der Oberfläche kann geklärt werden, ob Fogging auftritt. Die Temperatur bei der Fogging einsetzt wird als untere Grenze des Wirkungsbereichs definiert. Je tiefer diese Temperatur liegt, desto besser ist die Antifogging Wirkung der entsprechenden Beschichtung.

3.8. Mechanische Eigenschaften

Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen und der getrockneten Hybridmaterialien wurden mikromechanische Messungen am Universal Surface Tester der Firma INNOWEP (Würzburg) durchgeführt. Es handelt sich bei allen Messungen um mechanische Messungen. Der zu prüfende Körper wird auf einem beweglichen Messtisch fixiert. Durch einen Taster, der auf der Oberfläche aufliegt und mit einer definierten Kraft auf diese drückt werden mechanische Verformungen anhand der Auslenkung des Tasters ermittelt. Der Messtisch mit der Probe kann dabei vollautomatisch verfahren werden, sodass neben statischen auch dynamische Messungen möglich sind. Die Prüfkraft kann von 1 – 100 mN variiert werden. Die Auflösung des Geräts in vertikaler Richtung beträgt 60 nm. Dabei kamen der Standardtest, Kratztest und die Universalhärteprüfung als Testmethoden zum Einsatz.

3.8.1. Bestimmung der Schichtdicke - Standardtest

Eine weitere Methode die Schichtdicke der Filme zu bestimmen, ist neben der bereits erwähnten Bestimmung am Rasterelektronenmikroskop, die Profilmessung in einem Standardtest am UST. Diese Messmethode ist wesentlich schneller als die Bestimmung am REM, und wurde daher von uns bevorzugt. Hierzu wird die Oberfläche von einem Taster entlang einer Geraden abgefahren. Als Taster kommen z.B. Metallspitzen, Keramikspitzen oder die von uns verwendete Diamantspitze mit einem Spitzenwinkel von 90° in Frage. Die Kraft an der Tastspitze wird so gering wie möglich gehalten, um die Oberfläche nicht zu verletzen. Andererseits muss die Kraft groß genug sein, um den Taster kontinuierlich auf der Oberfläche aufliegen zu lassen. Der am Gerät verfügbare Lastbereich beträgt 1-100 mN. Bei dieser Messung wurde mit einer Last von 2 mN gemessen. Die Messung wird dreimal wiederholt und anschließend der Mittelwert gebildet. Die maximale Auflösung des Geräts in vertikaler Richtung beträgt 60 nm. Da die zu untersuchenden Schichtdicken größer als 2 µm sind, ist die Auflösung des Geräts absolut ausreichend.

Zur Ermittlung der Schichtdicke wurden vor dem Test mehrere Kratzer mit Hilfe eines Skalpell in der Schicht erzeugt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Kratzspuren bis auf

die Glasoberfläche reichen. Im anschließenden Standardtest wird die Oberfläche quer zu den Kratzspuren abgetastet. Die Diamantspitze tastet somit die Vertiefungen, die durch die Kratzer entstanden sind ab. Die Schichtdicke kann als Höhendifferenz zwischen Glasoberfläche und Beschichtungsoberfläche im Oberflächenprofil ausgemessen werden.

3.8.2. Kratztest

Um die Kratzfestigkeiten der einzelnen Schichten vergleichen zu können, wurden Kratztests durchgeführt. Das Gerät arbeitet nach dem MISTAN-Verfahren (MIcro STructure ANalysis). Dabei fährt eine Tastspitze, in unserem Fall eine Diamantspitze mit einem Spitzenwinkel von 90° , mehrmals geradlinig in derselben Spur über die zu prüfende Oberfläche. Durch die vertikale Auslenkung der Tastspitze wird das Höhenprofil der Oberfläche aufgezeichnet. Beim ersten Abtasten der Oberfläche liegt an der Spitze nur eine minimale Kraft (Nulllast) - hier 2 mN - an, sodass die Spitze auf der Oberfläche aufliegt, ohne jedoch tief in das Material einzudringen. Auf diese Weise wird die so genannte Nulllinie des Oberflächenprofils erstellt. In einer zweiten Messung wird während des Ab tastens die Prüfkraft in 9 Stufen von 10 mN bis 90 mN erhöht und das Oberflächenprofil aufgezeichnet. Die Eindringtiefe ergibt sich als Differenz zur Nulllastmessung. In der dritten Messung wird die Oberfläche nochmals mit Nulllast abgetastet um den Anteil der elastischen Verformung zu ermitteln. Die permanente Verformung ergibt sich als Differenz zwischen der ersten und letzten Nulllastmessung.

3.8.3. Universalhärte H_U

Die ursprüngliche und immer noch angewendete Methode zur Härteprüfung wird als Vickers-Härte H_V bezeichnet. Dabei wird mikroskopisch die Fläche bestimmt, die durch das Einwirken eines Vickers-Diamanten (Diamantpyramide mit einem Spitzenwinkel von 136° und einer quadratischen Grundfläche) unter einer definierten Last F in einem Material zurückbleibt.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass es drei prinzipiell zwei unterschiedliche Fälle des mechanischen Verhaltens gibt. Die beiden Grenzfälle stellen zum einen das starr plastische Verhalten, bei dem der gesamte Eindruck als plastische Verformung zurückbleibt, und zum anderen das ideal-elastische Verhalten, bei dem der erzeugte Eindruck nach Entlastung wieder vollständig verschwindet, dar. Die meisten Materialien verhalten sich jedoch nicht nur ideal-elastisch oder starr-plastisch, sondern zeigen ein Verhalten mit Anteilen aus beiden Grenzfällen, verhalten sich also elastisch-plastisch.

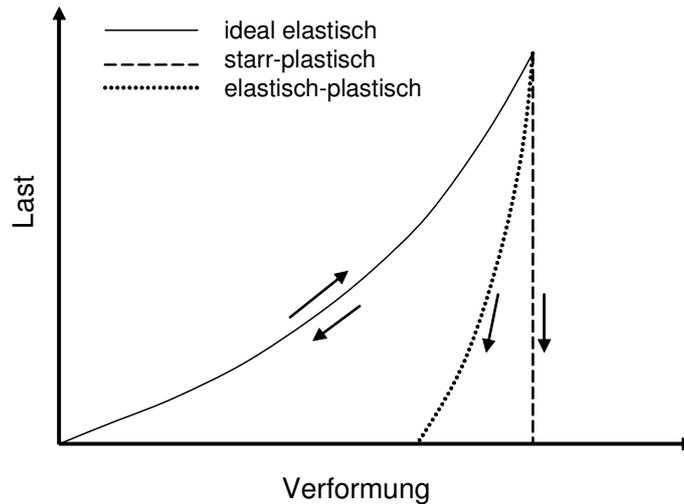


Abb. 15: schematische Darstellung des mechanischen Verhaltens eines Materials bei Be- und Entlastung

Eine auf einem mikroskopischen Abdruck des Eindrucks nach Entlastung basierende Bestimmung der Härte ist bei Materialien mit hohen elastischen Anteilen an der Gesamtverformung nicht vorteilhaft, da der elastische Anteil nicht erfasst wird. Ein weiterer Nachteil der mikroskopischen Auswertung liegt in der subjektiven Wahrnehmung des Abdrucks unter dem Mikroskop.

Die Universalhärte

Die geschilderten Nachteile treten bei der neueren Methode der Universalhärteprüfung H_U nach DIN 14577-1 nicht auf. Hierbei wird die Härte anhand einer Kraft-Eindring-Kurve ermittelt. Während der Messung wird die Probe mit einer kontinuierlich zunehmenden Kraft unter einer Prüfspitze belastet und die Eindringtiefe h aufgezeichnet. Anschließend wird wiederum kontinuierlich entlastet. Die Universalhärte H_U ist, analog zur Vickers-Härte H_V , definiert als Quotient aus der Kraft F und der Kontaktfläche der Prüfspitze zur Probe, die sich aus der Eindringtiefe bei Maximallast und der Geometrie der Prüfspitze errechnet.

$$H_U = \frac{F}{A} \text{ N / mm}^2$$

Neben der oft verwendeten VICKERS-Pyramide, für die gilt:

$$A = 26,43 \cdot h^2$$

kann auch die BERKOVICH-Pyramide verwendet werden:

$$A = 24,5 \cdot h^2$$

Die Universalhärte H_U beinhaltet also auch den plastischen Verformungsanteil an der Gesamtverformung und kann deswegen nicht direkt mit der Vickers-Härte H_V verglichen werden. H_U ist stets kleiner als H_V .

Die von uns am UST durchgeführte Universalhärteprüfung wurde mit einem Berkovich-Diamanten als Tastspitze vollzogen. Die Last wurde dabei von 2 mN bis 100 mN in 10 Schritten erhöht. Die Härte wird aus der Maximalkraft 100 mN und der dann resultierenden Maximaltiefe des Eindrucks h berechnet.

3.9. *Verwendete Chemikalien*

PHS	Polyhydroxysilan M=384 g/mol, Firma degussa
A1	N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid, M=257,83g/mol Firma ABCR, 50-wt% in MeOH
TGLYOS	Tetraglyceroxysilan M= 392,43 g/mol, Eigenherstellung
TGOS	Tetraglykoxysilan M=272,33 g/mol, Eigenherstellung
TEOS	Tetraethoxysilan 99%, M=208,33 g/mol, ABCR
TMOS	Tetramethoxysilan M=152,22, Fluka puriss >99% (GC)
Glykol	Ethylenglykol 99%+, M=62,07 g/mol, Aldrich
Glycerin	Propantriol 99%,
NaOH	Natriumhydroxid p.a. >99% , Firma Merck Natriumhydroxid Titrisol c(NaOH)=1 mol/l, Firma Merck
Ethanol	Ethanol absolute, Firma AnalaR NORMAPUR, VWR
HCl	Salzsäure 1 mol/l, >99,98%, Grüssing GmbH
NaCl	Natriumchlorid p.a. >99%, Firma Merck
LiCl	Lithiumchlorid reinst, 99%, M=277,92 g/mol, Grüssing GmbH
KCl	Kaliumchlorid 99,5 % p.a. Firma Grüssing
CaCl	Calciumchlorid wasserfrei, Firma Grüssing
BaCl	Bariumchlorid-Dihydrat, p.a. >99%, M=244,28 g/mol, Firma Merck
Me ₄ NCl	Tetramethylammoniumchlorid, reagent grade >97% M=109,6 g/mol Firma Aldrich
Et ₄ NCl	Tetraethylammoniumchlorid reagent grade, >97% Firma Aldrich
Et ₄ NBr	Tetraethylammoniumbromid puriss., >99%, M= 210,16 g/mol, Firma Fluka
Bu ₄ NCl	Tetrabutylammoniumchlorid, purum >97%, Firma Fluka

3. Material und Methoden

Polymere:

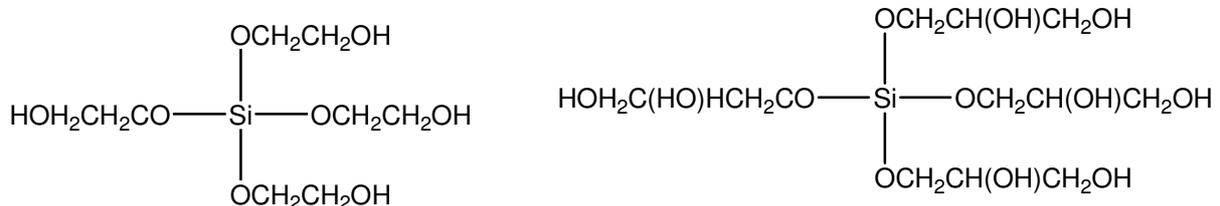
P-DADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid Genamin PDAC, 40,7 wt% Lsg. in Wasser, Firma Clariant
PAA	Polyacrylsäure, BASF Sokalan 110S, M_w ca. 250.000, 35%-Lösung in Wasser
PE	Polyethylen-Dispersion, Firma noveon, Liquitron 461, durchschnittliche Partikelgröße 10 – 12 μ m, Feststoffgehalt 40-44%
PEI	Polyethylenimin, 50 wt% Lsg. In Wasser, Firma Aldrich
PTFE	Polytetrafluorethylen-Dispersion, Dyneon TF 5032R, durchschnittliche Partikelgröße 160 nm, 5% nichtionischer Emulgator
Praestol 853 BC	Copolymer aus Acrylamid und kationischem, quaternisiertem Acrylsäurederivat, Firma Ashland
Carbopol 981	teilvernetzte Polyacrylsäure, Firma Noveon
LP 9698	1:1 Copolymer aus Acrylamid und einem anionischen Acrylsäurederivat, Firma BASF
PSS	Polystyrolsulfonsäure 18 wt% Lsg. In Wasser, Firma Aldrich
PVP	Polyvinylpyrrolidon K30, Firma Aldrich
PEI	Polyethylenimin, M_w ca. 750.000 Firma Aldrich, 50-wt% Lösung in Wasser

3.10. Verwendete Silica-Precursor

Die in Industrie und Forschung überwiegend verwendeten Silica-Precursoren zur Herstellung von Silica Gelen sind Tetraethylorthosilikat (TEOS) und Tetramethylorthosilikat (TMOS). Bei ihrer Hydrolyse in Wasser wird Ethanol bzw. gesundheitsschädliches Methanol freigesetzt, was die Anwendung von TMOS auf industrielle Zwecke einschränkt. TEOS und TMOS sind nicht in Wasser löslich und benötigen, aufgrund der sehr geringen Kontakt-Grenzfläche zu Wasser, für die Hydrolyse sehr viel mehr Zeit, als ein vergleichbarer wasserlöslicher Precursor. Ein zusätzlicher Nachteil dieser Precursoren liegt darin, dass das in großen Mengen während der Hydrolyse freigesetzte Ethanol/Methanol die Löslichkeit vieler Polymere, vor allem die der Polyelektrolyte, im Sol stark herabsetzt. Es kommt also mit fortschreitender Hydrolyse zum Ausfallen der Polymere aus der Lösung, was wiederum auch dazu führt, dass die entstehenden Gele nicht mehr transparent sondern milchig weiß sind. Für optische Anwendungen sind diese Gele dann nicht einsetzbar.

Bereits in den 90ern wurden auch wasserlösliche Silica-Precursor hergestellt. Sattler und Hoffmann zeigten die Kompatibilität eines Glykol-modifizierten Silica-Precursor mit lyotropischen Phasen in Lösungsmitteln.^[92] In einer weiteren Arbeit wurden von Meyer und Hoffmann neuartige Silica-Gele aus diesem Precursor hergestellt, die keine Schrumpfung mehr zeigten.^[20] Dieser neuartige Silica-Precursor wurde auch in dieser Arbeit hergestellt und verwendet. Hartmann und Hüsing et al. synthetisierten eine ganze Reihe neuartiger Silica-Precursor durch Umesterung von TEOS mit Polyolen und zeigten, dass daraus in Kombination mit weiteren strukturbildenden Additiven auch Silica-Gele mit geordneten SiO₂-Strukturen, wie z.B. hexagonale Porensysteme, hergestellt werden können.^[93-95]

Zeitgleich mit den Synthesen von Hüsing wurde von uns ein Precursor synthetisiert, der statt Ethanol oder Methanol, Glycerin bei der Hydrolyse freisetzt.



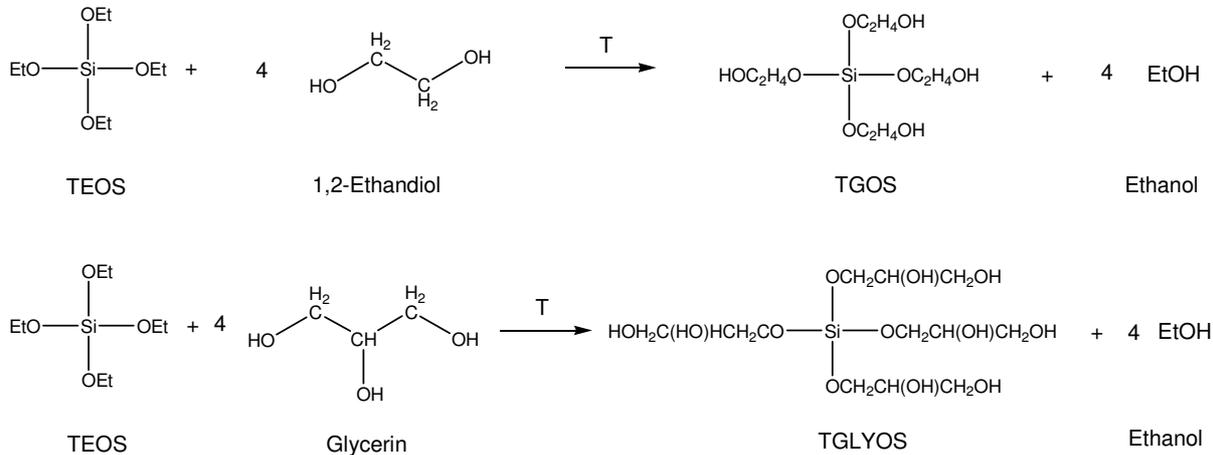
Tetraglycylorthoxysilikat
TGOS
M=272,33 g/mol

Tetraglycerylorthosilikat
TGLYOS
M=392,43 g/mol

Wie sich später in Versuchen zeigte, bleiben viele Gele, die mit dem hydrophilen, wasserlöslichen Precursor TGOS synthetisiert wurden, auch mit eingelagerten Polymeren transparent, wo entsprechende aus TEOS synthetisierte Gele trüb werden. Die Synthesen

3. Material und Methoden

erfolgten nach Mehrotra^[96, 97] durch direkte Umesterung von TEOS mit Ethylenglykol bzw. Glycerin, wobei im Gegensatz hierzu auf ein Lösungsmittel wie z.B. Toluol und auf Katalysatoren^[98, 99] verzichtet wurde, da diese sich negativ auf die Produktreinheit auswirken, was im folgenden Herstellungsprozess auch Auswirkungen auf die Eigenschaften der Gele haben könnte.



Details zur Herstellung sind bei Meyer zu finden. Die Reinheit des TGOS bzw. TGLYOS liegt bei 97,0%. Die restlichen 3% bestehen aus Glykol bzw. Glycerin und Ethanol.

Die Werte für den Lichtbrechungsindex von TGLYOS sind abhängig von der Ausbeute und nähern sich dem Wert von $n_{D20} = 1,4885$ wie in *Abb. 16* gezeigt.

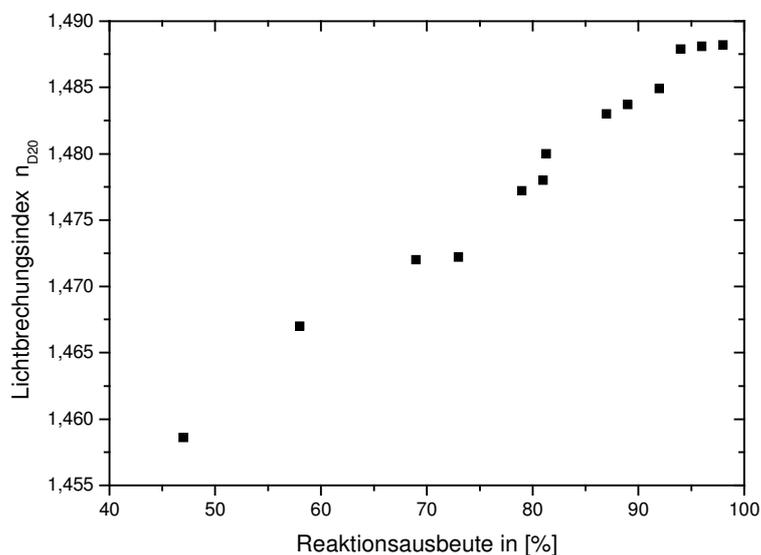


Abb. 16: Auftragung der gemessenen Werte für den Lichtbrechungsindex n_{D20} des Reaktionsproduktes in Abhängigkeit von der Reaktionsausbeute (berechnet über die abdestillierte Menge an EtOH)

Da nicht bekannt ist, dass diese Substanz in der Literatur erwähnt ist, können auch keine Vergleiche hierzu angestellt werden.

4. Synthese von Silica-Gelen

Da das reine SiO_2 -Gerüst die Matrix für die Einlagerung von organischen Polymeren darstellt, und somit die Basis für alle weiteren Versuche dieser Arbeit darstellt, wird in diesem Kapitel näher auf die Eigenschaften der Silica-Gele eingegangen. Zahlreiche Details zu den Eigenschaften der TGOS-Silicagele wurden bereits von Meyer veröffentlicht.^[20] Da die Herstellung der Silicagele und deren Eigenschaften zum Verständnis der weiteren Arbeit von großer Bedeutung sind, werden auf den folgenden Seiten neue Ergebnisse präsentiert, die sich von den von Meyer veröffentlichten Eigenschaften unterscheiden.

Die Herstellung erfolgte wie in Kap. 3.1.1 beschrieben. Die Konzentration von Precursor in Wasser lag zwischen 7% und 80%. Während sich TGOS augenblicklich in Wasser löst, benötigt TGLYOS je nach Menge zwischen wenigen Minuten bei niedrig konzentrierten Ansätzen bis zu einer dreiviertel Stunde bei 80 wt% TGLYOS in H_2O . Aufgrund der langen Lösungsdauer von TGLYOS setzt hier bereits Hydrolyse und Kondensation des Precursor ein, bevor das gesamte TGLYOS gelöst ist. Ursache der langen Lösungsdauer liegt in der extrem hohen Viskosität des TGLYOS nach der Trocknung im Hochvakuum. Die Substanz liegt dann als „quasi-elastischer“ Festkörper vor. Bei der Zugabe von Wasser kommt es nicht wie im Falle von TGOS zu einer Durchmischung der beiden Flüssigkeiten, sondern das TGLYOS schwimmt als Festkörper in Wasser und löst sich nur langsam. Um den Einfluss des längeren Rührens der TGLYOS-Gele im Vergleich zu den TGOS-Gelen ausschließen zu können wurden beide Ansätze gleichlang gerührt, obwohl TGOS nach wenigen Sekunden gelöst ist.

Die Gelierzeiten homologer Gele aus TGLYOS und TGOS sind relativ ähnlich, so dass auch die Gelierungskurven beider Reihen einen ähnlichen Verlauf zeigen. Die Gelierzeiten fallen mit steigender Precursor Konzentration, da die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens der hydrolysierten Precursormoleküle mit der Konzentration zunimmt. TGOS-Gele gelieren ab einer minimalen Konzentration von 6,5 wt% TGOS. Bei niedrigerem TGOS-Gehalt ist selbst nach mehreren Wochen keine Gelierung zu beobachten. TGLYOS-Gele benötigen eine minimale Precursor-Konzentration von 9 wt% für die Gelierung. Bezogen auf die molare Konzentration an Precursor liegt die Gelierungsgrenze damit für beide Precursor gleich bei ca. 0,22 bis 0,24 mol/l. Der Grund für die nicht einsetzende Gelierung unterhalb dieser Grenzen sind die dann zu hohen Abstände zwischen den Precursormolekülen. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Literaturwerten überein, die eine Gelierung ab 7 wt%

Precursorkonzentration TGOS nennen und mit steigendem Precursorgehalt fallende Gelierzeiten beobachteten.^[100]

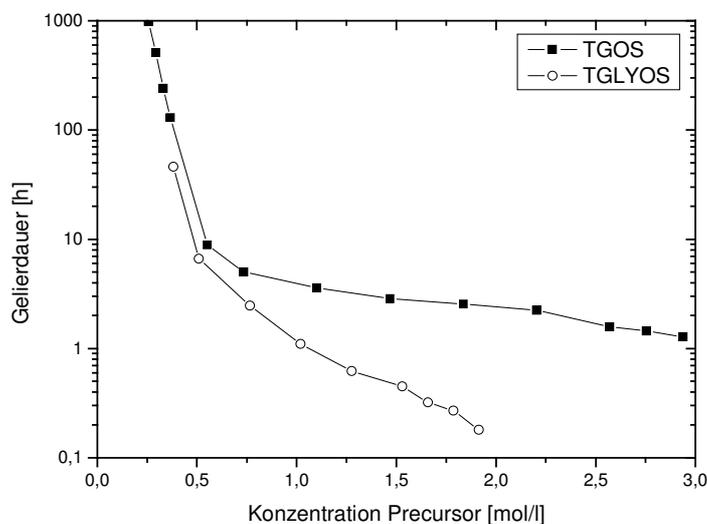


Abb. 17: Vergleich der Gelierzeiten der Silicagele in Abhängigkeit vom TGOS bzw. TGLYOS Gehalt (25 °C, pH=7)

Vergleicht man die Gelierzeiten in Abhängigkeit von der molaren Konzentration, gelieren die TGLYOS-Gele stets schneller als die entsprechenden TGOS-Gele.

4.1. Einflussfaktoren auf das Netzwerkwachstum

4.1.1. Einfluss des pH-Wertes

Die Auswirkungen unterschiedlicher pH-Werte auf die Gelierung und die Eigenschaften der Gele wurde durch Variation des pH-Wertes von 0-14 untersucht. Für die im weiteren Verlauf der Arbeit gezeigten Hybrid-Gele war dies notwendig, um zu klären welche Additive, Polymere oder Dispersionen überhaupt verwendet werden können. Hierzu wurden Gele mit stets 50 % Precursor und 50% Wasser hergestellt. Der pH-Wert des zugegebenen Wassers wurde von 0 bis 6 mit HCl eingestellt. Als pH 7 wurde Millipore Wasser verwendet und als Base für den Bereich von 8 bis 14 diente NaOH. 10 Minuten nach dem Mischen von des Precursors mit dem auf einen bestimmten pH-Wert eingestellten Wasser wurden die pH-Werte mittels eines pH-Meter gemessen. Da die Sole ab einem pH-Wert des verwendeten Wassers von 11 nur wenige Minuten zur Gelierung benötigen, konnten hier zunächst keine pH-Werte ermittelt werden. In diesen Fällen wurden die Ansätze nochmals hergestellt und auf Eis gekühlt, so dass die Gelierzeiten verlängert und somit die pH-Werte der Sole gemessen werden konnten.

4. Synthese von Silica-Gelen

Die pH-Werte der Precursor-Lösungen steigen zunächst linear an und entsprechen bis zu einem pH-Wert von 4 dem pH-Wert der zugefügten HCl-Lösung. Ab einem pH-Wert von ca. 4 puffert das System, so dass der pH-Wert des Sols bis zu einem pH Wert des zugefügten Wassers von 9 bei ca. pH=4,2 konstant bleibt. Mit weiterer Zugabe von NaOH steigt der pH-Wert des Sols exponentiell an. Bei pH 14 erreicht das Sol schließlich einen pH-Wert von ca. 11,1. Die Messungen wurden mehrmals wiederholt. Die Standardabweichungen liegen mit Ausnahme des pH 13 und pH 14 bei ca. 1%. Der Pufferbereich liegt etwas über dem in der Literatur angegebenen Wert von ca. pH=3, der jedoch nicht so exakt wie in dieser Arbeit bestimmt wurde.^[20] Die pH-Werte der TGLYOS-Sole liegen generell etwas höher als die der TGOS-Sole. Auch der Pufferbereich des Sols liegt mit pH 4,5 etwas über dem Pufferbereich von TGOS (pH=4,2).

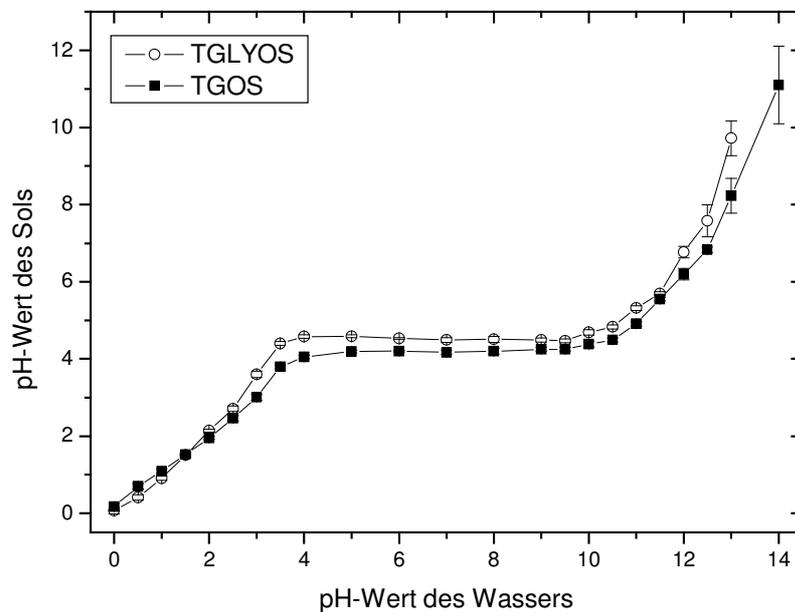
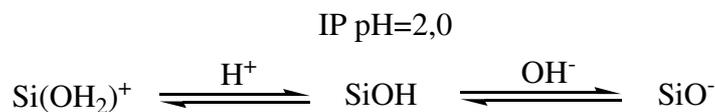


Abb. 18: pH-Werte der Precursor-Lösungen von 50 wt% TGOS bzw. TGLYOS in Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert des zugefügten Wassers bei 25°C

Die Gelierzeiten der Gele zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom pH-Wert des zugefügten Wassers, bzw. des gesamten Sols. Die längste Gelierzeit wird bei einem pH-Wert von 1,5 benötigt. Das Silica-Sol befindet sich hier am isoelektrischen Punkt der Kieselsäure von ca. pH=2 bis 2,5. An diesem Punkt liegen die meisten Silanolgruppen unverändert vor.



4. Synthese von Silica-Gelen

Der basenkatalysierte Reaktionsmechanismus ist daher stark verlangsamt, siehe Kap. 2.1.1. In noch saurerer Lösung beginnt der säurekatalysierte Mechanismus zum Tragen zu kommen und die Gelierzeiten sinken wieder bis auf ca. 22 Stunden bei einem pH-Wert des Sols von 0,2. Steigt der pH-Wert des Sols von 2 auf 8 ist eine beinahe stetig lineare Abnahme der Gelierzeit zu beobachten. Der Grund liegt wiederum in der Zunahme der deprotonierten Silanolgruppen, die die Kondensationsgeschwindigkeit erhöhen, vgl. Kap. 2.1.1. Bei pH 8 des Sols beträgt die Gelierzeit nur noch wenige Sekunden. Hierbei werden keine homogenen Gele mehr erhalten, da bereits während dem Mischen die Gelierung eintritt. Für den späteren Einbau von Additiven bedeutet dies, dass nur saure bis neutrale Additive verwendet werden können, wenn intakte Gele erhalten werden sollen.

Die Gelierzeiten eines Gels aus 50% TGLYOS und 50% Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert sind generell kürzer als die der entsprechenden TGOS-Gele, zeigen jedoch den selben pH-abhängigen Verlauf.

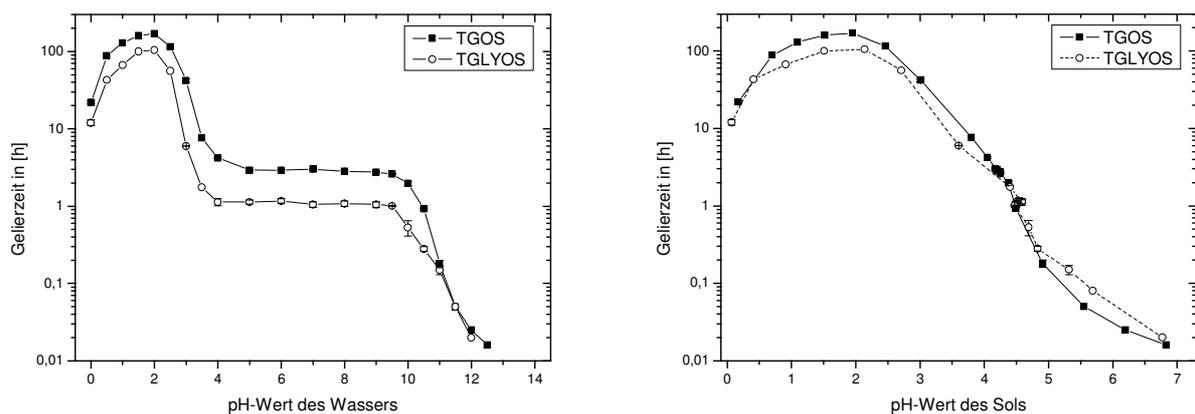


Abb. 19: Gelierzeiten der TGOS und TGLYOS Gels aus 50% Precursor und 50% H₂O in Abhängigkeit vom pH-Wert des verwendeten Wassers (links) bzw. des gesamten Sols (rechts)

Im Pufferbereich von TGLYOS bei pH 4,5 liegen die Gelierzeiten bei knapp über einer Stunde, wo entsprechende TGOS-Gele ca. 3 Stunden benötigten, siehe Abb. 19 (links). Da der Pufferbereich hier um ca. pH 0,3 höher liegt als bei TGOS-Gelen, kann die verkürzte Gelierzeit auf den höheren pH-Wert zurückgeführt werden. Vergleicht man die Gelierdauer in Abhängigkeit vom pH-Wert des Sols, bestätigt sich diese Erklärung, siehe Abb. 19 (rechts).

Die TGLYOS-Gele zeigen jedoch auch bei pH 0 bis pH 4 wesentlich kürzere Gelierzeiten als entsprechende TGOS-Gele. Der Maximalwert der Gelierzeit von 105 Stunden für TGLYOS liegt wie auch der von TGOS (170 Stunden) bei einem pH-Wert des Sols von ca. 2, da hier der isoelektrische Punkt der Kieselsäure erreicht wird.

Alle hergestellten Gele sind optisch transparent und schrumpfen in Abhängigkeit vom pH-Wert unterschiedlich schnell. Je höher der pH-Wert, desto schneller setzt Schrumpfung ein.

Während bei einem pH-Wert des Sols von 2 erst nach ca. 3 Wochen ein Lösen des Gels vom Glasrand zu sehen ist, tritt dies bei einem pH von 7 bereits nach wenigen Stunden ein. Wie bereits erwähnt ist die Alterung nichts anderes als fortlaufende Kondensation der Silanolgruppen im SiO₂-Netzwerk sowie Umlagerungsreaktionen, siehe Kap. 2.1. Da die Kondensationsreaktionen bei höheren pH-Werten schneller ablaufen ist es nur folgerichtig, dass auch die Alterungsprozesse hier beschleunigt sind.

4.1.2. Einfluss verschiedener Salze

Da im weiteren Verlauf der Arbeit Additive in das Silica-Sol gegeben werden, die teilweise Salzcharakter besitzen, wurde zunächst überprüft, welchen Einfluss verschiedene Salze auf den Sol-Gel Prozess ausüben. Aus den Arbeiten von Meyer ist bekannt, dass es bei hohen NaCl-Konzentrationen zu einer beschleunigten Gelierung kommt.^[20]

Es wurden speziell Salze gewählt, die den pH-Wert nicht beeinflussen. Zum Einsatz kamen LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂, BaCl₂, Me₄NCl, Et₄NCl, Et₄NBr und Bu₄NCl. Die Salze wurden zunächst in Wasser gelöst, bevor das TGOS der Salzlösung zugegeben wurde. Die Konzentration an Salz bezogen auf das ganze Gel betrug 0,001 mol/l bis 1 mol/l. Da die Unterschiede in den Gelierzeiten relativ gering ausfielen, wurden alle Versuche am gleichen Tag ausgeführt, um gewisse Einflussfaktoren wie unterschiedliche Raumtemperatur auszuschließen.

Es zeigt sich in allen Fällen, dass geringe Salzkonzentrationen nur wenig Einfluss auf die Gelierzeiten haben. Bis zu 0,1 mol/l Salzgehalt ist eine lineare Abhängigkeit zu erkennen. Erst ab einer Konzentration von 0,1 mol/l werden die Effekte deutlich sichtbar. Die Abhängigkeit zeigt dann eher einen exponentiellen Verlauf. Die Salze der Alkalimetalle bewirken eine Beschleunigung der Gelierung. Auch zwischen den einzelnen Alkalisalzen sind Unterschiede feststellbar. Lithiumchlorid katalysiert am stärksten, gefolgt von NaCl und schließlich KCl. Die Gelierzeiten der Salzlösungen mit 1 mol/l liegen für LiCl bei 53 Minuten, für NaCl bei 83 Minuten und für KCl bei 90 Minuten. Zum Vergleich: Ein Silica-Sol aus TGOS ohne Salz benötigt ca. 180 Minuten bis zur Gelierung.

Die Salze der Erdalkalimetalle CaCl₂ und BaCl₂ zeigen eine noch stärkere katalysierende Wirkung auf die Kondensationsreaktionen. Bei einer Konzentration an Salz von 1 mol/l benötigt das Sol im Falle von CaCl₂ nur noch 30 Minuten bis zur Gelierung. Ein entsprechendes BaCl₂ Sol konnte nicht hergestellt werden, da die Löslichkeit von BaCl₂ geringer ist. Die Gelierzeiten der BaCl₂ Gele liegen jedoch zwischen denen von LiCl und CaCl₂.

4. Synthese von Silica-Gelen

Im Gegensatz zu allen bisher erwähnten Salzen steigen die Gelierzeiten durch die Zugabe von Tetramethylammoniumchlorid und Tetraethylammoniumbromid. Dabei sind die Gelierzeiten bei Et₄NBr bei hohen Konzentrationen noch etwas über denen von Me₄NCl. Alle hergestellten Gele sind optisch transparent und zeigen keinerlei Trübung.

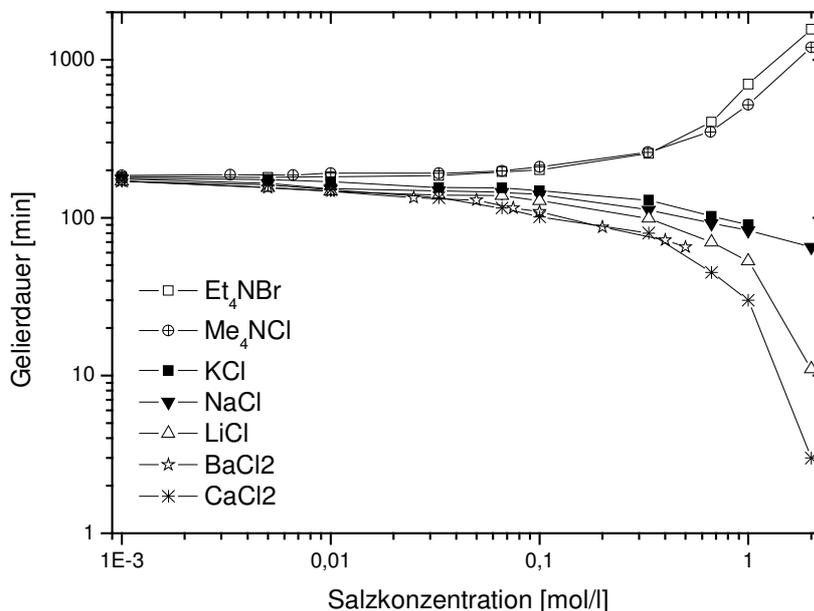
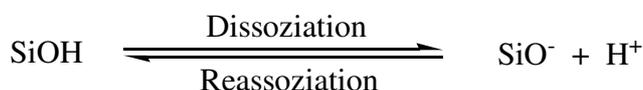
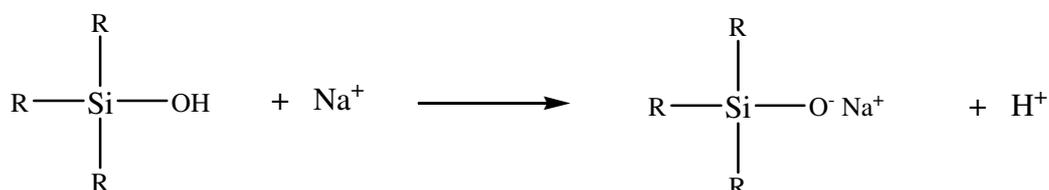


Abb. 20: Gelierzeiten der Gele mit 50 wt% TGOS in Abhängigkeit von der Salzkonzentration verschiedener Salze (0,001 bis 2 mol/l)

Da die pH-Werte aller Sole nach Salzzugabe relativ identisch sind, kann der pH-Wert als Einflussfaktor ausgeschlossen werden. Die katalytische Wirkung der Alkali- und Erdalkalimetallsalze kann vor allem durch ihre Wechselwirkung mit der Oberfläche der Silica-Partikel erklärt werden. In der Literatur sind einige Beispiele für derartige Wechselwirkungen genannt. Allen^[101] zeigte, dass es durch Zugabe von Salzen zu einem Silica-Sol zu einer beschleunigten Koagulation der Teilchen kommt. Durch die Gegenwart von Ionen kommt es an der Oberfläche der Silica-Partikel zu einer Verschiebung des Gleichgewichts.



Durch die Ionen werden die Ladungen der Si-O⁻ Gruppen abgeschirmt. Die Reassoziationsgeschwindigkeit wird dadurch verringert. Das Gleichgewicht wird auf die Seite der Ionen verschoben.



4. Synthese von Silica-Gelen

In der Lösung kommt es dadurch zu einem Abfall des pH-Werts, was eigentlich zu längeren Gelierzeiten führen müsste, wie im vorherigen Absatz erläutert. Dass dies nicht eintritt, sondern im Gegenteil sogar kürzere Gelierzeiten beobachtet werden, wird von Allen^[101] und Depasse^[102] durch die Destabilisierung des Sols erklärt. Es kommt zum Koagulieren der Teilchen. Dies ist auch eine mögliche Erklärung für die in Salzgegenwart beschleunigte Gelierung des von uns verwendeten Precursors, siehe Kap. 4.1.3.

Je kleiner und härter das Kation, desto tiefer fallen die pH-Werte der Lösungen. Den Grund hierfür liefert die Hofmeister'sche Ionenreihe, die eine unterschiedlich gute Adsorptionsfähigkeiten diverser Ionen belegt. Um eine gute Übersichtlichkeit zu gewährleisten sind im Folgenden nur manche Salze in die Abbildung aufgenommen.

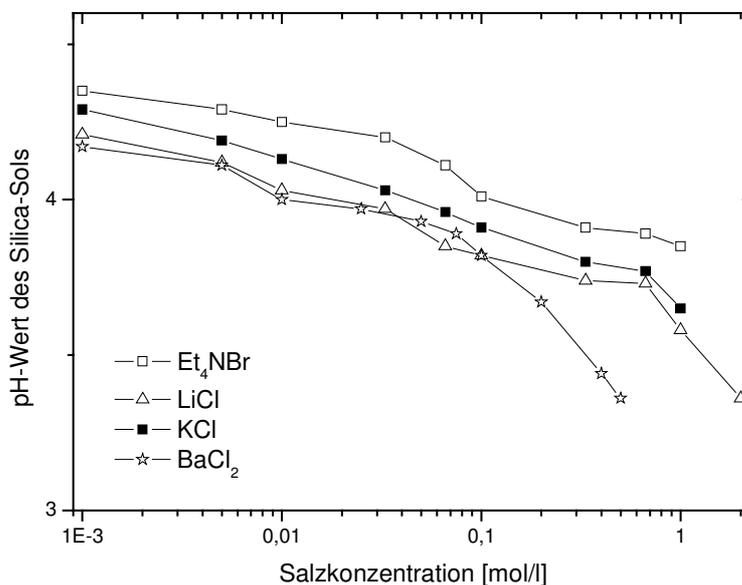


Abb. 21: Verlauf der pH-Werte eines 50 wt% - TGOS-Sols bei Zugabe unterschiedlicher Salze in Abhängigkeit ihrer Konzentration

Die beiden Ammonium-Kationen bewirken jedoch eine Erhöhung der Gelierdauer. Die Erhöhung der Gelierzeit durch diese großen, weichen Ionen lässt sich durch den Ionenaustausch allein nicht erklären. Wie *Abb. 21* zeigt, sinken die pH-Werte im Sol nach Zugabe des Ammoniumsalzes weniger stark als bei den Metall-Kationen. Auf diese Weise kann zumindest erklärt werden, warum es zu keiner Verkürzung der Gelierzeiten kommt. Um jedoch sogar eine Verlängerung der Gelierzeiten zu bewirken, müssen diese Ionen die Kondensationsreaktionen sogar verlangsamen. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt in der potentiellen sterischen Hinderung des nucleophilen Angriffs durch diese Ionen.

Die Rolle der Anionen:

Der Einfluss des Salz-Anions kann vernachlässigt werden, da stets Chloridionen zum Einsatz kamen. In der Literatur wurde jedoch gezeigt, dass andere Anionen die Gelierzeit beeinflussen können. So beschleunigt z.B. das Fluorid-Ion die Gelierung in dem es einen 5-fach koordinierten, negativ geladenen Übergangszustand am Silizium schafft.^[13]

Größere Anionen wie z.B. Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , etc. sind dagegen nicht so effektiv in der katalytischen Wirkung.^[13] Auch in den Versuchen von Allen gab es keine Unterschiede in der Koagulationsgeschwindigkeit der Silica-Sole. Zum Einsatz kamen hier jedoch nur Cl^- , Br^- , und I^- .^[101]

4.1.3. Die Rolle des Oberflächenpotentials

Eine weitere Erklärung des Verlaufs der Gelierzeiten liefert eine detaillierte Betrachtung des Oberflächenpotentials der SiO_2 -Teilchen nach der DLVO –Theorie^[103, 104]. Aufgrund der chemischen Struktur der Silica-Partikel, die an ihrer Oberfläche Silanolgruppen tragen, die wiederum abhängig vom pH-Wert mehr oder weniger stark dissoziiert sind, haben die Silica-Partikel eine Oberflächenladung. Oberhalb des isoelektrischen Punktes von Silica, der in der Literatur von ca. pH 1,5 bis 2,5 beschrieben wird^[18, 19, 105, 106], steigt aufgrund der zunehmenden Dissoziation der Silanolgruppen die negative Oberflächenladung. Bei pH-Werten unterhalb von 2 werden die Silanolgruppen teilweise protoniert, wodurch die Oberfläche positiv geladen wird. Wie anhand von pH-Messungen bereits gezeigt wurde, liegt der pH-Wert eines Sols aus 50 wt% TGOS und 50 wt% Wasser nach der Hydrolyse bei ca. pH 4. D.h., die Oberfläche der Silica-Partikel ist negativ geladen. Diese Ladung wird auch als Nernst-Potential bezeichnet und kann experimentell nur schwer bestimmt werden, da in der Lösung vorhandene Gegenionen die Gesamtladung der Partikel reduzieren oder sogar neutralisieren. Im Gegensatz dazu wird häufig das sogenannte Zetapotential gemessen, das auch proportional zur Größe des Nernst Potentials ist. Das Zetapotential der Partikel wird nach „Abstreifen“ eines Teils der Gegenionen in der Lösung bestimmt. Die genauen Zusammenhänge sind ausführlich von Müller beschrieben.^[107]

Die negativen Oberflächenladungen werden durch positive Gegenladungen in der Lösung kompensiert. Der Abfall dieses Potentials erfolgt exponentiell mit dem Abstand x zur Oberfläche.

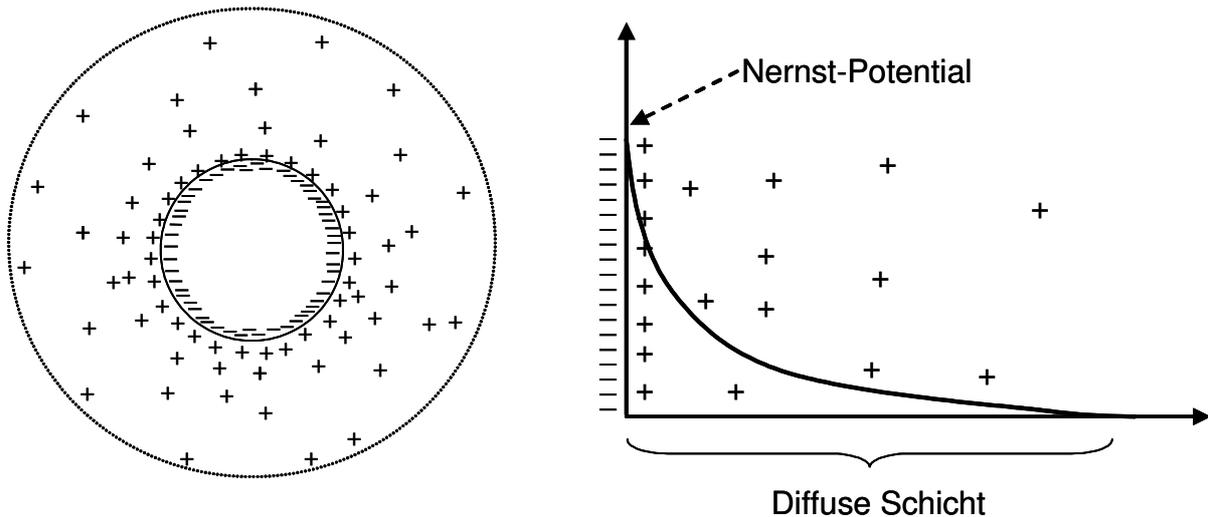


Abb. 22: schematische Darstellung eines Silica-Partikels mit negativer Oberflächenladung und diffuser Schicht aus Kationen (links) und Verlauf des Potentials innerhalb der diffusen Schicht (rechts)

Für kugelförmige Partikel lässt sich der Verlauf des Potentials ψ mit der Debye-Hückel-Näherung berechnen.

$$\psi = \psi_0 \frac{a}{a+x} e^{-\kappa x}$$

ψ = Potential im Abstand x von der Teilchenoberfläche

ψ_0 = Potential an der Teilchenoberfläche (Stern-Potential)

a = SiO_2 -Partikelradius

x = Entfernung von der SiO_2 -Oberfläche

κ = Debye-Hückel Parameter

Da das Potential asymptotisch gegen Null geht, wird die Dicke der diffusen Schicht auch als $1/\kappa$ angegeben. Im Abstand $x = 1/\kappa$ sinkt ψ auf $0,37 \psi_0$. Daher wird auf diese Weise nur ein Teil der gesamten Ausdehnung der Diffusen Schicht erfasst. Die wahre Ausdehnung der Schicht kann näher berechnet werden, wenn $\psi = 0,01 \psi_0$ beträgt, $e^{-\kappa x}$ also $0,01$ ergibt. Die diffuse Schicht erstreckt sich dann mit einer Dicke von $4,6$ mal $1/\kappa$ in das Lösungsmittel.

In Wasser bei 25°C gilt:

$$\kappa = 32,87 \cdot 10^8 v \sqrt{c_0}$$

v : Wertigkeit der Ionen

c_0 : Salzkonzentration in mol/l

Die Dicke der diffusen Schicht $1/\kappa$ in reinem Wasser ($c_0=10^{-5}$ mol/l) berechnet sich so zu ca. 96 nm. Die reale Ausdehnung beträgt ca. 440 nm. Durch den Zusatz von Salzen erhöht sich die Ionenkonzentration. Die Kationen lagern sich bevorzugt nahe an die Oberfläche der Partikel und kompensieren deren Ladung. Die Konzentration der Kationen sinkt mit steigendem Abstand von der Oberfläche. Die diffuse Schicht wird kleiner, da die negative Oberflächenladung bei Anwesenheit von Kationen schneller kompensiert wird. Bereits bei einer Salzkonzentration von 10^{-1} mol/l ($\nu=1$) schrumpft $1/\kappa$ auf nur noch ca. 1 nm. Die reale Ausdehnung beträgt nur noch ca. 4,4 nm. Bei mehrwertigen Ionen wie z.B. Ca^{2+} oder Ba^{2+} halbieren sich die Werte nochmals. Müller^[107] nennt als Beispiel eine Verkleinerung der diffusen Schicht von 100nm auf 1 nm, bei Erhöhung der NaCl-Konzentration von 10^{-5} auf 0,154 mol/l.

Es kann erst dann zu einer Kondensation zweier Silica-Partikel kommen, wenn diese sich aufgrund der Brownschen Molekularbewegung so nahe gekommen sind, dass eine Reaktion möglich ist. Ist jedoch die Oberflächenladungsdichte und damit auch das Zetapotential zu hoch, können sich die beiden Partikel nicht genügend annähern. Während der Annäherung kommt es zu einer Überlappung der diffusen Schichten der beiden Partikel, die sich in Folge abstossen. Wird die diffuse Schicht kleiner, wie im Falle von Salzzugabe, kann es zu einer besseren Annäherung kommen. Dies erklärt die kürzeren Gelierzeiten in Salzgegenwart.

Die Ausdehnung der diffusen Schicht ist auch nicht vom Oberflächenpotential abhängig. Am Isoelektrischen Punkt ist dieses am geringsten. Durch Erhöhung oder Erniedrigung des pH-Werts kann das Potential stark erhöht werden. Die zunehmende Abstoßung der Partikel führt in Folge dazu, dass bei sehr hohen pH-Werten (>13) keine Koagulation der Partikel mehr eintritt. Bei den von uns durchgeführten Messungen zur pH-Abhängigkeit der Gelierung tritt dieser Fall jedoch nicht ein, obwohl bei einem pH-Wert der Silica-Lösung von ca. 11 nahezu alle Silanolgruppen in dissoziierter Form vorliegen. Auch eine Stabilisierung der Silica-Lösungen bei pH-Werten von unter 1 konnte nicht erreicht werden. Dies lässt vermuten, dass die Oberflächenladungsdichten der Silica-Partikel relativ gering sind.

Aufgrund der räumlichen Größe können sich die Ammonium-Kationen räumlich nicht so gut an die Oberfläche anlagern wie z.B. die relativ kleinen Na^+ -Ionen. Dadurch ist der Potentialabfall langsamer als in Gegenwart von Na^+ -Ionen. Dies erklärt zwar, warum die Ammoniumionen keine so deutliche Verkürzung der Gelierzeiten bewirken wie z.B. die Kationen der Alkalisalze. Die durch Zugabe eines quaternären Ammoniums erreichte Verlängerung der Gelierzeit kann jedoch auf diese Weise auch nicht erklärt werden. Hierzu müsste es zu einer Erhöhung des Potentials kommen, sodass die Dicke der diffusen Schicht,

die auch für die Abstoßung der Partikel verantwortlich ist, im Vergleich zu salzfreien Lösungen zunimmt.

4.2. Rheologische Eigenschaften der Silica-Gele

Wie in Kapitel 3.2. beschrieben wurden rheologische Messungen zum Sol-Gel Übergang durchgeführt. Die Sol-Gel-Übergänge des TGOS-Precursor sind bereits aus der Literatur bekannt.^[20]

Im Folgenden wurden weitere Rheogramme von TGLYOS-Lösungen mit einer Precursorkonzentration von 10 bis 40 wt% erstellt. Die Rheogramme sehen vom Prinzip her alle gleich aus. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur der Verlauf von G' verglichen. Die Werte für den elastischen Modul G' streuen zunächst auf sehr niedrigem Niveau relativ stark. Wie in Kap. 3.2. erwähnt, liegt dies daran, dass die gewählte Geometrie für die zunächst sehr geringe Viskosität des Sols nur bedingt geeignet ist. Nach einiger Zeit beginnen die Werte von G' zu steigen. Der Grund für diesen Anstieg ist die beginnende Kondensation. Je weiter diese Kondensation voranschreitet, desto höher steigt der elastische Modul. Zunächst bilden sich SiO_2 -Cluster, die noch wenig Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften der Flüssigkeit haben. Wenn sich diese Cluster zu größeren SiO_2 -Partikeln zusammenlagern und dann die Kondensation der Partikel miteinander beginnt, verändern sich die Eigenschaften der Lösung schlagartig. G' steigt schneller als G'' . Irgendwann schneidet $G' G''$. Dieser Punkt wird von einigen Autoren auch als Gelpunkt definiert, siehe Kap. 3.2.. G' steigt im weiteren Verlauf um mehr als 5 Größenordnungen. Die ideal-viskose Flüssigkeit hat sich zu einem praktisch ideal-elastischen Festkörper gewandelt.

Dabei zeigt sich, dass mit steigendem TGLYOS Gehalt zum einen der Maximalwert von G' steigt und zum anderen der Anstieg von G' nach immer kürzerer Zeit erfolgt. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Geliertdauerbestimmungen überein, wo mit steigendem Precursorgehalt abnehmende Geliertzeiten beobachtet wurden, siehe Kap. 4.1. Der Anstieg der Maximalwerte von G' ist eine Folge des höheren Precursorgehalts. Je höher der Precursorgehalt im Gel ist, desto mehr Feststoffanteil ist eingebaut, was wiederum die Anzahl der Verknüpfungsstellen im Netzwerk erhöht. Daraus resultiert eine höhere Steifigkeit.

Tabelle 2: Vergleich der Konzentrationen an Precursor in [wt%] und [mol/l]

TGOS [wt%]	10	15	20	30	40	50	60	70	80
TGOS [mol/l]	0,37	0,55	0,73	1,1	1,46	1,84	2,2	2,57	2,93
TGLYOS [mol/l]	0,37	0,55	0,73	1,10	1,46	1,84	2,20	2,57	2,93
TGLYOS [wt%]	14,4	21,6	28,8	43,2	57,6	72	86,4	100,8	115,2

Wie auch schon beim Vergleich der Gelierzeiten auffiel, läuft die Kondensation bei TGLYOS Gelen schneller ab, als bei entsprechenden TGOS Gelen. G' beginnt früher und auch schneller zu steigen als dies bei den TGOS Gelen der Fall ist. Da auch die Synärese früher einsetzt, ist es ab einer TGLYOS Konzentration von 1,46 mol/l nicht mehr möglich ein vollständiges Rheogramm bei 25°C aufzuzeichnen. Hier setzt bereits Synärese ein, bevor ein Plateauwert erreicht wird. Der Gelkörper im Messspalt schrumpft und an der Oberfläche wird Porenflüssigkeit herausgedrückt. Dies beeinflusst den Kontakt zum Messsystem und damit auch die Messung, da dann die Messplatten des Rheometers auf dem Wasserfilm gleiten können. Es sieht so aus, als würde G' fallen, in Realität steigt G' jedoch immer weiter, da auch die Kondensationsprozesse stetig voranschreiten.

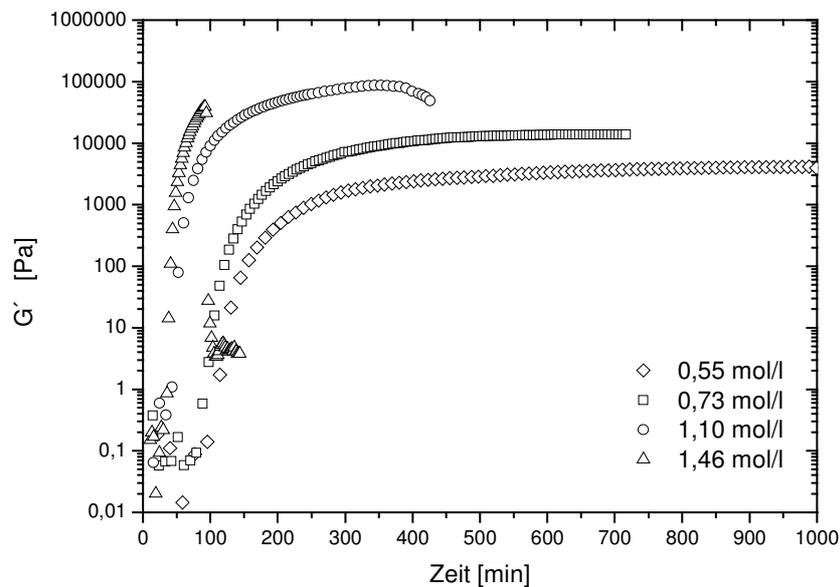


Abb. 23: Rheogramme der Sol-Gel Übergänge verschiedener TGLYOS Sole in Abhängigkeit von der TGLYOS Konzentration in [mol/l] (Kegel-Platte-Geometrie, 1% Deformation, 1 Hz, 25°C)

Um dennoch Plateauwerte für den elastischen Modul zu erhalten, wurden diese Gele unter Eiskühlung hergestellt und anschließend bei 10°C ein Rheogramm aufgezeichnet. Ab einer TGLYOS-Konzentration von 60 wt% versagt jedoch auch diese Methode. Der höchste Wert für den elastischen Modul wurde bei 80 wt% TGOS mit ca. 500.000 Pa registriert. Im Vergleich dazu werden bei 10 wt% TGOS nur 2.800 Pa und bei 50 wt% TGOS ca. 227.000 Pa erreicht. Ein entsprechendes Gel aus TGLYOS erreicht hier rund 280.000 Pa.

4. Synthese von Silica-Gelen

Tabelle 3: Vergleich des maximalen elastischen Moduls G' bei Silica-Gelen aus TGOS bzw. TGLYOS in Abhängigkeit von der Konzentration

Precursor-Konzentration	[mol/l]	0,37	0,55	0,73	1,1	1,46	1,84	2,2	2,57	2,93
TGOS	G'_{\max} [10^3 Pa]	2,8	3,9	5	46	107	227	235	250	500
TGLYOS	G'_{\max} [10^3 Pa]	n.a.	4,6	14,0	86,0	150	279	n.a.	n.a.	n.a.

Vergleicht man die so erhaltenen Maximalwerte von G' der TGLYOS und TGOS-Gele, zeigt sich, dass die Plateauwerte von G' bei den TGLYOS-Gelen höher als die der korrespondierenden TGOS-Gele sind. Dies liegt jedoch vor allem daran, dass die Maximalwerte der TGOS-Gele vor allem bei den niedrigen Konzentrationen nicht exakt ermittelt werden konnten da die Gelierzeiten für ein vollständiges Rheogramm bis zum Erreichen eines Plateauwertes zu lange waren. Zum anderen führt der höhere Massenanteil an Precursor in den TGLYOS-Gelen und die damit verbundene Reduzierung des Wassergehalts im Vergleich zu TGOS-Gelen ebenfalls zu steiferen Strukturen.

4.3. Überkritische Trocknung

Um aus den hergestellten nassen Silica-Gelen rissfreie, wenig geschrumpfte und trockene Aerogele zu erhalten wurde der Weg der überkritischen Trocknung gewählt, siehe Kap. 3.3.1. Die Gele wurden dazu in den Rollrandgläsern zunächst mehrmals mit Aceton überschichtet, um in den Porenräumen des Gels befindliches Wasser und Glykol bzw. Glycerin aus dem Gel zu entfernen.

Nach der überkritischen Trocknung sind die Gele kleiner als vorher. Es setzt Schrumpfung ein. In der Literatur wird mit 13% die geringste Schrumpfung von TGOS-Gelen bei einer Konzentration von 20 bis 50 wt% Precursor angegeben.^[20] In den von uns durchgeführten Experimenten werden andere, eindeutige Ergebnisse erhalten. Die Schrumpfung geschieht in zwei Schritten:

1. Bereits während der Alterung der Gele tritt ab einer Precursorkonzentration von ca. 0,6 mol/l Synärese ein. D.h. die Gele schrumpfen und es wird Porenflüssigkeit aus dem Gel gepresst. Dieser Effekt setzt umso früher ein, je höher die Precursor-Konzentration ist. Quantitativ schrumpfen Gele mit höheren Precursor Anteilen stärker. Der mittlere Abstand der SiO_2 -Partikel nimmt mit steigender Precursor-Konzentration ab, wodurch sich die Silanolgruppen näher kommen und besser miteinander kondensieren können. Daraus resultiert eine höhere Schrumpfung im Vergleich zu Gelen mit niedrigem Precursor-Gehalt. Die ausbleibende Synärese unterhalb von 0,6 mol/l Precursor ist eine Folge des zu hohen mittleren

Teilchenabstands der SiO₂-Partikel. Die zur Kondensation fähigen OH-Gruppen an der Oberfläche des Silica-Netzwerks sind zuweit voneinander entfernt, weswegen diese nicht mehr weiter miteinander kondensieren können. Die absolute Synärese im nassen Zustand wurde nicht bestimmt, da sie zeit- und temperaturabhängig ist. Detaillierte Ergebnisse hierzu sind in der Literatur geschildert.^[108]

2. Die nach der überkritischen Trocknung erhaltenen Aerogele wurden sofort nach der Entnahme aus dem Autoklaven gewogen und vermessen. Wie sich zeigt, kann die weitere Schrumpfung der Silicagele während des überkritischen Trocknens nicht unterdrückt werden. Die geringste Schrumpfung (bezogen auf die Herstellungsgröße) wird mit lediglich 20 vol% bei TGOS und 24 vol% bei TGLYOS bei ca. 0,37 mol/l Precursorgehalt beobachtet. Dies entspricht 10 wt% TGOS bzw. ca. 15wt% TGLYOS. Bei niedrigeren Precursor-Konzentrationen ist das gebildete SiO₂-Netzwerk nicht stark genug um den bei der Trocknung auftretenden Kräften zu widerstehen und schrumpft deswegen stärker. Bei höheren Precursor-Konzentrationen nimmt die Schrumpfung ebenfalls wieder zu.

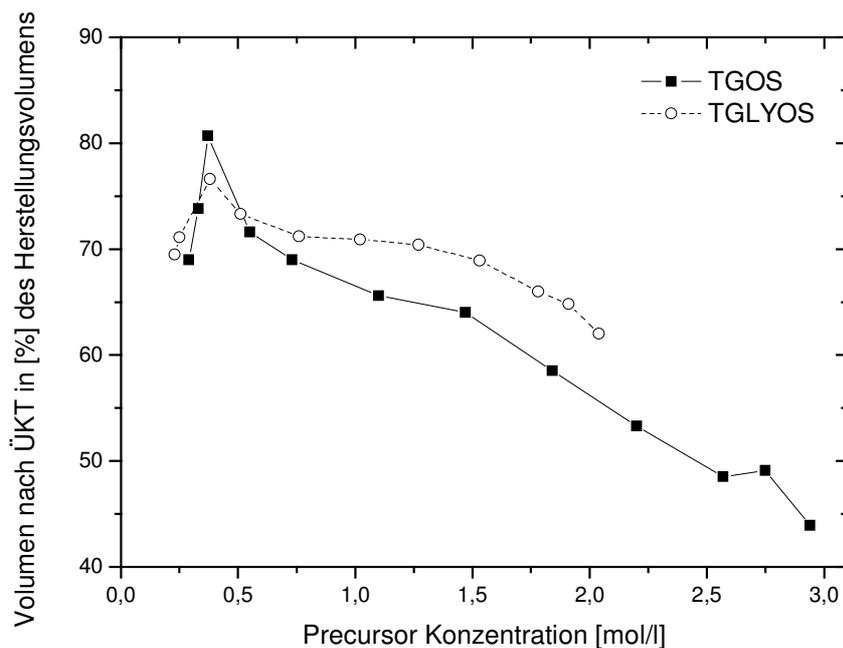


Abb. 24: Restvolumen (Volumen-Schrumpfung) der Aerogele nach der überkritischen Trocknung in Abhängigkeit von der Precursor-Konzentration (TGOS, TGLYOS wt%)

Bei einer Konzentration von 0,37 mol/l ist ein Optimum erreicht, an dem einerseits genügend SiO₂ vorhanden ist um ein stabiles Netzwerk zu bilden und andererseits die Partikel noch so weit voneinander entfernt sind, dass die Schrumpfung relativ gering ausfällt. Ein weiterer Grund für die bei hohen Precursor-Konzentrationen zunehmende Schrumpfung liegt in der geringeren Permeabilität der Gele mit großen Precursor-Anteilen. Wie bereits erklärt, kommt

4. Synthese von Silica-Gelen

es dadurch zu einem höheren Druckgradient im Gel während des Ablassens des CO_2 aus dem Autoklaven. In der Literatur wird ausführlich beschrieben, dass die Schrumpfung vor allem zu Beginn des Austauschprozesses stattfindet, da hier der Konzentrationsgradient zwischen der Gelmatrix und dem Lösungsmittel am größten ist.^[109]

Die mit steigendem Precursorgehalt zunehmende Schrumpfung ist auch mit bloßem Auge zu erkennen, siehe *Abb. 25*. Ebenso ist zu sehen, dass die optische Transparenz zunimmt. Während ein TGOS-Aerogel bis ca. 30 wt% TGOS stark opaleszieren und trüb sind, werden ab ca. 50 wt% TGOS nahezu transparente Aerogele erhalten, die lediglich etwas blau schimmern. Dieser Effekt ist auf die bevorzugte Streuung (Rayleigh-Streuung) von blauem Licht durch die Aerogele zurückzuführen, was das Gel schließlich bläulich erscheinen lässt.^[110] Ab ca. 70 wt% TGOS verschwindet auch der Blaustich in den Gelen und es werden absolut transparente Gele erhalten.

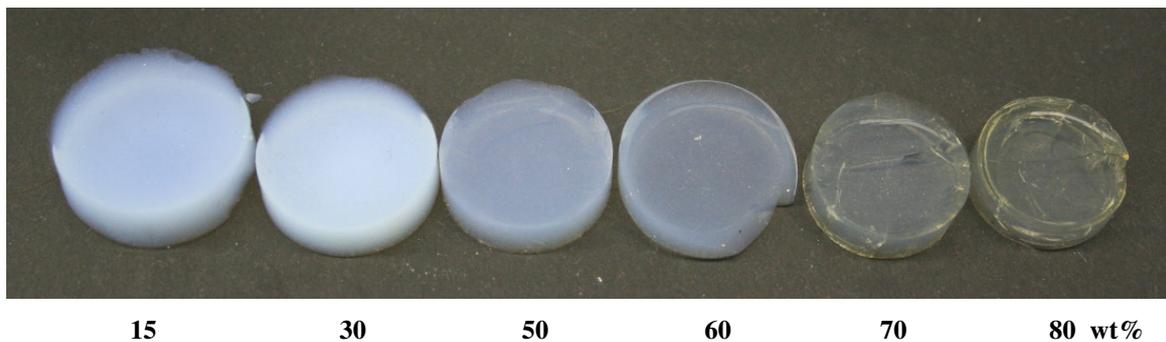


Abb. 25: Fotografien von TGOS-Aerogelen mit unterschiedlichen TGOS-Anteilen (15 – 80 wt%)

Die bei niedrigem Precursor-Gehalt auftretende Streuung ist eine Folge der Struktur der Aerogele bzw. des SiO_2 -Netzwerks. Während ein Silica-Sol SiO_2 -Partikel im Größenbereich von wenigen Nanometern hat, wachsen diese während der Kondensation zu größeren Teilchen zusammen. Lichtstreuung in Form von Rayleigh-Streuung tritt ein.

Der Vergleich zwischen den berechneten Massen der Aerogele mit den tatsächlich gewogenen Massen der Aerogele nach der überkritischen Trocknung und zusätzlicher Trocknung bei 75°C im Hochvakuum zeigt, dass die Aerogele schwerer als berechnet sind. Zur Berechnung des theoretischen Wertes wurde eine Reinheit der Precursor von 97 % angenommen. Die zusätzliche Masse der Aerogele beträgt zwischen 5 und 10 wt%, siehe folgende Tabelle:

4. Synthese von Silica-Gelen

Tabelle 4: Aufstellung der berechneten und gewogenen Massen der Aerogele nach der Überkritischen Trocknung und HV-Trocknung; Differenz zwischen diesen beiden Werten; Restvolumina der Aerogele in % des Herstellungsvolumens

	TGOS				TGLYOS			
	berechnete Masse [mg] bei 97% Reinheit des TGOS	Masse gewogen [mg]	Differenz [mg]	Restvolumen %	berechnete Masse [mg] bei 97% Reinheit des TGLYOS	Masse gewogen [mg]	Differenz [mg]	Restvolumen %
8%	85	91	6	69	59			
9%	96	99	3	74	67	67	0	70
10%	107	110	3	81	74	76	2	71
15%	160	170	10	72	111	120	9	77
20%	214	231	17	69	148	157	9	73
30%	321	350	29	66	222	244	22	71
40%	427	462	35	64	297	326	29	71
50%	534	575	41	59	371	409	38	70
60%	641	696	55	53	445	498	53	69
70%	748	825	77	49	519	593	74	66
75%	801	889	88	49	556	633	77	65
80%	855	958	103	44	593	678	85	62

Die Differenz der erwarteten Massen und der erhaltenen Massen ist auf viele Faktoren zurückzuführen. Dazu zählen Wasseradsorption, oberflächliche OH-Gruppen, nicht hydrolysierte Alkoxygruppen, ungenaue Stöchiometrie, etc.

Vergleicht man die gewogenen Massen der Aerogele von TGOS bzw. TGLYOS in Abhängigkeit der molaren Precursor-Konzentration, stellt sich heraus, dass die daraus hergestellten Aerogele nahezu identische Massen aufweisen, siehe *Abb. 26*.

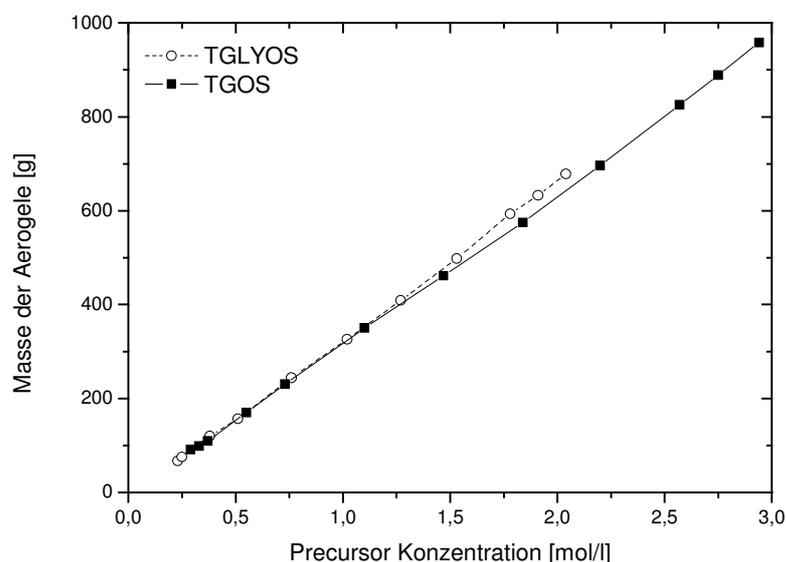


Abb. 26: Vergleich der gewogenen Massen der Aerogele von TGOS bzw. TGLYOS in Abhängigkeit von der Precursor Konzentration bei der Herstellung

Ein solches Ergebnis entspricht den Erwartungen. Nach der Hydrolyse der Precursormoleküle entsteht in beiden Fällen Kieselsäure. Die nassen Silicagele von TGLYOS sind dabei aufgrund des höheren Molekulargewichts von Glycerin im Vergleich zu Glykol schwerer als

TGOS Gele gleicher molarer Precursor-Menge. Da jedoch die Porenflüssigkeit während der Trocknung entfernt wird, wiegen Aerogele mit identischer molarer Precursor-Konzentration gleich viel.

4.4. BET-Messungen

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Silica-Gele wurde zunächst an einer Einpunkt-BET durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass mit zunehmender Konzentration an Silica-Precursor die spez. Oberfläche ansteigt. Im Fall von TGOS steigen die Werte von $811 \text{ m}^2/\text{g}$ bis auf $1001 \text{ m}^2/\text{g}$ bei 50 wt% Precursor und fallen dann ab einer Precursor-Konzentration von 60 wt% wieder ab auf nur noch $870 \text{ m}^2/\text{g}$ bei 80 wt% Precursor. Die spez. Oberflächen der Gele die aus entsprechenden Konzentrationen an TGLYOS hergestellt wurden liegen etwas über den Werten der analogen TGOS-Gele. Hier steigt die spez. Oberfläche bis zu einer Precursor Konzentration von 70 wt% auf einen Wert von $1238 \text{ m}^2/\text{g}$ an, bevor bei 80 wt% ein Abfall der Werte einsetzt. Während TGOS-Gele die höchste spez. Oberfläche bei einer Precursor-Konzentration von 50 wt% erreichen, ist dies bei den TGLYOS-Gelen erst bei 70 wt% der Fall. Grund für diese Verschiebung des Maximums dürfte die um ca. ein Drittel höhere Molmasse des TGLYOS im Vergleich zu TGOS sein, wie oben bereits geschildert wurde. Bezogen auf die molare Konzentration ist das 50 wt% TGOS Gel mit dem 70 wt% TGLYOS-Gel zu vergleichen.

Die beiden Gel-Reihen wurden mehrmals angesetzt, um die Standardabweichung der Messung zu ermitteln. Wie sich zeigt, variieren die Werte der spez. Oberflächen für identische Gele unterschiedlicher Ansatzreihen relativ stark um bis zu 8%. Die Standardabweichung der BET-Messung wurde in zahlreichen Messungen ein und desselben Gels zu kleiner 0,2 % ermittelt und kann deswegen vernachlässigt werden. Der Grund für die relativ starken Abweichungen ist also in der Herstellung der Silica-Gele zu suchen. Es sind vor allem die Einflussfaktoren wie Temperatur, pH-Wert des VE-Wassers sowie unterschiedlich lange Rührzeiten der Gele, die diese Abweichungen in der spez. Oberfläche hervorrufen können.

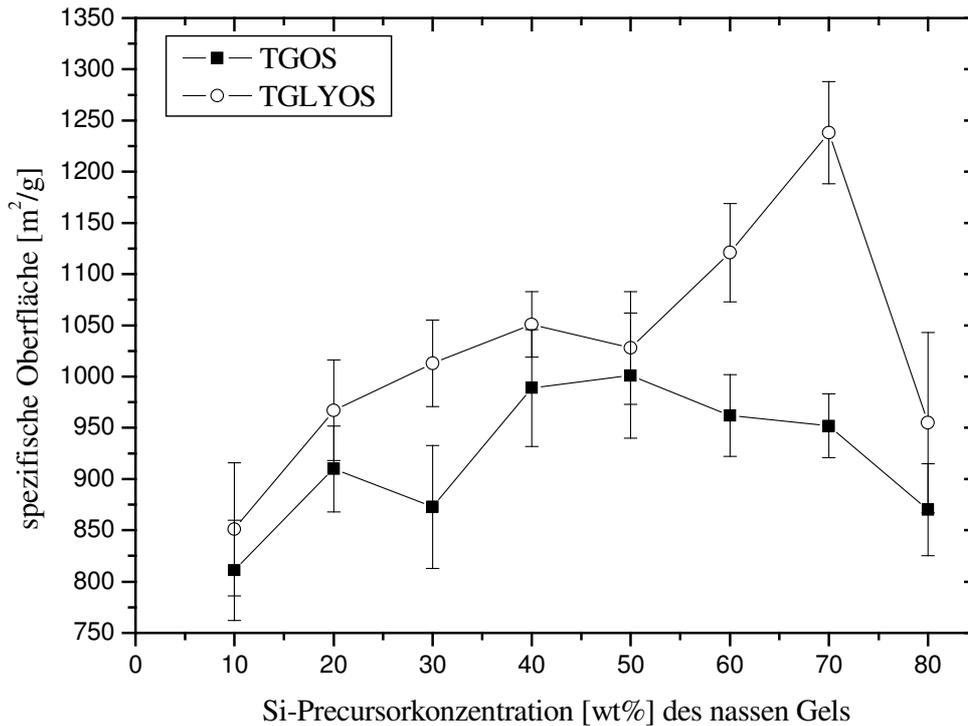


Abb. 27: spezifische Oberfläche der Aerogele in Abhängigkeit von der Precursor-Konzentration und des verwendeten Precursors (TGOS, TGLYOS)

4.5. REM Aufnahmen

REM-Aufnahmen von TGOS-Aerogelen wurden bereits von Meyer gezeigt. Die REM-Aufnahmen der von uns hergestellten TGLYOS-Aerogele sehen prinzipiell identisch aus.

Wie auch bei TGOS-Aerogelen kommt es bei TGLYOS-Aerogelen zu einer Zunahme der Dichte. Abb. 28 und zeigt Aufnahmen der TGLYOS-Aerogele, die aus unterschiedlich konzentrierten Precursor-Lösungen hergestellt wurden. Bei 10 wt% Precursor sehen die resultierenden Aerogelstrukturen relativ locker und filigran aus. Es sind sehr große Porenräume zu erkennen. Mit steigender Precursor-Konzentration verlieren die Strukturen ihre Filigranität und sehen zunehmend dichter gepackt aus. Auch die sichtbaren Porenräume werden weniger. In allen Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Gele aus kugelförmigen SiO₂-Partikeln aufgebaut sind. In den 2x10⁵-fachen Vergrößerungen ist auch zu erkennen, dass diese Partikel keine optimal kugelförmige Gestalt haben, sondern eine gewisse Oberflächenrauigkeit aufweisen. Es sieht also so aus, als wären diese Partikel aus noch kleineren Clustern im Dimensionsbereich von wenigen Nanometern aufgebaut. Die daraus gebildeten SiO₂-Partikel im Größenbereich von 15-25 nm bilden das Gerüst des Silica-Gels. Die Packungsdichte dieser Partikel steigt mit zunehmendem Precursor-Gehalt.

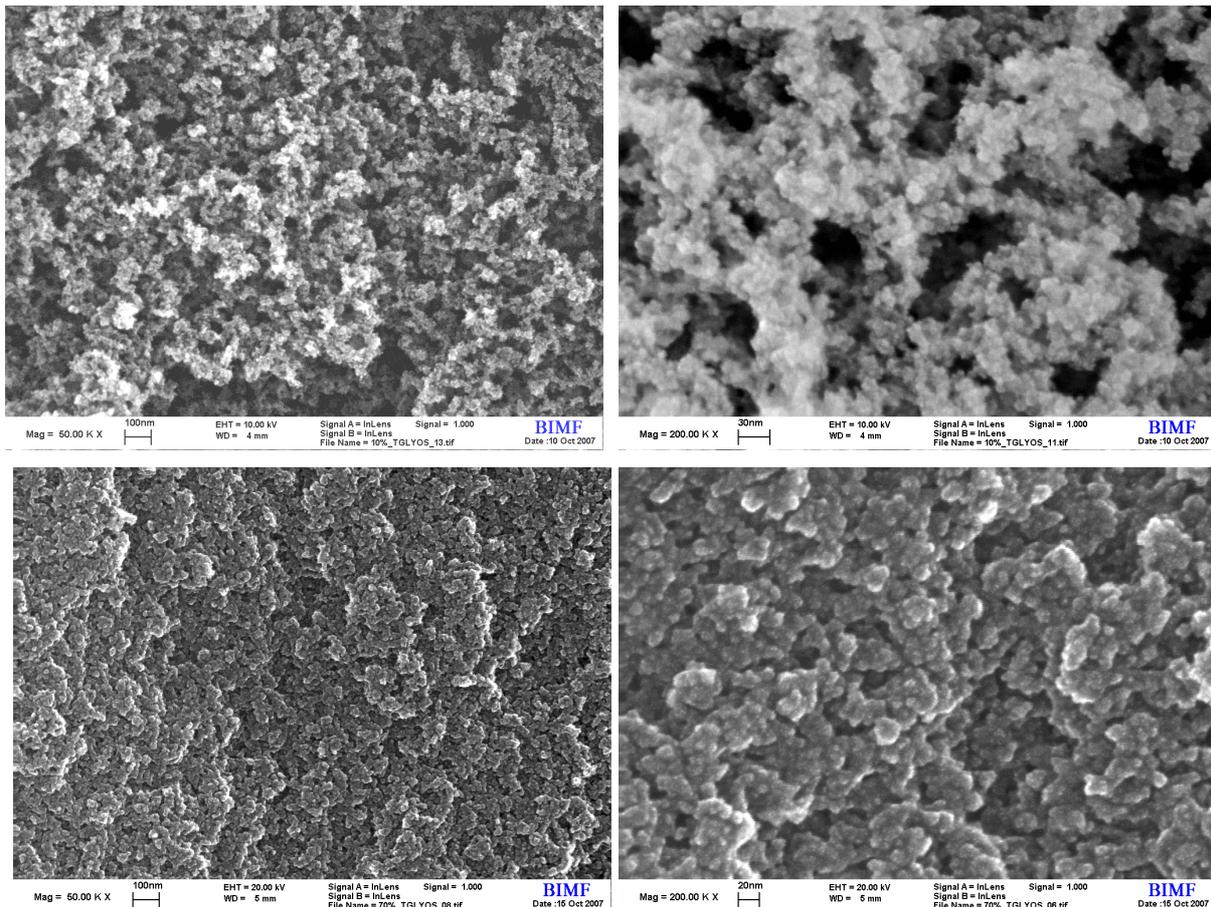


Abb. 28: REM-Aufnahmen der Aerogele mit unterschiedlichen Mengen an TGLYOS (wt%); oben 10, unten 70 wt%; links 50.000-fache Vergrößerung; rechts 200.000-fache Vergrößerung

4.6. Thermogravimetrie + Sinterung

4.6.1. Thermogravimetrie

Wie in Kap. 3.6.1 beschrieben, wurden von den hergestellten SiO_2 -Aerogelen thermogravimetrische Analysen erstellt. Die Proben wurden in einem Raum mit konstanter Luftfeuchte gelagert (30 % bei 22°C) bevor sie in die Messapparatur eingebracht wurden. Die Proben wurden hierzu in einem kontinuierlichen Luftstrom von Raumtemperatur auf 1000°C erhitzt. Dabei wurde stetig die Masse der Proben aufgezeichnet. Zu Beginn der Messung verdampft das in den Poren adsorbierte Wasser aus den Gelen. In *Abb. 29* ist dies an dem zu Beginn drastischen Abfall der rel. Massen bis ca. 80°C zu erkennen. Anschließend verlangsamt sich der Massenverlust. Bis zu einer Temperatur von 150°C wird dann vor allem direkt an der inneren Oberfläche der Gele über van-der-Waals-Kräfte gebundenes Wasser entfernt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur verlangsamt sich der Massenverlust weiter. Bis 550°C laufen mehrere Prozesse nebeneinander ab. Zwischen 200 und 300°C wird letztes Wasser sowie auch Spuren von im Gel verbliebenem Ethylenglykol entfernt. Des Weiteren

findet hier eine Carbonisierung der organischen Bestandteile des Gels statt, die sich zwischen 300 und 400°C als gasförmiges CO₂ aus dem Gel verflüchtigen.^[105, 111, 112] Oberhalb von 450°C kommt es zu einer Abspaltung der restlichen Oberflächen-Hydroxy-Gruppen des Silica-Netzwerks als Wasser, wodurch die Kondensation vorangetrieben wird.^[113-115] Ab 600°C ist nahezu kein weiterer Massenverlust mehr feststellbar. Hier werden letzte Reste aus dem Gel entfernt. Bei 1000°C liegt schließlich nur noch reines SiO₂ vor.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist sehr gut. Die einzelnen Messungen konnten nahezu ohne Abweichung wiederholt werden. Unabhängig von der TGOS-Konzentration ist dabei der Verlauf des Massenverlustes nahezu identisch. Es kommt aber mit steigendem TGOS-Anteil zu einem höheren absoluten Massenverlust. Zum Vergleich: Ein Aerogel aus 30 wt% TGOS verliert ca. 13,20 % seiner Masse. Bei 50 wt% TGOS bzw. 70 wt% TGOS sind es rund 14,80 bzw. 16,80 wt% Massenverlust. Die Differenz zwischen dem Gel aus 30 wt% TGOS und dem aus 50 wt% TGOS entspricht 1,60 %. Zwischen den Gelen aus 50 wt% TGOS und 70 wt% TGOS beträgt 2,00 %. Der Großteil dieser Differenz zwischen den unterschiedlichen Aerogelen ist auch bereits bei 300°C vorhanden. Hier beträgt die Differenz 1,4 % bzw. 1,7 %. Ab 300°C verlaufen die Kurven also quasi parallel zueinander. Die Unterschiede in den Restmassen bei 1000°C sind daher vor allem auf unterschiedliche Wassergehalte der einzelnen Aerogele zurückzuführen und nicht wie von Meyer^[20] vermutet, auf unterschiedliche Mengen organischer Reste im Gel. Die absolute Menge des in den Aerogelen vorhandenen Wassers ist neben der Anzahl der Oberflächen-Silanolgruppen, an welchen bevorzugt Wasser adsorbiert wird,^[116, 117] auch von der Porenstruktur des Gels abhängig. Aerogele mit kleineren Poren adsorbieren mehr Wasser, da die Kapillarkräfte abhängig vom Porenradius sind, wie in Kap. 3.3 erklärt.

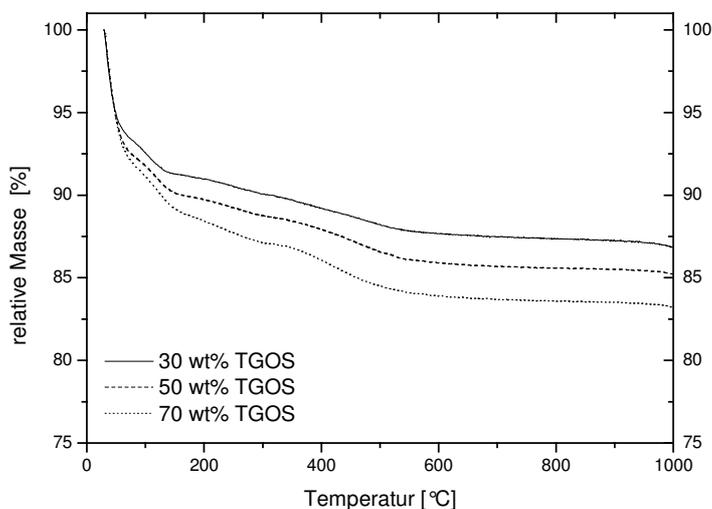


Abb. 29: Massenverlust der TGOS-Aerogele in Abhängigkeit von der Temperatur und der TGOS-Konzentration; 25°C bis 1000°C; 1 °C/min; kontinuierlicher Luftstrom; 30-70 wt% TGOS-Anteil

Der Vergleich der thermogravimetrischen Analysen eines Aerogels aus 1,84 mol/l TGOS (entspricht 50 wt% TGOS) mit einem Aerogel aus ebenfalls 1,84 mol/l TGLYOS zeigt einen fast gleichen Kurvenverlauf. Bis zu einer Temperatur von 300°C verlaufen die Massenverluste der beiden Gele absolut identisch. Ab 300°C verliert das TGLYOS-Gel etwas mehr an Masse als das TGOS-Gel. Dies liegt vor allem daran, dass hier Reste von Glycerin statt Ethylenglykol entfernt werden, das ein höheres Molekulargewicht hat. Ebenso sind nicht hydrolysierte Seitenketten des TGLYOS etwas schwerer als die des TGOS. Auch diese werden ab 300°C aus dem Gel entfernt. Der Unterschied zwischen beiden Gelen liegt jedoch nur bei knapp einem Prozent.

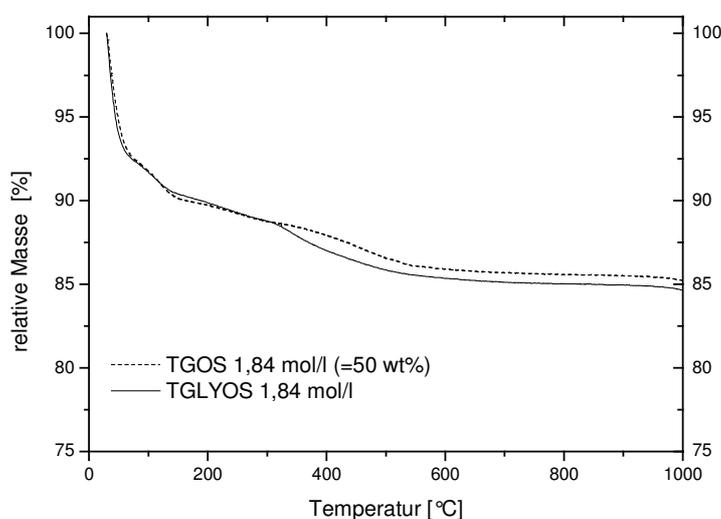


Abb. 30: Vergleich des Massenverlustes eines TGOS-Aerogels und eines TGLYOS-Aerogels aus jeweils 1,84 mol/l Precursorgehalt; 25°C bis 1000°C; 1 °C/min; kontinuierlicher Luftstrom; 30-70 wt% TGOS-Anteil

4.6.2. Sinterung

Die hergestellten Aerogele wurden zunächst im Hochvakuum bei 75°C getrocknet, gewogen und anschließend im Ofen bei 1100°C gesintert. Bei derart hohen Temperaturen werden alle organischen Bestandteile sowie alle noch im Aerogel befindlichen Spuren an Wasser entfernt. Zurück bleibt nur ein dichtes SiO₂-Netzwerk. Nach dem Sintern wurden die Gele wiederum gewogen. Dabei ergaben sich in mehreren Wiederholungen für ein gesintertes Aerogel aus ursprünglich 50 wt% TGOS und 50% Wasser Restmassen von 525 bis 535 mg. Der theoretisch berechnete Wert liegt bei 551 mg. Die Differenz kommt durch den nicht 100%igen Umsatz bei der TGOS-Herstellung zustande. Wie bereits erwähnt lag der durchschnittliche Umsatz bei der TGOS-Synthese bei ca. 97,0 %. Wird dies in der Kalkulation des SiO₂-Anteils berücksichtigt, ergibt sich eine theoretische Masse von 534 mg. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Sinterung überein.

4.7. Adsorptionsmessungen

Für die Anwendung der Silica-Materialien als Anti-Fogging-Filme sind die hydrophilen Eigenschaften des Netzwerks von besonderem Interesse. Die Hydrophilie der Aerogele wurde wie in Kap. 3.7.1 beschrieben ermittelt. Die Gele wurden hierzu nacheinander in Kammern mit ansteigender Luftfeuchte überführt und gewogen. Ein reines SiO_2 -Aerogel (hergestellt aus 2,5 g TGOS und 2,5 g Wasser) wiegt nach der überkritischen Trocknung ca. 607 mg bei einem Restvolumen von 58,5 % der Herstellungsgröße. Durch die weitere Trocknung im Hochvakuum beträgt die Masse nur noch ca. 576 mg. Im Vergleich zum theoretisch berechneten Wert von 534 mg sind dies ca. 42 mg mehr, die als monomolekularer Film die innere Oberfläche des Aerogels bedecken. Das Aerogel schrumpft durch die Trocknung im Vakuum auf 43% der Herstellungsgröße.

Nach der Exposition des Aerogels mit Feuchtigkeit steigt die Masse zunächst linear an, bis die Luftfeuchtigkeit in etwa 70% rel. erreicht. Das Gel adsorbiert bis hierhin 179 mg Wasser. Danach steigt die Masse des Gels exponentiell bis auf 1061 mg an, während die Luftfeuchtigkeit auf 90% rel. erhöht wird. Bei 100% rel. Luftfeuchtigkeit ist der Maximalwert der Adsorption von 534 mg erreicht. Die Masse des Gels beträgt 1110 mg und hat sich im Laufe des Versuchs nahezu verdoppelt.

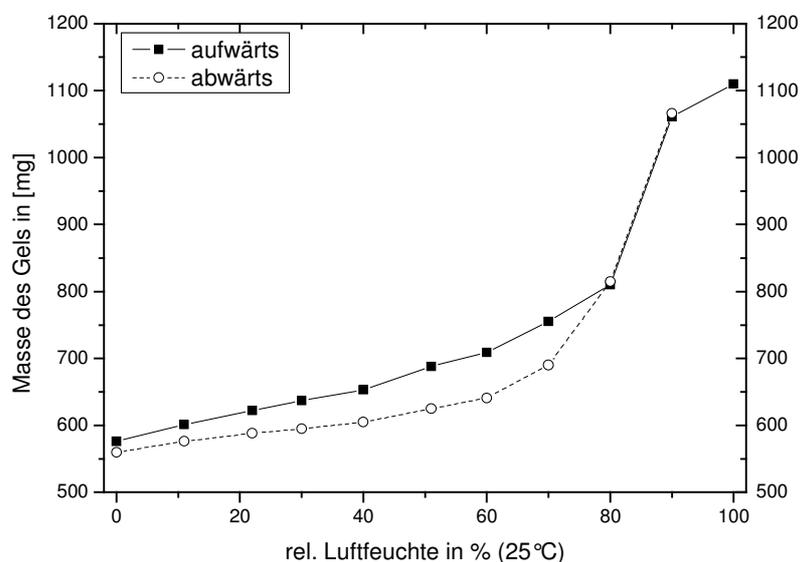


Abb. 31: Massenzu- bzw. -abnahme eines reinen SiO_2 -Aerogels (hergestellt aus 2,5 g H_2O und 2,5 g TGOS) in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte bei 25°C

Die Adsorption ist reversibel und so nimmt die Masse des Aerogels bei Reduzierung der Luftfeuchtigkeit wieder ab. Die gemessenen Massen der absteigenden Messung liegen jedoch

4. Synthese von Silica-Gelen

für jede Feuchtigkeit unter den Werten der aufsteigenden Messung. Nach der Trocknung im Hochvakuum hat das Gel schließlich mit 560 mg nur 9 mg mehr als der berechnete Wert. Ursache für dieses Verhalten ist die während der Adsorption einsetzende Schrumpfung der Aerogele. Während das SiO_2 -Aerogel direkt nach der Trocknung im Hochvakuum noch ca. 43% seiner Herstellungsgröße hat, setzt im Laufe der Exposition mit Feuchtigkeit eine lineare Schrumpfung des Aerogels ein. Bei 100% rel. Luftfeuchte hat das Gel nur noch ca. 19,7% seines Ursprungsvolumens. Bei der anschließenden Reduzierung der Luftfeuchtigkeit zurück bis auf 11% rel. verliert das Gel anfänglich nochmals ca. 1,7% seines Volumens. Ab 80% rel. Luftfeuchte bleibt das Volumen des nun bis auf 18,3% des Ausgangsvolumens geschrumpften Gels konstant. Bei der absteigenden Messung ist das Gelvolumen also deutlich reduziert. Das für die Adsorption zur Verfügung stehende Porenvolumen ist ebenfalls geringer, womit die geringere Adsorption im Vergleich zur Aufwärtsmessung erklärt werden kann. Durch die Schrumpfung reduziert sich die innere Oberfläche des Gels, Poren werden kleiner und verschließen sich. Die primären SiO_2 -Cluster kommen sich näher und es finden weitere Kondensationsreaktionen statt. Dadurch reduziert sich die Menge an freien OH-Gruppen, was wiederum die Hydrophilie und die Adsorptionsfähigkeit des Gels herabsetzt.

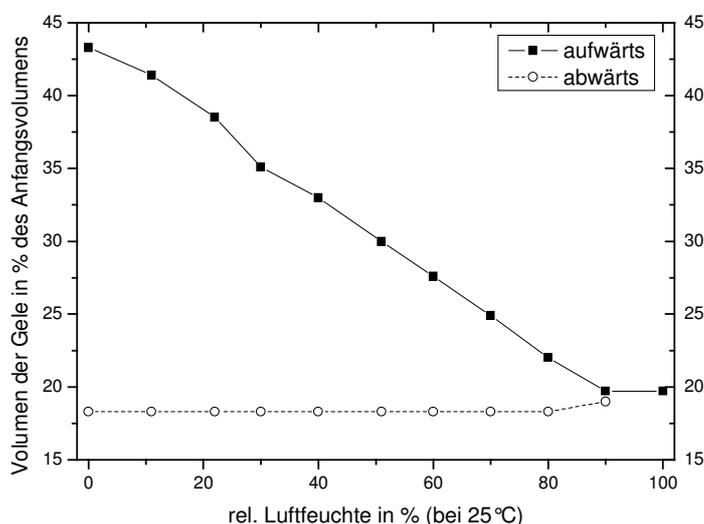


Abb. 32: Volumen eines reinen SiO_2 -Aerogels (hergestellt aus 2,5 g H_2O und 2,5 g TGOS) in % des Herstellungsvolumens in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte bei 25°C

Grund für die starke Schrumpfung des Aerogels sind die Kapillarkräfte die entstehen, wenn die Poren des Aerogels mit Flüssigkeit befüllt werden. Die Kräfte reichen aus, um das

4. Synthese von Silica-Gelen

Aerogel schrumpfen zu lassen, wodurch auch Risse im Gelkörper entstehen können, wie in Kap. 3.3 bereits erläutert wurde.

Die optischen Eigenschaften des Gels verändern sich ebenfalls. Nach der Trocknung liegt ein klares, leicht opakes Gel vor. Mit steigender Luftfeuchte wird das Gel zunehmend trüb. Bei 90% liegt schließlich ein milchig weißes Gel vor, das bei weiterer Erhöhung der Luftfeuchtigkeit auf 100% glasklar wird. Das Porenvolumen des Aerogels ist nun vollständig mit Wasser gefüllt, sodass es zu keiner Lichtstreuung mehr kommt. Die hohen Kapillarkräfte in den Poren des Aerogels sind dafür verantwortlich, dass das Gel auch bei der anschließenden Reduzierung der Luftfeuchte auf 90% noch glasklar bleibt. Erst bei weiterer Erniedrigung der Luftfeuchte werden die Poren wieder teilweise geleert und es kommt wieder zur Trübung des Gels, die unterhalb von 50% Luftfeuchte wieder verschwindet. Dabei setzt vermehrt Rissbildung im Gelkörper ein. Auf den Bildern ist auch deutlich die Schrumpfung des Gels zu erkennen, siehe *Abb. 33*.

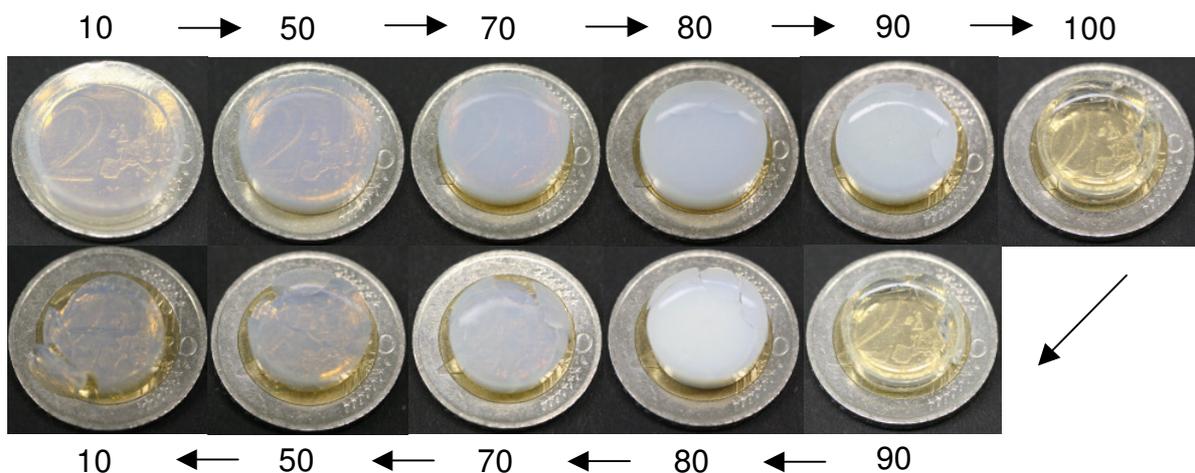


Abb. 33: Fotografien eines TGOS-Aerogels (aus 50/50 TGOS/H₂O) nach der Exposition mit unterschiedlichen Luftfeuchten bei 25°C; oben von links nach rechts ansteigende Luftfeuchte; unten von rechts nach links abnehmende Luftfeuchte

Im Verlauf dieses Adsorptions- und Desorptionsprozesses wandelt sich das poröse Aerogel in ein hartes Xerogel um, das keine Porosität mehr aufweist und eine Dichte von $0,65 \text{ g/cm}^3$ hat. Die mittels Einpunkt-BET gemessene spezifische Oberfläche des Xerogels ergibt Null m^2/g .

4. Synthese von Silica-Gelen

Tabelle 5: Volumen, Masse und Dichte in Abhängig von der rel. Luftfeuchte bei 25°C während des Adsorptions- und Desorptionsprozesses eines TGOS Aerogels (aus 50/50 TGOS/H₂O)

	rel. Luftfeuchte bei 25°C in [%]	Volumen [mm ³]	Masse [mg]	Dichte [g/cm ³]
	nach ÜKT	2779	607	0,22
	nach HV	2055	576	0,28
A d s o r p t i o n	11	1967	601	0,31
	20	1827	622	0,34
	30	1667	637	0,38
	40	1566	653	0,42
	50	1423	688	0,48
	60	1310	709	0,54
	70	1182	755	0,64
	80	1045	810	0,78
	90	935	1061	1,13
	100	935	1110	1,19
D e s o r p t i o n	90	901	1066	1,18
	80	867	815	0,94
	70	867	690	0,80
	60	867	641	0,74
	50	867	625	0,72
	40	867	605	0,70
	30	867	595	0,69
	20	867	588	0,68
	10	867	576	0,66
	0	867	560	0,65

Wasserdampf - Adsorptionszyklen

Um beurteilen zu können, wie sich das Adsorptionsverhalten eines reinen SiO₂-Aerogels im Lauf der Zeit verändert, wurden die Adsorptions- und Desorptionszyklen mehrmals wiederholt. Um die Versuchsdauer zu reduzieren wurden die Massenzu- bzw. -abnahmen lediglich bei 0%, 50% und 100% rel. Luftfeuchte ermittelt. Insgesamt wurden so 6 Zyklen durchlaufen. Dabei stellt sich heraus, dass die Adsorption im Laufe weiterer Adsorptions- und Desorptionszyklen weiter abnimmt. Nach der Desorption erreichen die Aerogele in allen Fällen konstant eine Restmasse von 564 mg. Die maximale Adsorption bei 100% rel. Luftfeuchte sinkt angefangen von 534 mg im ersten Zyklus auf 380 mg im zweiten, 321 mg im dritten, 303 mg im vierten, 296 mg im fünften und schließlich 294 mg im sechsten Adsorptionszyklus. Auch die Adsorption bei einer Luftfeuchte von 50% rel. sinkt im Laufe der 6 Zyklen von 112 mg auf nur noch 57 mg. In *Abb. 34* sind die Werte graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Werte sich asymptotisch einem konstanten Wert nähern, der nach dem 6. Zyklus nahezu erreicht zu sein scheint.

4. Synthese von Silica-Gelen

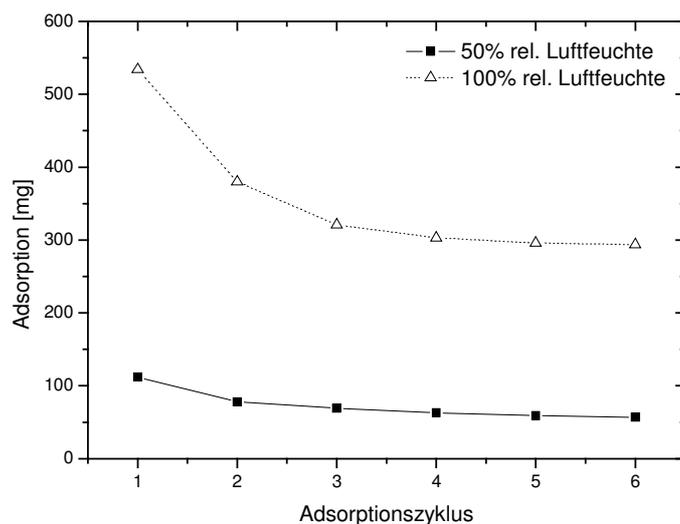


Abb. 34: von einem Aerogel aus 50wt% TGOS in 6 aufeinanderfolgenden Adsorptionszyklen jeweils aufgenommene Masse an Wasser [mg] bei 50% bzw. 100% rel. Luftfeuchte

Die genauen Adsorptionsmassen des Aerogels sind in *Tabelle 6* aufgelistet. Ob während der weiteren Adsorptionszyklen auch eine weitere Schrumpfung des Aerogels eintritt konnte nicht genau bestimmt werden, da das Gel in immer weitere Bruchstücke zerfällt. Der subjektive Eindruck lässt dies jedoch vermuten.

Tabelle 6: detaillierte Aufstellung der in den 6 Adsorptionszyklen absorbierten Wassermassen in [mg] bei einer Luftfeuchte von 50 wt% bzw. 100 wt%

Zyklus	absorbierte Masse H ₂ O [mg]	
	50% rel. Luftfeuchte	100% rel Luftfeuchte
1	112	534
2	78	380
3	69	321
4	63	303
5	59	296
6	57	294

Dynamik der Wasseradsorption

Nicht nur die absolute Menge des adsorbierten Wassers, sondern auch die Geschwindigkeit mit der ein Silica-Gel Wasser adsorbiert ist eine wesentliche Materialeigenschaft. Dazu wurden die Aerogele, die aus den 5 g Ansätzen hergestellt wurden zunächst im Hochvakuum getrocknet und anschließend in eine Klimakammer mit 90% rel. Luftfeuchte bei 22°C eingebracht. Die Massenzunahme wurde verfolgt und ausgewertet.

Ein Aerogel, das aus 2,5 g TGOS und 2,5 g H₂O synthetisiert wurde, wiegt nach der Trocknung im Hochvakuum 575 mg. Nach dem Einbringen in die Klimakammer bei 22°C und 90% rel. Luftfeuchte nimmt das Aerogel an Masse zu. Nach ca. 2 Tagen erreicht die Masse einen konstanten Wert von 1104 mg. Es findet keine weitere Adsorption mehr statt.

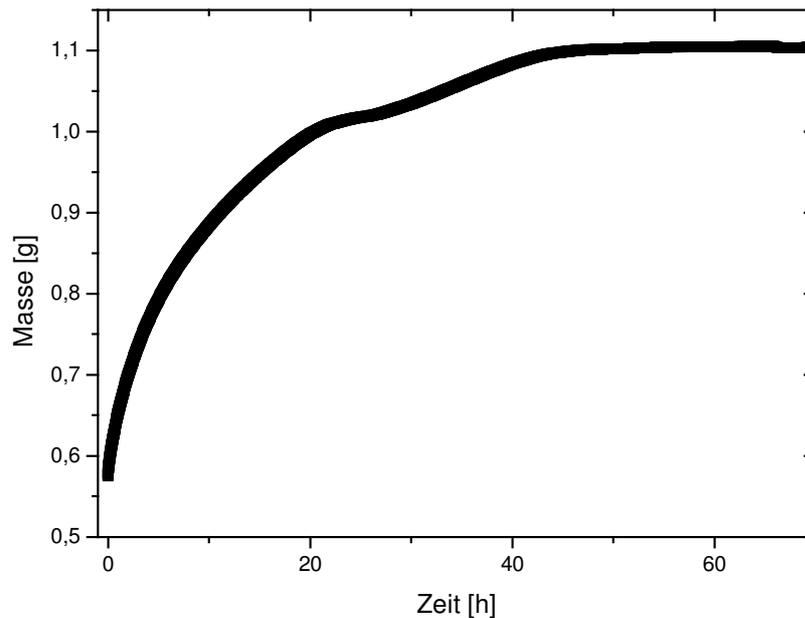


Abb. 35: zeitabhängige Wasseradsorption eines 5 g Aerogels aus 50/50 TGOS/Wasser in einer Atmosphäre von 22°C und 90% rel. Luftfeuchte

Die Schwankungen in der Kurve sind eine Folge der nicht absolut konstanten Temperatur in der Klimakammer. Während die Temperatur tagsüber auf bis zu 23°C stieg, fiel sie nachts teilweise unter 20°C. Da die Klimakammer nur die absolute Luftfeuchte konstant halten kann wurde die rel. Luftfeuchte dadurch verändert, was zu einem nicht ganz stetigen Verlauf der Adsorption führte.

Während des Adsorptionsprozesses zerfällt das Aerogel in hunderte kleinere Bruchstücke. Wie in Kap. 3.3 beschrieben, kann dieser Effekt auch bei der Trocknung eines Silika-Gels eintreten, wenn nicht der Weg der überkritischen Trocknung gewählt wird. Die Ursache für dieses Verhalten ist in beiden Fällen dieselbe. Die hohen Kapillarkräfte in den Poren des Aerogels lassen das Gel beim Entfernen der Porenflüssigkeit kollabieren. Beim umgekehrten Prozess, dem Wiederbefüllen der Poren eines Aerogels sind es die gleichen, hohen Kapillarkräfte während der Kapillarkondensation, die die feine Netzwerkstruktur des Aerogels mit hohen Kräften belasten. Das Netzwerk ist diesen Kräften nicht gewachsen und zerbricht.

Die Geschwindigkeit der Wasseradsorption ist ein Kriterium zur Beurteilung der Hydrophilie eines Aerogels. Die Adsorption des eben gezeigten 50 wt% TGOS-Aerogels dient als Vergleich für die in der Arbeit hergestellten modifizierten Aerogele, die als Basis stets ein 50 wt% TGOS-Netzwerk besitzen.

4.8. Antifogging-Eigenschaften der Silica-Gele

In Kap. 9 wird die Herstellung von Filmen aus wässrigen oder ethanolischen TGOS-Lösungen auf Glaträgern beschrieben. Nach der Trocknung zeigen die hergestellten Filme keinen Anti-Fogging Effekt. Die beschichteten Gläser beschlagen ebenso wie nicht beschichtete Gläser. Die Hydrophilie des reinen SiO_2 ist demnach nicht ausreichend groß. In Kap. 5 wird deswegen das SiO_2 -Gerüst chemisch modifiziert indem hydrophile Seitenketten eingebaut werden. Die Auswirkungen der so erhöhten Hydrophilie auf die Adsorptionseigenschaften werden näher untersucht.

Minuten bei 0,5 wt% PHS bis hin zu 120 Minuten bei 7,5 wt% PHS an und fallen bei höheren Konzentrationen PHS wieder ab. Die Gelierzeiten liegen deutlich unter den Werten eines reinen 50% Glykolester/Wasser Gemisches, das in etwa 300 Minuten bis zur Gelierung benötigt.

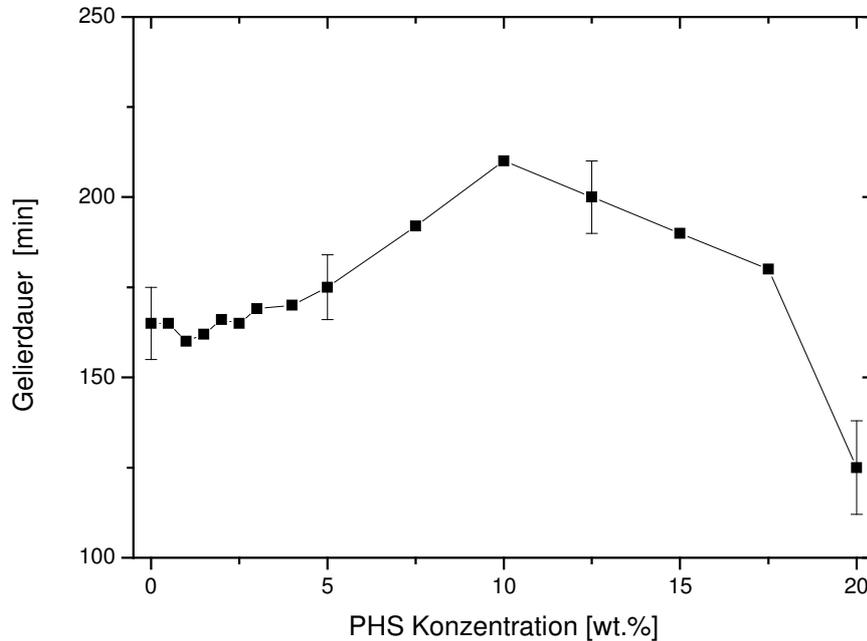


Abb. 36: Gelierdauer der Gele mit 50 wt% TGOS in Abhängigkeit von der PHS Konzentration

Aufgrund der Größe der nicht hydrolysierbaren Seitenkette des PHS und der damit verbundenen sterischen Hinderung des Einbaus in das SiO₂-Netzwerk kondensieren die PHS-Moleküle bevorzugt an der Oberfläche der SiO₂-Partikel, siehe *Abb. 38*. An den Seitenketten ist keine weitere Kondensation möglich, so dass hier kein weiteres Wachstum durch Kondensation mehr stattfinden kann. Durch den Einbau des Additivs in die kolloidalen SiO₂-Partikel kommt es zu einer sterischen Hinderung bei der Annäherung der Partikel, wie in *Abb. 39* und *Abb. 40* gezeigt. Bevor Kondensationsreaktionen zwischen zwei SiO₂-Partikeln möglich sind, müssen sich diese so orientieren, dass die von der Oberfläche abstehenden Seitenketten sich möglichst günstig anordnen. Erst dann können die Partikel sich so nahe kommen, dass eine Kondensation der Oberflächen OH-Gruppen erfolgen kann. Egal wie gut sich die Partikel auch orientieren, eine sterische Hinderung der Kondensationsreaktionen wird immer vorhanden bleiben. Im Vergleich zu den reinen SiO₂-Gelen ergibt sich daraus zunächst mit zunehmendem PHS-Gehalt eine steigende Gelierdauer.

Die ab einer PHS-Konzentration von 10 wt% wieder fallenden Gelierzeiten sind eine Folge des ansteigenden pH-Werts des Sols, siehe *Abb. 37* (rechts). Wie in Kap. 4.1 gezeigt wurde, sind die Gelierzeiten abhängig vom pH-Wert des Sols. Wie in *Abb. 19* gezeigt, beginnen die

Gelierzzeiten bei einer Erhöhung des pH-Wertes eines reinen Silica-Sols über 2,5 linear abzufallen. Die pH-Werte des PHS-Silica-Sols steigen mit zunehmender PHS-Konzentration von 4,3 auf 4,8, siehe *Abb. 37*. Dieser Anstieg bewirkt somit eine beschleunigte Kondensation und Gelierung. Der Anstieg ist eine Folge des PHS-Zusatzes in die TGOS Lösung.

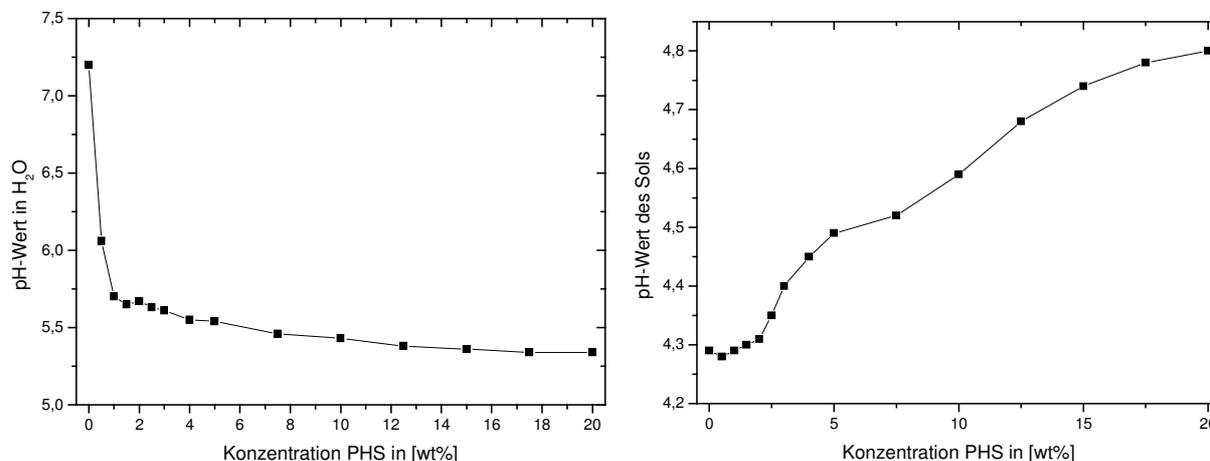


Abb. 37: pH-Werte wässriger PHS-Lösungen (links); pH-Wert des Precursor-Sols in Abhängigkeit von der PHS-Konzentration (rechts)

Der Verlauf der Gelierzzeiten wird also durch zwei Effekte gesteuert. Bei niedrigem PHS-Gehalt überwiegt der verlangsamende Effekt der sterischen Hinderung. Bei höheren PHS-Gehalten dominiert der beschleunigende Effekt des steigenden pH-Werts. Die Gele sind alle optisch transparent und zeigen in den ersten Tagen nach der Herstellung keine Schrumpfung. Lediglich das Gel mit 0,5 wt% PHS löst sich als Folge der Schrumpfung nach ca. einer Woche vom Glasrand. Bis zu einem PHS-Gehalt von 5% schrumpfen die Gele innerhalb eines Monats zwar, sodass sich etwas Porenflüssigkeit auf dem Gel sammelt, lösen sich jedoch nicht vom Glasrand. Ab 7,5% PHS-Gehalt, ist auch 3 Monate nach der Herstellung keine Porenflüssigkeit aus dem Gel ausgetreten und keinerlei Schrumpfung zu beobachten. Dies ist im ersten Moment widersprüchlich, da sich, wie in Kap. 2.1.1 erläutert, die Alterungsprozesse mit steigendem pH-Wert beschleunigen. Es wäre also auch zu erwarten, dass die PHS-Gele mit zunehmender PHS-Konzentration schneller schrumpfen. Die Tatsache, dass bei den Gelen mit einem PHS-Gehalt ab 7,5 wt% auch Monate nach der Herstellung keine Schrumpfung einsetzt muss dementsprechend ein Einfluss des Additivs sein. Auf molekularer Ebene erklärt sich dies, wie auch der Effekt der längeren Gelierzzeiten, durch die sterische Hinderung der Kondensation. Die von der Oberfläche der SiO₂-Partikel abstehenden Seitenketten begrenzen die maximale Annäherung der SiO₂ Partikel. Dadurch kommt es mit steigender PHS-Konzentration zu verminderter bzw. keiner Schrumpfung des Gels.

5. Seitenkettenmodifizierung

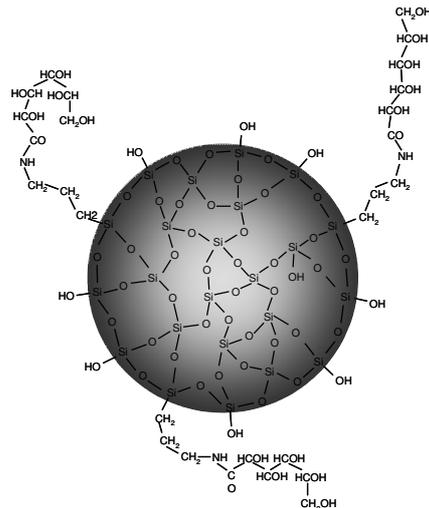


Abb. 38: vereinfachte 2-D Darstellung eines primären SiO_2 -Clusters mit eingebautem PHS mit einem Durchmesser von ca. 1-2 nm.

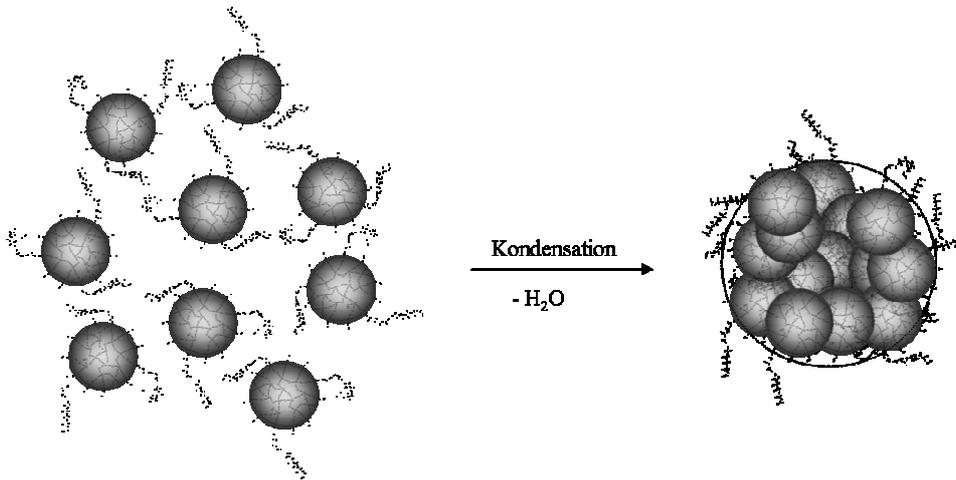


Abb. 39: schematische Darstellung der Kondensation der primären SiO_2 -Cluster mit eingebautem PHS zu SiO_2 -Partikeln im Größenbereich von 10-20 nm; sterische Hinderung der Annäherung

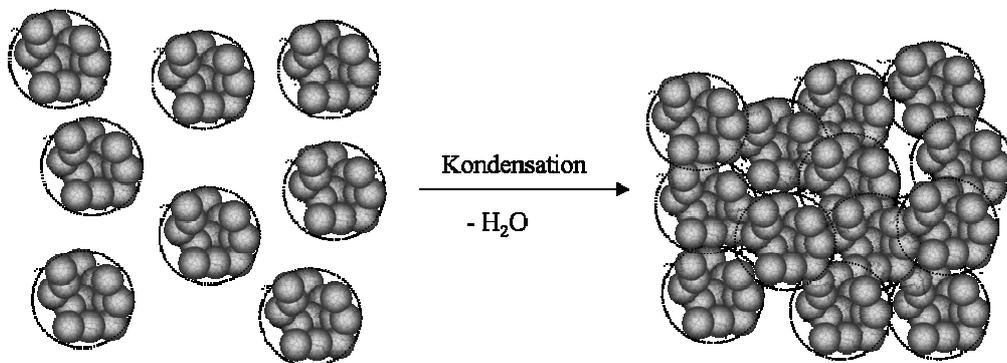


Abb. 40: schematische Darstellung der Kondensation der primären SiO_2 -Partikel mit eingebautem PHS zu einem dreidimensionalen Netzwerk; sterische Hinderung der Annäherung

5.1.1. Rheologie

Nach der Herstellung der wässrigen TGOS/PHS-Lösungen wurden die rheologischen Eigenschaften der Silica-Sole mit unterschiedlichen Gehalten an PHS im Rheometer untersucht, wie in Kap. 3.2 beschrieben. Die Rheogramme entsprechen prinzipiell dem eines reinen Silica-Gels. In Abhängigkeit vom PHS-Gehalt kommt es zu einer Verschiebung des Anstiegs des elastischen Moduls G' . Von 1 wt% PHS bis zu 10 wt% PHS setzt die Zunahme von G' stetig später ein. Bei 15 bzw. 20 wt% PHS-Gehalt steigt G' allerdings früher als bei einem Gel ohne PHS. Diese Ergebnisse bestätigen auch den Verlauf der Gelierzeiten bei unterschiedlichen Mengen an PHS, siehe *Abb. 36*. Der Anstieg von G' ist zu Beginn sehr steil und flacht nach ca. 5 Stunden deutlich ab. Das dreidimensionale Netzwerk ist gebildet und es findet ab nun weitere Kondensation noch verbliebener Silanolgruppen statt, was das Netzwerk langsam weiter versteift. G' nähert sich langsam einem Plateauwert. Die Höchstwerte von G' , die in diesen Messungen ermittelt werden konnten, werden zum Teil erst nach zwei oder mehr Tagen erreicht. Die Maximalwerte von G' erreichen mit steigender PHS-Konzentration stetig geringere Werte. Interessanterweise liegen die Maximalwerte von G' bei geringen PHS-Anteilen über dem Maximalwert eines SiO_2 -Gels ohne Additive. Der Zusatz von 1 wt% PHS bewirkt eine Steigerung von G' max. von 230.000 Pa auf 545.000 Pa. Dabei muss jedoch auch beachtet werden, dass der Anstieg von G' bei allen Gelen mit PHS über einen wesentlich längeren Zeitraum verfolgt werden konnte, als es bei den reinen SiO_2 -Gelen der Fall war, da diese nach kurzer Zeit Synärese zeigen.

Bei 2,5 wt% PHS erreicht G' 425.000 Pa, bei 5 wt% PHS liegt G' mit 232.000 Pa im Bereich des Maximalwert eines reinen SiO_2 -Gels. Bei einem PHS-Gehalt von 10 wt% werden nur noch 30.000 Pa erreicht, wobei hier noch kein Plateau erreicht war und noch höhere Werte erreicht werden. Bei 20 wt% PHS sind es nur noch 17.000 Pa auf dem Plateau. *Abb. 41* zeigt den Anstieg von G' im Verlauf der Zeit bei unterschiedlichen Mengen an PHS.

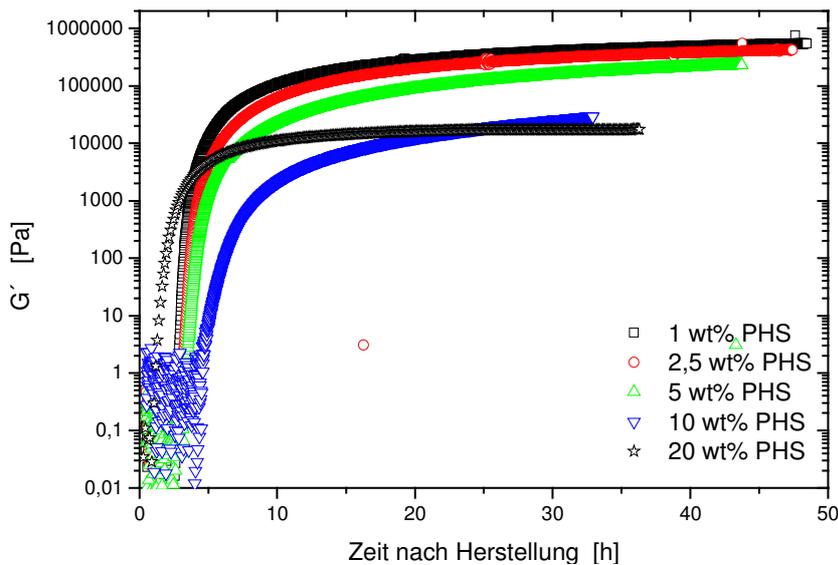


Abb. 41: Rheogramme der Sol-Gel Übergänge verschiedener TGOS Sole (50 wt%); G' in Abhängigkeit von der PHS Konzentration in [wt%] (Kegel-Platte-Geometrie, 1% Deformation, 1 Hz, 25°C, Wasser pH 7)

In wie weit nun davon ausgegangen werden kann, dass bei PHS-Konzentrationen unterhalb von 5 wt% tatsächlich eine Erhöhung von G' über den Maximalwert des reinen Silica-Gels stattfindet bleibt fraglich. Durch die bei reinen SiO_2 -Gelen früher einsetzende Synärese kann der Anstieg von G' nicht so lange verfolgt werden. Tatsache ist jedoch, dass der elastische Modul G' und damit auch die Festigkeit des SiO_2 -Netzwerks mit steigender PHS-Konzentration abnimmt. Durch die steigende Anzahl an Seitenketten im Gel, über die keine weitere Kondensation der einzelnen SiO_2 -Cluster erfolgen kann, sinkt der Vernetzungsgrad im Gel. Die von den sperrigen Seitenketten ausgehende sterische Hinderung für die Annäherung der SiO_2 -Cluster trägt zu einem geringeren Vernetzungsgrad im Gel bei. Dies führt zu einer geringeren mechanischen Stabilität der PHS-Silica-Gele.

5.1.2. Überkritische Trocknung

Zur Vorbereitung auf die überkritische Trocknung wurden die nassen Gele mehrmals mit Aceton überschichtet. Bei Raumtemperatur und Laborlicht, tritt dabei eine leichte Gelbfärbung in den Gelen ein, die mit der Konzentration an PHS im Gel zunimmt. Während des Austauschprozesses kommt es zu keiner weiteren Volumenreduzierung der nassen Gele.

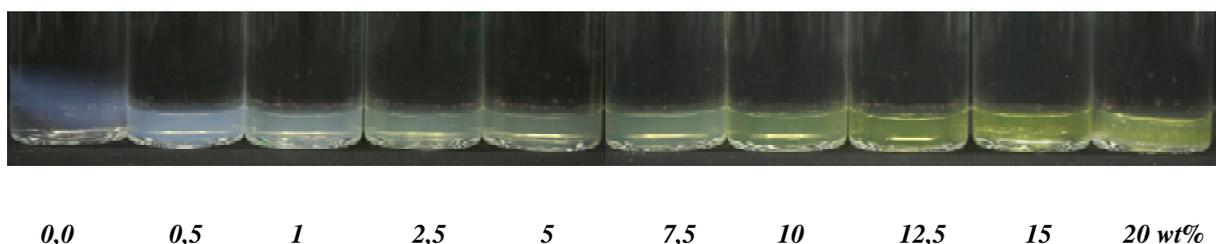


Abb. 42: Fotos der SiO_2 -PHS-Gele nach dem Austausch mit Aceton; zunehmende Gelbfärbung mit steigender PHS-Konzentration (von links nach rechts: 0,0 – 20 wt-% des nassen Gels)

5. Seitenkettenmodifizierung

Nach der überkritischen Trocknung der Gele erhält man intakte Monolithe, die mit steigendem PHS-Gehalt eine zunehmend deutlicher sichtbare Gelbfärbung aufweisen. Die Gele adsorbieren Luftfeuchte und werden dadurch nach dem Entnehmen aus dem Autoklaven schwerer. Nach einigen Minuten kommt es dadurch zu Rissbildungen in den Gelen. Das Gel mit 20 wt% PHS wurde dabei vollständig zerstört.

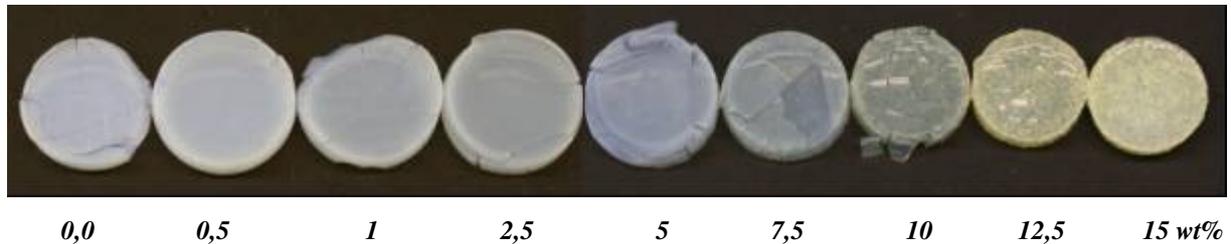
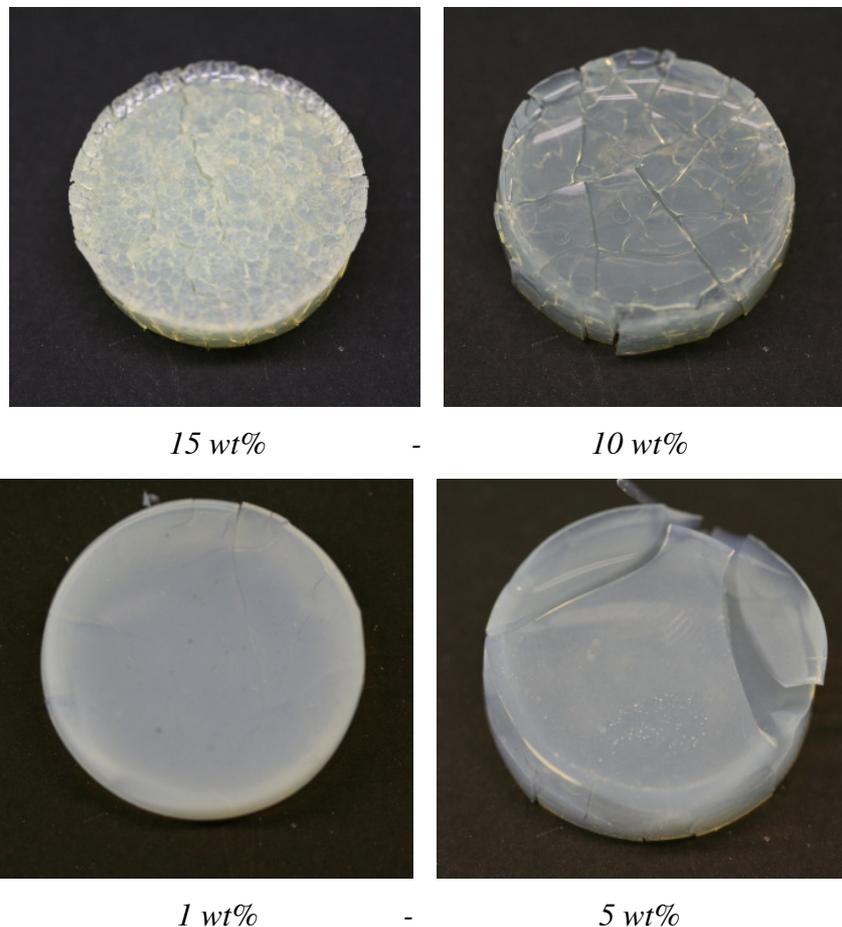


Abb. 43: Fotos der getrockneten Aerogele mit steigendem PHS Gehalt von links nach rechts (0,0% - 15% PHS)

Die Rissbildung während der Adsorption von Wasser aus der Laborluft nimmt mit steigender PHS-Konzentration zu. Dies ist durch die Schwächung des Netzwerks bedingt, die mit steigender PHS-Zugabe einhergeht, wie im nächsten Absatz ausführlich geschildert. Durch die während der Adsorption auftretenden Kapillarkräfte kommt es dann zur Zerstörung des Netzwerks.



Die Größe der Gele nach der überkritischen Trocknung ist sehr unterschiedlich. Bis zu einer PHS-Konzentration von 2 wt% verringert sich die Schrumpfung im Vergleich zu einem Aerogel ohne PHS, das nach der Trocknung nur noch ca. 60% seines Originalvolumens hat, stetig. Bei 2 wt% PHS beträgt die Schrumpfung nur noch 8%. Das Gel hat also noch 92% seiner Herstellungsgröße. Bei weiterer Erhöhung der PHS-Konzentration steigt die Schrumpfung jedoch wieder und die Größe der Aerogele nimmt kontinuierlich ab. Ein Aerogel mit 15% PHS-Gehalt hat nach der Trocknung nur noch ca. 43% seines Originalvolumens. Die graphische Auftragung der Restvolumina der getrockneten Aerogele ähnelt einer Optimumskurve mit der geringsten Schrumpfung bei einem PHS-Gehalt von 2 wt%.

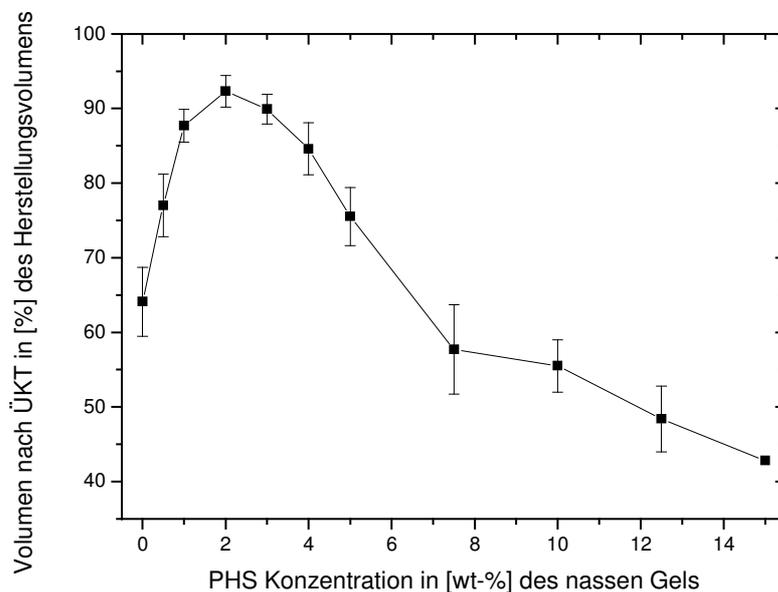


Abb. 44: Volumen der Aerogele nach der überkritischen Trocknung in vol% der Herstellungsgröße in Abhängigkeit der PHS-Konzentration

Die Standardabweichung ist mit ca. 2 bis 5% relativ hoch und vor allem eine Folge dessen, dass die Trocknung im Autoklaven niemals exakt gleich abläuft. Dennoch werden verlässliche Ergebnisse erhalten. Die bis 2 wt% PHS abnehmende Schrumpfung könnte auf die sterische Hinderung bei der Annäherung der SiO₂-Partikel bei den Alterungsprozessen zurückgeführt werden, wie in Abb. 40 zu sehen. Durch die steigende Anzahl der Seitenketten, die von den SiO₂-Partikeln abstehen, nimmt die sterische Hinderung zu und die Schrumpfung der Aerogele bis zu 2 wt% PHS in Folge ab. Durch die zunehmende Anzahl der Seitenketten kommt es zu immer weniger Verknüpfungsstellen im Netzwerk. Die einzelnen SiO₂-Partikel können an immer weniger Stellen Kondensationsreaktionen miteinander eingehen. Auch die Tatsache, dass die Funktionalität von PHS nur 3 beträgt, kann eine Abnahme der Festigkeit

des Netzwerks zur Folge haben. Es muss jedoch auch bedacht werden, dass die Schrumpfung bei reinen SiO₂-Gelen mit zunehmender Precusorkonzentration steigt. Der Zusatz von PHS entspricht ebenfalls einer Erhöhung der Precursorkonzentration.

Die während der überkritischen Trocknung auf die Netzwerkstruktur einwirkenden Kräfte sind wie in Kap. 3.3 beschrieben beachtlich. Da die Festigkeit der SiO₂-Netzwerke mit steigendem PHS-Gehalt immer geringer wird, was auch durch geringere Werte von G' in den rheologischen Messungen gezeigt wurde, können diese den auftretenden Kräften immer schlechter widerstehen und kollabieren zunehmend in viele Bruchstücke.

Massenvergleich:

Um zu ermitteln ob und in welchem Umfang das PHS in die Silica-Matrix eingebaut wurde, wurden die Aerogel nach der überkritischen Trocknung gewogen. Sollte das PHS nicht in das SiO₂-Netzwerk eingebaut worden sein, wäre es im Verlauf des Aceton-Austauschs ausgewaschen worden. Die Massen der Gele entsprächen dann denen der reinen Silica-Gele. Ein SiO₂-Gel wiegt nach der überkritischen Trocknung ca. 576 mg bei einem berechneten Wert von 530 mg für ein 5 g Gel aus 50 wt% TGOS und Wasser. Die Abweichung ist auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen, siehe Kap. 4.3.

Die gewogenen Massen der Gele mit PHS entsprechen ebenfalls nicht exakt den berechneten Werten, vgl. *Abb. 45*.

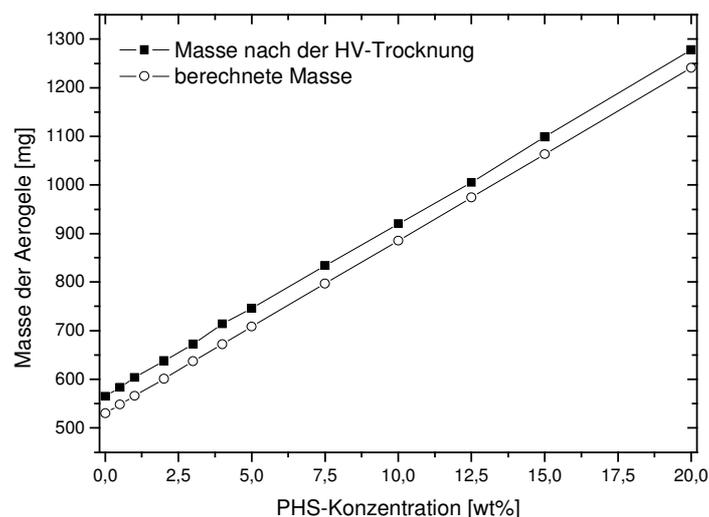


Abb. 45: graphische Auftragung der berechneten Massen und der gewogenen Massen der Aerogele nach der Trocknung im HV; aus 50 wt% TGOS und variablen Mengen an PHS (0-20 wt%); hergestellt wurden jeweils 5 g Gele

5. Seitenkettenmodifizierung

Während die Gele mit sehr niedrigem Gehalt an PHS etwas schwerer als berechnet sind (106,6% bei 0 wt% PHS), liegen die Massen der Gele mit hohem Gehalt an PHS (103% bei 20 wt% PHS) etwas näher am berechneten Wert, vgl. *Tabelle 7*. Wie bereits beschrieben, wird durch die überkritische Trocknung und Trocknung am Hochvakuum ein Aerogel nicht absolut wasserfrei erhalten. Bei einem Aerogel mit 50 wt% TGOS Gehalt verbleiben 35 mg Wasser in adsorbiertem Zustand erhalten. Dies entspricht in etwa 6,1% der Gesamtmasse des Aerogels. Auch die Aerogele mit eingebautem PHS haben nach der überkritischen Trocknung noch einen Wasseranteil, der in der Größenordnung des reinen Silica-Gels liegt. Da die Aerogele mit hohen PHS-Gehalten jedoch schwerer als ein reines Silica-Gel sind, sinkt der prozentuale Wasseranteil am Gesamtgewicht, wie in *Tabelle 7* zu sehen.

Durch die zusätzliche Trocknung der Aerogele im Hochvakuum bei 75°C kann weiteres adsorbiertes Wasser entfernt werden. Ein reines Silica-Gel verliert ca. 9 mg an Masse. Mit steigendem PHS-Gehalt in den Aerogelen verlieren diese zunehmend mehr an Masse, sodass bei einem Aerogel mit 20 wt% PHS ca. 42 mg an Wasser entfernt werden. Dies ist ein erster Beleg dafür, dass die Hydrophilie durch den Einbau von PHS in ein Silica-Gel steigt. Andererseits zeigen die Ergebnisse auch, dass die PHS-Aerogele, selbst bei hohen Konzentrationen, nach der Trocknung im Hochvakuum nicht mehr Wassergehalt haben als das reine SiO₂-Aerogel.

***Tabelle 7:** Aufstellung der gewogenen Massen der Aerogele nach der ÜKT und der Trocknung im HV, sowie der theoretisch berechneten Massen; Angabe des daraus berechneten Restwassergehalts nach der HV-Trocknung*

PHS Konzentration [wt%]	0	0,5	1	2	3	4	5	7,5	10	12,5	15	20
Masse berechnet [g]	0,530	0,548	0,566	0,601	0,637	0,672	0,708	0,797	0,885	0,974	1,063	1,241
Masse nach ÜKT [g]	0,576	0,595	0,616	0,650	0,680	0,716	0,755	0,847	0,936	1,032	1,129	1,320
Masse nach HV [g]	0,565	0,583	0,604	0,638	0,672	0,714	0,746	0,834	0,920	1,005	1,099	1,278
% vom berechneten Wert	106,6	106,4	106,8	106,1	105,6	106,2	105,4	104,7	103,9	103,1	103,4	103,0
Wassergehalt [mg]	35	35	38	37	35	42	38	37	35	31	36	37

Aus den Massenvergleichen ist ersichtlich, dass praktisch alles PHS, das dem Silica-Sol zugegeben wurde auch in das Netzwerk eingebaut wird. Im Verlauf des Austauschs mit Aceton und der überkritischen Trocknung verbleibt das PHS ebenfalls im Gel.

5.1.3. BET-Messungen

Nach der überkritischen Trocknung der Gele wurden die spezifischen Oberflächen der Aergole mit eingebautem Polyhydroxysilan durch Einpunkt-BET-Messungen ermittelt. Die Werte fallen angefangen von ca. $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einem reinen SiO_2 -Aerogel annähernd linear bis hin zu nur noch ca. $300 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einer PHS-Konzentration von 15 %. Um die Standardabweichung der zu ermitteln wurden einzelne Gele mehrmals hergestellt und daran BET-Messungen durchgeführt. Wie sich zeigt, variieren die Werte der spez. Oberflächen für identische Gele unterschiedlichen Herstellungsdatums relativ stark um bis zu 6%. Die Standardabweichung ist als Fehlerbalken in *Abb. 46* dargestellt. Die Standardabweichung der BET-Messung wurde wiederum in zahlreichen Messungen ein und desselben Gels zu kleiner 0,2 % ermittelt und kann deswegen vernachlässigt werden.

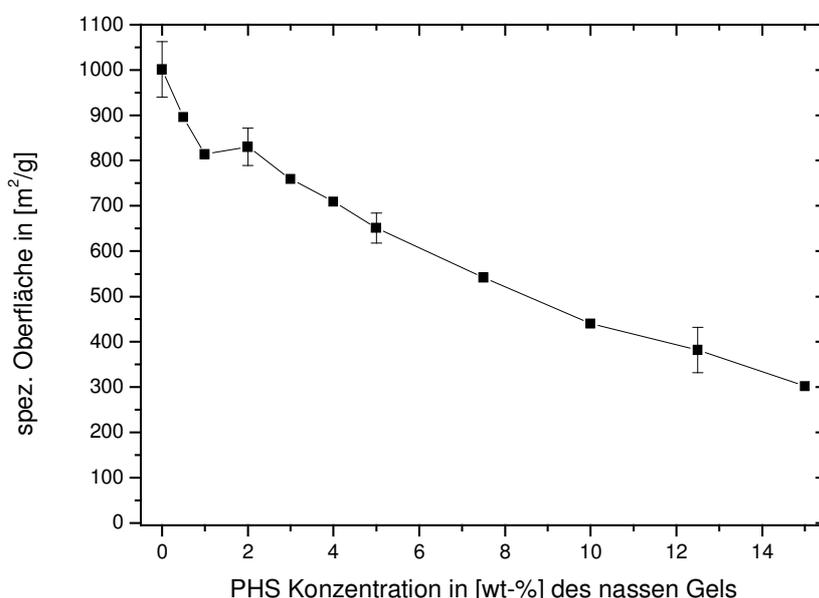


Abb. 46: spezifische Oberfläche der Aergole in Abhängigkeit von der PHS-Konzentration

Eine Erklärung für die mit steigender PHS-Konzentration abnehmende spezifische Oberfläche zu finden fällt nicht ganz leicht. Die Schrumpfung der Aergole während der überkritischen Trocknung kommt als alleinige Ursache nur kaum in Betracht, da die Schrumpfung ein Minimum bei 2 wt% PHS hat. Gele mit weniger PHS-Anteil schrumpfen stärker, haben jedoch eine höhere spezifische Oberfläche. Die absolute Schrumpfung korreliert demnach nicht nur mit der Höhe der spezifischen Oberfläche.

Wie aus den REM Bilder (folgend) zu erkennen ist, nimmt die Filigranität der Netzwerkstruktur mit steigendem PHS-Gehalt ab. Es sieht so aus, als würden die 1-2 nm kleinen primären SiO_2 -Cluster, zu immer größeren Aggregaten kondensieren. D.h. kleine Poren verschwinden zu Gunsten größerer Poren. Damit nimmt die Oberfläche ab. Die

Tatsache, dass die Schrumpfung des Gels mit steigendem PHS-Gehalt zunimmt kann die Abnahme der spez. Oberfläche noch unterstützen.

5.1.4. REM-Aufnahmen

Zur Beurteilung des Einflusses von PHS auf die Netzwerkstruktur der entstehenden Aerogele wurden die Proben im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Die Struktur der Gele ändert sich mit steigender PHS-Konzentration nur geringfügig. Die Gele sind wiederum aus kondensierten SiO_2 -Primärclustern aufgebaut. Es sind keine Überstrukturen feststellbar. Das Netzwerk ist relativ homogen aufgebaut. Die Größe der Primärcluster liegt wie in vergleichbaren SiO_2 -Gelen auch hier bei ca. 10-20 nm. Wie bereits erwähnt, nimmt die Feinheit der SiO_2 -Strukturen bei steigender PHS Menge etwas ab. Die Strukturen sehen dann dichter gepackt aus, was auch eine Folge des höheren SiO_2 -Anteils oder der steigenden Schrumpfung sein kann.

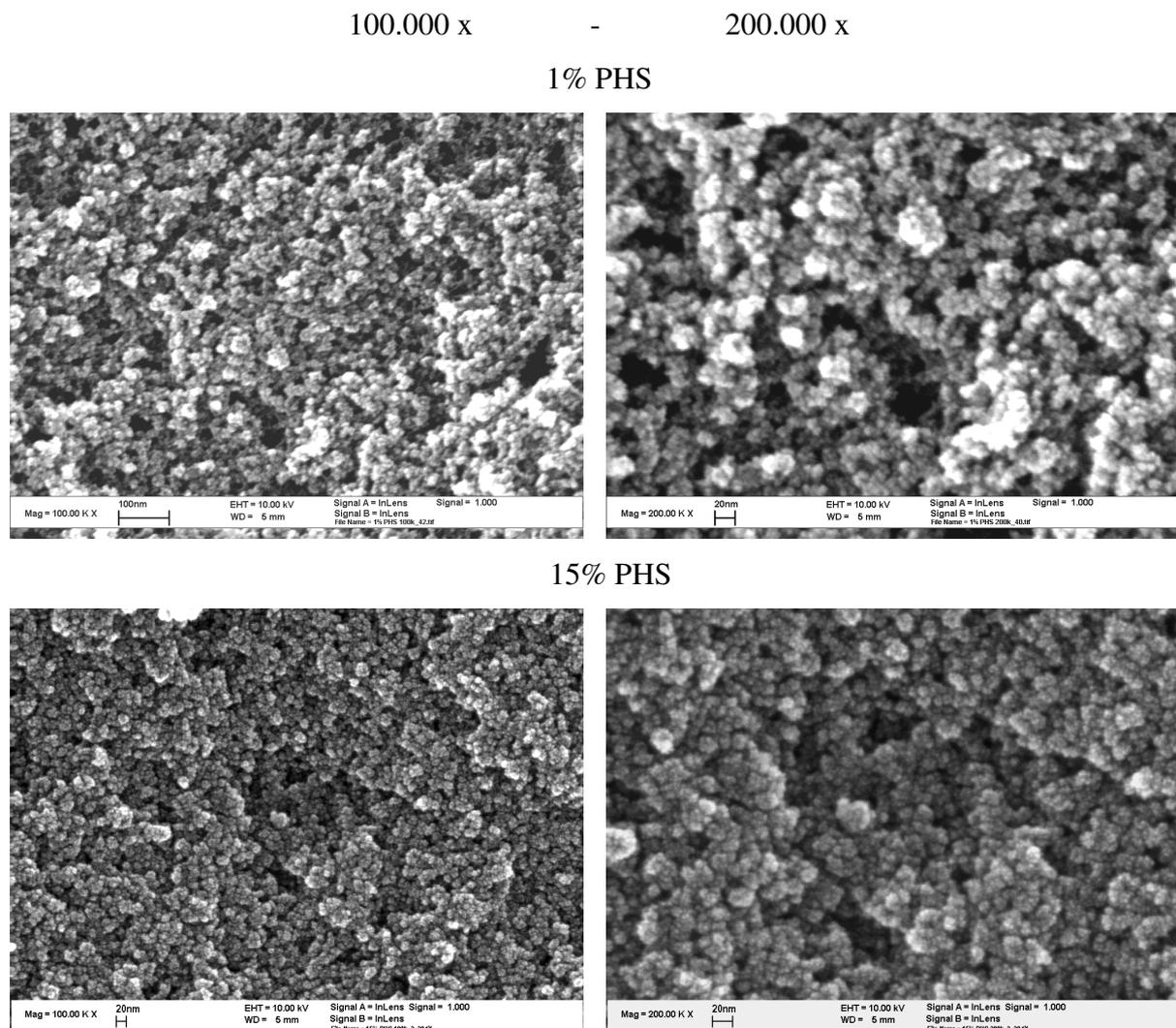


Abb. 47: REM-Aufnahmen der Aerogele mit unterschiedlichen Mengen an PHS (wt%); links 100.000-fache Vergrößerung; rechts 200.000-fache Vergrößerung

Erhöht man die Vergrößerung auf 500.000-fach, kann man erkennen, dass die von uns bisher angenommenen SiO_2 -Primärcluster von 10-20 nm Durchmesser wiederum aus noch kleineren SiO_2 -Untereinheiten aufgebaut sind. Die Größe dieser Untereinheiten kann anhand der REM-Bilder auf 1-2 nm abgeschätzt werden. Die Strukturen sind sowohl bei einer PHS-Konzentration von 5 wt% bzw. 10 wt% als auch bei 15 wt% erkennbar. Da uns derart gute Aufnahmen bei anderen Gelen mit mehr oder weniger PHS nicht gelungen sind, kann nicht bewiesen werden, dass diese Strukturen auch bei PHS-Konzentrationen von weniger als einem Prozent vorhanden sind. Anhand der REM-Aufnahmen ist jedoch zu erkennen, dass die primären SiO_2 -Partikel des 1 wt% PHS-Gels etwas kleiner sind.

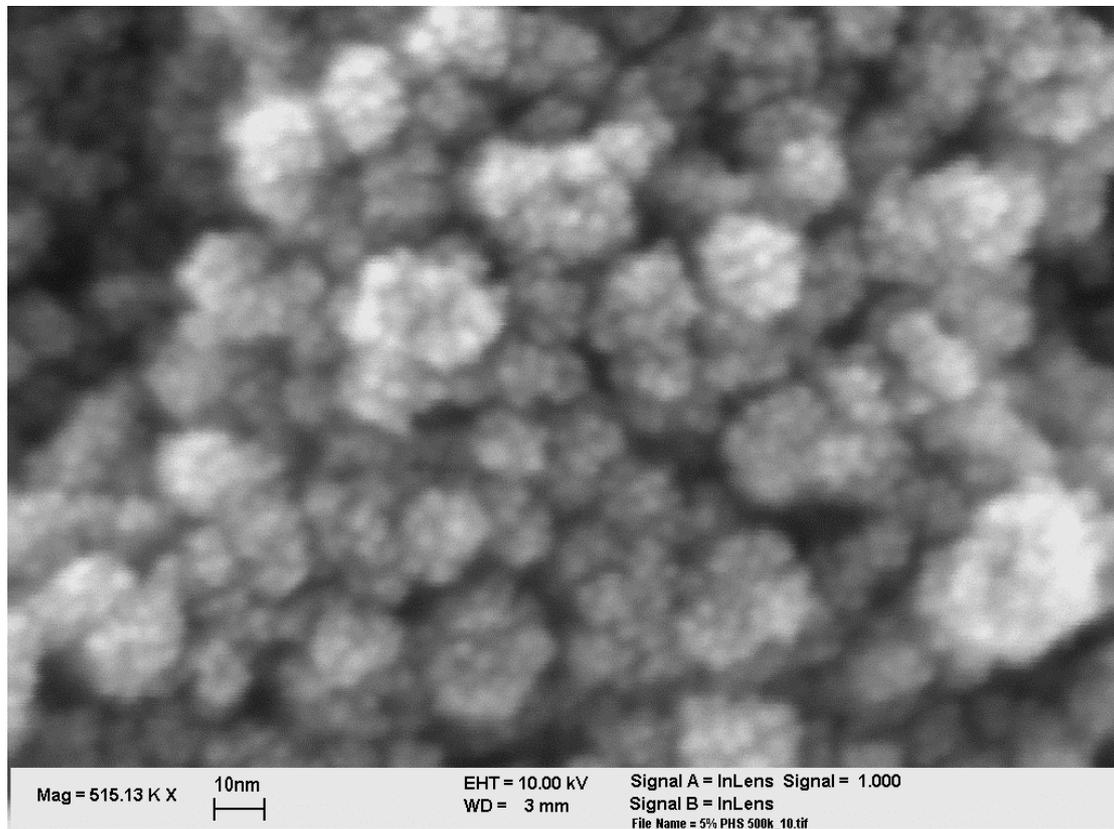


Abb. 48: 5% PHS Gel, 515.000-fache Vergrößerung

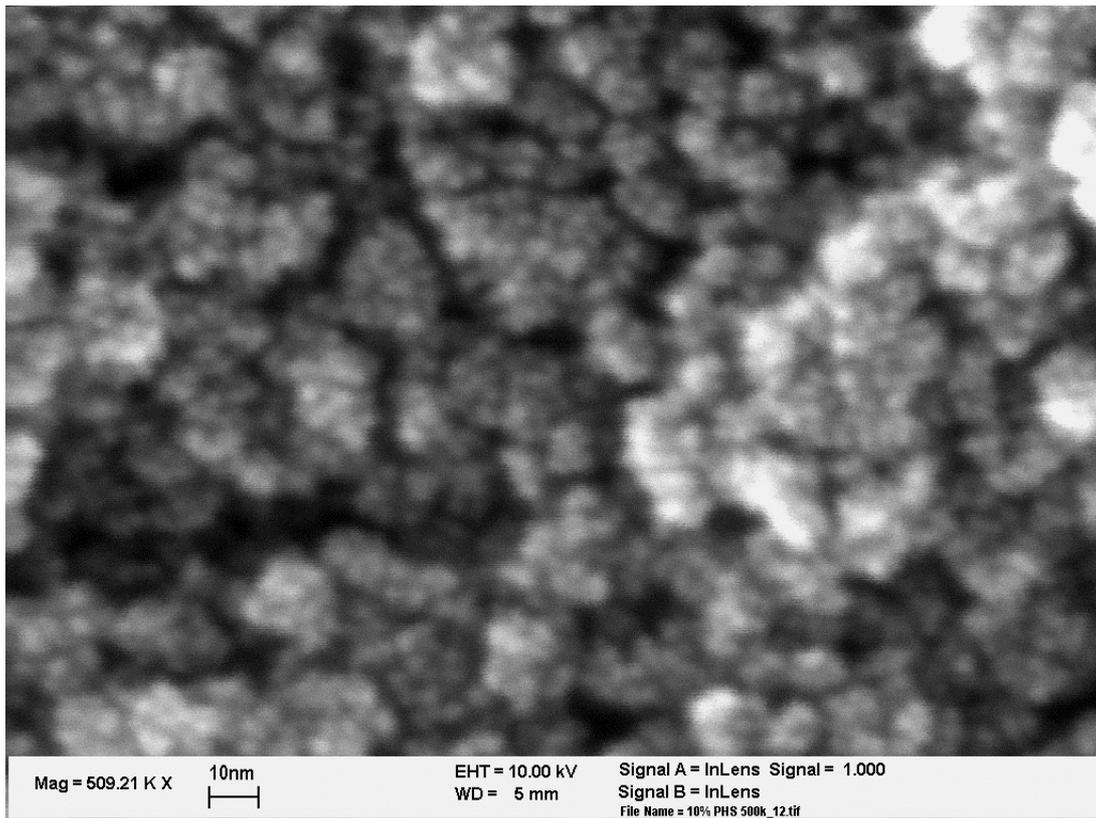


Abb. 49: 10% PHS Gel, 509.000-fache Vergrößerung

Dies sind die ersten REM-Aufnahmen, die uns bei Vergrößerungen jenseits der 200.000x gelungen sind. Anhand der extrem vergrößerten REM-Bilder ist deutlich eine „Brombeer“-Struktur der Primärcluster zu erkennen. Die Porenstruktur der Gele ist bimodal. Es existieren zum einen Poren mit einem Durchmesser von ca. 10-20 nm zwischen den Primärclustern und zum anderen Poren mit einem Durchmesser von ca. 1-2 nm innerhalb der Primärcluster.

5.1.5. Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Messungen werden vergleichend mit den Messungen des Additivs A1 in Kap. 6.2.6 dargestellt.

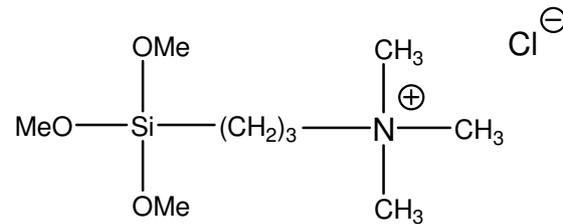
5.1.6. Adsorptionsmessungen

Auch die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen werden folgend in Kap. 6.2.5 vergleichend zu den Ergebnissen des Additivs A1 gezeigt.

5.2. Zusatz eines kationischen Precursors - A1

Das Additiv N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid, auch A1 genannt, ist ein kationischer Silica-Precursor, der ebenso wie PHS in das SiO₂-Netzwerk eingebaut

werden kann. Die positive Ladung ist durch ein quaternisiertes Amin bedingt und somit pH-Wert unabhängig vorhanden.



N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid

=
"A1"

Die Verbindung liegt als 50 %ige methanolische Lösung vor und ist ebenfalls gut wasserlöslich. Wie Meyer^[20] zeigte, läuft die Hydrolyse der Methoxygruppen in Wasser innerhalb weniger Minuten ab, so dass die Substanz parallel mit zugefügtem TGOS polykondensieren kann. Meyer^[20] präsentierte in seiner Arbeit zahlreiche Ergebnisse zum Einbau von A1 in TGOS-Gele. A1 konnte bis zu maximal 4,5 wt% in ein 50 wt% TGOS-Sol eingebaut werden. Oberhalb dieser Konzentration trat keine Gelierung mehr ein. Die Gelierzeiten stiegen nahezu exponentiell mit der A1-Menge auf bis zu 400 Stunden, bevor schließlich keine Gelierung mehr einsetzte. Die Schrumpfung der Aerogele konnte im nassen Zustand total unterdrückt und im trockenen Zustand bis auf 22 vol.% gesenkt werden, bei einer A1-Konzentration von 0,1 wt%. Beim Versuch dieses Additiv als Anti-fogging Additiv einzusetzen erhielten wir jedoch neue oder andersartige Ergebnisse als Meyer. Auf diese Unterschiede wird im Folgenden eingegangen.

Das A1 (M = 257 g/mol) wurde als Additiv in verschiedenen Mengen zu einer Precursor/Wasser Lösung gegeben. Die Konzentration an TGOS wurde dabei konstant bei 50 wt% gehalten. Die anderen 50 wt% der Lösung setzen sich aus A1 und H₂O zusammen. Es konnten Gele von 0,5 bis 10 wt% A1 hergestellt werden. Dies steht in klarem Widerspruch zur Literatur, in der beschrieben wird, dass oberhalb von ca. 4 bis 5 wt% A1 keine Gelierung mehr stattfindet.^[20] Die Gelierzeiten steigen mit zunehmender A1-Konzentration zunächst rapide von 220 Minuten bei 0,0 wt% A1 bis hin zu 2160 Minuten bei 1,25 wt% A1 an. Hier wird die längste Gelierzeit erreicht. Bereits bei 1,5 wt% A1 beträgt die Geliertdauer nur noch 1300 Minuten, bei 2 wt% nur noch 700 Minuten. Bei weiterer Zugabe an A1 fallen die Gelierzeiten bis auf nur noch 4 Minuten bei 10 wt% A1 ab.

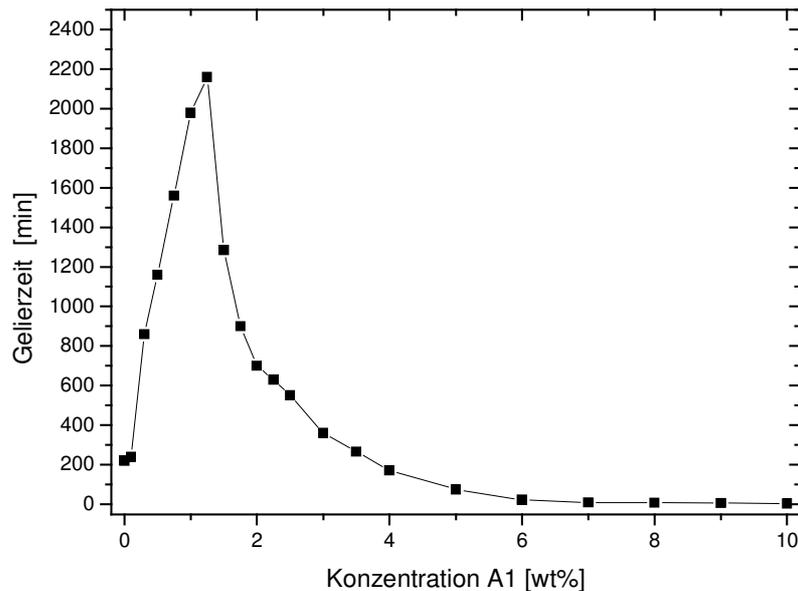


Abb. 50: Gelierzeiten der Silicagele in Abhängigkeit von der A1 Konzentration

Meyer erklärte den steilen Anstieg der Gelierzeiten mit der steigenden gegenseitigen Abstoßung der primären SiO_2 -Partikel. Diese kommt dadurch zustande, dass sich das A1 aufgrund der sterischen Hinderung bevorzugt auf die Oberfläche der primären SiO_2 -Partikel einbaut. Dadurch werden die Oberflächen der Partikel positiv geladen, was zur Abstoßung führt. Es wurde argumentiert, dass aufgrund der zunehmenden Abstoßung ab einer A1-Konzentration von 4 bis 5 wt% keine Gelierung mehr stattfinden kann.

Die von uns durchgeführten Experimente können diese Ergebnisse nicht bestätigen. Es kommt im Gegenteil ab einer Konzentration von 2 wt% A1 wieder zur Beschleunigung der Gelierung und die Sole gelieren bis zu einer A1-Konzentration bis zu 10 wt% und vermutlich auch noch weiter. Um diese Diskrepanz zu klären wurden die Versuche mehrmals wiederholt und ähnliche Ergebnisse erhalten. Zur weiteren Aufklärung wurden die pH-Werte der reinen A1/Wasser Lösungen untersucht, die dem TGOS zugesetzt werden wenn Gele synthetisiert werden. Während reines Millipore-Wasser einen pH von 7,2 zeigte, steigt dieser bereits bei 0,1 wt% A1 auf 8,4. Bei weiterer A1-Zugabe steigt der pH-Wert schließlich linear auf bis zu 8,8 bei 10 wt% A1.

5. Seitenkettenmodifizierung

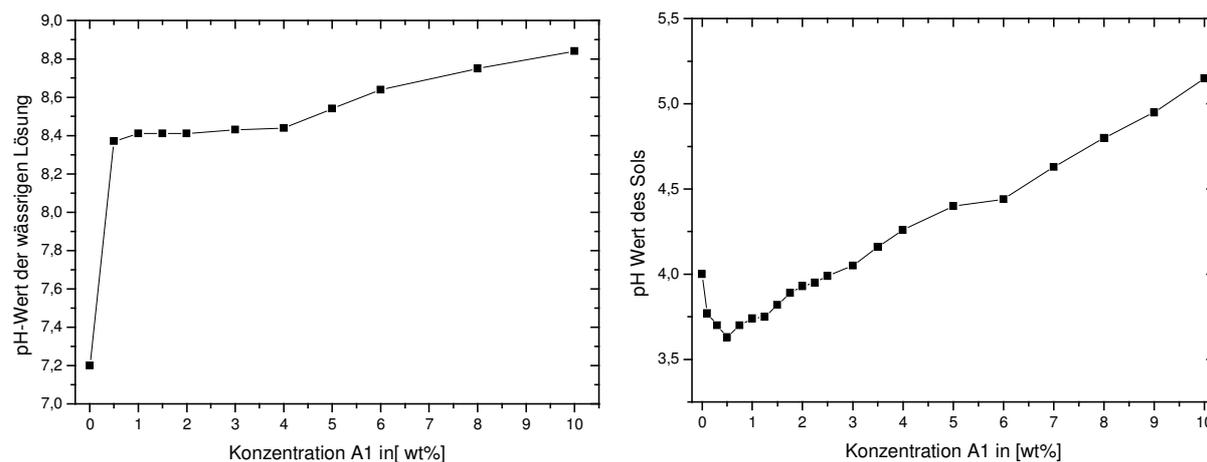


Abb. 51: pH-Werte wässriger A1-Lösungen (links); pH-Wert des Precursor-Sols in Abhängigkeit von der A1-Konzentration (rechts)

Es handelt sich bei A1 eigentlich theoretisch um ein sauer reagierendes Additiv. Die pH-Werte der wässrigen A1-Lösungen zeigen jedoch basischen Charakter. Dies lässt auf eine Verunreinigung der A1-Lösung schließen. Bei Zugabe von A1 in geringen Konzentrationen zu einem TGOS-Sol kommt es dennoch zunächst zu einem Abfall des pH-Werts. Dies erklärt die steigenden Gelierzeiten. Bei Erhöhung der A1-Zugabe steigt der pH-Wert des Sols drastisch an, wodurch die Gelierzeiten mit steigender A1-Menge sinken. Von Meyer wurden keine pH-Bestimmungen der Silica-Sole durchgeführt. NMR-Messungen des von Meyer verwendeten A1 und des von uns neu bestellten A1 ergaben jedoch exakt die gleichen Ergebnisse. Unterschiede in der Struktur der verwendeten A1-Moleküle können daher ausgeschlossen werden.

In einem weiteren Versuch wurde die A1-Lösung zunächst mit HCl auf einem pH-Wert von 2 eingestellt, bevor anschließend HCl-Lösung (pH2) und TGOS zugegeben wurde. Ziel des Experiments war es, den pH-Wert des Silica Sols unabhängig von der zugegebenen Menge an A1 konstant bei ca. pH 2,0 zu halten. Hier ist das Oberflächenpotential der Partikel am geringsten, da bei pH 2 der IEP der Partikel erreicht ist. Es werden die längsten Gelierzeiten beobachtet. Falls das A1 tatsächlich eine Verlängerung der Gelierdauer bewirkt, sollte so geklärt werden können in welchem Ausmaß dies der Fall ist.

Der pH-Wert der Sole wurde auf ca. 2,00 eingestellt. Lediglich bei niedrigen A1-Konzentrationen lag der pH-Wert mit bis zu 2,36 etwas darüber. Überraschenderweise fallen die Gelierzeiten mit steigender A1-Zugabe zunächst von ca. 150 Stunden bei 0,0 wt% A1 auf

nur noch ca. 105 Stunden bei 2,5 wt% A1 ab. Anschließend steigen die Gelierzeiten wieder an und erreichen bei 7,5 wt% A1 ca. 180 Stunden.

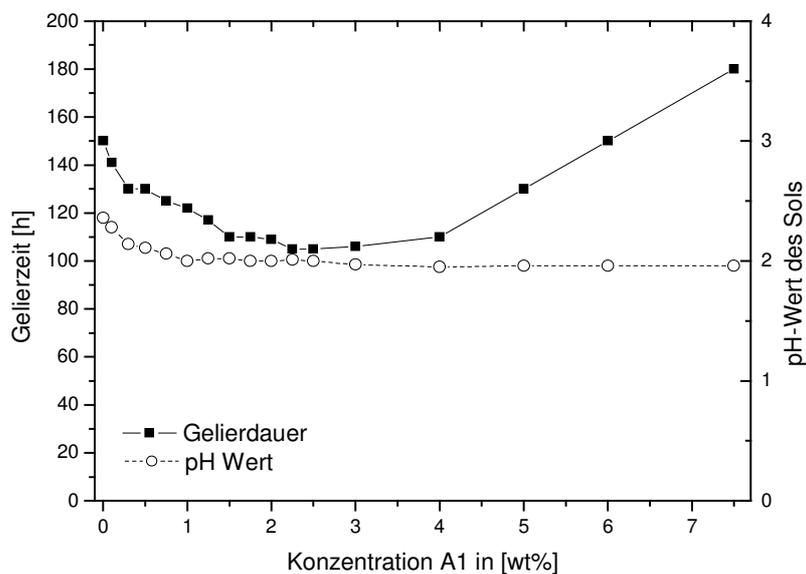


Abb. 52: Gelierzeiten der TGOS Silicagele in Abhängigkeit von der A1-Konzentration bei einem nahezu konstanten pH-Wert von 2 (50 wt% TGOS, 25°C)

Es ist also auch in diesem Versuch eine Erhöhung der Gelierzeiten durch die Zugabe von A1 um den Faktor 2 zu erzielen. Im Gegenteil sinken die Gelierzeiten zunächst, bevor sie bei hohen Konzentrationen etwas über den Ausgangswert steigen. An diesem Punkt beträgt die Konzentration von A1 im Sol ca. 0,3 mol/l. Dies entspricht wiederum genau dem Bereich, in dem auch bei Zugabe von Ammoniumsalzen in TGOS-Sole ein Anstieg der Gelierzeiten über den Ausgangswert stattfindet, vgl. *Abb. 20*. Dieses Ergebnis deutet also darauf hin, dass das Additiv A1 dieselbe Wirkung auf die Gelierdauer zeigt, wie reine quaternierte Ammoniumsalze, siehe Kap. 4.1.2, die ebenfalls eine Erhöhung der Gelierzeiten bewirken. Da A1 im Gegensatz zu den Ammoniumsalzen jedoch in das Gelgerüst eingebaut wird, kann es sich nicht um die exakt gleichen Mechanismen handeln, die zu einer Erhöhung der Gelierzeit führen. Der anfängliche Abfall der Gelierzeit kann durch den pH-Abfall bzw. wahrscheinlicher durch den Effekt des Ionenaustauschs mit den Silanolgruppen erklärt werden.

Das Zetapotential spielt für die Erklärung der Gelierzeiten eine große Rolle. Die Silika-Partikel ohne A1, haben bei pH2 aufgrund ihrer nur geringfügig deprotonierten Silanolgruppen ein leicht negatives Oberflächenpotential. Durch den Einbau von A1 wird diese negative Oberflächenladung zunächst verringert. Dadurch sinkt auch das Oberflächenpotential, was kürzere Gelierzeiten bewirkt. Durch weiteren A1-Einbau kommt es zu einer quasi neutralen

Oberfläche. Hier ist das Minimum der Gelierzeiten erreicht. Ein darüberhinausgehender A1-Zusatz führt zu einer Positivierung der Oberfläche. Das Oberflächenpotential steigt wieder, wodurch auch die Abstoßung der Partikel zunimmt. Die Gelierzeiten nehmen so ebenfalls wieder zu.

Alle A1-Gele sind optisch transparent und zeigen in den ersten Tagen nach der Herstellung keine Schrumpfung. Bis zu einem A1-Gehalt von 0,5 wt% schrumpfen die Gele innerhalb eines Jahres zwar, sodass sich etwas Porenflüssigkeit auf dem Gel sammelt, lösen sich jedoch nicht vom Glasrand. Ab 0,75 wt% A1-Anteil, ist auch ein Jahr nach der Herstellung keine Porenflüssigkeit aus dem Gel ausgetreten und keinerlei Schrumpfung zu beobachten. Die Gele zeigen alle über Monate hinweg das Phänomen der „Ringing Gels“, d.h. sie schwingen nach mechanischer Anregung mit einer Eigenfrequenz. Weiterführende Untersuchungen und Erläuterungen hierzu wurden von Meyer^[20] durchgeführt.

5.2.1. Rheologie

Die rheologischen Messungen Sol-Gel-Übergangs der TGOS-A1-Gele wurden nur bei den Solen, die mit neutralem Wasser angesetzt wurden bestimmt. Die Gelierzeiten bei tieferen pH-Werten sind derart lang, dass sie mittels Rheologie nur schwer erfasst werden können. Selbst wenn die Sole bis kurz vor Beginn der Gelierung im Rollrandglas behalten werden, bevor sie ins Rheometer eingefüllt werden, treten bei sehr langen Messzeiten Verdunstungseffekte des im Messspalt befindlichen Gels ein. Um dies vollständig zu verhindern wäre ein Messsystem notwendig, bei dem die Austrocknung über mehrere Wochen hinweg vermieden werden kann. Hier wurden die rheologischen Messungen über einen Zeitraum von 3 Tagen durchgeführt. Dazu wurde die Apparatur auf einen möglichst geringen Wasserverlust optimiert. Wie sich jedoch zeigte, reicht die Messzeit in manchen Fällen nicht aus, um einen Plateauwert für den elastischen Modul G' aufzuzeichnen. Dies ist vor allen bei den A1-Gelen, die die höchsten Gelierzeiten aufweisen der Fall.

Aufgrund einer besseren Übersichtlichkeit werden zunächst nur die Werte von G' dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass der Anstieg von G' mit steigender A1-Konzentration bis zu 1 wt% A1 stetig später beginnt. Während dies bei einem TGOS Sol ohne A1 bereits nach ca. 100 Minuten geschieht, steigt G' bei 0,5 wt% A1 erst nach ca. 650 Minuten steil an. Bei einem wt% A1 dauert es sogar ca. 800 Minuten. Die Steilheit des Anstiegs nimmt dabei ab und auch die Maximalwerte von G' liegen unterhalb der des TGOS-Gels ohne A1. Ab 2 wt% A1 Anteil, beginnt der Anstieg von G' mit zunehmender A1-Konzentration, aufgrund des steigenden pH-Werts im Sol, wieder umso früher. Bei 3 wt% A1 steigt G' nach ca. 300 Minuten, bei 5 wt% A1 sogar schon kurz nach der Herstellung, bevor das Sol in das

Rheometer gefüllt werden kann. Die Steilheit des Anstiegs nimmt wieder zu. Die Maximalwerte von G' sinken jedoch weiter ab. Die Maximalwerte von G' sinken demnach mit steigender A1-Konzentration stetig ab. Verglichen mit einem TGOS-Gel, das ca. 230.000 Pa erreicht, sind es bei 0,5 wt% A1 noch 155.000 Pa, bei 1 wt% A1 noch ca. 25.000 Pa und bei 5 wt% A1 schließlich nur noch ca. 17.000 Pa.

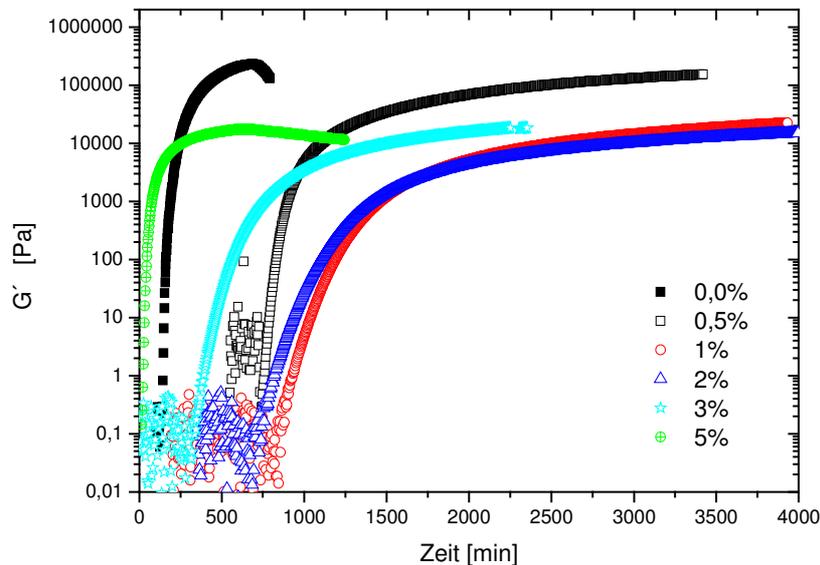


Abb. 53: : Rheogramme der Sol-Gel-Übergänge verschiedener TGOS-Sole (50 wt%); G' in Abhängigkeit von der A1 Konzentration in [wt%]

(Kegel-Platte-Geometrie, 1% Deformation, 1 Hz, 25°C, Wasser pH 7)

Wie bereits erwähnt ist jedoch davon auszugehen, dass die Maximalwerte bei 0,5 / 1 und 2 wt% A1 noch weiter ansteigen, da die Messzeit nicht ausreichte um den Plateauwert zu erreichen. Da der elastische Modul G' ein Maß für die Steifigkeit des Gels ist, bestätigen diese Ergebnisse die nach der überkritischen Trocknung angestellte Vermutung, dass der Vernetzungsgrad in den Gelen mit steigender A1-Konzentration abnimmt. Deshalb kommt es auch oberhalb einer optimalen A1-Konzentration wieder zur Zunahme der Schrumpfung während der Trocknung, wie in Kap. 5.2.2 beschrieben.

5.2.2. Überkritische Trocknung

Nach dem mehrmaligen Austausch mit Aceton, setzte auch in diesen Gelen, genau wie schon bei den PHS Gelen, keine weitere Schrumpfung ein. Die Gele lösten sich auch nicht vom Glasrand ab. Die nassen Gele wurden wie in Kap. 3.3 beschrieben im Autoklaven mit CO_2 überkritisch getrocknet. Es werden bis zu einer A1 Konzentration von 6 wt% rissfreie Monolithe erhalten. Oberhalb dieser Konzentration zeigen die Aerogele zwar vereinzelt Risse,

sind jedoch nicht derart zerstört wie die hochkonzentrierten PHS-Gele. Die Aerogele nehmen in Laborluft stetig an Masse zu, da sie Wasserdampf aus der Luft adsorbieren. Dadurch kommt es nach einigen Minuten zu vermehrter Rissbildung in den Gelen. Aus diesem Grund wurden die Gele einer weiteren Ansatzreihe sofort nach dem Entnehmen aus dem Autoklaven in den Exsikator gegeben. Auf diese Weise wird die Rissbildung unterdrückt. Im Gegensatz zu den von Meyer gezeigten Ergebnissen kann die Schrumpfung auch nach der überkritischen Trocknung nahezu unterdrückt werden. Die größten Aerogele werden mit einem Restvolumen von 93,6 % des Originalvolumens bei Zusatz von 0,5 wt% A1 erhalten. Bei niedrigeren und bei höheren A1-Anteilen nimmt die Schrumpfung wieder zu. Ab einer Konzentration von 3,5 wt% A1 ist die Schrumpfung sogar größer als bei Aerogelen ohne A1-Zusatz (64% Restvolumen). Bei 6 wt% A1 beträgt das Restvolumen nur noch 54 %. Bei noch höheren A1-Anteilen nimmt die Schrumpfung noch weiter zu, was jedoch nicht exakt gemessen werden kann, da die Aerogele Risse haben.

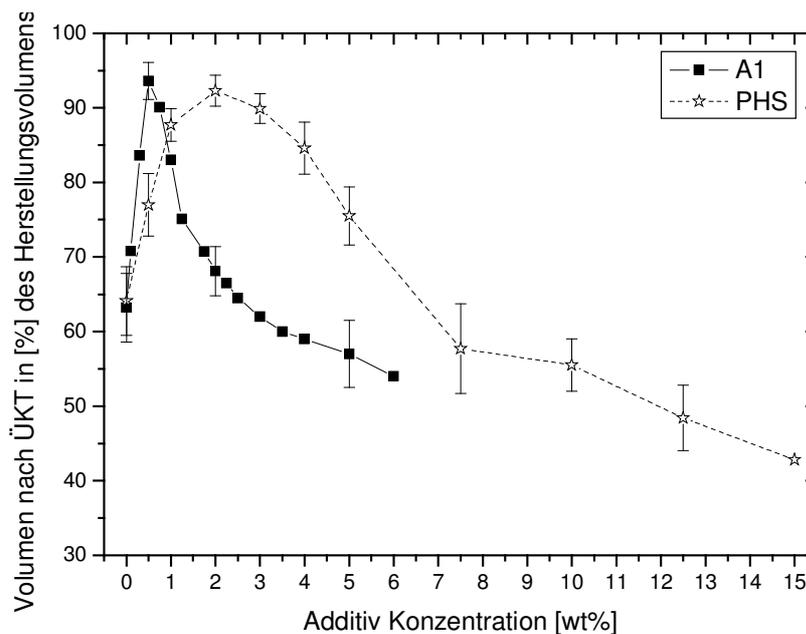


Abb. 54: Volumen der Aerogele nach der überkritischen Trocknung in % der Herstellungsgröße in Abhängigkeit der A1 bzw. PHS-Konzentration

Ein Vergleich mit der Schrumpfung der PHS-Gele zeigt, dass bei Zusatz von A1 das Schrumpfungsminimum bei niedrigeren Konzentrationen erhalten wird. Beide Additive erzielen ein ähnliches Schrumpfungsminimum von ca. 6% minimaler Schrumpfung. Während die Schrumpfung der A1 Gele bereits ab 0,5 wt% A1 wieder zunimmt ist dies bei den PHS-Gele erst ab einer Konzentration von 2 wt% der Fall. Bezogen auf die Schrumpfung ist A1 damit um den Faktor 4 besser als PHS. Dies könnte darauf beruhen, dass A1 eine höhere Abstoßung der SiO₂-Partikel bewirkt, als das ungeladene PHS.

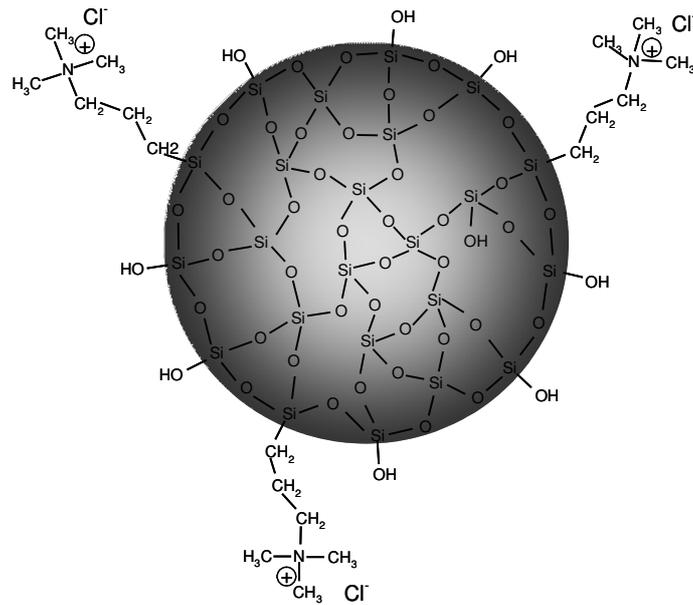


Abb. 55: vereinfachte 2-D Darstellung eines primären SiO_2 -Clusters mit eingebautem A1 mit einem Durchmesser von ca. 1-2 nm.

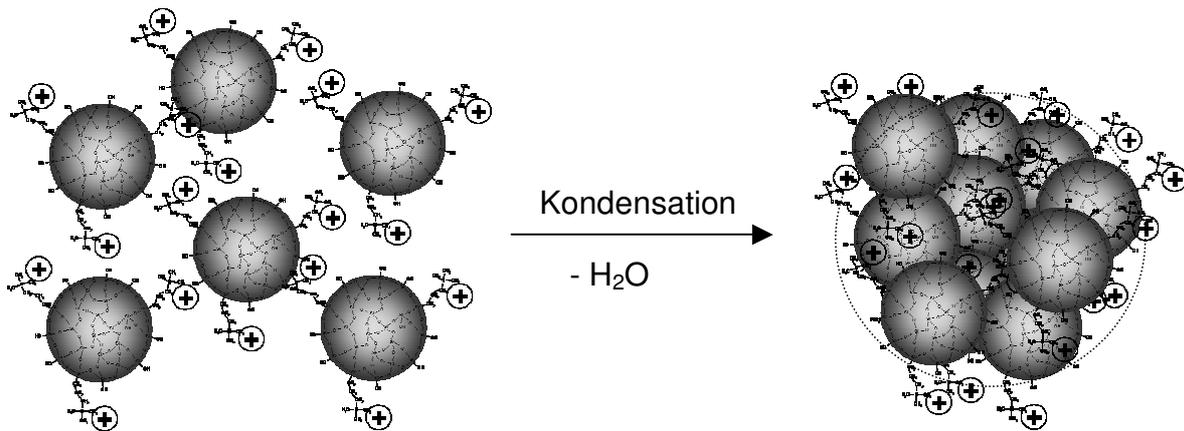


Abb. 56: schematische Darstellung der Kondensation der primären SiO_2 -Cluster mit A1 zu SiO_2 -Partikeln im Größenbereich von 10-20 nm; große sterische Hinderung der Annäherung

Mit der höheren Abstoßung geht jedoch auch eine höhere Destabilisierung des Netzwerks einher. Es kommt wie auch bei PHS als Additiv zu weniger Verknüpfungsstellen im Netzwerk. Dadurch wird das gesamte Netzwerk geschwächt. Durch die während der überkritischen Trocknung auftretenden Druckgradienten wirken hohe Kräfte auf das Netzwerk ein. Mit zunehmendem A1-Gehalt und damit zunehmender Schwächung des Netzwerks nimmt die Schrumpfung zu. Da die Schwächung des Netzwerks stärker als bei den

PHS-Gelen ist, schrumpfen die Gele mit einer A1-Konzentration oberhalb von 1 wt% stärker als entsprechende PHS-Gele.

Massenvergleich:

Nach der überkritischen Trocknung wurden die Aerogele gewogen, um den Einbau von A1 in das Netzwerk zu bestätigen. Da A1 ebenso wie PHS in Aceton löslich ist, wäre nicht in das SiO₂-Netzwerk eingebautes A1 während des Austauschprozesses mit aus dem Gel entfernt worden. Die Messungen zeigen, dass offensichtlich kein A1 ausgewaschen wurde, da die gewogenen Massen der Aerogele stets etwas über den berechneten Werten liegen. Die Ursache für die zusätzliche Masse ist an der inneren Oberfläche der Aerogele adsorbiertes Wasser, das auch während der überkritischen Trocknung nicht vollständig entfernt wurde.

Der aus der Gesamtmasse des Aerogels berechnete Wassergehalt der Aerogele nach der überkritischen Trocknung steigt mit zunehmender A1-Konzentration. Während bei 0,5 wt% A1 52 mg Wasser adsorbiert sind, sind es bei 5 wt% schon 59 mg und bei 10 wt% schließlich 76 mg. Durch die Trocknung im Hochvakuum bei 75°C wird eine weitere Desorption von Wasser erreicht. Das 0,5 wt% A1-Gel hat dann nur noch 34 mg, das 5 wt% 42 mg und das 10 wt% 67 mg Restwassergehalt. Im Gegensatz zu den PHS-Aerogelen steigt hier der Restwassergehalt mit zunehmender A1-Konzentration auch nach der überkritischen Trocknung.

Tabelle 8: Aufstellung der gewogenen Massen der Aerogele nach der ÜKT und der Trocknung im HV, sowie der theoretisch berechneten Massen; Angabe des daraus berechneten Restwassergehalts nach der HV-Trocknung

A1 Konzentration [wt%]	0	0,5	1	2	3	4	5	6	7,5	10
Masse berechnet [g]	0,530	0,548	0,567	0,603	0,640	0,676	0,713	0,749	0,804	0,896
Masse nach ÜKT [g]	0,580	0,600	0,621	0,661	0,706	0,746	0,772	0,819	0,879	0,972
Masse nach HV [g]	0,565	0,582	0,602	0,634	0,674	0,714	0,755	0,797	0,861	0,963
% vom berechneten Wert	106,6	106,1	106,3	105,1	105,4	105,6	105,9	106,3	107,0	107,5
Wassergehalt [mg]	35	34	35	31	34	38	42	48	57	67

Durch diese Ergebnisse ist auch hier der Einbau des Additivs A1 in das Gelgerüst praktisch bestätigt. Die Massen der Aerogele liegen über den theoretisch berechneten Werten. Die Auswaschung der nassen Gele mit Aceton führte zu keiner Auswaschung des Additivs A1.

5.2.3. BET-Messungen

Die Einpunkt-BET-Messungen der Aerogel nach der überkritischen Trocknung zeigen, wie auch schon bei Zusatz von PHS, einen mit zunehmender A1-Konzentration stetigen Abfall der spezifischen Oberflächen. Während ohne A1-Zusatz Oberflächen über 1100 m²/g gemessen werden, sind es bei 2 wt% A1 nur noch ca. 900 m²/g, bei 5 wt% A1 nur noch ca. 700 m²/g und

bei 10 wt% A1 schließlich nur noch um die 400 m²/g. Vergleicht man in einer Grafik die spezifischen Oberflächen der Aerogel mit A1-Zusatz mit den Aerogelen, die PHS als Zusatz haben, stellt sich heraus, dass die Abnahme der spezifischen Oberfläche in beiden Fällen simultan erfolgt. Das heißt, der Zusatz von A1 oder PHS führt bei gleichen Konzentrationen zur selben Abnahme der gemessenen Oberfläche der Aerogele, siehe *Abb. 57*.

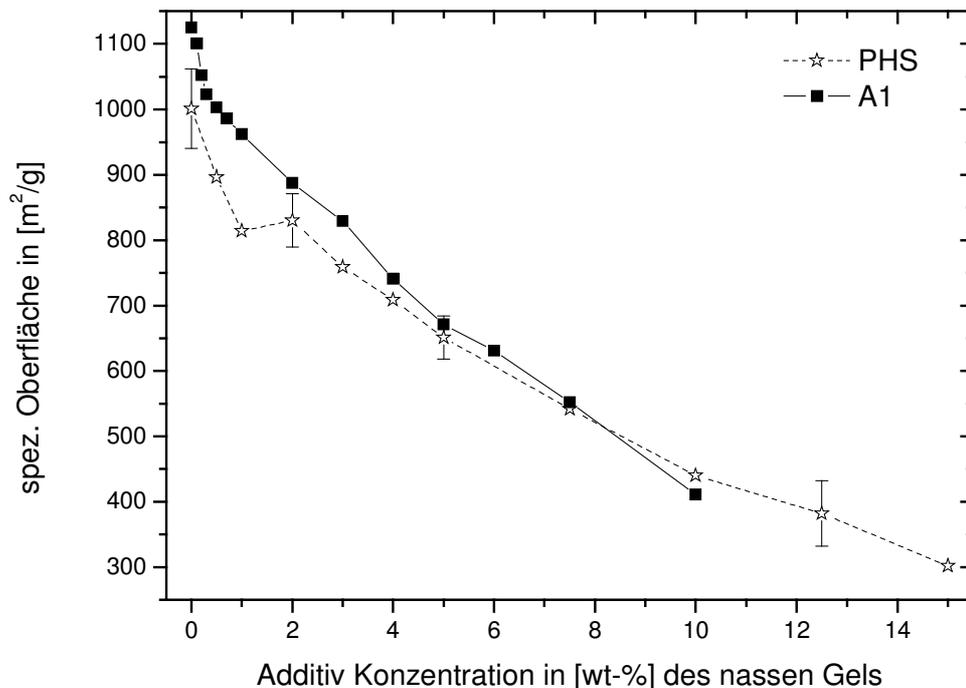


Abb. 57: spezifische Oberflächen der Aerogele aus 50 wt% TGOS mit PHS im Vergleich zu Aerogelen mit A1 in Abhängigkeit der Additiv-Konzentration

Die geringen Abweichungen sind im Fehlerbereich der Messung und der Abweichung, die durch nicht exakt gleiche Bedingungen während der überkritischen Trocknung entsteht. Die Abnahme der spez. Oberfläche ist zum Teil eine Folge der mit steigender Additiv-Menge erhöhten Dichte der Aerogele. Die Dichte steigt aufgrund des höheren SiO₂-Anteils und aufgrund der zunehmenden Schrumpfung.

5.2.4. REM-Aufnahmen

In den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der A1-Aerogele ist durch die steigende Menge an A1 keine deutliche Veränderung der Struktur zu erkennen. Die Aufnahmen der Gele mit 3 bzw. 7,5 wt% A1 zeigen bis zu einer Vergrößerung von 2×10^5 dieselben Strukturen wie ein entsprechendes Gel ohne das Additiv A1, siehe folgende Abbildung.

5. Seitenkettenmodifizierung

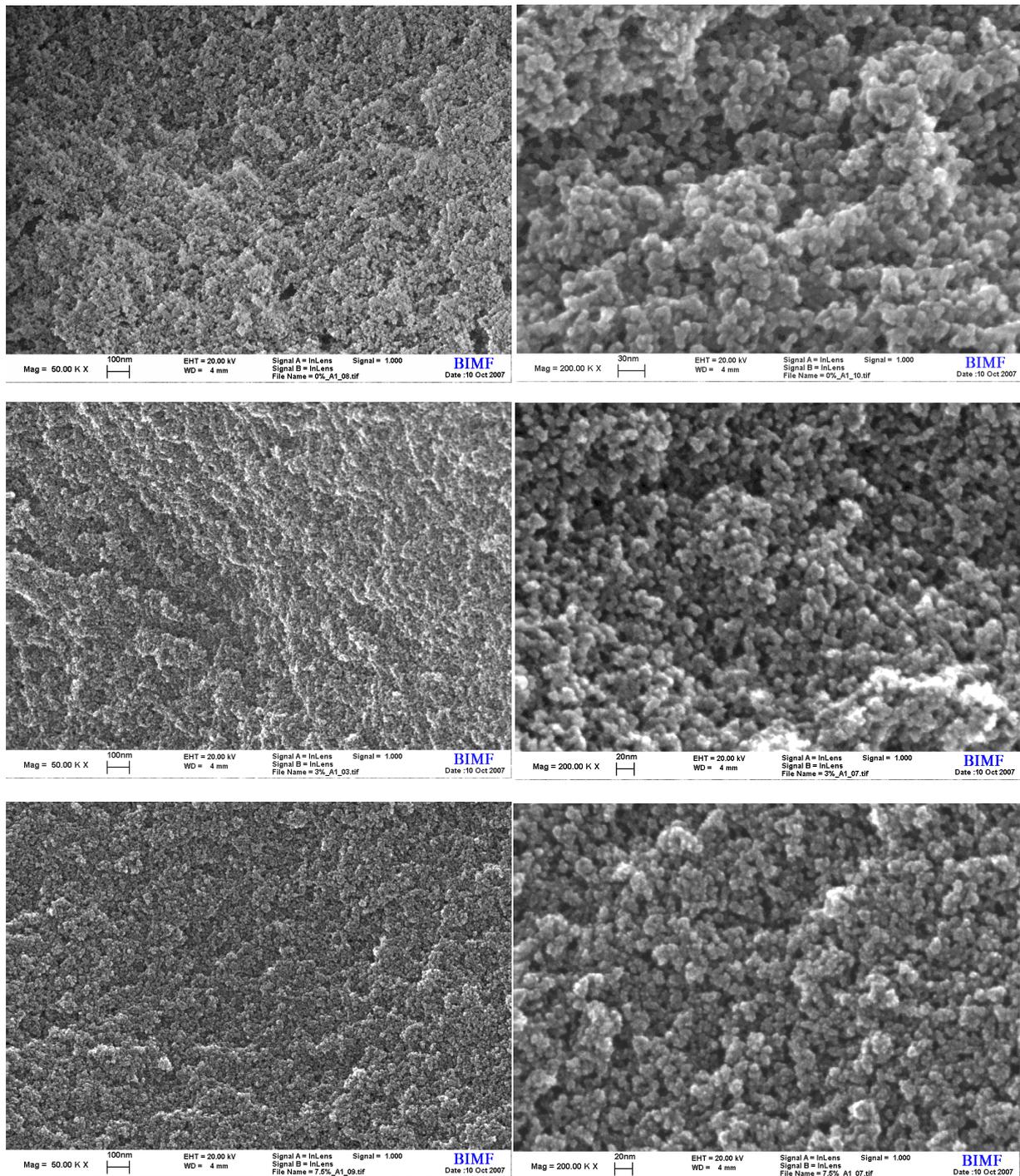


Abb. 58: REM-Aufnahmen der Aerogele mit unterschiedlichen Mengen an Al (wt%); oben 0 wt%, mitte 3 wt%, unten 7,5 wt%; links 50.000-fache Vergrößerung; rechts 200.000-fache Vergrößerung

Es sind keine Überstrukturen sichtbar. Die Brombeerstrukturen der primären SiO_2 -Partikel, die mit PHS als Additiv in den REM-Aufnahmen zu erkennen waren, sind hier nur bei hohen Al-Konzentrationen zu erahnen. Die Seitenkette des Al ist räumlich gesehen wesentlich

kleiner als die Seitenkette des PHS, die sterische Hinderung dementsprechend kleiner, weswegen hier unter Umständen keine derart großen Brombeerstrukturen entstehen.

Dieses Ergebnis legt wiederum den Schluss nahe, dass die Abnahme der inneren Oberfläche lediglich eine Folge der mit der A1-Konzentration zunehmenden Schrumpfung der Aerogele nach der überkritischen Trocknung ist. Durch die Zunahme der Dichte aufgrund der Schrumpfung erniedrigt sich in Folge der Wert der inneren Oberfläche der Aerogele in m^2/g .

5.2.5. Adsorptionsmessungen

Um die Veränderung der hydrophilen Eigenschaften der Aerogele mit den eingebauten hydrophilen Seitenketten näher zu bestimmen wurden die Gele wieder in Atmosphären mit ansteigender Luftfeuchte eingebracht und der Massenzuwachs notiert. Sowohl der Einbau von A1 als auch PHS bedingt eine ähnliche absolute Wasseradsorption wie es bei einem reinen SiO_2 -Gel der Fall ist. Es ist kein eindeutiger Trend zu erkennen. Durch den Zusatz von einem wt% PHS steigt die Wasseradsorption im Vergleich zum reinen SiO_2 -Gel um ca. 173 mg. Bei 5 wt% PHS werden ca. 78 mg mehr adsorbiert und bei 10 wt% PHS werden 76 mg weniger adsorbiert. Der Zusatz von A1 führt zu noch geringeren Unterschieden in der absoluten Wasseradsorption, siehe *Abb. 59*. Die Ergebnisse lassen kaum Rückschlüsse zu, da sie im Bereich der Messungenauigkeit liegen.

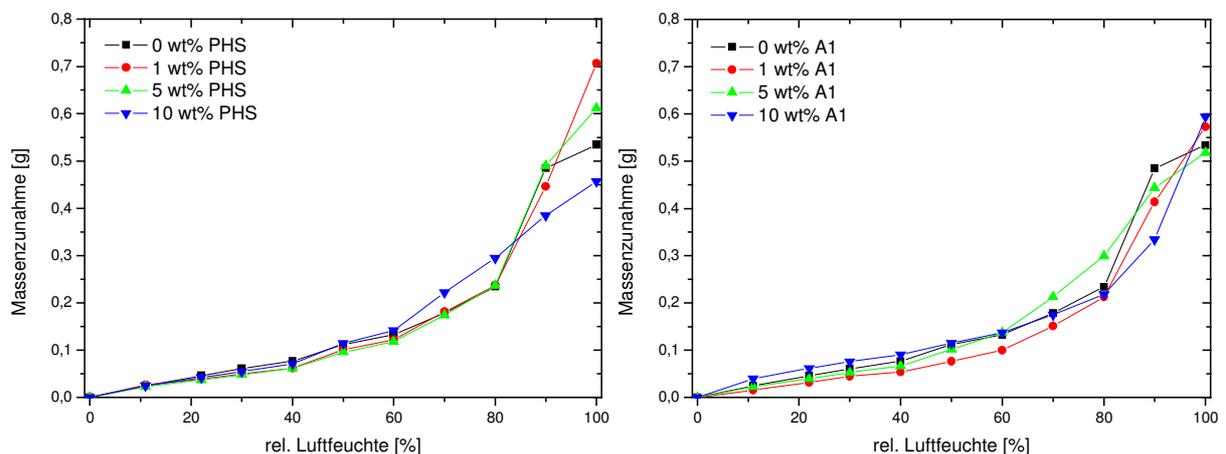


Abb. 59: Massenzunahme der Aerogele in % durch Erhöhung der rel. Luftfeuchtigkeit von 0% auf 100%, in Abhängigkeit von der PHS- bzw. A1-Konzentration (25°C)

Die hydrophilen Seitenketten tragen also kaum zu einer Erhöhung der absoluten Wasseradsorption bei. Wie in Kap. 5.2.2 gezeigt wurde, schrumpfen die modifizierten Aerogele während der überkritischen Trocknung oberhalb einer bestimmten Additivkonzentration stärker als ein SiO_2 -Gel. Dadurch ist das für eine Wasseradsorption zur

Verfügung stehende Porenvolumen reduziert. Die spez. Oberfläche der Aerogele mit A1 bzw. PHS-Einbau sinkt ebenfalls mit steigender Additivkonzentration.

Die Restvolumen der Aerogele mit einem bzw. 5 wt% A1 bzw. PHS-Einbau sind höher, als die eines reinen SiO₂-Aerogels, was durch die höhere Abstoßung der positiv geladenen Partikel bzw. der sterischen Hinderung erklärt wurde. Im Laufe der Wasseradsorption schrumpfen diese Aerogele jedoch stärker als ein reines SiO₂-Gel. Das Restvolumen der Aerogele nach Exposition von 100% rel. Luftfeuchte liegt zwischen 20 und 30 % des Herstellungsvolumens.

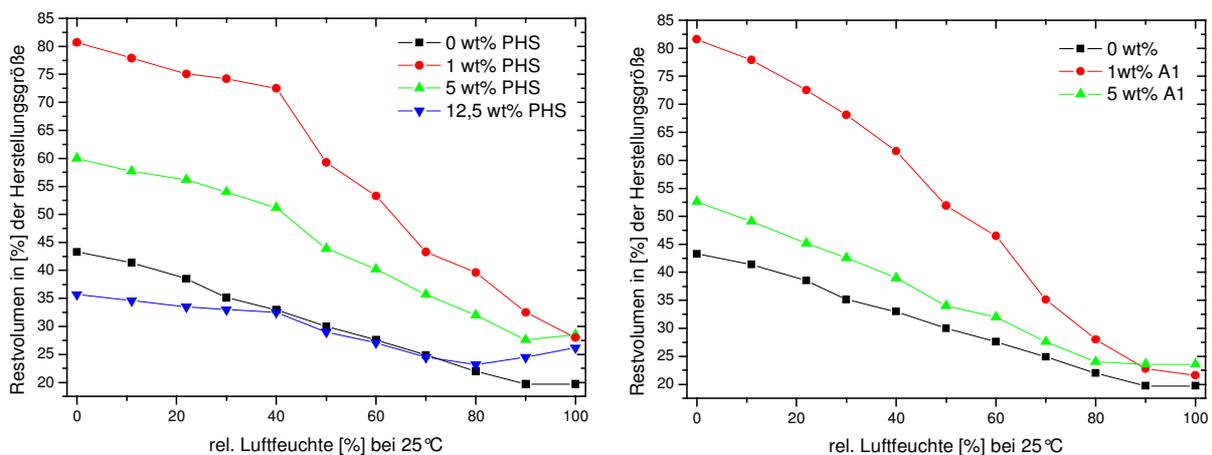


Abb. 60: : Volumenverlust der Aerogele in % des Herstellungsvolumens durch die Erhöhung der rel. Luftfeuchte von 0% auf 100%, in Abhängigkeit von der PHS- bzw. A1-Konzentration (25°C)

Die eingesetzten Additive sind nicht in Lage die Gele so zu stabilisieren, dass die durch Erhöhung der Luftfeuchtigkeit in den Poren des Gels einsetzende Kapillarkondensation zu keiner Schrumpfung der Gele führt. Das Restvolumen der Aerogele ist hauptsächlich entscheidend für die absolute Wasseradsorption der Aerogele. Das Volumen des Gels nach der Adsorption terminiert die maximal mögliche Adsorptionsmenge, da im Zustand der maximalen Adsorption das gesamte freie Porenvolumen der Gele mit Wasser befüllt ist. Mit sinkendem Probenvolumen sinkt demnach auch das adsorbierte Wasservolumen. Die Schrumpfung ist irreversibel und bleibt auch nach Reduzierung der Luftfeuchte erhalten.

Die optischen Eigenschaften der Gele ändern sich im Laufe der Wasseradsorption. Während die A1 bzw. PHS-Aerogele nach der überkritischen Trocknung leicht opak oder sogar trüb sind, siehe *Abb. 43*, kommt es zunächst zu einer weiteren Eintrübung der Aerogele mit steigender Luftfeuchte. Ab 90 % rel. Luftfeuchte werden die Aerogele dann klar. Die optischen Veränderungen gleichen also denjenigen eines reinen SiO₂-Aerogels, wie in *Abb. 33* gezeigt.

Aus den PHS-Gelen wurden auch Beschichtungen hergestellt. Diese zeigen jedoch keinen Anti-Fogging-Effekt.

Dynamik der Wasseradsorption

Die dynamischen Messungen der Wasseradsorption in der Klimabox mit integrierter Waage erwiesen sich als sehr kompliziert, da die Adsorptionsgeschwindigkeit von vielen Faktoren beeinflusst wird. Das Volumen des Probekörpers spielt ebenso eine Rolle wie der Zustand des Aerogels. Hat das Aerogel viele Risse oder ist es gar in viele Bruchstücke zerfallen, findet die Adsorption schneller statt, da die zur Verfügung stehende Oberfläche größer und die Diffusionswege kleiner sind.

Als größtes Problem stellte sich jedoch die über die langen Messzeiträume von bis zu drei Tagen nur wenig konstante Luftfeuchte heraus. Die Luftfeuchte in der Klimakammer schwankt um bis zu 3 %. Durch den porösen Charakter der Aerogele macht sich diese Variabilität der Luftfeuchte in großen Geschwindigkeitsschwankungen der Adsorption bemerkbar. Wie in Kap. 4.7 gezeigt, findet die Adsorption von Wasserdampf in die Silica-Aerogele ab ca. 80% rel. Luftfeuchte nicht mehr linear statt, sondern steigert sich exponentiell. Geringe Schwankungen der Luftfeuchte in diesem Bereich führen deswegen zu großen Messfehlern.

Abb. 61 zeigt die Massenzunahme in g von Aerogelen mit unterschiedlichen Mengen an PHS bei Exposition der Gele in einer Atmosphäre von 23°C und 90% rel. Luftfeuchte. Die Massen der Gele steigen sofort relativ steil an. Der Anstieg flacht dann im Verlauf der Zeit stetig ab. Ein reines Aerogel aus 50 wt% TGOS und 50 wt% H₂O erreicht nach ca. 40 Stunden einen konstanten Plateauwert. Bis dahin hat das Aerogel ca. 0,53 g an Wasser adsorbiert. Ein Aerogel mit 2 wt% PHS Anteil nimmt in etwa dieselbe Menge Wasser auf. Der Verlauf der Adsorptionskurve ist jedoch nicht stetig, da offensichtlich die Luftfeuchte nicht über den ganzen Messzeitraum konstant gehalten werden konnte, wie im vorigen Absatz erklärt. Nach weiterer Erhöhung des PHS-Anteils auf 7,5 wt% sinkt die absolute Wasseradsorption auf nur noch ca. 0,45 g. Dies ist wie im vorigen Absatz geschildert eine Folge des geringeren Restvolumens des Aerogels das für eine Adsorption zur Verfügung steht. Die Geschwindigkeit der Adsorption entspricht hingegen in etwa der des reinen Aerogels ohne PHS.

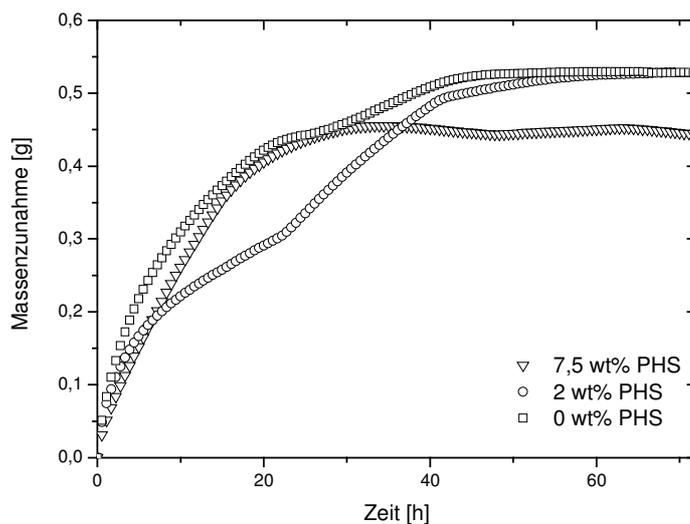


Abb. 61: Dynamik der Wasseradsorption von Aerogelen bei Exposition in einer Atmosphäre von 23°C und 90% rel. Luftfeuchte; abhängig von der PHS-Konzentration der einzelnen Aerogele

Aus diesen Messungen können keine sicheren Aussagen über die Adsorptionsgeschwindigkeit unterschiedlicher Aerogele getroffen werden. Trotz zahlreicher Wiederholungen der Messungen waren Fehlerquellen der Messung nicht zu beheben. Die Messungen dienen allenfalls zur groben Abschätzung der Adsorptionsgeschwindigkeit. Aufgrund der hohen Fehler, die bei diesen Messungen auftreten, wurden keine weiteren derartigen Messungen durchgeführt. Diese Probleme traten bei den Adsorptionsmessungen in den Kammern mit den Salzlösungen nicht auf, da dort eine Temperaturveränderung von bis zu fünf Grad nur wenig Einfluss auf die Luftfeuchte hat, siehe *Tabelle 1*.

5.2.6. Thermogravimetrie

Durch das Aufheizen der PHS bzw. A1-Aerogele von 25°C auf 1000°C im kontinuierlichen Luftstrom verringert sich die Masse der Gele teilweise erheblich. Wie bereits erwähnt, ist der Massenverlust bis 200°C nahezu ausschließlich auf das Entfernen des Porenwassers zurückzuführen. Wie in Abb. 62 gezeigt, verlieren reine SiO₂-Gele oberhalb von 250°C nur noch sehr wenig an Masse. Bei den PHS- und A1-Aerogelen findet der größte Teil des Massenverlustes zwischen 200°C und 600°C statt. In diesem Temperaturbereich werden die organischen Seitenketten der beiden zugefügten, organisch modifizierten Silica-Precursor oxidativ entfernt. Ab 600°C tritt bis 1000°C praktisch kein Massenverlust mehr auf.

5. Seitenkettenmodifizierung

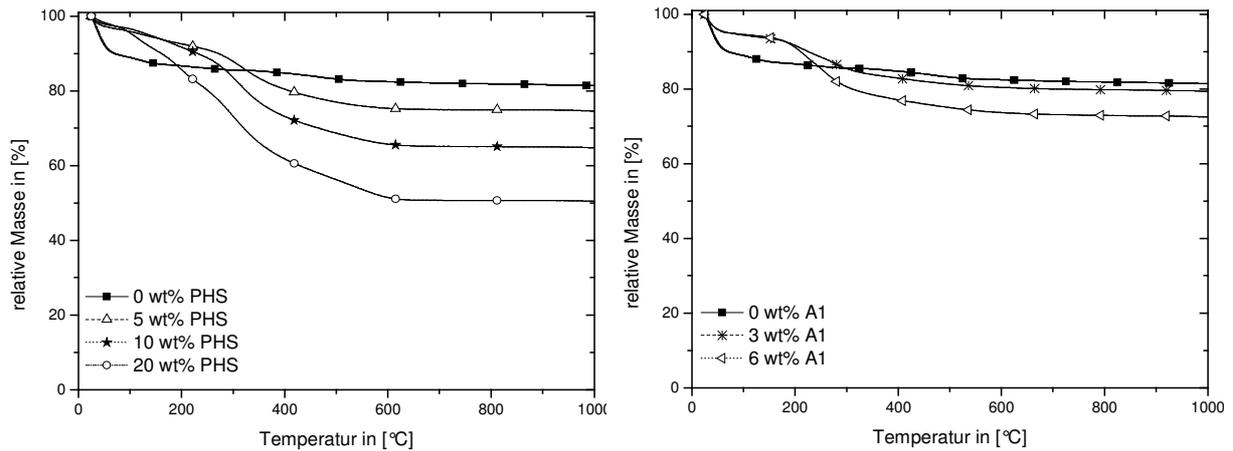


Abb. 62: Massenverlust der PHS- bzw. A1-Aerogele in Abhängigkeit von der Temperatur und der Additiv-Konzentration; 25°C bis 1000°C; 1 °C/min; kontinuierlicher Luftstrom; 50 wt% TGOS-Anteil

In Kapitel 4.6.1 wurden die Ergebnisse der TGA eines reinen SiO₂-Aerogels aus 50 wt% TGOS und 50 wt% H₂O detailliert interpretiert. Ein solches Aerogel hat nach dem Tempern auf 1000°C noch ca. 82 % seiner Ausgangsmasse. Da die organischen Seitenketten der PHS- bzw. A1-Aerogele während der TGA aus dem Gel entfernt werden, verlieren diese Substanzen mit steigendem Additiv-Gehalt zunehmend mehr Masse. Bei Einbau von 5 wt% PHS bleiben ca. 75 % der Masse erhalten, bei 10 wt% PHS sind es nur noch rund 65 % und bei 20 wt% PHS Anteil beträgt die Masse des Gels nach der TGA nur noch 50%. Die erhaltenen Messwerte stimmen gut mit den theoretisch berechneten Werten überein, siehe Tabelle 9. Die Abweichung liegt bei lediglich 1-2 %.

Tabelle 9: Zusammensetzung der einzelnen PHS-Aerogele; adsorbierte Menge Wasser; berechneter SiO₂-Anteil an der Gesamtmasse des Aerogels in [%]; gewogene Restmasse in [%] bei 1000°C

PHS Anteil [wt%]	PHS-Seitenketten-Anteil [g]	SiO ₂ -Anteil [g]	adsorbiertes Wasser bei 20% rel Luftfeuchte [g]	SiO ₂ -Anteil am Aerogel bei 50% rel Luftfeuchte [%]	gewogene Restmasse in [%] bei 1000°C
0%	0	0,534	0,05	84%	82
5%	0,154	0,573	0,05	74%	75
10%	0,307	0,612	0,05	63%	65
20%	0,615	0,690	0,05	51%	50

Bei der Interpretation der TGA-Messung der A1-Aerogele muss berücksichtigt werden, dass die Chlorid-Ionen unter Umständen nicht vollständig aus dem Gel entfernt werden. Unter dieser Annahme stimmen die theoretisch berechneten Werte für die Massen nach dem Tempern (SiO₂-Anteil) exakt mit den Ergebnissen der TGA überein, siehe Tabelle 10. Ein

5. Seitenkettenmodifizierung

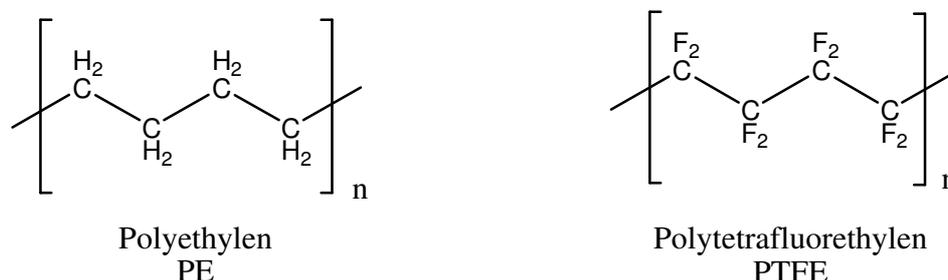
Aerogel mit 3 wt% Al wiegt anschließend 79 %, ein Aerogel mit 6 wt% Al wiegt nur noch 73 % der Masse vor dem Tempern.

Tabelle 10: Zusammensetzung der einzelnen Al-Aerogele; adsorbierte Menge Wasser; berechneter SiO₂-Anteil an der Gesamtmasse des Aerogels in [%]; gewogene Restmasse in [%] bei 1000°C

Al Anteil [wt%]	Al- Seitenketten- Anteil [g]	SiO ₂ -Anteil [g]	adsorbiertes Wasser bei 20% rel Luftfeuchte [g]	SiO ₂ -Anteil am Aerogel bei 50% rel. Luftfeuchte [%]	gewogene Restmasse in [%] bei 1000°C
0%	0	0,534	0,05	84%	82
3%	0,059	0,569	0,05	78%	79
6%	0,118	0,604	0,05	73%	73

6. Einbau hydrophober organischer Polymere

Neben dem Einbau von wasserlöslichen, hydrophilen Polymeren ist auch der Einbau wasserunlöslicher, hydrophober Polymere in ein Silica-Netzwerk möglich. Da diese Polymere nicht als wässrige Lösung existieren können, wie es bei den hydrophilen Polymeren der Fall ist, musste ein anderer Weg gefunden werden um ein derartiges Hybridmaterial herzustellen. Dabei fiel die Wahl auf die Zugabe wässriger Polymerdispersionen in ein Silica-Sol. Es wurden zwei kommerziell erhältliche Dispersionen getestet. Zum einen eine Polytetrafluorethylen-Dispersion (Dyneon TF 5032 R) mit einem Feststoffgehalt von 60 wt% und einem mittleren Teilchendurchmesser der PTFE-Teilchen von 120 nm und zum anderen eine PE-Dispersion (Liquitron 461), Feststoffgehalt 50 wt% mit einem mittleren Teilchendurchmesser der PE-Teilchen von 10 μm . In beiden Fällen liegt die Größe der Dispersionsteilchen über der Größe des Durchmessers der Mesoporen des Silica-Netzwerks (15-25 nm). Sind die Teilchen erst einmal von der Silica-Matrix umschlossen, können sie daher nicht mehr ausgewaschen werden. Die Polymer-Teilchen sind in der Matrix fixiert.



Zur Synthese der Polymer-Silica-Gele wurde wie folgt vorgegangen: Die Polymerdispersion wurde zunächst mit Wasser verdünnt und anschließend TGOS zugegeben. Der TGOS-Anteil aller Gele beträgt stets 50 wt%. Alle Prozentangaben beziehen sich auf Massenprozent des nassen Gels. Die übrigen 50 wt% setzen sich aus Polymerdispersion und Wasser zusammen. Die maximal einbaubaren Mengen an PTFE bzw. PE betragen daher 30 wt% bzw. 25 wt%. Um den Einfluss der Polymerdispersionen auf das Wachstum der Silica-Gele zu untersuchen wurde die Polymerkonzentration in den Gelen von 0,5 wt% schrittweise bis zur maximal möglichen Menge erhöht. 10 Minuten nachdem alle Komponenten in einem Rollrandglas homogenisiert waren, wurde der pH-Wert gemessen und anschließend 5 g Ansätze hergestellt.

6.1. Charakterisierung der nassen Gele

Beide verwendeten Polymerdispersionen sind milchig weiß. Durch die Zugabe der Polymerdispersionen in das Silica-Sol kommt es zu einer Trübung der Sole bzw. der Gele. Es wird jedoch kein Ausfallen oder Koagulieren der Dispersionsteilchen beobachtet. Es liegen in allen Fällen homogene Silica-Polymer-Lösungen bzw. Dispersionen vor. In höheren Konzentrationen trüben sich die Gele jedoch zunehmend milchig weiß. Während dies bei den Gelen mit PTFE erst bei ca. 25 wt% PTFE-Gehalt geschieht und die Gele dabei einen leichten Blaustich behalten, sind entsprechende PE-Gele bereits ab ca. 2 wt% PE absolut weiß, vgl. *Abb. 63 + Abb. 64*.

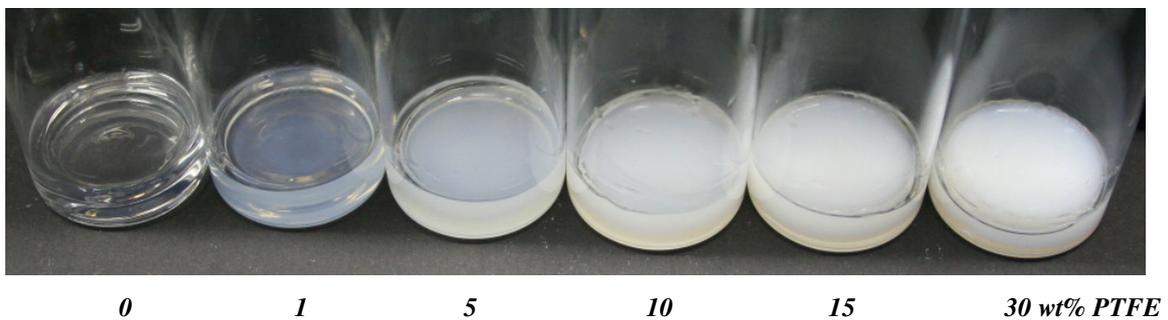


Abb. 63: Fotografien der nassen PTFE-Gele in den Rollrandgläsern; von links nach rechts steigende PTFE-Konzentration; 50 wt% TGOS

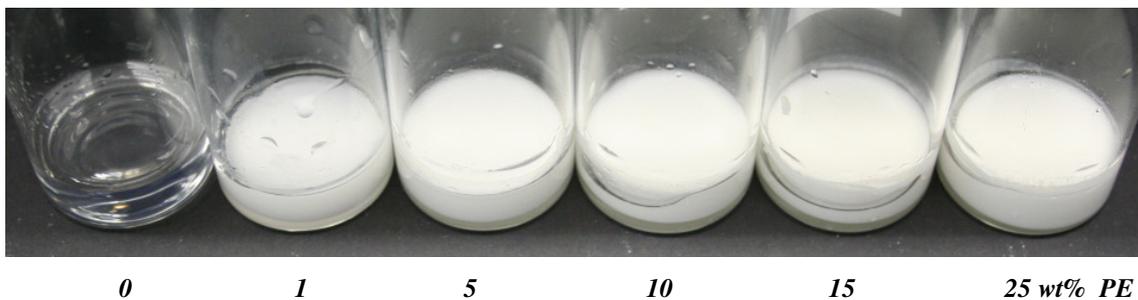


Abb. 64: Fotografien der nassen PE-Gele in den Rollrandgläsern; von links nach rechts steigende PE-Konzentration; 50 wt% TGOS

Die Gelierzeiten fallen bei Zugabe von PTFE-Dispersion exponentiell ab. Während ein Silica-Sol ohne Additiv ca. 210 Minuten benötigt, sind es bei 5 wt% PTFE nur noch 47 Minuten, und bei 25 wt% schließlich nur noch 5 Minuten, bis aus den Solen feste Gele entstanden sind. Die pH-Werte in den Solen steigen dabei stetig von pH 4,2 bei 0 wt% PTFE bis zu pH 6,8 bei 25 wt% PTFE an. Die reine PTFE-Dispersion hat einen pH-Wert von ca. 10,5.

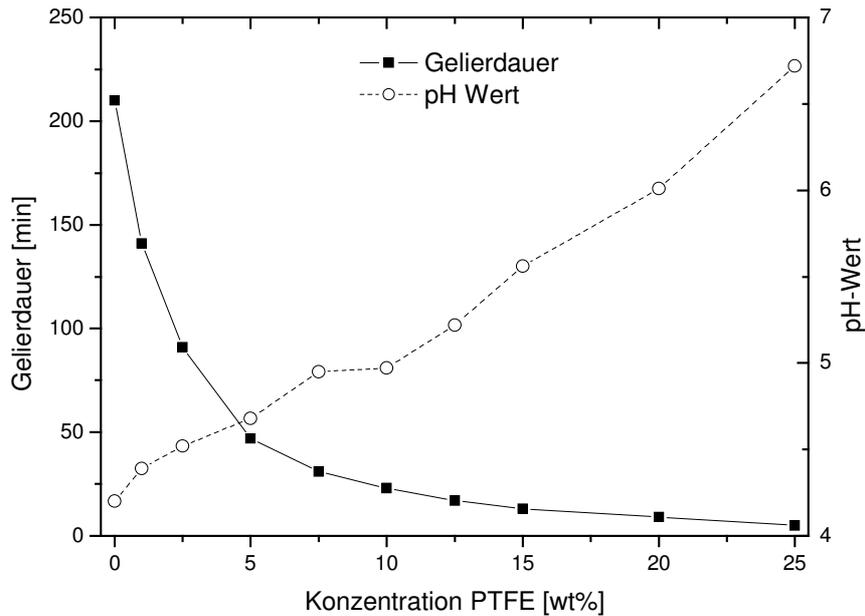


Abb. 65: Gelierzeiten und pH-Werte der TGOS-PTFE-Sole in Abhängigkeit von der Konzentration an PTFE

Die exponentielle Abnahme der Gelierzeiten ist also in erster Linie auf die steigenden pH-Werte in den Silica-Solen nach Zugabe der basischen PTFE-Dispersion zurückzuführen. Wie bereits gezeigt, führt die Erhöhung des pH-Wertes zu einer Verkürzung der Gelierzeiten. Um den Effekt des steigenden pH-Wertes vernachlässigen zu können, wurde die PTFE-Dispersion vor der Zugabe in das Silica-Sol mittels HCl-Zugabe auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Des Weiteren wurde anstelle von neutralem Wasser dieses ebenfalls auf pH=4 eingestellt. Zusammen mit TGOS wurden daraus wieder Silica-Sole hergestellt.

Die PE-Dispersion hat ab Fabrik bereits einen pH-Wert von 3,8 – 4,0. Hier wurden ebenfalls unter Verwendung von Wasser pH=4 zusammen mit TGOS Silica-Sole hergestellt. In beiden Fällen wären daher nun unabhängig von der zugegebenen Menge an Dispersion die gleichen pH-Werte in den Silica-Solen zu erwarten.

Im Versuch zeigt sich jedoch, dass in beiden Fällen die pH-Werte mit steigender Menge an Dispersion ansteigen. Sowohl bei 1 wt% PTFE, als auch bei 1 wt% PE-Gehalt liegt der pH-Wert des Sols bei ca. 3,85. Bei weiterer Erhöhung des Dispersionsanteils steigen die pH-Werte im Falle von PTFE schneller als bei PE. Bei 25 wt% Polymergehalt werden für die PTFE bzw. PE Sole pH-Werte von 4,55 bzw. 4,26 gemessen.

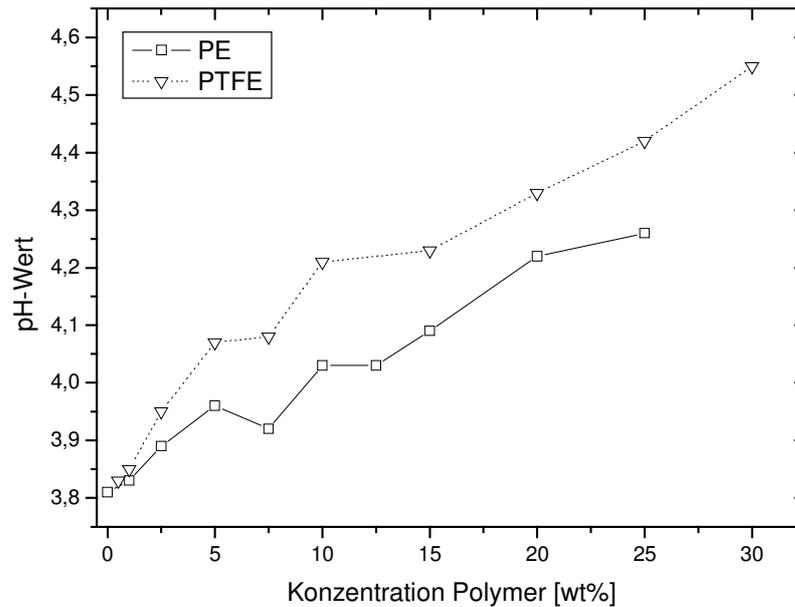


Abb. 66: pH-Werte der Silica-Polymer-Sole mit 50 wt% TGOS in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration, PTFE bzw. PE

Der Grund für den Anstieg der pH-Werte kann nicht einfach erklärt werden. Unter Umständen spielen dabei die in den Polymer-Dispersionen vorhandenen Stabilisatoren, Emulgatoren, Tenside und andere Additive eine Rolle. Diese Zusätze haben wahrscheinlich auch Einfluss auf die Gelierzeiten der Gele. Wie groß die Auswirkungen sind kann quantitativ nicht ermittelt werden, da nicht bekannt ist, welche Zusätze sich im Einzelnen in den Dispersionen befinden. Von der PTFE-Dispersion Dyneon TF 5032 R ist zumindest bekannt, dass das nichtionische Tensid Triton X100 mit einem Massenanteil von ca. 5 wt% enthalten ist. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Zusatz von Triton X100 zu einer Verkürzung der Gelierdauer führt.^[20] Hier wurde jedoch nicht näher untersucht, ob der Zusatz des Tensids zu einer pH-Veränderung im Sol führt, was auch ursächlich für die kürzeren Gelierzeiten sein könnte. Es wird in der Literatur auch beschrieben, dass nichtionische Tenside an die Oberfläche der SiO₂-Partikel adsorbieren und so die Oberflächen hydrophobieren, was zu einer Beschleunigung des Koagulierens führt.^[118] Weiterführende Untersuchungen zur Adsorption von Tensiden an Silikaten wurden für nichtionische Tenside von Levitz et al. beschrieben.^[119, 120] Auch anionische bzw. kationische Tenside beeinflussen die Gelierungsreaktionen, wie in der Literatur beschrieben wird.^[20, 121, 122] Es kommt auch durch diese Tenside zu einer Verkürzung der Gelierzeiten, wobei anionische Tenside nur schlecht auf die Oberfläche der Silikate aufziehen können, da es zu Abstoßungsreaktionen aufgrund gleicher Ladungen kommt.

Die gemessenen Gelierzeiten der Gele sinken mit steigendem Dispersionsanteil in den Solen. Die Gelierzeiten der PTFE-Sole sinken dabei schneller, als die der PE-Sole, was auf den bei PTFE-Zugabe schneller ansteigenden pH-Wert im Sol zurückzuführen ist, vgl. *Abb. 66*. Bei 0,5 wt% Polymeranteil liegen die Werte der Gelierdauer bei PTFE- bzw. PE-Gelen mit 6,3 bzw. 7,9 Stunden noch in dem Bereich, den auch ein TGOS-Sol ohne Additive bei pH 3,8 benötigt. Durch weitere Zugabe von Dispersion fallen die Werte bei 5 wt% Polymeranteil auf 5,3 bzw. 2,7 Stunden und bei 25 wt% Polymeranteil auf schließlich nur noch 2 bzw. 0,12 Stunden ab.

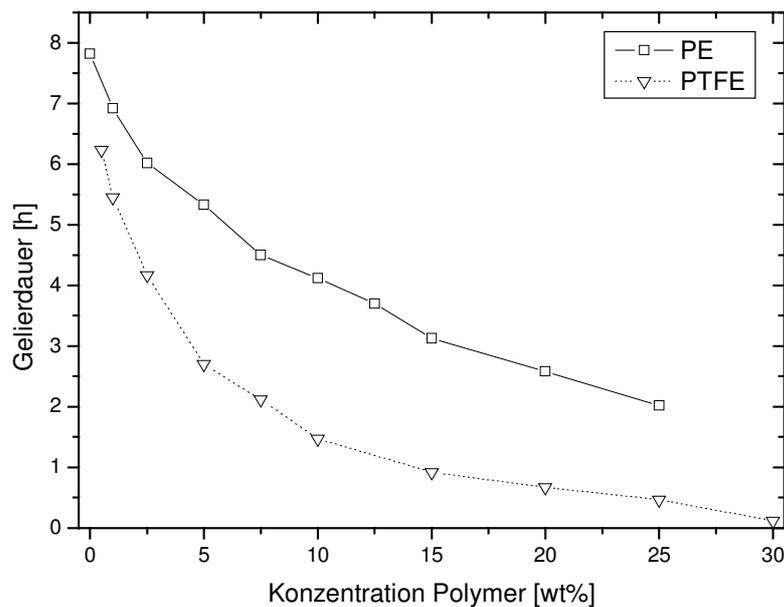


Abb. 67: Gelierdauer der Gele mit 50 wt% TGOS in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration, PTFE bzw. PE

Alle hergestellten Gele zeigen Synärese und schrumpfen bereits kurze Zeit nach der Herstellung und lösen sich dabei vom Glasrand ab. Die Schrumpfung nimmt mit steigendem Polymeranteil in den Gelen ab.

6.2. Rheologie

Die beschleunigende Wirkung der Dispersionszugabe auf die Gelierzeit der resultierenden Silica-Gele ist auch in den Rheogrammen zu sehen, siehe *Abb. 68* und *Abb. 69*. Der Anstieg

von G' beginnt mit zunehmendem Dispersionsgehalt früher. Während dies bei einem Sol aus 50 wt% TGOS bei pH4 ohne Additive nach ca. 220 Minuten einsetzt, erfolgt dies bei 5 wt% PE bereits nach ca. 120 Minuten und bei 20 wt% PE sogar schon nach ca. 70 Minuten nach der Herstellung. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Additiven, die stets zu niedrigeren maximalen G' -Werten führten, steigert die PE-Dispersion den Maximalwert von G' deutlich. Während G' bei einem 50 wt% pH4-TGOS-Gel ca. 300 kPa erreicht, sind es bei 5 wt% PE ca. 500 kPa bei 10 wt% PE 660 kPa und bei 20 wt% schließlich ca. 860 kPa. Alle Messwerte beziehen sich auf den nach 24 Stunden erreichten Wert. Längere Messzeiten erhöhen die Messwerte nur noch unwesentlich.

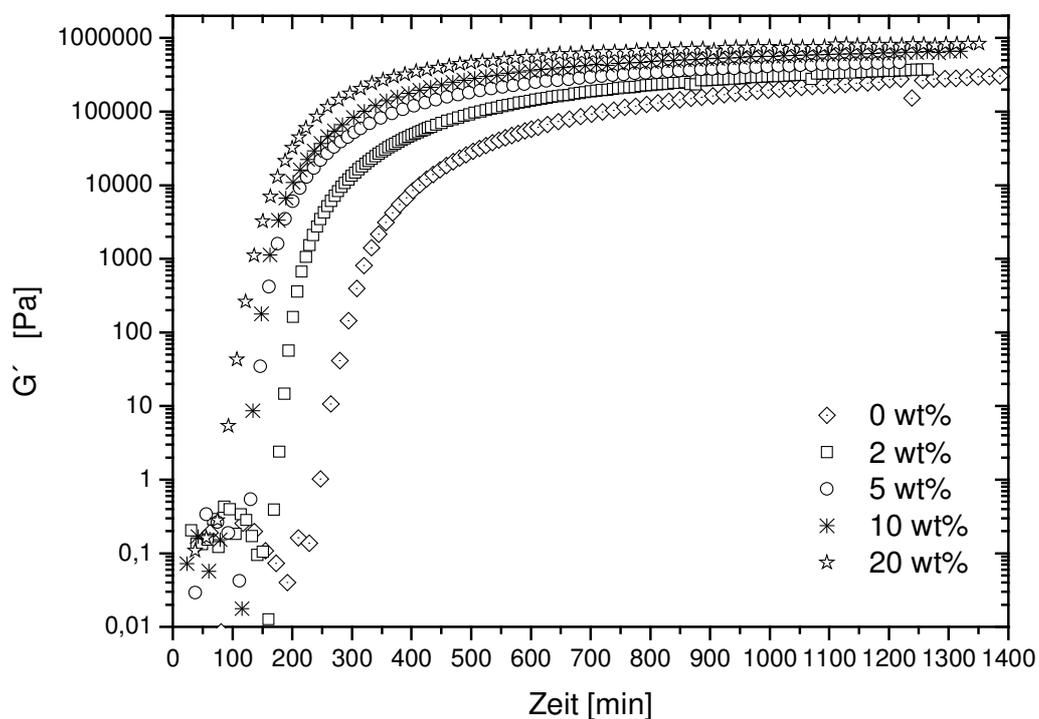


Abb. 68: Rheogramme der Sol-Gel-Übergänge verschiedener TGOS-Sole in Abhängigkeit von der PE-Konzentration in [wt%] (Kegel-Platte-Geometrie, 1% Deformation, 1 Hz, 25°C, pH=4)

Ähnliche Ergebnisse bringt auch der Zusatz von PTFE-Dispersion. Die Rheogramme bestätigen auch die im Vergleich zu PE kürzeren Gelierzeiten der PTFE-Gele, da auch G' hier ansteigt. Bereits durch die Zugabe von nur 1 wt% PTFE verkürzt sich die Zeit bis zum Anstieg von G' von rund 220 Minuten ohne Additiv auf nur noch ca. 100 Minuten. Bei 5 wt% PTFE dauert es nur noch ca. 50 Minuten bis der elastische Modul steigt und bei 20 wt% bzw. 30 wt% PTFE erfolgt dies praktisch sofort nach der Zugabe von PTFE in das TGOS Sol. Die Maximalwerte, die G' erreicht, übersteigen die der PE-Gele nochmals. Hier werden die höchsten Werte in dieser Arbeit gemessen. Bereits 1 wt% PTFE erhöht G' auf ca. 470 kPa.

Bei 5 wt% PTFE sind es rund 630 kPa, bei 10 wt% ca. 800 kPa, bei 20 wt% ca. 910 kPa und der Maximalwert liegt bei 30 wt% PTFE bei etwas über 1.000 kPa.

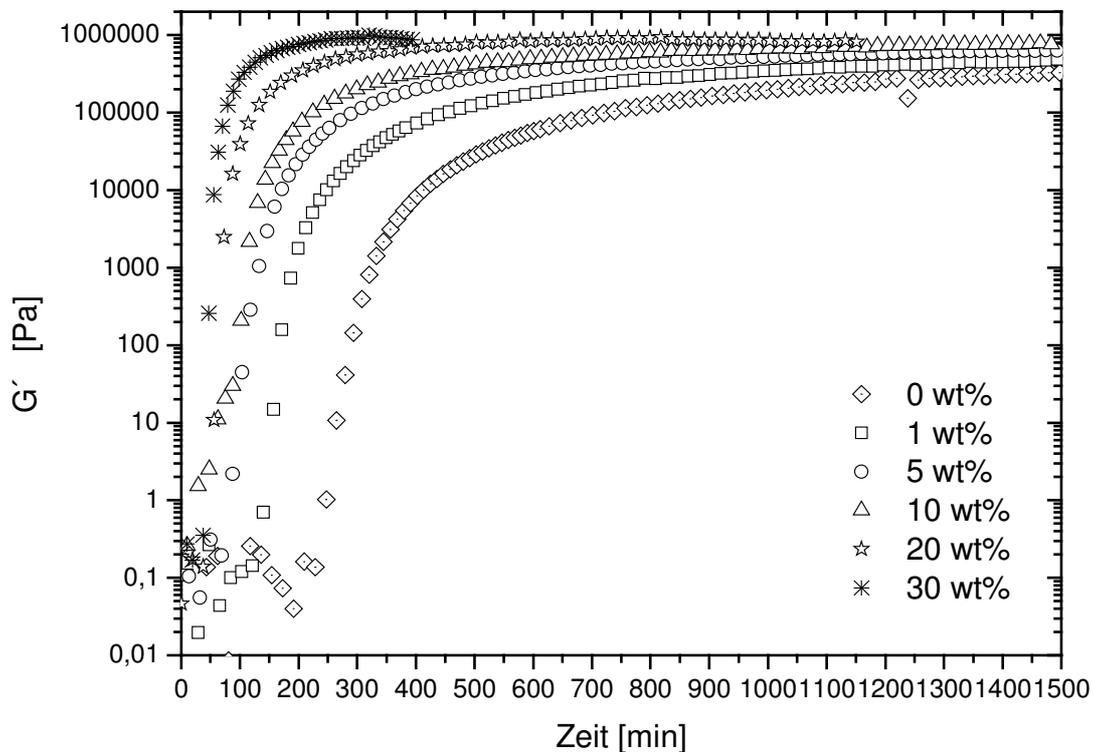


Abb. 69: Rheogramme der Sol-Gel-Übergänge verschiedener TGOS-Sole in Abhängigkeit von der PTFE-Konzentration in [wt%] (Kegel-Platte-Geometrie, 1% Deformation, 1 Hz, 25°C, pH=4)

Durch Zugabe der Polymerdispersionen kann G' also um den Faktor 3-4 erhöht werden. Dies ist vor allem eine Folge der erhöhten SiO_2 -Dichte des SiO_2 -Skeletts. Durch den Zusatz der Polymere und die Reduzierung des Wasseranteils der flüssigen Sole, kommt es zu einer Erhöhung der Precursorkonzentration im Sol und damit zu einem dichteren Netzwerkwachstum um die Polymerpartikel herum. Auch bei SiO_2 -Gelen ohne Additive steigt G' mit zunehmender Precursorkonzentration.

Die Synärese kann durch den Einbau der Polymere nicht unterdrückt werden. Es ist aber festzustellen, dass die Gele mit steigendem Polymergehalt zunehmend später Synärese zeigen und diese auch geringer ausfällt. Die Erhöhung der SiO_2 -Dichte ist nicht verantwortlich für die reduzierte Synärese, da Silica-Gele ohne Additive mit steigendem Precursor-Gehalt auch eine zunehmende Schrumpfung zeigen. Durch die eingebauten Polymerteilchen, die nicht schrumpfen wird also die Gesamtschrumpfung der Gele im nassen Zustand deutlich reduziert.

6.3. Überkritische Trocknung

Um Additive wie z.B. Tenside, Emulgatoren oder ähnliche Stoffe, die durch die Zugabe der Polymerdispersionen in das Gel gebracht wurden, aus den Porenräumen der Gele zu entfernen, wurden diese Gele zunächst mit Wasser ausgetauscht. Anschließend wurden sie mit Aceton ausgetauscht und standardmäßig überkritisch getrocknet. Die so erhaltenen PTFE bzw. PE-Aerogele sind bereits ab 1% Polymer milchig weiß. Die mechanischen Eigenschaften ähneln denen der Aerogele ohne Polymereinbau. Die Gele sind spröde und weisen eine geringe mechanische Festigkeit auf, die jedoch mit steigender Polymermenge subjektiv beurteilt etwas zunimmt. So ist zum Beispiel bei hohen Polymergehalten mit dem Fingernagel mehr Kraft aufzuwenden um diese Gele zu zerstören, als bei niedrigen Polymerkonzentrationen. *Abb. 70* zeigt beispielhaft ein Aerogel mit 20 wt% PTFE-Anteil.

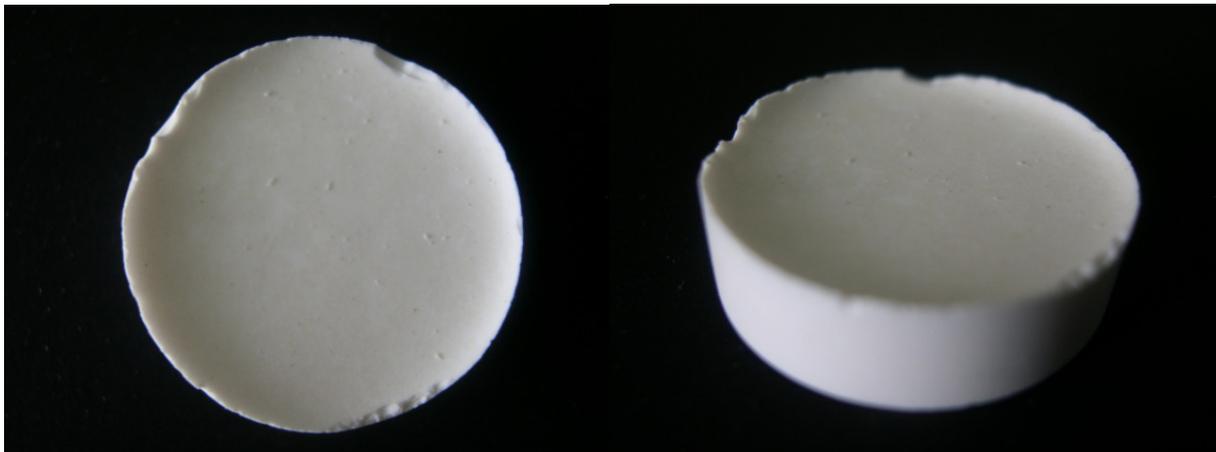


Abb. 70: Fotografien eines getrockneten PTFE-Silica-Gels mit 20 wt% PTFE \varnothing 2,7 cm

Die Erhöhung der Steifigkeit des Gels, die durch die höheren gemessenen Werte von G' in den nassen Gelen ermittelt wurde, scheint also auch in den nach der überkritischen Trocknung erhaltenen Aerogelen Bestand zu haben. Optisch unterscheiden sich Gele mit höheren oder niedrigeren Polymeranteilen nicht voneinander. Lediglich die Größe der Aerogele ist unterschiedlich und steigt mit zunehmender Polymerkonzentration. Diese Reduzierung der Schrumpfung ist sowohl bei PTFE- als auch bei PE-Aerogelen zu beobachten. Das Volumen eines Aerogels aus 50 wt% TGOS beträgt ca. 60 % seiner Herstellungsgröße. Durch Zugabe von 5 wt% PE steigt das Volumen auf 68%, bei 10 wt% PE sind es 71% und bei 25 wt% PE schließlich 82% Volumen des nassen Gels. Der Anstieg der Volumina der Aerogele ist stetig linear zum PE-Gehalt der Gele. Die Volumina der PTFE-Aerogele sind nahezu identisch zu denen der PE-Aerogele. Bei 30 wt% PTFE wird ein Restvolumen von 84% erreicht. In beiden

Fällen ist zu erwarten, dass durch noch höhere Polymeranteile die Schrumpfung weiter reduziert werden kann.

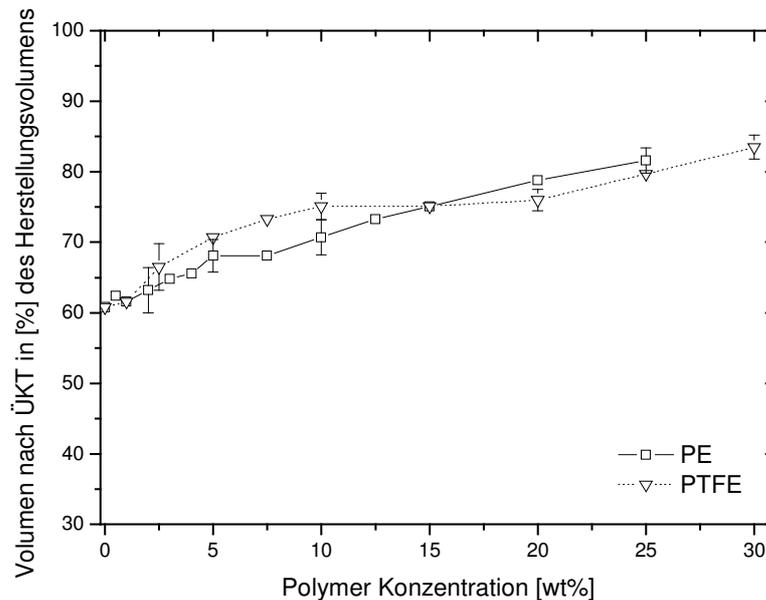


Abb. 71: Restvolumen (Volumen-Schrumpfung) der Aerogele nach der überkritischen Trocknung in Abhängigkeit von der PTFE- bzw. PE-Konzentration

Für die Reduzierung der Schrumpfung des gesamten Gels sind vor allem die starren Polymerteilchen verantwortlich, die vom SiO_2 -Netzwerk umschlossen sind und die selbst nicht schrumpfen können. Des Weiteren stabilisieren diese Teilchen das Aerogel, so dass dieses weniger schrumpft.

Dazu muss erklärt werden, dass der Polymeranteil im Aerogel den SiO_2 -Anteil weit übersteigen kann. Bei der Herstellung wurden Polymeranteile im nassen Gel von bis zu 30 wt% verwirklicht. Bei einem nassen Gel von 5 g entspricht dies einer Polymermasse von 1,5 g. Durch die Hydrolyse und die anschließende Trocknung verliert das Gel einen Großteil seiner Masse. Aus den 2,5 g eingesetzten TGOS-Precursor-Molekülen entstehen ca. 0,530 g SiO_2 , siehe Kap. 4.6.2. Die Polymermasse bleibt dabei konstant. Daraus ergibt sich, je nach Polymeranteil, ein Massenverhältnis Polymer: SiO_2 von bis zu 3:1.

Obwohl das Volumen der Aerogele mit zunehmendem Polymergehalt steigt, steigt auch die Dichte der Aerogele stetig proportional von $0,20 \text{ g/cm}^3$ (Aerogel ohne Additive) auf bis zu $0,51 \text{ g/cm}^3$ (Aerogel mit 30 wt% PTFE). Ähnliches gilt für die PE-Aerogele, die bei einem PE-Gehalt von 25 wt% ebenfalls eine Dichte von $0,53 \text{ g/cm}^3$ erreichen, siehe *Tabelle 11*. Die Erhöhung der Dichte ist allein auf die stetige Erhöhung der Masse der Aerogele durch den zunehmenden Polymeranteil zurückzuführen.

6.4. BET

Durch den Einbau der Polymerpartikel, die selbst keine poröse Struktur besitzen und dementsprechend keine innere Oberfläche haben, reduzieren sich die spezifischen Oberflächen der Aerogele in m^2/g . Höhere Polymeranteile im Gel führen automatisch zu geringeren Massenanteilen an SiO_2 -Netzwerk pro Gramm Substanz und dementsprechend zu geringeren spez. Oberflächen pro Gramm Aerogel. Durch den Zusatz der PTFE-Partikel verringert sich die Oberfläche von ca. $1050 \text{ m}^2/\text{g}$ ohne Additiv auf nur noch $687 \text{ m}^2/\text{g}$ bei 5 wt% PTFE und $439 \text{ m}^2/\text{g}$ bei 15 wt% PTFE. Die geringste Oberfläche besitzen die Gele mit 30 wt% PTFE bei nur noch ca. $305 \text{ m}^2/\text{g}$. PE-Aerogele besitzen im Vergleich zu identischen PTFE-Gelen nochmals deutlich weniger innere Oberfläche. Die niedrigste Oberfläche wird bei einem PE-Gehalt von 25 wt% mit nur noch $167 \text{ m}^2/\text{g}$ registriert, vgl. *Abb. 72* links. Dies entspricht in etwa dem halben Wert eines vergleichbaren Aerogels mit PTFE-Zusatz.

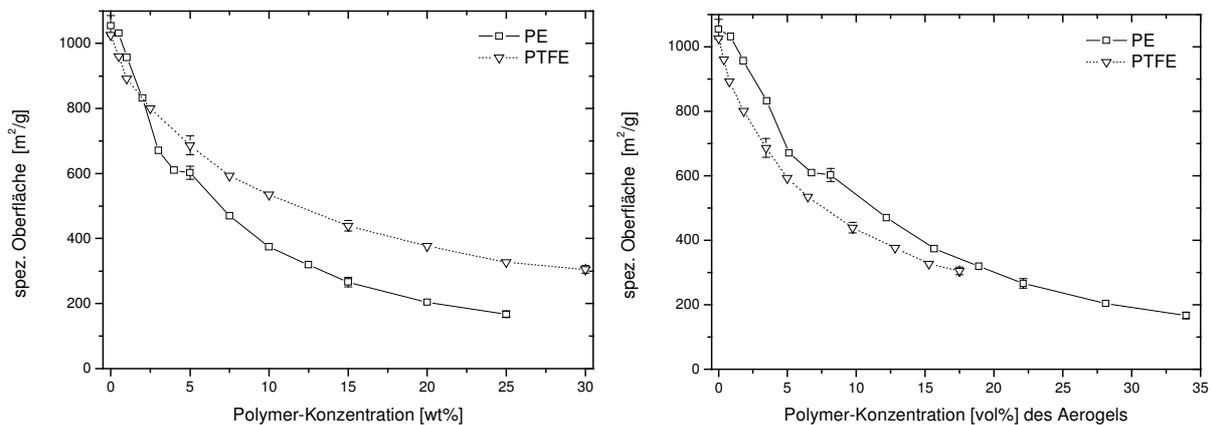


Abb. 72: spezifische Oberflächen der Aerogele in Abhängigkeit von der PE- bzw. PTFE-Konzentration (50 wt% TGOS) links wt% des nassen Gels, rechts vol% des Aerogels

Für einige Konzentrationen an Polymer wurden mehrere Gele hergestellt, getrocknet und vermessen. Daraus konnte ein Mittelwert der spez. Oberfläche inklusive Standardabweichung errechnet werden. Die Standardabweichung liegt in allen Fällen unter 4 %, verringert sich mit steigender Polymerkonzentration und ist als Fehlerbalken in *Abb. 72* eingezeichnet.

Die Ursache der bei PE-Gelen im Vergleich zu identischen PTFE-Gelen niedrigeren Oberflächen ist in den unterschiedlichen Dichten von PE und PTFE zu suchen. Während PE je nach Typ (HDPE, LDPE) eine Dichte von $0,91 - 0,97 \text{ g/cm}^3$ aufweist, ist die Dichte von PTFE mit $2,1 - 2,30 \text{ g/cm}^3$ mehr als doppelt so hoch. Bei den von uns verwendeten PE- bzw. PTFE-Dispersionen ist für PE eine Dichte von $0,95 \text{ g/cm}^3$ und für PTFE eine Dichte von $2,16 \text{ g/cm}^3$ angegeben. Bezogen auf den Polymer-Volumenanteil am Gesamtvolumen des Aerogels

zeigen dann die PTFE-Gele eine geringere spez. Oberfläche als entsprechende PE-Gele, vgl. *Abb. 72* rechts.

Weiteren Aufschluss liefert die Darstellung des Verlaufs der spez. Oberfläche mit steigender Polymerkonzentration, pro Gramm SiO_2 im Aerogel. Der Zusatz der PTFE-Partikel ändert kaum etwas an der spez. Oberfläche des SiO_2 . Die spezifische Oberfläche des SiO_2 -Netzwerks ansich liegt unabhängig von der eingebauten PTFE-Menge stets bei ca. $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Dies entspricht auch dem Wert eines reinen SiO_2 -Aerogels ohne Additive. Anders verhält es sich im Falle der PE-Partikel. Hier kommt es durch den steigenden Einbau der Dispersion zu einem Abfall der spez. Oberfläche des SiO_2 -Netzwerks von ca. $1055 \text{ m}^2/\text{g}$ auf nur noch ca. 600 m^2 pro Gramm SiO_2 , vgl. *Abb. 73*.

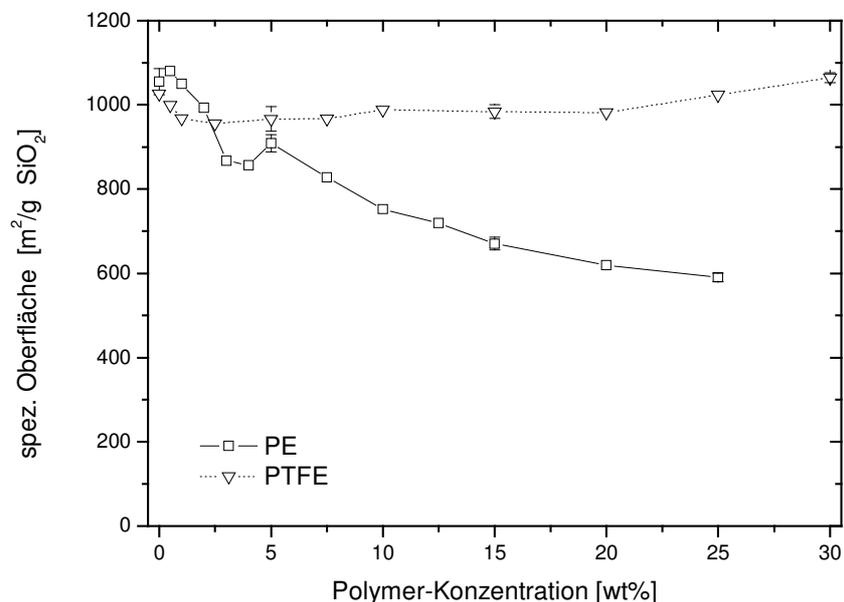


Abb. 73: spezifische Oberfläche des SiO_2 -Anteils der Aerogele in Abhängigkeit von der PE- bzw. PTFE-Konzentration (50 wt% TGOS) in m^2 pro Gramm SiO_2 .

Die Ursache für den Abfall der spez. Oberfläche des SiO_2 -Anteils durch den Einbau der PE-Dispersion muss hauptsächlich auf andere Additive, wie z.B. Tenside oder Emulgatoren in der verwendeten PE-Dispersion zurückzuführen sein, da die Polymerpartikel an sich die spez. Oberfläche des SiO_2 -Netzwerks nicht verändern sollten. Der Einbau der PTFE-Dispersion bei gleich bleibender spez. Oberfläche des SiO_2 -Netzwerks ist ein Beleg dafür. Meyer und Dittert zeigten in ihren Arbeiten, dass z.B. der Zusatz von Tensiden eine Reduzierung der spez. Oberfläche des SiO_2 -Netzwerks nach sich ziehen kann.^[123, 124]

In *Tabelle 11* sind die bisher charakterisierten Eigenschaften der PE- bzw. PTFE-Gele zusammengefasst:

6. Einbau hydrophober organischer Polymere

Tabelle 11: Auflistung: Gelierzeit, $G' \text{ max.}$, Restvolumen, Dichte und spez. Oberfläche der Aerocele in Abhängigkeit von der PE- bzw. PTFE-Konzentration (stets 50 wt% TGOS Anteil)

	PE-Aerocele					PTFE-Aerocele					
	Gelierzeit [h]	$G' \text{ max}$ [10^3 Pa]	Restvolumen [%]	Dichte [g/cm^3]	Oberfläche [m^2/g]	Gelierzeit [min]	$G' \text{ max}$ [Pa]	Restvolumen [%]	Dichte [g/cm^3]	Oberfläche [m^2/g]	
0,0%	7,82	300	61	0,20	1055	0,0%	7,82	300	61	0,20	1026
0,5%			62	0,20	1032	0,5%	6,23				961
1,0%	6,92		62	0,22	957	1,0%	5,45	470	62	0,21	892
2,0%	6,02	370	63	0,23	832	2,5%	4,17		67	0,22	801
3,0%			65	0,24	671	3,0%					
4,0%			66	0,26	610	4,0%					
5,0%	5,33	500	68	0,27	603	5,0%	2,70	630	71	0,24	687
7,5%	4,50		68	0,31	470	7,5%	2,12		73	0,27	593
10,0%	4,12	660	71	0,35	374	10,0%	1,47	800	75	0,30	535
12,5%	3,70		73	0,37	319	12,5%					
15,0%	3,13		75	0,41	266	15,0%	0,92		75	0,36	439
20,0%	2,58	860	79	0,47	204	20,0%	0,67	910	76	0,42	377
25,0%	2,02		82	0,53	167	25,0%	0,47		80	0,48	327
						30,0%	0,12	1000	84	0,51	305

Der Hauptporendurchmesser liegt mit 12 nm beim 1% PTFE-Gel und je 17,8 nm beim 12,5% und 20%-Gel in etwa im Bereich des reinen Silica-Gels, das in der Literatur mit ca. 18,2 nm Porendurchmesser angegeben ist. Das Porenvolumen der Gele nimmt mit steigendem PTFE-Gehalt ab, was auch zu erwarten ist, da die PTFE-Partikel selbst nicht porös sind.

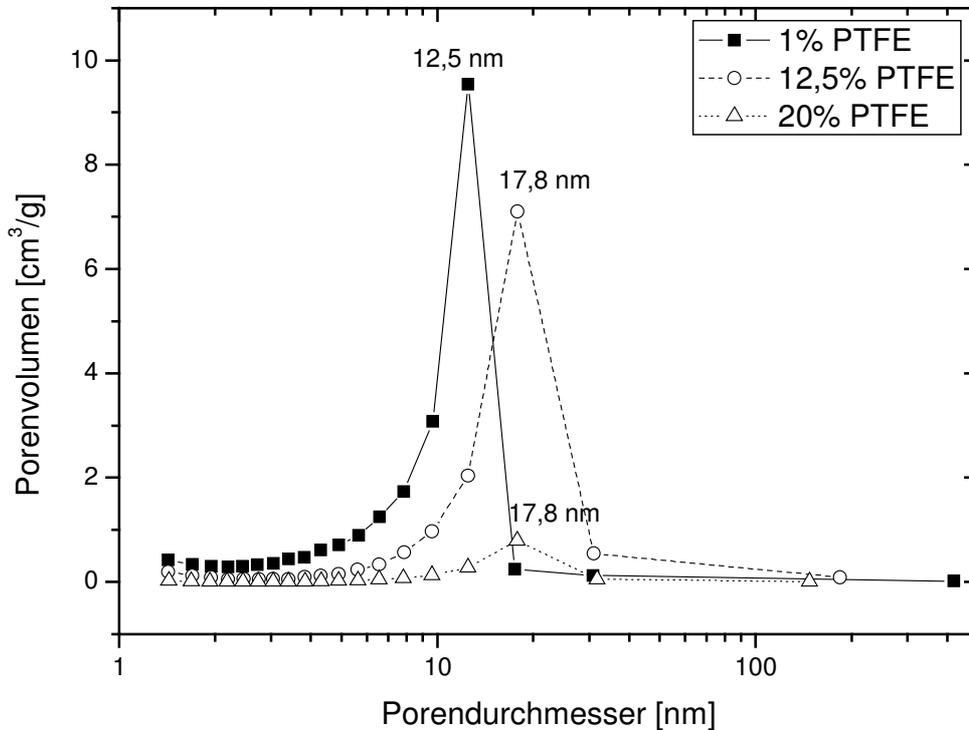


Abb. 74: Porendurchmesser und Porenvolumen der Silica-PTFE-Gele in Abh. des PTFE-Gehalts

6.5. REM-Aufnahmen

In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist deutlich zu sehen, dass die Polymerpartikel sterisch in der SiO₂-Matrix fixiert sind. Die Polymer-Partikel sind nicht rund, sondern deutlich verformt. Auch Dürschmidt fand für die PTFE-Partikel in Dispersion eine vieleckige Gestalt.^[125]

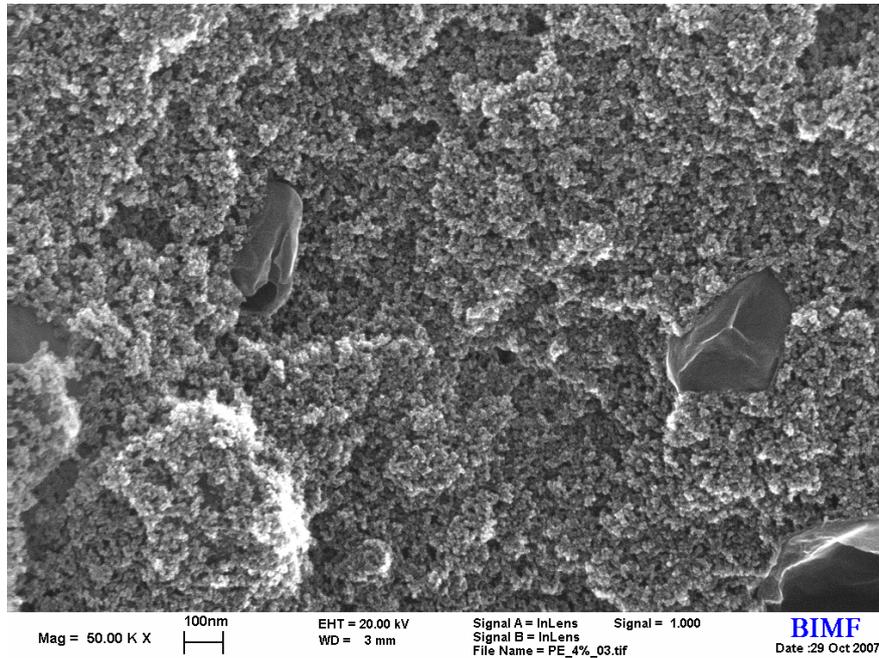


Abb. 75: REM-Aufnahme eines Aerogels aus 50 wt% TGOS und 4 wt% PE in 50.000-facher Vergrößerung

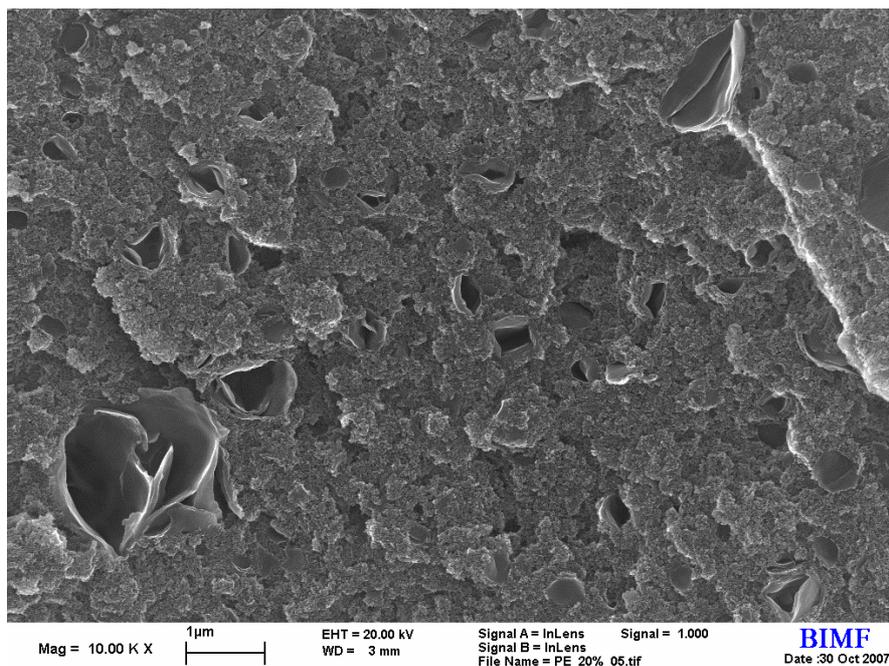


Abb. 76: REM-Aufnahme eines Aerogels aus 50 wt% TGOS und 20 wt% PE in 10.000-facher Vergrößerung

Die vom Hersteller angegebene Partikelgröße der PE-Teilchen von 10 μm kann nicht bestätigt werden, da die PE-Partikel in den REM-Aufnahmen eine breite Partikelgrößenverteilung von 100 nm bis 1 μm zeigen.

Im Gegensatz dazu ist die Partikelgrößenverteilung der eingebauten PTFE-Teilchen relativ homogen bei ca. 100 bis 200 nm. Dies entspricht auch den Angaben des Herstellers. Abb. 78 zeigt eine Bruchstelle eines Aerogels aus 50 wt% TGOS und 10 wt% PTFE. Deutlich sind die einzelnen PTFE-Partikel als helle Kugeln zu erkennen. Die dunklen Bereiche entsprechen den durch das Herausbrechen entstandenen „Negativ-Abdrücken“ von PTFE-Teilchen. Die PTFE-Partikel sind rund bis oval und zeigen kaum Deformationserscheinungen. Die Verteilung der einzelnen Partikel in der SiO_2 -Matrix ist wesentlich homogener als in einem vergleichbaren PE-Aerogel, vgl. Abb. 76 (PE) und Abb. 78 (PTFE). Die einzelnen Partikel sind durch das Silica-Netzwerk voneinander getrennt.

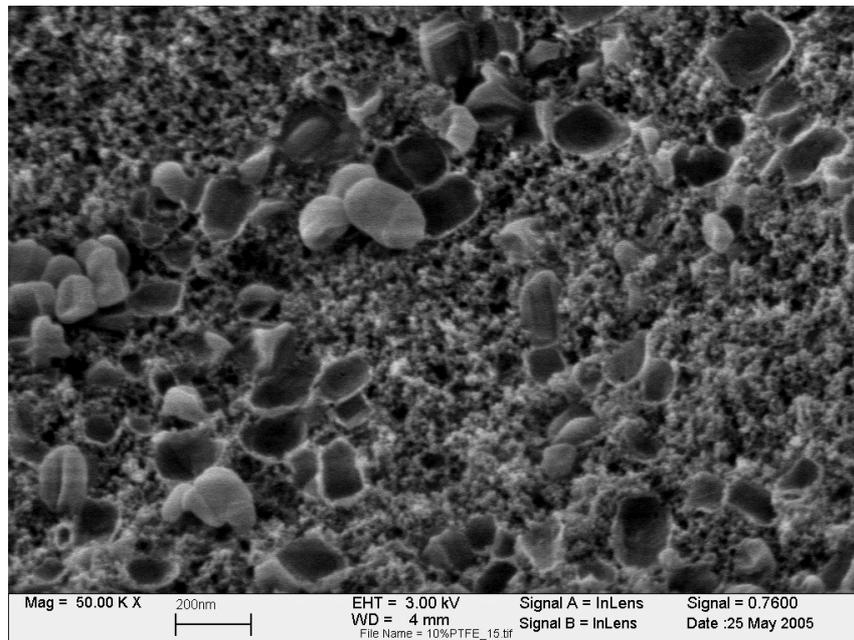


Abb. 77: REM-Aufnahme eines Aerogels aus 50 wt% TGOS und 10 wt% PTFE in 50.000-facher Vergrößerung

Der mittlere Partikelabstand der Partikel nimmt mit zunehmendem PTFE-Gehalt ab. Dadurch wird auch das zwischen den Partikeln befindliche SiO_2 -Netzwerk immer weiter verringert. Bereits bei 20 wt% PTFE sind in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen nahezu nur noch PTFE-Partikel zu erkennen, wohingegen das SiO_2 -Netzwerk in den Hintergrund tritt, siehe Abb. 78.

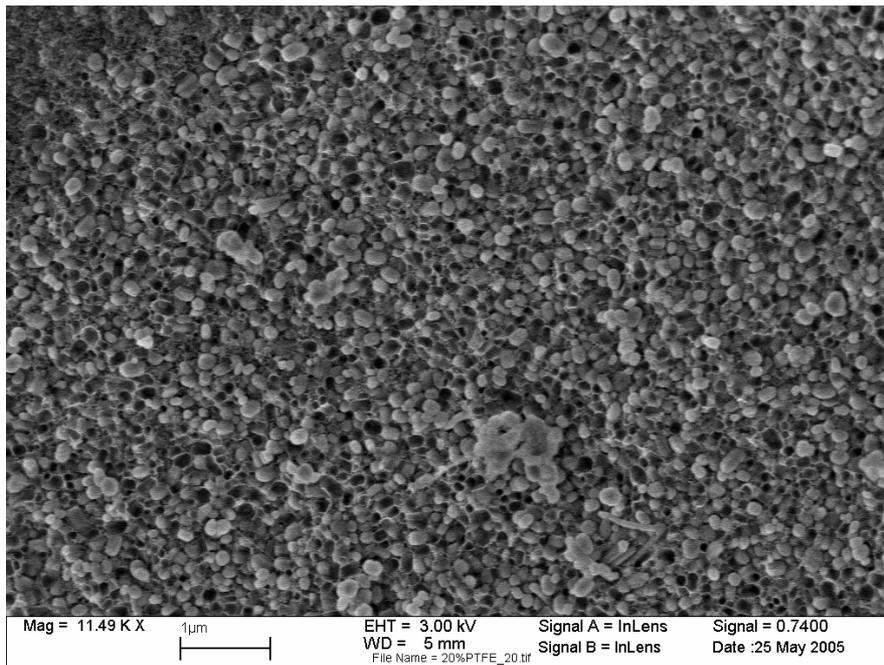


Abb. 78: REM-Aufnahme eines Aerogels aus 50 wt% TGOS und 20 wt% PTFE in 11.500-facher Vergrößerung

In keiner der zahlreichen elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Polymerpartikel miteinander verschmolzen sind. Stets liegen sie separiert, in der Silica-Matrix eingebettet, vor. Dies erklärt auch den nach wie vor spröden Charakter der Aerogele mit PE- bzw. PTFE-Einbau. Da es sich bei Polyethylen bzw. Polytetrafluorethylen und Thermoplasten handelt, die sich durch Erhitzen über ihren jeweiligen Schmelzbereich verflüssigen lassen, wurde versucht auf diese Weise auch ein nachträgliches Verschmelzen der Polymerpartikel zu erreichen, siehe Kap.6.7.3.

6.6. Adsorptionsmessungen

Da die Poren des Silica-Netzwerks bei den hergestellten PE- bzw. PTFE-Aerogelen nach wie vor für Gase frei zugänglich sind und eben nicht durch die Polymere verschlossen sind, können diese Aerogele ähnlich wie Aerogele ohne Additive, siehe Kap. 4.7, Wasserdampf aus der Luft adsorbieren. Die Kapazität sollte durch die eingebauten hydrophoben Polymere zumindest nicht erhöht werden.

Wie in Abb. 79 zu sehen ist, verlaufen die Massenzunahmen unabhängig vom Polymer-Gehalt nahezu identisch. Dies deutet darauf hin, dass die Aufnahme von Wasser unabhängig vom Polymer-Anteil ist. Die absolute Massenzunahme steigt bei den Gelen mit Polymer-Anteil auf bis zu 710 mg an. Zum Vergleich: Ein reines SiO₂-Aerogel nimmt ca. 530 mg an

Masse zu. Die relative Massenzunahme sinkt, da die Aerogele mit steigendem Polymergehalt schwerer werden. Der abnehmende relative Wasseranteil veranlasste MEYER^[20] dazu, von einer Hydrophobierung der Aerogele zu sprechen. Die Bestimmung des Wasseranteils wurde dabei durch den relativen Massenverlust der Aerogele während der Trocknung im Hochvakuum bestimmt. Dabei wurde jedoch nicht berücksichtigt, dass der absolute Wasserverlust der Aerogele konstant ist. Von einer Hydrophobierung kann demnach nicht die Rede sein.

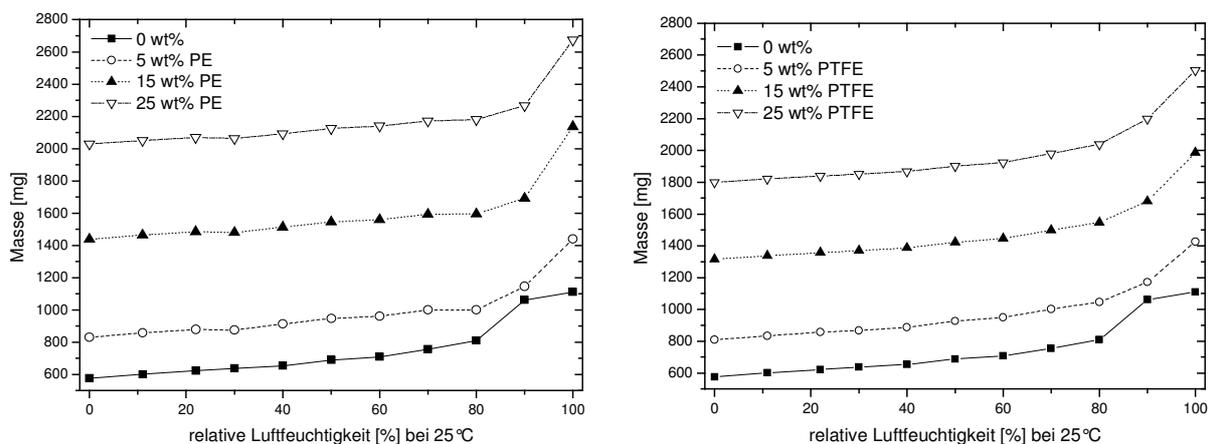


Abb. 79: Massenzunahme verschiedener PE-Aerogele links und PTFE Aerogele rechts in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte bei 25°C und vom Polymer-Gehalt (0-25 wt%); SiO₂-Gehalt const. 534 mg

Die relative Unabhängigkeit der Wasseradsorption vom PE-Anteil ist darauf zurückzuführen, dass die Wasseraufnahme durch das Silica-Gerüst bedingt ist. Da der TGOS-Gehalt der bei allen Gelen konstant gehalten wurde, besitzen alle Gele die gleiche Masse an SiO₂ im Silica-Gerüst. Deshalb sind alle Gele in der Lage gleich viel Wasser aufzunehmen. Die geringfügigen Unterschiede sind auf die unterschiedlichen Porenvolumina der Gele zurückzuführen. Wie in Kap. 4.7 gezeigt wurde wird während der Adsorption der gesamte im Aerogel verfügbare Porenraum mit Wasser befüllt. Da die Aerogele mit PE-Einbau weniger stark schrumpfen als reine SiO₂-Aerogele, ist auch das befüllbare Porenvolumen höher. Die Gele adsorbieren mehr Wasser. Die Stabilisierung des Netzwerks macht sich auch bei den Adsorptionsversuchen bemerkbar. Aerogele schrumpfen während der Adsorption umso weniger, je höher der Polymeranteil ist. Dies trägt auch wiederum dazu bei, dass mehr Porenraum in den Aerogelen erhalten bleibt und somit mehr Wasser aufgenommen werden kann, als bei reinen SiO₂-Aerogelen.

Im konkreten Fall schrumpfen die Gele mit Polymer-Einbau bereits während der überkritischen Trocknung weniger als Aerogele ohne Additive. Wie in Kap. 6.3 gezeigt,

beträgt das Restvolumen bei 25 wt% PE bzw. PTFE 82 vol% bzw. 80 vol%. Durch die Exposition der Aerogele mit feuchter Luft kommt es zu einem weiteren Volumenverlust, der bis zu einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % verhältnismäßig gering ausfällt. Oberhalb dieses Wertes nimmt die Schrumpfung schneller zu. Während ein SiO₂-Aerogel ohne Additive bei 100 % Luftfeuchte nur noch rund 20 vol% seiner Originalgröße hat, sind es bei 5 wt% PTFE ca. 25 vol%, bei 15 wt% PTFE ca. 34 vol% und bei 25 wt% PTFE sogar noch 43 vol%. Die Werte für PE-Gele entsprechender Zusammensetzung liegen geringfügig über den Restvolumina der PTFE-Gele. 38 vol% Restvolumen bei 15 wt% PE und 45 vol% Restvolumen bei 25 wt% PE.

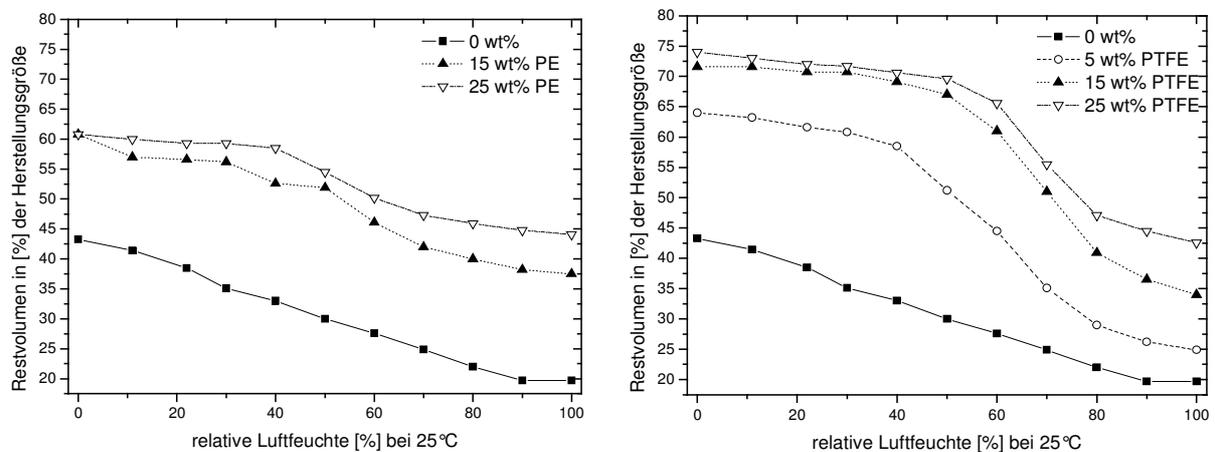


Abb. 80: Volumen der PE-(links) bzw. PTFE-Aerogele (rechts) in % des Herstellungsvolumens in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte bei 25°C und der Polymerkonzentration in wt%; SiO₂-Gehalt const. 534 mg

Wie auch bei reinen SiO₂-Aerogelen ist die Schrumpfung hier irreversibel. Durch anschließende Desorption des Wassers verlieren die PE bzw. PTFE Aerogele nochmals ca. 1 bis 2 Prozent ihres Volumens. Die Schrumpfung durch die während der Wasseradsorption in den Kapillaren auftretenden Kapillarkräfte kann durch den Polymerzusatz kaum unterdrückt werden. Auch derartige Gele schrumpfen bis zu einem Minimum an dem der Zustand der dichtest möglichen Packung erreicht wird. Durch den Feststoffgehalt an Polymer liegt dieses Minimum oberhalb dessen eines reinen Silica-Aerogels.

6.7. Thermogravimetrie, DSC und Schmelzversuche

Um später die Materialeigenschaften der Polymer-Aerogele durch Temperung gezielt beeinflussen zu können, wurden zunächst thermogravimetrische Analysen verschiedener Proben erstellt. Anschließend wurden homologe Proben mit der Methode der DSC im Bezug auf den Schmelzvorgang der Polymere in den Aerogelen untersucht. Durch diese Ergebnisse wurde für jedes Polymer im Aerogel ein definierter Schmelzbereich festgelegt. Durch Temperaturerhöhung ganzer Aerogelkörper über den Schmelzbereich der jeweils eingesetzten Thermoplasten-Partikel konnten diese im Aerogel miteinander verschmolzen werden. Es wurden „Interpenetrating Networks“ erhalten. Die mechanischen Eigenschaften dieser Hybridgele unterscheiden sich deutlich von denen reiner SiO₂-Gele und wurden näher untersucht.

6.7.1. Thermogravimetrische Messungen

Wie auch schon bei reinen SiO₂-Aerogelen, wurde auch hier der Massenverlust der PE- bzw. PTFE-Aerogele während des Aufheizens von 25°C auf 1000°C mit einer Heizrate von 1 °C/min im Luftstrom untersucht. Es wurden Proben von 0 wt% bis 25 wt% Polymeranteil charakterisiert. Dabei zeigt sich, dass der relative Massenverlust der PE- bzw. PTFE-Aerogele bis zu einer Temperatur von ca. 200°C geringer ist, als der eines Aerogels ohne Additive. Dies ist eine Folge der von vornherein höheren Dichte der Hybridmaterialien. Bis 200°C wird hauptsächlich Wasser entfernt. Je höher die Dichte des Materials ist, desto geringer fällt der prozentuale Wasseranteil aus. Ab 200°C kommt es zu einem deutlichen Massenverlust der PE-Gele, der sich bis etwa 500°C fortsetzt. Dies ist auch der Bereich der in der Literatur für das Entfernen organischer Bestandteile genannt wird.^[105, 111, 112] Wie in Kap. 4.6.1 kommt es dabei zunächst zur Carbonisierung und bei weiter steigender Temperatur zu einer Oxidation der organischen Bestandteile, die dann als CO₂ aus der Probe ausgasen. Je höher der Polymeranteil ist, desto höher fällt auch der gesamte Massenverlust aus. Ab ca. 550°C bis 1000°C verlieren die Proben nur noch geringfügig an Masse, siehe Abb. 81. Hauptursache ist nach Kondensation von Silanolgruppen abgespaltenes Wasser.^[113-115] Während ein SiO₂-Aerogel bei 1000°C noch ca. 82 % seiner Originalmasse hat, sind es bei 5 wt% PE noch 60 %, bei 15 wt% PE noch ca. 36 % und bei 25 wt% PE schließlich nur noch ca. 26 %.

6. Einbau hydrophober organischer Polymere

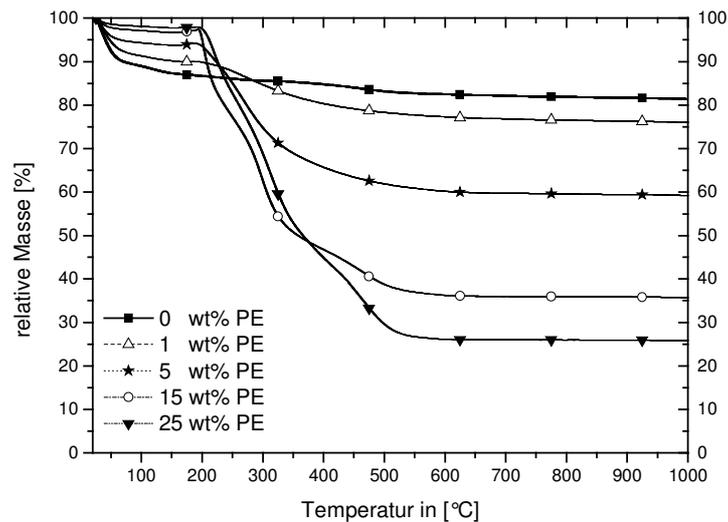


Abb. 81: Massenverlust der PE-Aerogele in Abhängigkeit von der Temperatur und der PE-Konzentration; 25°C bis 1000°C; 1 °C/min; kontinuierlicher Luftstrom; 50 wt% TGOS-Anteil

Die so ermittelten Restmassen wurden mit den theoretisch berechneten Restmassen verglichen. Diese wurden als SiO₂-Anteil der Probe inklusive adsorbierten Wassers bei 50 % rel. Luftfeuchte errechnet. Die ermittelten Restmassen stimmen gut mit den berechneten überein und liegen unabhängig von der PE-Konzentration nur ca. 2% unter den berechneten Werten, vgl. Tabelle 12. Der Massenverlust ist also auf die restlose Entfernung des Polyethylens aus dem Gel zurückzuführen. Die geringen Abweichungen zu den berechneten Werten kommen durch unterschiedliche Luftfeuchten an den einzelnen Messtagen zustande, die zu veränderten Massen der Aerogel führen. Außerdem beeinflussen auch geringfügige Abweichungen des PE-Gehalts vom angegebenen Feststoffgehalt der PE-Dispersion die Ergebnisse.

Tabelle 12: Zusammensetzung der einzelnen PE-Aerogele; adsorbierte Menge Wasser; berechneter SiO₂-Anteil an der Gesamtmasse des Aerogels in [%]; gewogene Restmasse in [%] bei 1000°C

PE Anteil [wt%]	PE-Anteil [g]	SiO ₂ -Anteil [g]	adsorbiertes Wasser bei 50% rel Luftfeuchte [g]	SiO ₂ -Anteil am Aerogel bei 50% rel. Luftfeuchte [%]	gewogene Restmasse in [%] bei 1000°C
0%	0	0,534	0,1	84%	82
1%	0,05	0,534	0,1	78%	76
5%	0,25	0,534	0,1	60%	59,5
15%	0,75	0,534	0,1	39%	36
25%	1,25	0,534	0,1	28%	26,5

Obwohl bei der thermogravimetrischen Analyse homologer PTFE-Aerogele mit ähnlichen Ergebnissen wie bei den PE-Aerogelen zu rechnen ist, zeigten sich große Unterschiede.

PTFE-Aerogele verlieren prozentual wesentlich mehr Masse als PE-Aerogele. So beträgt die Restmasse nach der Calcinierung bei 1000°C und einem PTFE-Gehalt von 5 wt% nur noch 58 %. Bei 15 wt% PTFE bleiben nur 26 % der Gesamtmasse des Gels erhalten und bei 25 wt% PTFE sind es gar nur 8,5 %. Der Massenverlust setzt allerdings erst bei ca. 450°C ein und verläuft dann wesentlich schneller als bei PE-Aerogelen. Bereits ab 550°C wird bis zum Erreichen der 1000°C kaum noch ein weiterer Massenverlust registriert. In diesem Temperaturintervall von 450°C bis 550°C werden alle organischen Bestandteile entfernt.

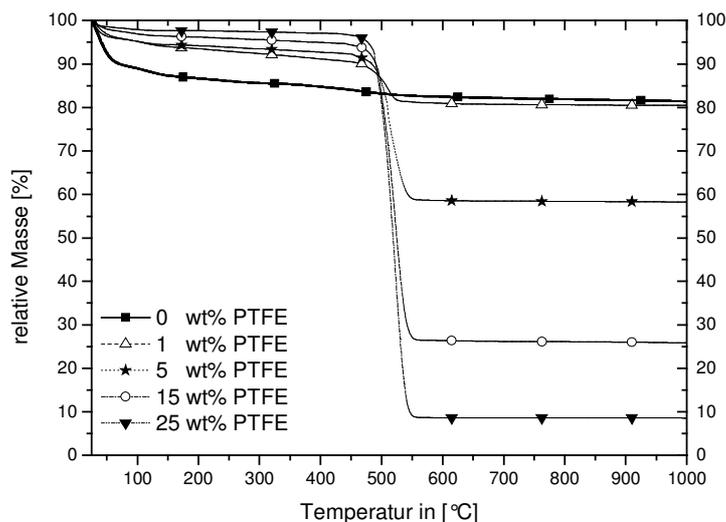


Abb. 82: Massenverlust der PTFE-Aerogele in Abhängigkeit von der Temperatur und der PTFE-Konzentration; 25°C bis 1000°C; 1 °C/min; kontinuierlicher Luftstrom; 50 wt% TGOS-Anteil

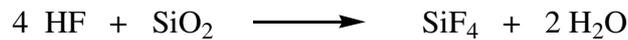
Der Massenverlust übersteigt aber sogar die Masse des in den Gelen eingebauten PTFE. Das bedeutet, dass außer dem PTFE noch weitere Substanz aus der Probe entfernt wird. Dabei kann es sich nur um SiO₂ handeln, da sonst keine weiteren Bestandteile in der Probe vorhanden sind.

Tabelle 13: Zusammensetzung der einzelnen PTFE-Aerogele; adsorbierte Menge Wasser; berechneter SiO₂-Anteil an der Gesamtmasse des Aerogels in [%]; gewogene Restmasse in [%] bei 1000°C

PTFE Anteil [wt%]	PTFE-Anteil [g]	SiO ₂ -Anteil [g]	adsorbiertes Wasser bei 50% rel Luftfeuchte [g]	SiO ₂ -Anteil am Aerogel bei 50% rel. Luftfeuchte [%]	gewogene Restmasse in [%] bei 1000°C
0%	0	0,534	0,1	84%	82
1%	0,05	0,534	0,1	78%	80
5%	0,25	0,534	0,1	60%	58
15%	0,75	0,534	0,1	39%	26
25%	1,25	0,534	0,1	28%	8,5

Bei ca. 500°C setzt die thermische Zersetzung des PTFE, welches sich im Silica-Gerüst befindet, ein. Die Reaktionsprodukte, die bei der Pyrolyse von PTFE entstehen sind für den zusätzlichen SiO₂-Verlust in der Probe verantwortlich. In der Literatur wird ab einer

Temperatur von 440°C eine thermische Zersetzung beschrieben.^[126] Neben hoch toxischem Fluorphosgen COF_2 entsteht unter anderem auch Fluorwasserstoff.^[127, 128] Letzteres ist vermutlich für die Zersetzung des Silica-Gerüsts verantwortlich und führt deshalb zu erhöhtem Massenverlust während der TGA. Fluorwasserstoff reagiert mit dem SiO_2 -Gerüst des Silica-Gels, wodurch Siliciumfluorid SiF_4 entsteht. Siliciumfluorid ist gasförmig und verflüchtigt sich aus der Probe.



Es kommt also ab einer Temperatur von ca. 475°C zur vollständigen Zersetzung der Probe. Aufgrund der hohen Toxizität der dabei entstehenden Produkte sollte dies in der Praxis vermieden werden. Die späteren Schmelzversuche wurden daher nur bis zu einer Temperatur von maximal 400°C durchgeführt.

Der bis 400°C auftretende Massenverlust in den PTFE-Aerogelen ist nur auf die Entfernung von Porenwasser zurückzuführen. In feuchter Atmosphäre ist dieser Massenverlust vollkommen reversibel. Selbst PTFE-Aerogele, die bei 370°C getempert wurden, erreichen in 50% rel. Luftfeuchte 24 Stunden danach durchschnittlich wieder über 99 wt% ihrer Ausgangsmasse. Der während des Temperns eintretende relative Massenverlust fällt mit zunehmendem PTFE-Gehalt geringer aus. Die Masse an entferntem Wasser ist stets in etwa dieselbe, da jedoch die Dichte der Aerogele steigt, sinkt der relative Massenverlust. In *Abb. 83* ist der relative Massenverlust der PTFE-Aerogele während der Trocknung im Hochvakuum bei unterschiedlichen Temperaturen bis 370°C dargestellt.

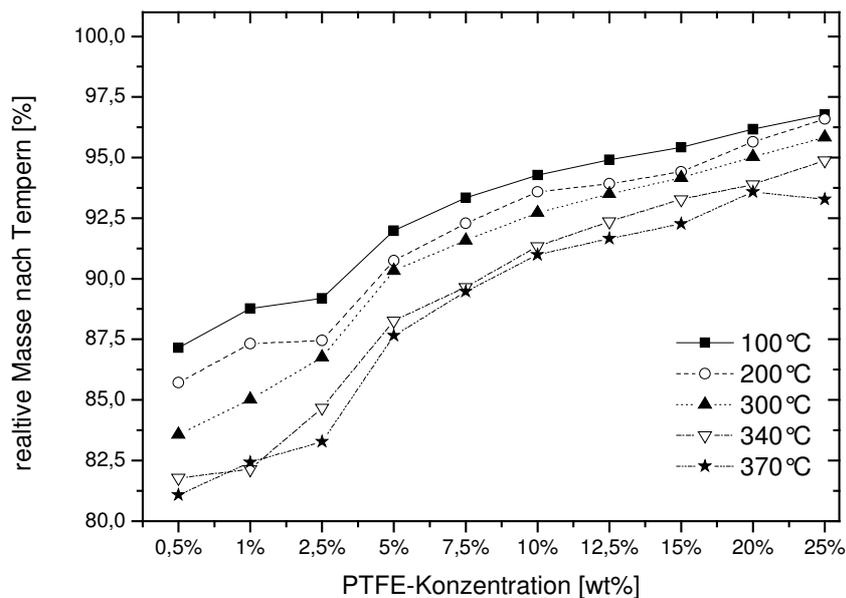


Abb. 83: Massenverlust der PTFE-Silica-Gele durch Tempern bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom PTFE-Gehalt; $T=100 - 370^\circ\text{C}$ nach einer Zeit von 10h im Hochvakuum

6.7.2. DSC - Messungen

Mittels DSC wurde ermittelt in welchem Temperaturbereich es in den Aerogelen zum Schmelzen des PE bzw. PTFE kommt. Wie in Kap. 3.6.2 beschrieben wurden die Proben mit einer Heizrate von 2 °C/min aufgeheizt. Da es beim ersten Aufheizen zu Ausdampfeffekten des in den Aerogelen adsorbierten Wassers und zu Umlagerungseffekten kommt, wurden insgesamt zwei Aufheiz- und Abkühlprozesse direkt nacheinander durchgeführt.

Die DSC-Messung eines SiO₂-Aerogels ohne Additive aus 50 wt% TGOS von 25°C bis 380°C zeigt während des ersten Aufheizens bei ca. 50- 150°C mit einem Maximum bei 99°C einen breiten, deutlichen endothermen Peak, der dem Verdampfen von Wasser bzw. auch restlichem Ethanol oder Aceton aus den Porenräumen des Aerogels zuzuordnen ist. In der Literatur ist für das Verdampfen von Wasser in einem Silicagel einen Temperaturbereich von 110-140°C angegeben.^[129, 130] Im zweiten Heizlauf ist dieser Peak nicht mehr vorhanden, da hier keine Lösungsmittel mehr im Gel adsorbiert waren. Außer dem Abdampfen von Lösungsmitteln sind keine weiteren endo- bzw. exothermen Prozesse zu erkennen.

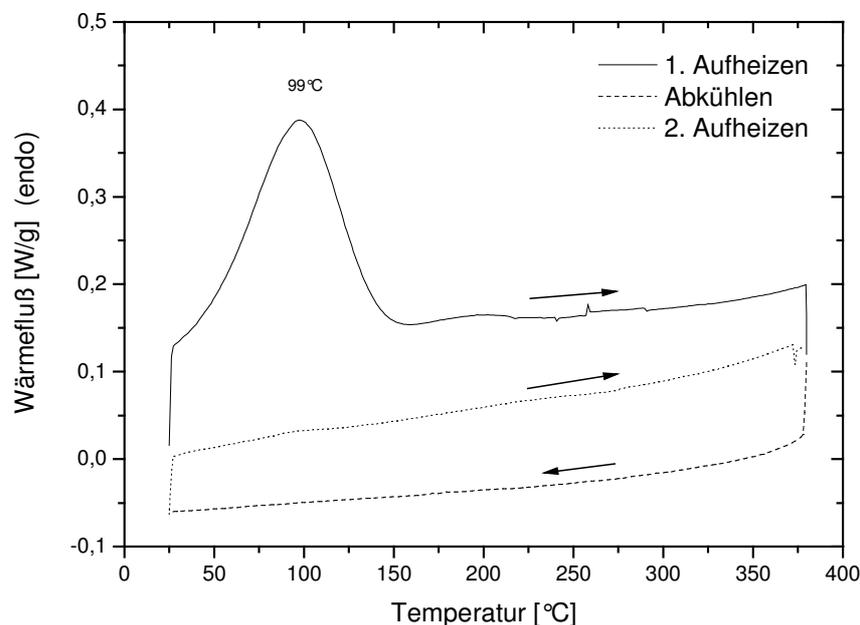


Abb. 84: DSC eines SiO₂-Aerogels: erstes Aufheizen von 25°C bis 380°C, Abkühlung auf 25°C und zweites Aufheizen auf 380°C

Im Gegensatz dazu zeigt sich sowohl beim ersten als auch beim zweiten Aufheizen eines Aerogels mit 20 wt% PE ein zusätzlicher Peak bei 132°C, der dem Schmelzen von PE zuordenbar ist. Zuvor sind zwei Peaks bei 92°C bzw. 108°C zu erkennen. Hier handelt es sich

vermutlich um verdampfendes Aceton/Ethanol bzw. Wasser, die wieder zu einem großen Peak zusammengelagert sind, jedoch diesmal zwei getrennte Maxima erkennen lassen. Beim Abkühlen der Probe wird bei ca. 113°C die Rekristallisation des PE als exothermer Peak beobachtet. Ein weiterer Peak eines exothermen Prozesses liegt bei 109°C bzw. 96°C, wo vermutlich wieder Wasser bzw. Aceton/Ethanol rekondensiert. Hier kommt es zur Rekondensation da die adsorbierten Flüssigkeitsmoleküle während des Aufheizens zwar verdampft wurden, jedoch noch nicht aus dem Probentiegel entwichen war, bevor die Abkühlung begann. Auch beim zweiten Aufheizvorgang ist wieder ein sehr breiter Lösungsmittelbauch von 89°C bis 110 °C zu erkennen, was belegt, dass diese beim ersten Aufheizen nicht vollständig aus der Probe entfernt wurden. Der PE-Schmelzpeak ist beim zweiten Aufheizen geringer als der beim ersten, da beim Abkühlen der PE-Schmelze nicht mehr alle PE-Moleküle kristallisieren, sondern teilweise amorph bleiben. Der Schmelzbereich von amorphem PE liegt unterhalb von kristallinem PE.

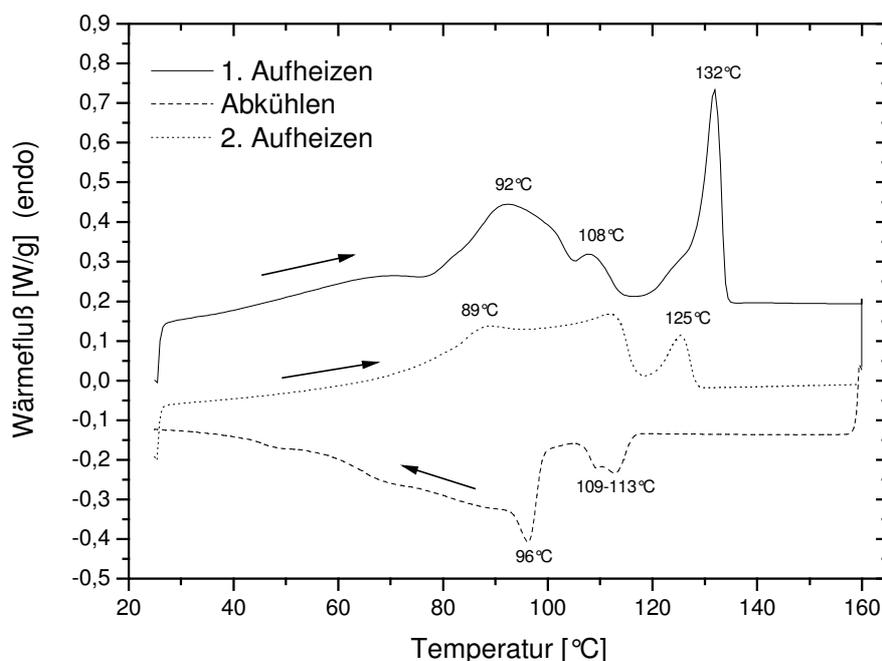


Abb. 85: DSC eines SiO₂-Aerogels mit 20 wt% PE-Einbau: erstes Aufheizen von 25°C bis 160°C, Abkühlung auf 25°C und zweites Aufheizen auf 160°C

Auch bei der DSC eines 30 wt% PTFE-Aerogels ist der PTFE-Schmelzpeak beim zweiten Aufheizen geringer als beim ersten Mal. Dürrschmidt, der den Schmelzprozess der PTFE-Partikel auf einer Glasoberfläche näher untersuchte, zeigte, dass die PTFE-Partikel nahezu 100% kristallin sind. Durch das Erhitzen über T_g und anschließendes Abkühlen liegt der Kristallinitätsgrad des PTFE nur noch bei ca. 30%, da nicht alle PTFE-Moleküle wieder kristallisieren.^[125] Die beim zweiten Aufheizen beobachtete Schmelzpeak liegt um ca. 15°C

tiefer. Dies ist eine Folge der geringeren Kristallinität des PTFE nach dem ersten Schmelzvorgang.

Der Schmelzpeak liegt bei ca. 334°C und beim Abkühlen wird bei ca. 307°C eine Rekristallisation der PTFE-Polymere beobachtet. Da hier auf 380°C aufgeheizt wurde, wurden auch alle Lösungsmittelsuren aus dem Probenriegel entfernt, sodass es beim zweiten Aufheizen keinen derartigen Peak mehr gibt.

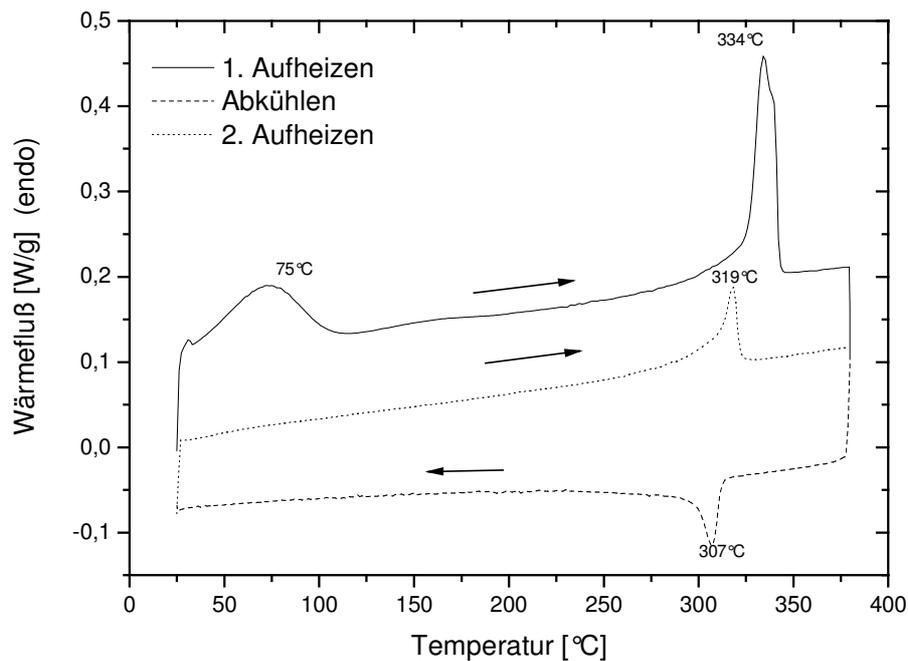


Abb. 86: DSC eines SiO_2 -Aerogels mit 30 wt% PTFE-Einbau: erstes Aufheizen von 25°C bis 380°C, Abkühlung auf 25°C und zweites Aufheizen auf 380°C

6.7.3. Schmelzversuche

Wie in den DSC-Messungen ermittelt wurde, sind für ein Verschmelzen der einzelnen Polymerpartikel im Aerogel Temperaturen oberhalb von 125°C für PE- bzw. oberhalb von 330°C für PTFE-Partikel erforderlich. Da es aber oberhalb von 200°C bei PE und 440°C bei PTFE zur Zersetzung der Materialien kommt, wurden für die Schmelzversuche 160°C im Falle von PE und 400°C im Falle von PTFE angewendet. Die Hybrid-Aerogele wurden hierzu nach der überkritischen Trocknung in einen Autoklaven gebracht, der anschließend evakuiert und mehrmals mit Stickstoff gespült wurde. Anschließend wurde der Autoklav auf 160°C bzw. 400°C aufgeheizt und die Temperatur für ca. 4 Stunden gehalten, bevor langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Während des gesamten Vorgangs wurde der Autoklav kontinuierlich evakuiert.

Nach der Temperung haben sich die typischen Eigenschaften der Aerogele, wie z.B. geringe mechanische Belastbarkeit und hohe Sprödigkeit teilweise geändert. Die mechanische Festigkeit hat sich bei allen Aerogelen verbessert. Eine deutliche Steigerung tritt jedoch erst oberhalb von 25 wt% Polymeranteil ein. Die hierbei erhaltenen Aerogele sind nicht mehr spröde und zeigen teilweise elastische Eigenschaften. Die größten Veränderungen sind bei einem Aerogel mit 30 wt% PTFE festzustellen.

In elektronenmikroskopischen Aufnahmen der so behandelten Aerogele kann der Grund für die Änderung der mechanischen Eigenschaften gezeigt werden. Durch das Erhitzen der PTFE-Aerogele auf 400°C kam es zu einem Verschmelzen der PTFE-Partikel in der Silica-Matrix. Es ist ein PTFE-Netzwerk im SiO₂-Netzwerk entstanden. In *Abb. 87* sind deutlich die faserigen Strukturen des PTFE-Netzwerks zu erkennen.

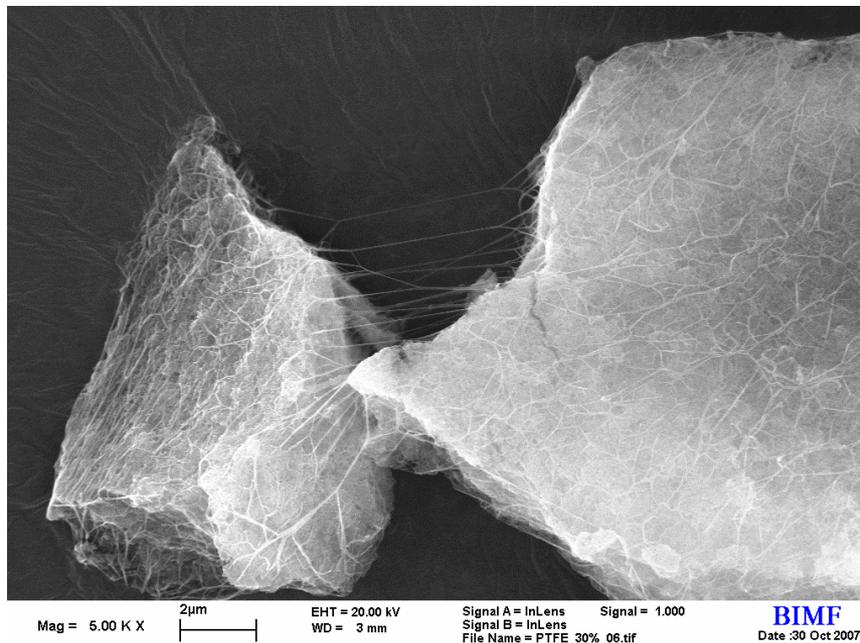


Abb. 87: REM-Aufnahme eines gebrochenen 30 wt% PTFE Aerogels in 5.000-facher Vergrößerung; getempert bei 400°C für 4 h

Zwischen den beiden Bruchstücken sind auch PTFE-Fasern zu sehen, die während der Probenpräparation gestreckt wurden, als das Hybridmaterial in Bruchstücke zerkleinert wurde. In höheren Vergrößerungen ist zu erkennen, dass diese PTFE-Fasern das gesamte SiO₂-Netzwerk durchziehen, jedoch nicht mit diesem verbunden sind. Es liegt also ein PTFE-Netzwerk vor. Von den vor dem Schmelzen in den REM-Aufnahmen gezeigten PTFE-Partikeln ist nichts mehr zu sehen. Diese sind vollständig zu PTFE-Fasern verschmolzen. Der Durchmesser der Fasern kann an den REM-Aufnahmen auf wenige nm bis zu ca. 50 nm bestimmt werden, siehe *Abb. 88*. Die Durchmesser der PTFE-Fasern sind einiges geringer als die Durchmesser der PTFE-Partikel, aus denen die Fasern verschmolzen sind. Während des

6. Einbau hydrophober organischer Polymere

Temperns muss es demnach zu einer eindimensionalen Streckung der einzelnen PTFE-Partikel gekommen sein, wodurch sich der Durchmesser verringert hat. Dürrschmidt zeigte, dass es bei Temperung der PTFE-Partikel auf einem Glasträger zunächst zur Bildung von wurmartigen Strukturen kommt, die aus mehreren miteinander aggregierten PTFE-Partikeln bestehen. Der Durchmesser dieser Strukturen liegt im Bereich der Partikelgrößen der PTFE-Partikel. Bei weiterer Temperung wachsen die wurmartigen Strukturen dann zu PTFE-Fasern. [125]. Warum die in der SiO₂-Matrix gebildeten Fasern sehr viel dünner sind, als die PTFE-Partikel, ist mit dieser Erklärung allein nicht zu verstehen.

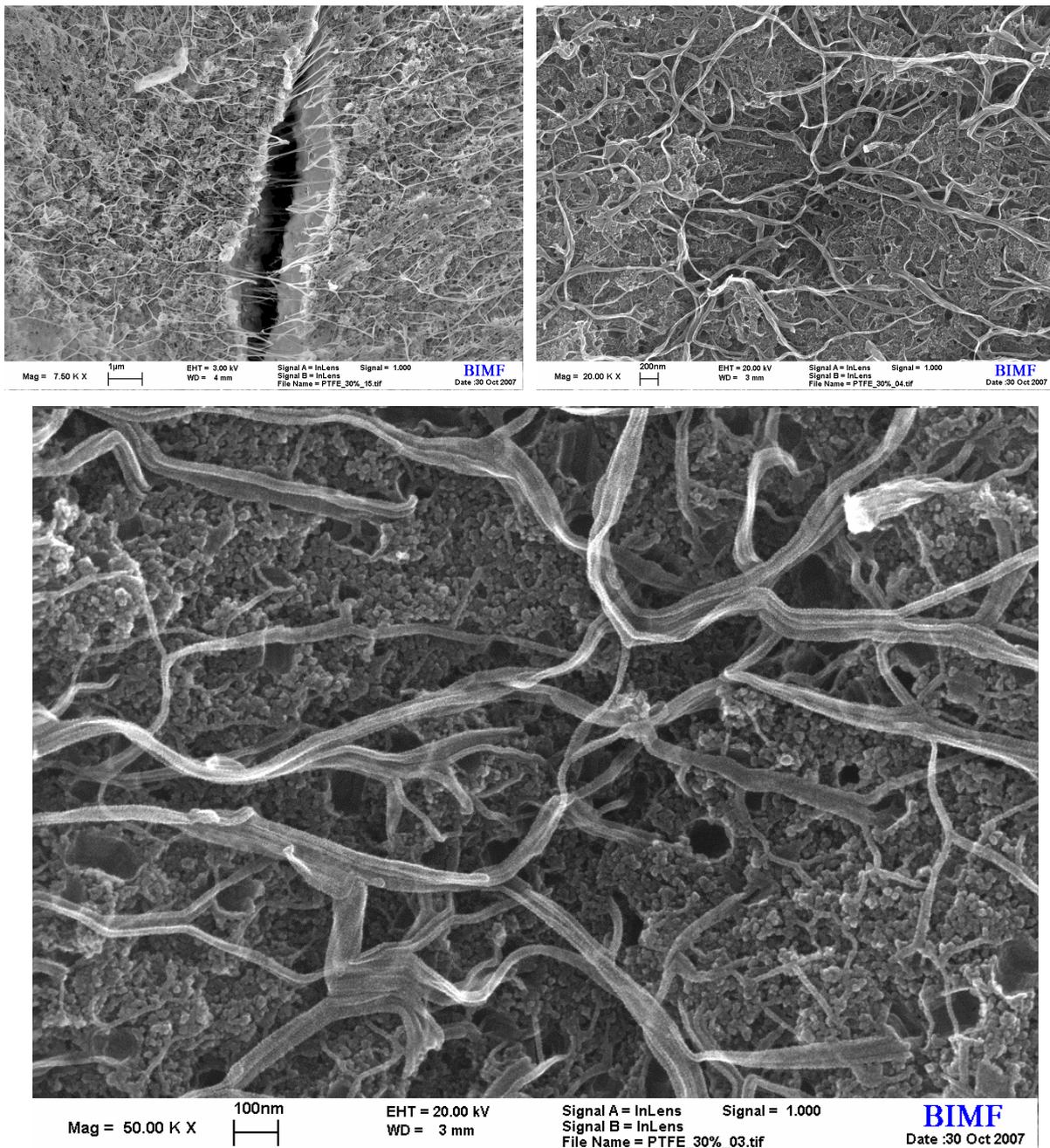


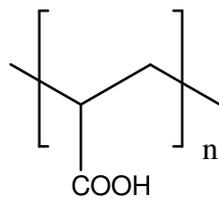
Abb. 88: REM-Aufnahme eines gebrochenen 30 wt% PTFE Aerogels in 7.500-facher Vergrößerung (links oben); 20.000-facher Vergrößerung (rechts oben) und 50.000-facher Vergrößerung (unten); getempert bei 400°C für 4 h

In Aerogelen mit weniger als 20 wt% Polymeranteil sind die Faserstrukturen nur wenig ausgeprägt und nicht homogen im gesamten SiO₂-Netzwerk verteilt. Aufgrund des großen Teilchenabstandes der Polymerpartikel konnten diese während des Temperns nicht gut miteinander verschmelzen. Es sind Inseln mit guter Faserstruktur zu sehen und Inseln ohne nennenswerte Fasern. Die mechanische Stabilität, die durch die PTFE-Fasern bedingt ist, ist in diesen Hybridgelen bei weitem nicht so gut wie in Gelen mit Polymeranteilen über 25 wt%, die homogen von den Fasern durchzogen sind. Es ist zu erwarten, dass bei noch weiterer Erhöhung des PTFE-Anteils in den nassen Gelen nach dem Trocknen und dem Tempern noch stabilere Materialien erhalten werden können, da dann noch deutlich mehr PTFE-Fasern entstehen würden. Um dies zu erreichen müssten jedoch PTFE-Dispersionen mit höheren Feststoffgehalten oder gar PTFE-Nanopulver eingesetzt werden. Ähnliches gilt für PE-SiO₂-Hybridmaterialien. Aufgrund der geringeren Polymerkonzentration in der Dispersion und den wesentlich größeren Teilchendurchmessern kam es zu keiner derart guten Faserbildung wie in den hochkonzentrierten PTFE-SiO₂-Hybridgelen. Große Dispersionsteilchen sind für eine gute Faserbildung weniger gut geeignet, da bei gleicher Polymerkonzentration der mittlere Teilchenabstand im Gel wesentlich höher ist, als bei der höheren Anzahl an kleinen Polymerpartikeln.

7. Einbau hydrophiler organischer Polymere

Für die Anwendung der Silica-Gele als Anti-Fogging-Filme wurden bisher in Kapitel 5 zwei Vertreter der seitenkettenmodifizierten Silica-Gele näher untersucht, die jedoch auch keine Erhöhung der Adsorptionsleistung der Filme bewirken und die Schrumpfung während der Adsorption nicht verhindern können. Die in Kap. 6 eingebauten hydrophoben Polymere führen zwar zu stabileren SiO_2 -Netzwerken, die Adsorption wird aber nicht gesteigert. Eine andere Art der Modifizierung liegt im Einbau organischer Polymere in das Silika-Netzwerk. Da die hydrophilen Polymere selbst Wasser adsorbieren können und dabei quellen, wäre es möglich die Schrumpfung der Aerogele während der Wasseradsorption zu unterdrücken und die absolute Wasseradsorption der Hybridgele zu steigern.

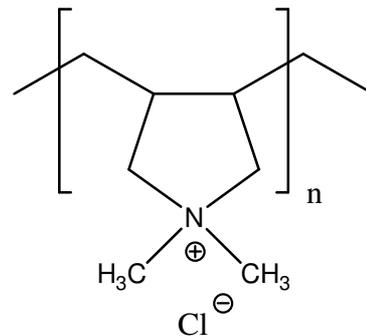
Um dies zu erreichen wurden dem Silica-Sol zwei verschiedene Polymere zugesetzt. Es handelt sich um Polyacrylsäure (PAA) und Polydiallyldimethyl-ammoniumchlorid (P-DADMAC). Wie in Kap. 2.2.2 beschrieben wird das Polymer dabei vom „wachsenden“ SiO_2 Netzwerk umschlossen. Das Polymer ist dabei zunächst nicht wie die hydrophilen Seitenketten der modifizierten Precursormoleküle fest an das Netzwerk gebunden, sondern in einem gewissen Rahmen frei beweglich. Im Folgenden wurden die Auswirkungen der Polymere auf das Wachstum und die Struktur der entstehenden Silika-Gele näher untersucht.



PAA

$$M_w = 250.000 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Einheit}} = 72 \text{ g/mol}$$



P-DADMAC

$$M_{\text{Einheit}} = 147,6 \text{ g/mol}$$

Als Basis für die synthetisierten Gele diente wiederum ein Silica-Sol mit 50 wt% TGOS. Die anderen 50 wt% bestehen aus Wasser und Polymer. Die maximal mögliche Menge an Polymer, die eingebaut werden kann, beträgt demnach 50 wt%. Da jedoch zur Hydrolyse des Silica-Precursors Wasser benötigt wird, und die Polymere nur in wässriger Lösung mit 35 wt% (PAA) bzw. 41,7 wt% (P-DADMAC) zur Verfügung standen, reduziert sich die Maximalmenge an einbaubarem Polymer auf 15 wt% PAA bzw. 20 wt% P-DADMAC.

Es wurde so vorgegangen, dass in einem Rollrandglas zunächst unterschiedliche Mengen an Polymer in Wasser gelöst und homogenisiert wurden. Anschließend wurde der Precursor zugegeben und der Ansatz 10 Minuten lang gerührt, bevor der pH-Wert bestimmt und 5g des Sols in ein sauberes Rollrandglas umpipettiert wurden. Alle Massenangaben in wt% beziehen sich auf die Gesamtmasse des nassen Gels, bestehend aus TGOS, Wasser und Polymer.

7.1. Charakterisierung der nassen Gele

7.1.1. Polyacrylsäure

Alle hergestellten Silica-Sole sind zunächst optisch transparent. PAA bewirkt jedoch nach einiger Zeit eine Trübung des Gels. Die Trübung setzt vor der Gelierung ein und entsteht umso früher, je mehr PAA im Sol ist. 6 Monate nach der Herstellung sind alle Gele ab einem PAA-Gehalt von 2,5 wt% trüb. Unterhalb dieser Konzentration ist zwar der in den Gelen übliche Blaustich zu erkennen, eine Trübung tritt jedoch nicht auf, siehe Abb. 89. Da diese Trübungen auch bei der Herstellung von Filmen aus diesem Silica-Solen auftreten, ist in einem späteren Kapitel der Arbeit in *Abb. 153* die zeitliche Entwicklung der Trübung dargestellt.

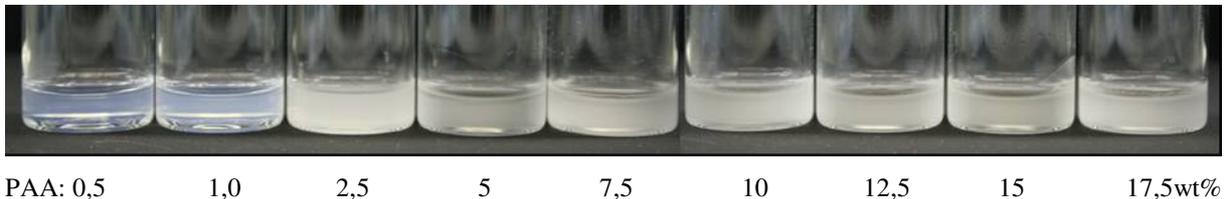


Abb. 89: Fotografien der Silica-Gele mit PAA 6 Monate nach der Herstellung

Die Gelierzeiten der Gele steigen zunächst im Vergleich zu einem Gel ohne Polyacrylsäure, das ca. 200 Minuten bis zur Gelierung benötigt, auf bis zu 3300 Minuten bei 2 wt% PAA steil an. Durch weitere Erhöhung der PAA-Konzentration sinken die Gelierzeiten dann wieder. So wird bei Zugabe von 5 wt% PAA eine Gelierzeit von 2280 Minuten, bei 10 wt% 1440 Minuten und bei 15 wt% schließlich 1140 Minuten erreicht. Die Gelierzeiten bleiben also über dem Wert des reinen SiO₂-Gels ohne Additiv.

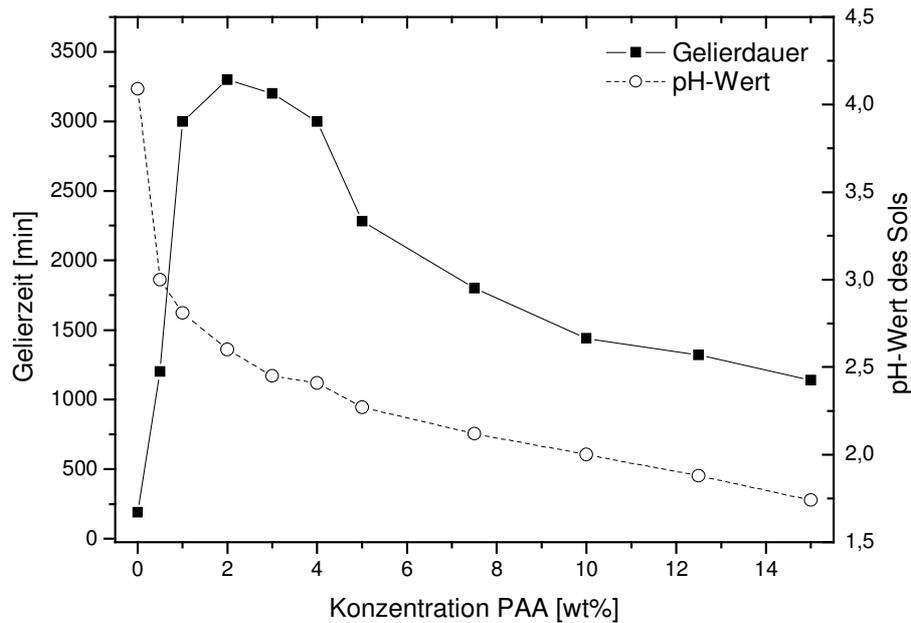


Abb. 90: Gelierdauer und pH-Werte der Silica-Sole mit 50 wt% TGOS in Abhängigkeit von der PAA-Konzentration (25°C)

Für die Erklärung dieses Gelierzeiten-Verlaufs muss der pH-Wert der Silica-Sole nach Zugabe von PAA mit in Betracht gezogen werden. Die Abhängigkeit der Gelierzeit vom pH-Wert des Sols wurde in Kap. 4.1 untersucht. Die pH-Werte der Silica-Sole mit PAA fallen mit steigender PAA-Konzentration. Die Kurve zeigt eine exponentielle Abnahme des pH-Wertes. Während ein reines Silica-Sol ohne PAA einen pH Wert von ca. 4,1 zeigt, fällt dieser bereits bei Zugabe von 0,5 wt% PAA auf ca. pH = 3. Die Abnahme des pH-Werts bedingt längere Gelierzeiten. Durch weitere Zugabe von PAA sinkt der pH-Wert noch weiter, so dass bei 15 wt% PAA schließlich ein pH-Wert von ca. 1,75 erreicht wird. Dies entspricht auch den Erwartungen, da es sich bei PAA um eine Säure handelt. Im Laufe der Erhöhung des PAA-Anteils fällt der pH-Wert also unter 2,5. Dies entspricht dem isoelektrischen Punkt der Kieselsäure. Bei 3 wt% PAA beträgt der pH-Wert 2,45. Wie gezeigt wurde, beginnt unterhalb dieses pH-Werts der säurekatalysierte Mechanismus der Kondensation zum Tragen zu kommen. In Folge nehmen die Gelierzeiten bei weiter fallenden pH-Werten wieder ab, erreichen jedoch nicht die im Verhältnis sehr kurze Gelierzeit eines Sols ohne PAA. Der Verlauf der Gelierungskurve ist also vollständig durch die fallenden pH-Werte zu erklären. Es sieht so aus als hätte die Struktur des Polymers kaum Einfluss.

Um die Trübung der Gele zu unterdrücken wurden zusätzliche Gele mit teilweise titrierter PAA hergestellt. Dazu wurde der PAA exakt die Menge an NaOH zugesetzt, die benötigt wird, um 10, 20, 30 und 50% aller Carboxy-Gruppen in die entsprechenden Carboxylat-

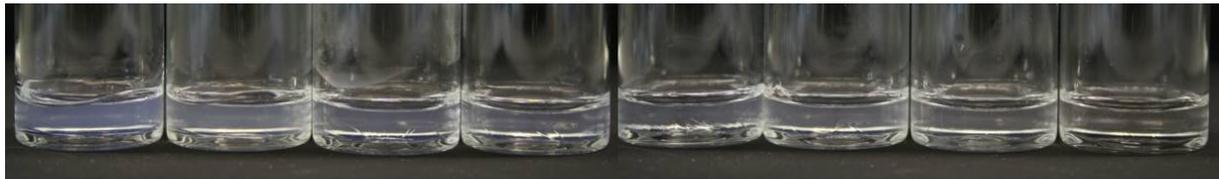
Gruppen zu überführen. Mit den so erhaltenen hochkonzentrierten, partiell titrierten Polyacrylsäurepolymeren wurden wiederum Silica-Gele hergestellt.

Dabei stellte sich heraus, dass die Trübung der nassen Gele ab einem Titrationsgrad von $\alpha=0,2$ der PAA ausbleibt. *Abb. 92* zeigt die Fotografien der nassen Gele bei einem Titrationsgrad der Polyacrylsäure von 0,3. Hierbei ist keine Trübung mehr zu erkennen. Bei einem Titrationsgrad von 0,1 zeigen nur noch Gele mit einer PAA Konzentration oberhalb von 12,5 wt% eine Trübung, siehe *Abb. 91*.



PAA: 0,5 1,0 2,5 5 7,5 10 12,5 15 wt%

Abb. 91: Fotografien der Silica-Gele mit 10% titrierter PAA 6 Monate nach der Herstellung



PAA: 0,5 1,0 2,5 5 7,5 10 12,5 15 wt%

Abb. 92: Fotografien der Silica-Gele mit 30% titrierter PAA 6 Monate nach der Herstellung

Die Gelierzeiten der PAA-Silica-Sole sinken mit steigendem Titrationsgrad der PAA. Während die nicht titrierte PAA aufgrund ihres niedrigen pH-Wertes eine starke Erhöhung der Gelierzeiten des Silica-Sols bewirkt, fallen die Gelierzeiten bereits bei einem Titrationsgrad von 0,1 sehr stark ab. Bereits bei 0,5 wt% PAA benötigt das Sol nur noch 75 Minuten bis zur Gelierung, bei 10 wt% PAA schließlich nur noch 15 Minuten. Noch kürzere Gelierzeiten werden bei einem Titrationsgrad der PAA von 0,2 registriert. Hier dauert es bei 0,5 wt% PAA nur noch 41 Minuten, bei 10 wt% sogar nur noch 2 Minuten bis zum Gelübergang. Die PAA-TGOS-Gele mit einem Titrationsgrad der PAA von 0,3 bzw. 0,5 konnten schließlich nur noch auf Eis hergestellt werden, da bei Raumtemperatur sofort nach Zugabe der PAA in das TGOS-Sol eine Gelierung stattfindet.

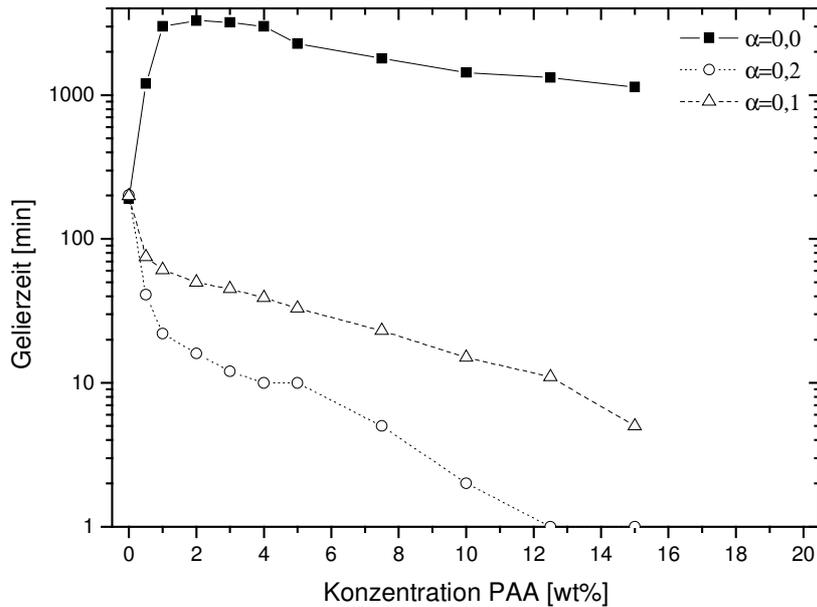


Abb. 93: Gelierzeiten der PAA-TGOS-Sole in Abhängigkeit der PAA-Konzentration und des Titrationsgrades der PAA (50 wt% TGOS, 25°C)

Der pH-Wert der PAA nach geringer Zugabe von NaOH sehr steil an. Bei einem Titrationsgrad von 0,1 liegt der pH-Wert der Lösung bei ca. 4, bei einem Titrationsgrad von 0,2 sogar darüber. Die Abnahme der Gelierzeiten ist demnach pH-bedingt. Zusätzlich werden bei Zugabe der titrierten PAA-Lösungen in das Silica-Sol auch Ionen mit eingebracht. Die Konzentration der im Sol vorhandenen Na^+ -Ionen nimmt mit steigendem PAA-Gehalt zu und liegt bei 10 wt% titrierter PAA bei einem Titrationsgrad von 0,1 bei 0,14 mol/l. Bei einem Titrationsgrad der PAA sind es sogar 0,28 mol/l an. Wie in Kap. 4.1 gezeigt wurde, bewirken derart hohe Salzkonzentrationen eine deutliche Reduzierung der Gelierzeit. Die sinkenden Gelierzeiten sind hier also zum einen auf den steigenden pH-Wert, zum anderen auf die stetig ansteigende Salzkonzentration zurückzuführen.

Unabhängig vom Titrationsgrad schrumpfen alle hergestellten Hybridgele bis zu einer PAA-Konzentration von ca. 12,5 wt%. Oberhalb dieser Konzentration lösen sich die Gele nicht mehr vom Glasrand.

7.1.2. P-DADMAC

Auch mit Poly(diallyl-dimethylammoniumchlorid) als Additiv konnten optisch transparente Gele hergestellt werden. Es wurden Gele bis zu einem maximalen P-DADMAC Gehalt von 20 wt% hergestellt. Im Unterschied zu den PAA-Gelen bleiben diese auch transparent und zeigen selbst nach Monaten keinerlei Trübung. Da das Polymer einen leichten Gelbstich hat, zeigen auch Gele mit hohen Konzentrationen an P-DADMAC eine leichte Gelbfärbung.

7. Einbau hydrophiler organischer Polymere

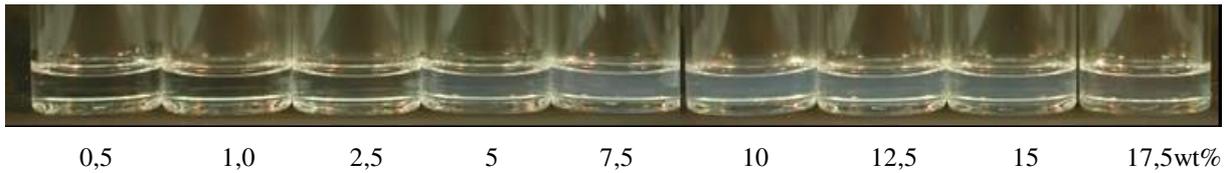


Abb. 94: Fotografien der Silica-Gele mit unterschiedlichen Mengen an P-DADMAC 3 Monate nach der Herstellung

Zu beachten ist hierbei, dass es zu keinem Ausfällen des Polyelektrolyten aus der Silica-Lösung kommt. Das während der Hydrolyse des TGOS freigesetzte Ethylenglykol verringert die Löslichkeit des Polyelektrolyten nicht. Im Gegensatz dazu werden entsprechende Silica-Gele, in denen als Silica-Precursor TEOS zum Einsatz kam, bereits nach kurzer Zeit milchig weiß. Das dort freiwerdende Ethanol senkt die Löslichkeit des Polyelektrolyten. Es kommt zur Ausfällung.

Die Gelierzeiten sinken ausgehend von einem Sol ohne P-DADMAC (210 Minuten) bis zu einem Additivgehalt von 7,5 wt% exponentiell auf nur noch 86 Minuten. Bei weiterer Erhöhung des Polymergehalts steigen die Gelierzeiten dann wieder linear an. Ab 15 wt% benötigen die Gele mit ca. 240 Minuten mehr Zeit zur Gelierung als ohne jegliches Additiv. Bei 20 wt% P-DADMAC werden sogar Gelierzeiten von 340 Minuten erhalten. Die pH-Werte der Sole fallen dabei von ca. 4,1 ohne Additiv auf 3,6 bei 0,5 wt% Additiv. Bei höheren P-DADMAC Gehalten stagnieren die resultierenden pH-Werte auf einem Niveau von ca. 3,2.

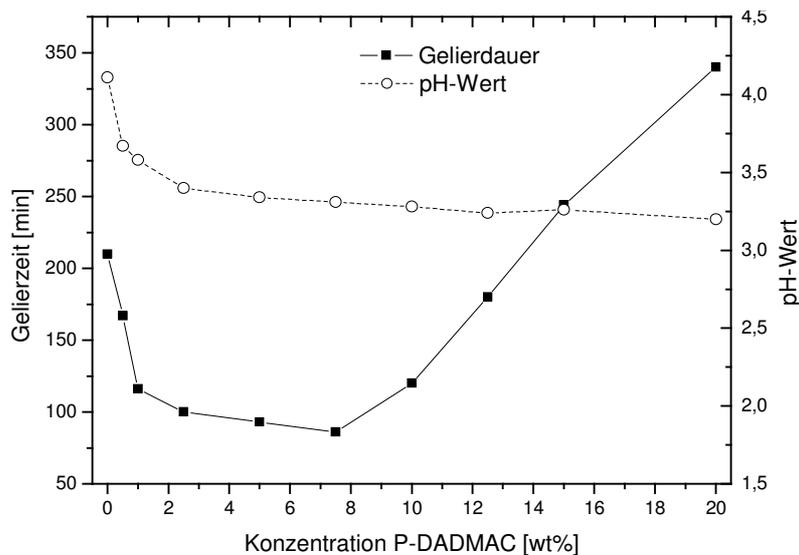


Abb. 95: Gelierzdauer und pH-Werte der Silica-Sole mit 50 wt% TGOS in Abhängigkeit von der P-DADMAC Konzentration (25°C)

Da der pH-Wert des reinen Polymers in wässriger Lösung im sauren Bereich liegt, kann der Abfall des pH-Werts im Silica-Sol nach P-DADMAC Zugabe erklärt werden. Wieso jedoch in Folge dessen die Gelierzeiten fallen ist damit nicht zu erklären, da ein Sinken des pH-Werts, wie bereits erläutert, eigentlich zu einer verlängerten Gelierzeit führen müsste. Bei P-DADMAC handelt es sich um ein polymeres quaternisiertes Ammoniumsalz. Wie in Kap. 4.1 gezeigt bedingen quaternisierte Ammoniumsalze genau wie auch andere Salze in niedrigen Konzentrationen keine Veränderung der Gelierdauer. In hohen Konzentrationen behindern diese Ammoniumsalze jedoch die Kondensationsreaktionen und verlängern damit die Gelierzeit. Dadurch kommt auch der Anstieg der Gelierzeiten der Silica-Sole nach Zugabe von mehr als 7,5 wt% P-DADMAC zustande. 7,5 wt% des Polymers bedingen eine Konzentration der Ammoniumsalzgruppen im Silica-Sol von 0,5 mol/l. Wie in *Abb. 20* gezeigt ist dies genau die Konzentration, ab der auch bei Zugabe monomolekularer Ammoniumsalze in ein Silica-Sol die Gelierzeiten deutlich zu steigen beginnen. Aus diesen Ergebnissen ist zu folgern, dass polymere quaternäre Ammoniumsalze dieselben Auswirkungen auf die Gelierdauer haben, wie auch die monomolekularen.

Die P-DADMAC-Silica-Gele zeigen im nassen Zustand auch 2 Jahre nach der Herstellung keine Schrumpfung. Bis zu einem P-DADMAC Gehalt von 7,5 wt% sammelt sich zwar etwas Porenflüssigkeit auf dem Gel, das Gel löst sich jedoch nicht vom Glasrand.

7.2. Rheologie

Für die rheologischen Messungen des PAA-TGOS-Systems wurde Polyacrylsäure mit einem Titrationsgrad von 0,1 gewählt, da die Gelierzeiten der Systeme mit untitrierter PAA für eine vollständige Messung zu lange wären. Höhere Titrationsgrade führen umgekehrt zu sehr kurzen Gelierzeiten, was die Rheologie ebenfalls nahezu unmöglich macht, da die Proben bereits während des Befüllens des Rheometers gelieren.

Abb. 96 zeigt den Anstieg des elastischen Moduls unterschiedlicher PAA-TGOS-Sole im Verlauf der Zeit in Abhängigkeit von der PAA-Konzentration. Der Anstieg von G' beginnt mit steigender PAA-Konzentration früher. Quantitative Aussagen sind kaum möglich, da der Beginn des Anstiegs von G' in allen Systemen mit PAA bereits nach kurzer Zeit beginnt. Dies bestätigt auch die verkürzten Gelierzeiten dieser Systeme im Vergleich zu einem reinen TGOS-Sol. Die Maximalwerte, die G' während der Messung erreicht, sinken mit steigender PAA-Konzentration. Der Trend ist jedoch nicht ganz eindeutig. Bei PAA-Konzentrationen

von weniger als 12,5 wt% erreicht G' höhere Werte als ein reines 50 wt% TGOS-Sol. Wie bereits geschildert liegt dies jedoch vor allem daran, dass die Aushärtung des reinen TGOS-Sols nur über kurze Zeit verfolgt werden konnte, da dann Synärese einsetzt. Es ist also auch bei einem TGOS-Gel mit höheren Werten als 300.000 Pa zu rechnen. Durch die Zugabe von 1 wt% PAA erreicht G' 336.000 Pa. Bei 5 wt% PAA sind es 403.000 Pa und bei 10 wt% PAA 360.000 Pa. Durch weitere Erhöhung des PAA-Anteils sinkt G' dann sehr deutlich auf nur noch ca. 109.000 Pa bei 15 wt% PAA.

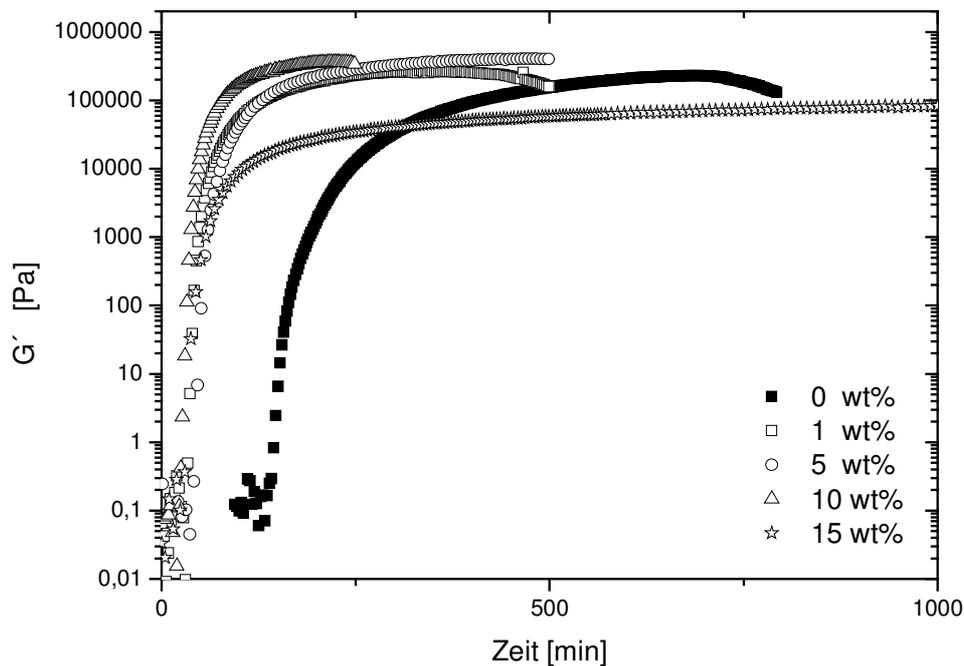


Abb. 96: : Rheogramme der Sol-Gel Übergänge verschiedener TGOS-Sole (50 wt%) in Abhängigkeit von der PAA-Konzentration in [wt%] (Kegel-Platte-Geometrie, 1% Deformation, 1 Hz, 25°C, Wasser pH 7 ; PAA $\alpha=0,1$)

Die Zugabe von P-DADMAC in die TGOS-Sole führt zu einem ähnlichen rheologischen Verhalten. Auch hier liegen die Werte bei geringen Polymerkonzentrationen über dem Wert eines reinen TGOS-Sols. Innerhalb der Reihe der Sole mit P-DADMAC sinken die Maximalwerte von G' mit steigender P-DADMAC-Konzentration jedoch stetig. Bei 20 wt% P-DADMAC-Gehalt erreicht G' nur noch einen Wert von ca. 105.000 Pa. Detaillierte Werte der einzelnen Gele sind in Tabelle 15 zu finden.

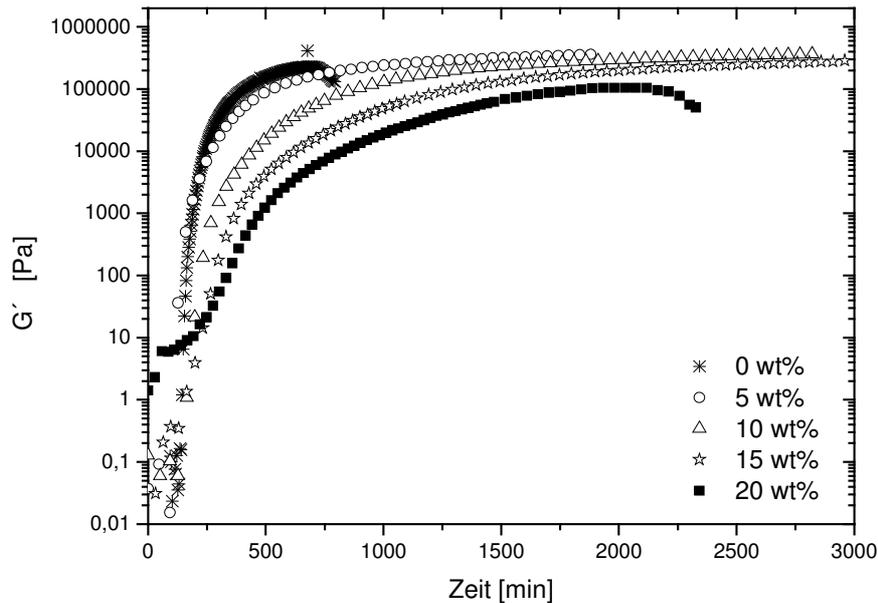


Abb. 97: Rheogramme der Sol-Gel Übergänge verschiedener TGOS-Sole (50 wt%) in Abhängigkeit von der P-DADMAC-Konzentration in [wt%] (Kegel-Platte-Geometrie, 1% Deformation, 1 Hz, 25°C, Wasser pH 7)

Die Zugabe der hydrophilen Polymere führt, wie die rheologischen Messungen gezeigt haben, zu einer Reduktion der mechanischen Stabilität der nassen Gele. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn der Zusatz von Polymeren zu weniger Verknüpfungsstellen der SiO_2 -Cluster führt. Wie die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen (folgend) lagern sich die Polymere bevorzugt auf die Oberfläche der SiO_2 -Cluster auf und behindern somit die Kondensation der einzelnen SiO_2 -Cluster. Der mit steigendem P-DADMAC-Gehalt langsamer werdende Anstieg von G' ist ein Indiz hierfür, siehe Abb. 97. P-DADMAC ist aufgrund seiner chemischen Struktur besonders gut in der Lage mit der Oberfläche der SiO_2 -Cluster zu reagieren. Wie bereits beschrieben kann es bei Salzzugabe in das Silica-Sol zu einem Ionentausch an der Oberfläche der Silica-Cluster kommen. Die Kationen werden adsorbiert und H^+ -Ionen in die Lösung freigesetzt. Da es sich bei P-DADMAC um einen kationischen Polyelektrolyten handelt, wird kann dieser auf diese Art an die Oberfläche der SiO_2 -Cluster gebunden werden. Es werden weniger Verknüpfungsstellen zwischen den einzelnen, von P-DADMAC umhüllten SiO_2 -Clustern ausgebildet als es in einem reinen TGOS-Gel der Fall ist. Die Stabilität nimmt ab.

7.3. Überkritische Trocknung

Durch das überschichten der Gele mit Aceton in Vorbereitung auf die überkritische Trocknung kommt es sowohl bei den P-DADMAC-Gelen als auch bei den PAA-Gelen zu starker Schrumpfung. Die Adhäsion der Gele an den Glasrand ist dabei so groß, dass es durch

die Schrumpfung zu Rissen im Gelkörper kommt, während Teile des Gels am Glas haften bleiben. Die gute Adhäsion ist auf die zugesetzten Polymere zurückzuführen, da reine SiO_2 -Gele sich leicht von der Glaswand lösen. Um homogene getrocknete Gele zu erhalten wurden alle Gele daher nochmals in Polyethylen-Bechern identischer Größe hergestellt und mit Aceton ausgetauscht, bevor Sie überkritisch getrocknet wurden. Die Gele blieben so rissfrei. Durch das Entfernen der Hydrathüllen der eingelagerten Polymere trüben sich die Gele nach Kontakt mit Aceton von Rand her ein. Nach mehrmaligem Aceton-Austausch sind die Gele milchig weiß. Diese Trübung ist auch in den getrockneten Aerogelen vorhanden. Während die P-DADMAC-Aerogele ab 2,5 wt% Polymergehalt dabei eher milchig trüb sind und noch leicht opak-transparent erscheinen, siehe *Abb. 99*, sind die PAA-Aerogele bereits ab 2,5 wt% Polymer absolut weiß, siehe *Abb. 98*.



Abb. 98: Fotografien der getrockneten Aerogele mit steigendem PAA-Gehalt von links nach rechts (0,5% - 15% PAA)

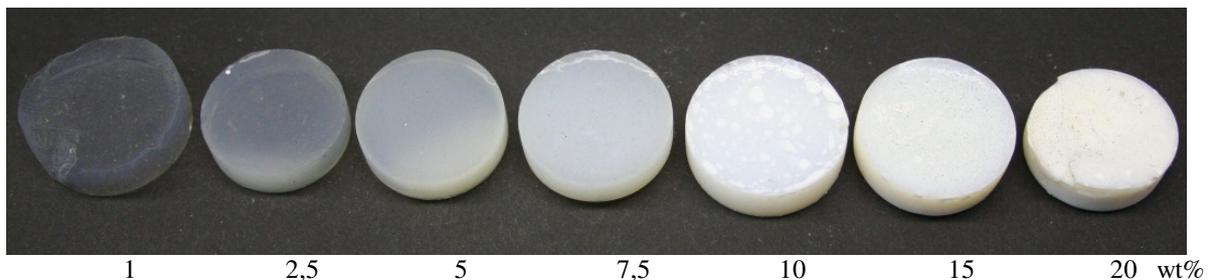


Abb. 99: Fotografien der getrockneten Aerogele mit steigendem P-DADMAC-Gehalt von links nach rechts (1% - 20% P-DADMAC)

Erstaunlicherweise unterscheiden sich die mechanischen Eigenschaften abhängig von der Art des Polymers, sehr deutlich. Durch den Zusatz von PAA entstehen, ähnlich wie auch reine SiO_2 -Aerogele, poröse, spröde Gelkörper, die unter Last schnell zerbrechen. Bei hohen PAA-Konzentrationen ist die Stabilität der Gele sogar geringer als die reiner SiO_2 -Aerogele. Diese Hybridgele ähneln in Ihrer Konsistenz eher gepressten Pulvern. Der Einbau von P-DADMAC in die Aerogele führt dagegen zu mechanisch sehr stabilen, nicht mehr spröden Hybridmaterialien. Die P-DADMAC-Aerogel lassen sich ab 5 wt% Polymergehalt mit dem

Finger nicht mehr zerstören. Der kationische Elektrolyt P-DADMAC kann mit der negativ geladenen Oberfläche der SiO_2 -Partikel eine Ionenbindung eingehen. Das so gebildete vernetzte IPN ist wesentlich stabiler als ein reines SiO_2 -Netzwerk, da die einzelnen SiO_2 -Cluster über die Polymerketten zusätzlich verknüpft sind. Polyacrylsäure ist dazu nicht in der Lage, da dieses Polymer ein anionischer Polyelektrolyt ist. Es kommen keine attraktiven Wechselwirkungen mit der Silica-Oberfläche zustande. Daher haben diese Materialien ähnliche Eigenschaften wie SiO_2 -Gele ohne Polymereinschluss.

Bei der Größe der Aerogele nach der überkritischen Trocknung ist kein stetiger Verlauf festzustellen. Die Volumen der Aerogele variieren im Bereich zwischen 40 % und 60 % des Herstellungsvolumens. Eine Verringerung der Schrumpfung wie durch Zugabe von PHS oder A1 erreicht wurde, kann hier nicht beobachtet werden. In *Abb. 100* sind die Restvolumina der Aerogele mit P-DADMAC bzw. PAA graphisch dargestellt. Aus der Abbildung kann allenfalls ein mit steigender Polyacrylsäure leicht ansteigendes Restvolumen interpretiert werden.

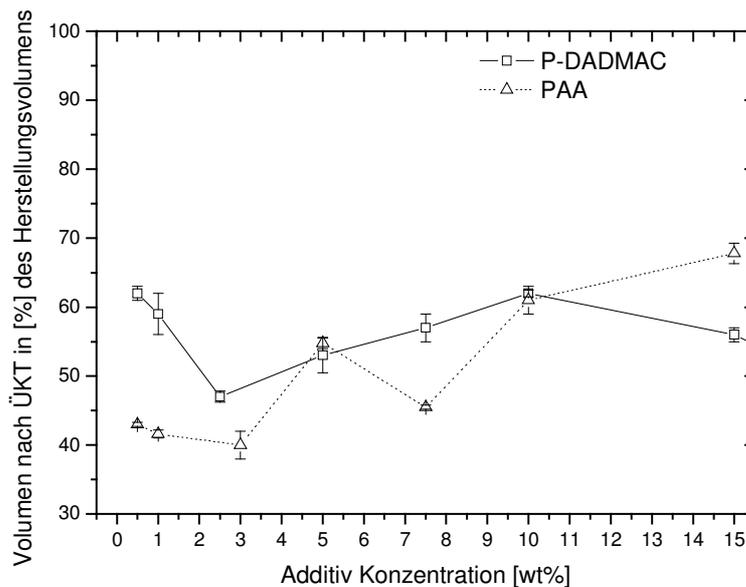


Abb. 100: Volumen der Aerogele nach der überkritischen Trocknung in % der Herstellunggröße in Abhängigkeit der P-DADMAC bzw. PAA-Konzentration (50 wt% TGOS)

Die Dichten der Aerogele mit PAA liegen unabhängig von der PAA-Konzentration bei ca. $0,3 \text{ g/cm}^3$. Die konstante Dichte trotz steigender Masse ist eine Folge der mit der PAA-Menge sinkenden Schrumpfung der Aerogele. Die Dichten der entsprechenden Aerogele mit P-DADMAC steigen stetig von $0,2 \text{ g/cm}^3$ bei $0,5 \text{ wt\%}$ P-DADMAC bis auf $0,88 \text{ g/cm}^3$ bei 20 wt\% P-DADMAC, da die Schrumpfung bei allen Aerogelen relativ ähnlich ist.

Auswaschungsversuche:

In einem weiteren Versuch wurden als Vorbereitung zur überkritischen Trocknung die nassen Gele mit PAA-Einbau zunächst mehrmals mit Wasser ausgetauscht. Danach wurden die nassen Gele mehrmals mit Aceton ausgetauscht und überkritisch getrocknet. Nach der Trocknung zeigte sich, dass die Massen der Aerogele unabhängig von der zuvor eingelagerten Menge an Polyacrylsäure stets dieselbe Masse von ca. 570 mg besitzen. Das bedeutet, dass durch das Überschichten mit Wasser die gesamte Menge an PAA aus den nassen Gelen ausgewaschen wurde. Die Polyacrylsäure kann demnach nicht fest an das SiO_2 -Netzwerk gebunden gewesen sein. Dies war auch zu erwarten, da aufgrund der chemischen Strukturen nur Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylgruppen der Säure und den Silanolatgruppen der SiO_2 -Oberfläche wirksam sein können.

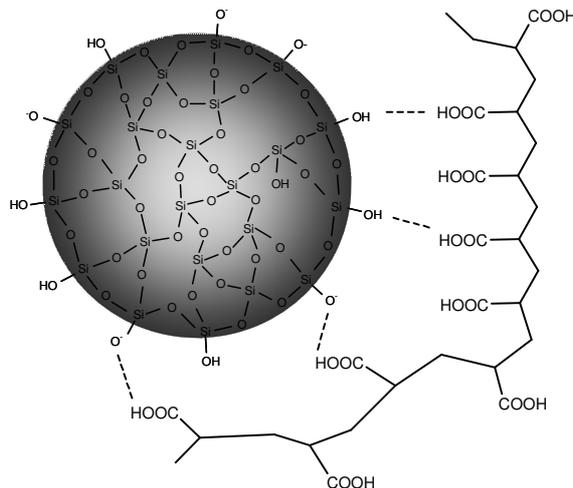


Abb. 101: schematische Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Silica-Oberfläche und der Polyacrylsäure

Um die Anbindung der Polyacrylsäure an das SiO_2 -Netzwerk zu verbessern und so eine Auswaschung des Polymers zu minimieren, wurde das SiO_2 -Netzwerk durch den zusätzlichen Einbau unterschiedlicher Mengen des Precursors A1 positiv aufgeladen, siehe Kap. 5.2. Im Gegenzug dazu wurde anstelle der neutralen Polyacrylsäure selbige mit einem Titrationsgrad $\alpha=0,2$ als Additiv verwendet. Es wäre vorstellbar, dass es nun zu ionischen Wechselwirkungen zwischen dem positiv geladenen SiO_2 -Netzwerk und den negativ geladenen Carboxylatgruppen der Polyacrylsäure kommt.

7. Einbau hydrophiler organischer Polymere

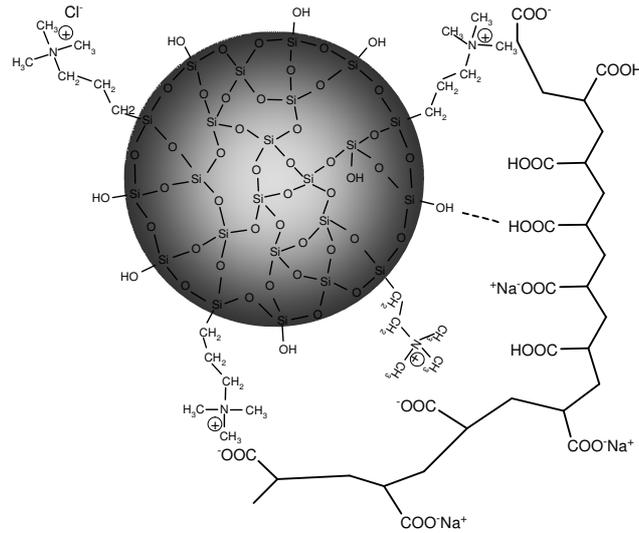


Abb. 102: schematische Darstellung der ionischen Wechselwirkungen zwischen der Silica-Oberfläche mit eingebauten A1 und der teilweise titrierten Polyacrylsäure

Die auf diese Weise hergestellten Gele wurden wiederum zunächst mit Wasser ausgetauscht, bevor sie der Standardprozedur der überkritischen Trocknung unterzogen wurden. Nach der Trocknung der Aerogele im Hochvakuum wurden die Massen der Gele ermittelt. Dabei zeigte sich, dass die Aerogele mit zunehmender A1-Konzentration schwerer werden. Wie in Kap. 5.2.2 gezeigt geht ein Teil dieser Massenzunahme im Vergleich zu einem reinen 50 wt% TGOS-Gel auf den Einbau von A1 in die Silica-Matrix zurück. Zieht man den für ein entsprechendes A1-Gel nach der überkritischen Trocknung erhaltenen Wert der Masse von den nun erhaltenen Massen ab, entspricht die Differenz der nach der Trocknung noch im Gel befindlichen Masse an PAA.

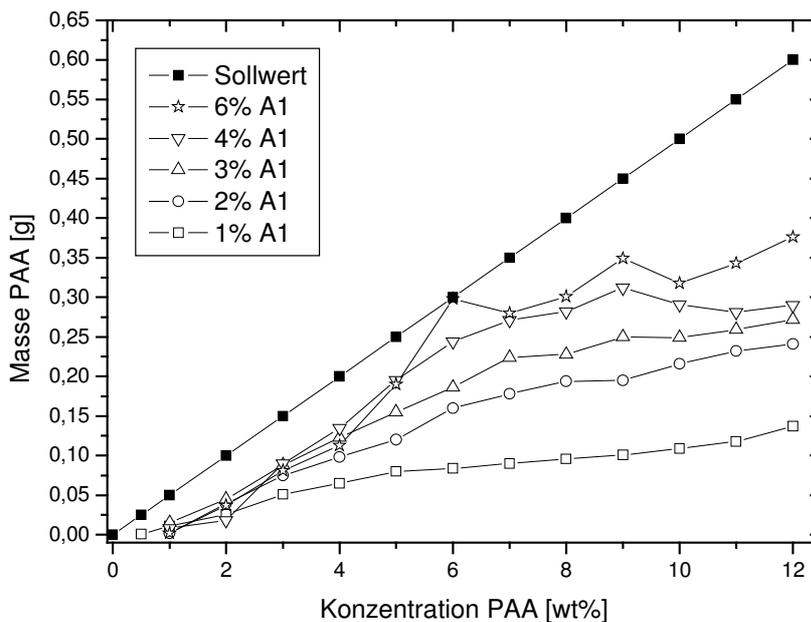


Abb. 103: Auftragung der aus den Gelmassen berechneten Restmengen an PAA im Aerogel in Abhängigkeit von der PAA-Konzentration bei verschiedenen Mengen an A1 (1 bis 6 wt%)

Im Detail zeigt sich, dass umso mehr PAA im Gel verbleibt, je höher die A1-Konzentration ist. Während ohne A1-Zugabe die Polyacrylsäure vollständig aus dem Gel ausgewaschen wurde, genügt bereits 1 wt% A1 um durchschnittlich ca. 25 % der eingesetzten PAA im Gel zu binden. Bei 2 wt% A1 erhöht sich dieser Wert auf ca. 40 %. Bei noch höheren A1-Anteilen ist die Zunahme der Restmenge an PAA nicht mehr so steil. Bei 6 wt% A1 verbleiben im Mittel ca. 65 bis 70% der PAA im Gel. Der Verlauf der Massenzunahmen ist abflachend. Dies erstaunt nicht, da nur die PAA-Moleküle, die an der SiO₂-Oberfläche adsorbiert sind, durch die ionischen Wechselwirkungen gebunden werden können. Mit steigender A1-Konzentration steigt jedoch auch die Menge an PAA, die keinen direkten Kontakt mehr zur Oberfläche des SiO₂-Gerüsts hat. Diese Moleküle werden bevorzugt ausgewaschen.

Um zu klären, inwieweit sich das P-DADMAC in den nassen Gelen durch längeren Wasserkontakt auswaschen lässt, wurden mit diesen Gelen dieselben Versuche durchgeführt wie auch mit den PAA-Gelen. Bereits wenige Stunden nachdem die Gele im Rollrandglas mit H₂O überschichtet wurden zeigt sich, dass die Gele über 10 wt% P-DADMAC Gehalt deutlich quellen. Es kommt zu einer kuppelförmigen Aufwölbung der Gele.

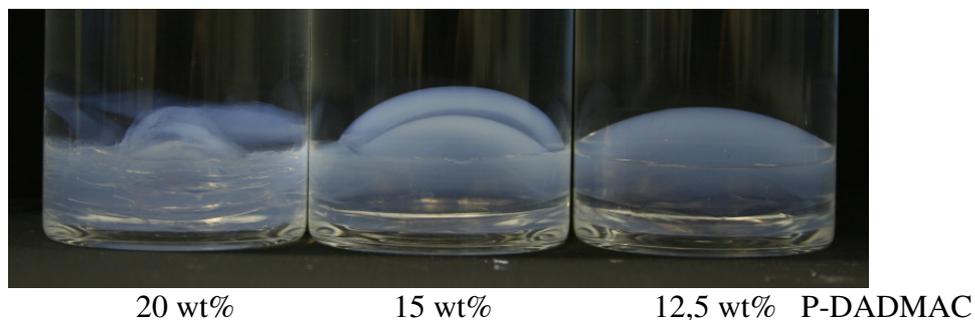


Abb. 104: Fotografien der P-DADMAC-Silica-Gele 24 Stunden nach dem ersten Überschichten mit Wasser (50 wt% TGOS)

Nach mehreren Tagen und mehrmaligem Überschichten der Gele mit Wasser quellen alle Gele deutlich sichtbar. Die Quellung ist bei den Gelen ab einem P-DADMAC-Gehalt von 7,5 wt% so groß, dass die Gele in Teilstücke zerbrechen. Das Volumen der Gele steigt von ursprünglich 5 ml auf bis zu 200 ml bei einem Gel mit 20 wt% P-DADMAC. Die Bruchstücke der Gele quellen bis auf das 40-fache ihres Herstellungsvolumens. Die Konsistenz der so gequollenen Gele ähnelt der von Wackelpudding.

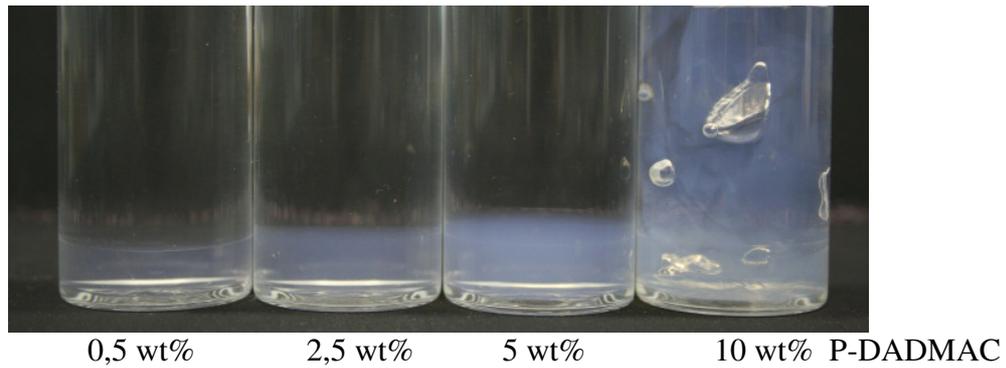


Abb. 105: Fotografien der P-DADMAC-Silica-Gele 4 Wochen nach mehrmaligem Überschichten mit Wasser (50 wt% TGOS)

Eine Quellung nach dem Überschichten der nassen Gele mit Wasser trat bei den Gelen mit Polyacrylsäure als Additiv nicht auf. Da die Quellung der Gele mit steigender P-DADMAC-Konzentration zunimmt, legt dies die Vermutung nahe, dass die gesamte Quellung allein vom Polymer bedingt wird. Während des anschließenden Austauschs der gequollenen Gele mit Aceton und folgender überkritischer Trocknung wurden alle Gele mit einer P-DADMAC Konzentration von mehr als 7,5 wt% zerstört. Der Vergleich der Massen der so erhaltenen Aerogele mit einem reinen SiO₂-Gel zeigt, dass ein Großteil des P-DADMAC nicht ausgewaschen werden konnte.

Tabelle 14: Aufstellung der gewogenen Massen der Aerogele mit P-DADMAC und der daraus berechneten Restgehalte an P-DADMAC in % der theoretischen Menge

P-DADMAC-Gehalt	gewogene Masse des Gels [g]	P-DADMAC Anteil theoretisch [g]	P-DADMAC Anteil gewogen + berechnet [g]	Restgehalt
0,00%	0,565	0,000	0,000	
0,50%	0,585	0,025	0,020	80,0%
1,00%	0,599	0,050	0,034	68,0%
2,50%	0,641	0,125	0,076	60,8%
5,00%	0,712	0,250	0,147	58,8%
7,50%	0,744	0,375	0,179	47,7%

Die Aufstellung zeigt, dass mit steigender P-DADMAC Konzentration die nicht ausgewaschene Menge ebenfalls zunimmt. Es besteht jedoch kein linearer Zusammenhang. Je mehr P-DADMAC eingebaut war, desto mehr wird auch prozentual ausgewaschen. Während bei 0,5 wt% P-DADMAC ca. 80% nach der Auswaschung noch vorhanden sind, sind es bei 2,5 wt% nur noch ca. 60%. Bei 7,5 wt% P-DADMAC verbleiben ca. 48% des Polymers im Gel.

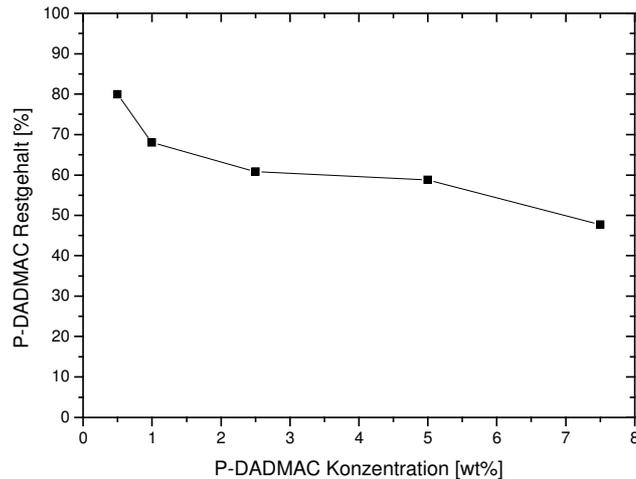


Abb. 106: prozentualer Restgehalt an P-DADMAC im Aerogel in Abhängigkeit von der bei Herstellung eingesetzten Menge an P-DADMAC; nach dem Auswaschungsprozess mit H_2O

Wie bereits erwähnt handelt es sich bei P-DADMAC um ein polymeres, quaternisiertes Ammoniumsalz, welches einen Ionenaustausch mit den Silanolgruppen der SiO_2 -Oberfläche bewirkt. Auf diesem Wege kommt es zur Ausbildung einer Ionenbindung zwischen dem Silica-Netzwerk und dem Polymer. Nach dem Überschichten des Gels mit Wasser kann nur ein Teil des P-DADMAC (der nicht oder nur wenig ionisch gebunden ist) per Diffusion aus dem nassen Gel in die Wasserphase austreten. Im Falle von Polyacrylsäure, wo keine ionischen Bindungen vorhanden sind, wurde das gesamte Polymer ausgewaschen. Die nun weiterhin im Gel vorhandene Menge an P-DADMAC ist verantwortlich für den hohen osmotischen Druck, der zunehmend mehr Wasser in den Gelkörper eintreten lässt. Es kommt zur Quellung des Gelkörpers. Der osmotische Druck muss dabei so groß sein, dass es zum Bindungsbruch einer Vielzahl an Si-O-Si-Brücken im Netzwerk kommt. Nur so kann es auch zu einer Quellung des gesamten Gelkörpers kommen. Je mehr P-DADMAC im Gel gebunden ist, desto größer ist der osmotische Druck und desto schneller quillt der Gelkörper. Da der Gelkörper an seiner Oberfläche schneller quillt als etwas tiefer, kommt es zu Spannungen, die ein Abplatzen einzelner Gelstücke von der Oberfläche des Gelkörpers bewirken können. Bei einem P-DADMAC-Gehalt von 20 wt% wurde dies wenige Stunden nach dem ersten Überschichten mit Wasser beobachtet. Die kuppelförmigen Aufwölbungen der Gele, siehe *Abb. 104*, sind ebenfalls eine Folge des aufgrund des osmotischen Drucks in den Gelkörper eindringenden Wassers. Da die Gele fest am Glasrand anliegen kann das Wasser nur von oben eindringen.

Je mehr P-DADMAC im Gel ionisch gebunden ist, desto höher fällt die absolute Quellung aus. Dabei werden zunehmend mehr Si-O-Si-Brücken aufgebrochen. Dies führt zu einer

Destabilisierung des Netzwerks. Bei der anschließenden überkritischen Trocknung können stark gequollene Gele den auftretenden Kräften nicht mehr standhalten und werden zerstört.

7.4. BET

Die Einpunkt-BET-Messungen zeigen einen mit zunehmender Polymerkonzentration exponentiell abfallenden Wert für die gemessenen spezifischen Oberflächen der Aerogele nach der überkritischen Trocknung. Der Verlauf der Abnahme ist für beide Polymere als Additiv nahezu identisch. Während ein Aerogel ohne Polymer ca. 950 m²/g an Oberfläche besitzt, fällt dieser Wert bereits bei 0,5 wt% Polymereinschluss auf nur noch ca. 700 m²/g. Bei 10 wt% Polymer sind es nur noch ca. 140 m²/g. Das Aerogel mit 20 wt% P-DADMAC weist schließlich gar keine innere Oberfläche mehr auf. Der gemessene Wert beträgt 0 m²/g. Es ist auch zu erwarten, dass bei 20 wt% PAA im Aerogel keine Oberfläche mehr gemessen werden kann. Dieses Gel konnte jedoch nicht hergestellt werden, da die Konzentration der verwendeten PAA-Lösung zu gering war.

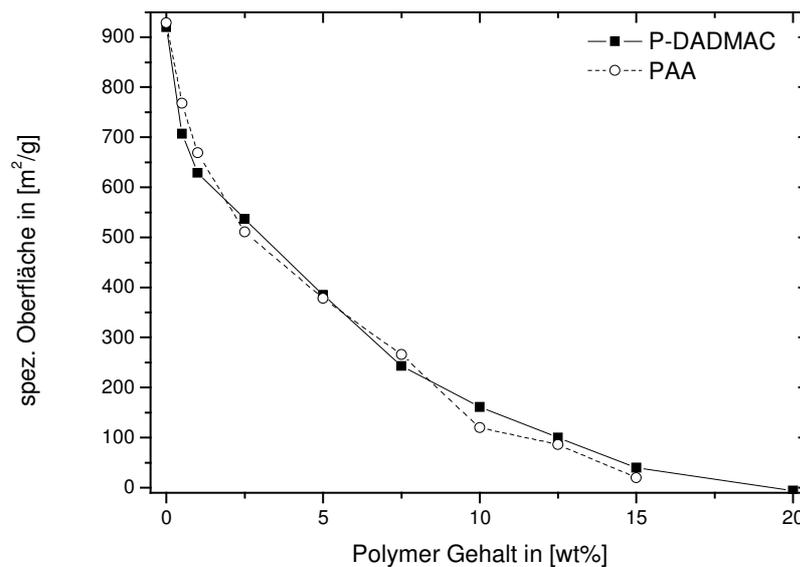


Abb. 107: spezifische Oberfläche der Aerogele in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration der beiden Additive PAA bzw. P-DADMAC

In den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (folgend) ist zu erkennen, dass das Polymer die feinen SiO₂-Strukturen des Aerogels quasi verklebt. Es sieht aus, als würde das Polymer sich bevorzugt an die Oberfläche der SiO₂-Partikeln anlagern. Das Polymer verschließt so die Poren des Aerogels und reduziert aus diesem Grund die innere Oberfläche. Je mehr Polymer in den Porenräumen eingelagert wird, desto weniger Porenraum bleibt frei zugänglich und desto geringer ist die resultierende innere Oberfläche. So kommt es dazu, dass schließlich der gesamte Porenraum mit Polymer befüllt ist. Folgende REM-Aufnahmen bestätigen dies. Dass es sich beim Einbau der PAA lediglich um eine Adsorption der Polyacrylsäure an die

Oberfläche handelt, wird besonders durch die Reversibilität dieses Prozesses deutlich. Wie bereits beschrieben, kann die PAA durch längeren Kontakt des Gels zu Wasser wieder vollständig aus dem Gel entfernt werden. Die spezifischen Oberflächen der auf diese Art hergestellten Aerogele liegen unabhängig von der zuvor eingebauten und wieder ausgewaschenen Menge an PAA bei ca. 800 m²/g. Dieser Wert liegt nur geringfügig unter dem Wert der für ein Aerogel erhalten wird, das ohne den Zusatz von PAA hergestellt wurde.

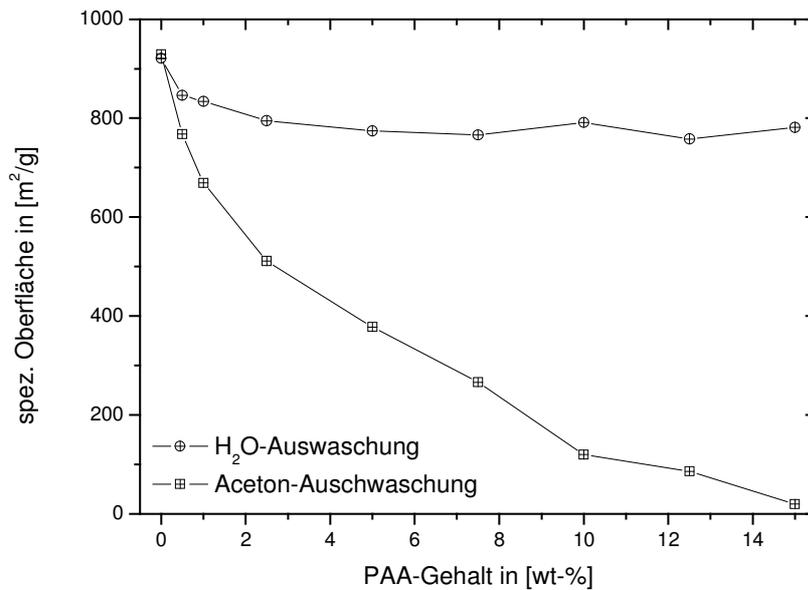


Abb. 108: spezifische Oberflächen der Aerogele nach der überkritischen Trocknung in Abhängigkeit von der PAA-Konzentration; Oberfläche nach herkömmlichem Aceton-Austausch (rot) und nach vorgelagerter Auswaschung der PAA mit Wasser (schwarz)

Nach dem Entfernen der PAA besitzt das Aerogel also dieselbe innere Oberfläche, als wenn es von vornherein ohne PAA hergestellt worden wäre. Die Polyacrylsäure hat demnach, wenn überhaupt, kaum einen Einfluss auf die Netzwerkstruktur des entstehenden SiO₂-Gerüsts. Auch die optischen Eigenschaften dieser Aerogele entsprechen denjenigen ohne PAA-Zusatz.

Tabelle 15: Auflistung: Gelierzeit, G' max., Restvolumen, Dichte und spez. Oberfläche der Aerogele in Abhängigkeit von der PAA bzw. P-DADMAC-Konzentration (stets 50 wt% TGOS Anteil)

	PAA Aerogele					P-DADMAC Aerogele					
	Gelierzeit [h]	G' max [10 ³ Pa]	Restvolumen [%]	Dichte [g/cm ³]	Oberfläche [m ² /g]	Gelierzeit [h]	G' max [Pa]	Restvolumen [%]	Dichte [g/cm ³]	Oberfläche [m ² /g]	
0,0%	3,16	300	61	0,20	929	0,0%	3,50	300	61	0,20	920
0,5%	20		43	0,30	768	0,5%	2,78		62	0,20	707
1,0%	50	336	42	0,31	669	1,0%	1,93	400	59	0,23	629
2,5%	55				511	2,5%	1,67		47	0,30	537
3,0%	53		40	0,31		5,0%	1,55	362	53	0,33	385
5,0%	50	403	55	0,25	378	7,5%	1,43		57	0,34	243
7,5%	38		46	0,29	266	10,0%	2,00	363	62	0,38	161
10,0%	30	360	61	0,30	120	12,5%	3,00				100
12,5%	24				86	15,0%	4,07	305	56	0,53	40
15,0%	22	109	68	0,32	20	20,0%	5,67	105	42	0,88	0

7.5. Trocknung an Luft

Prinzipiell ist es auch möglich die von uns synthetisierten Silica-Gele ohne Additive an Luft zu trocknen. Der in der Arbeit verwendete Precursor, setzt wie bereits gezeigt während seiner Hydrolyse Glykol frei, das einen sehr niedrigen Dampfdruck hat und somit nur sehr langsam aus dem Gelkörper abdampft. Die so getrockneten Gele schrumpfen zwar aufgrund der hohen Kapillarkräfte während des Abdampfens von Wasser und Glykol stark, bekommen jedoch keine Risse, da das Entfernen der Porenflüssigkeit sehr langsam stattfindet. Es entstehen sehr harte, transparente Xerogele. Nach dem Tausch der Porenflüssigkeit gegen Aceton ist eine Lufttrocknung dagegen nicht mehr möglich ohne dass der Gelkörper zahlreiche Risse bekommt. Dies ist auf das schnelle Abdampfen des Lösungsmittels zurückzuführen. In *Abb. 109* ist der Unterschied zwischen einem an Luft getrockneten und einem überkritisch getrockneten SiO_2 -Gel aus 50 wt% TGOS zu sehen.

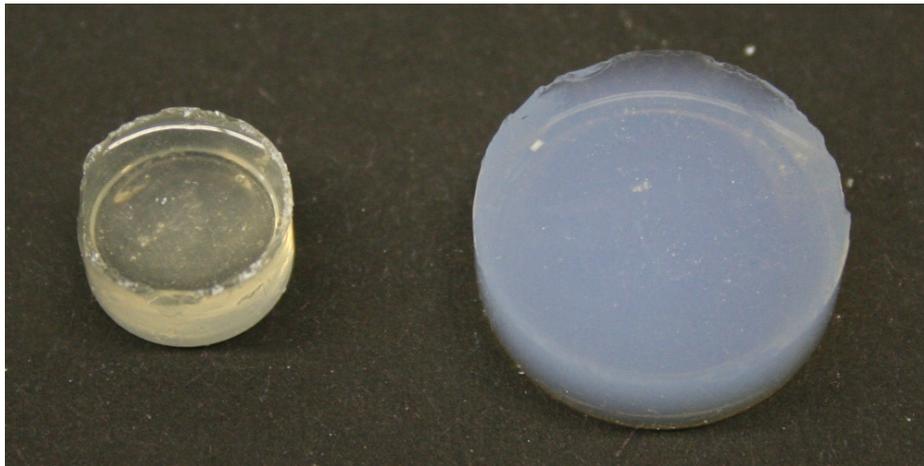


Abb. 109: Fotografien eines SiO_2 -Gels, 6 Monate nach der Trocknung an Luft (links)- ein Xerogel und direkt nach der überkritischen Trocknung (rechts)-ein Aerogel; hergestellt aus 50 wt% TGOS in Wasser

Auch die nassen Hybridgele mit Polymereinbau können an Luft getrocknet werden. Während des Trocknungsvorgangs, der sich, abhängig von der Probengröße bis zu mehreren Monaten hinzieht, kommt zu einer stetigen Zunahme der Härte der Hybridmaterialien. Die Transparenz der nassen Aerogele bleibt auch in den getrockneten Gelen anfangs erhalten. *Abb. 110* zeigt exemplarisch ein an Luft getrocknetes PAA- SiO_2 -Gel, 6 Wochen nach der Trocknung. Die Hybridgele enthalten noch immer Wasser und Ethylenglykol und sind deshalb noch wenig geschrumpft.



Abb. 110: Fotografien eines 6 Wochen an Luft getrockneten PAA-SiO₂-Gels; jeweils 50wt% TGOS, 35 wt% H₂O, 15 wt% PAA $\alpha=0,2$

Durch die weitere Trocknung an Luft schrumpfen die Hybridgele weiter und es können transparente, glasartige und harte Hybridmaterialien hergestellt werden, die hydrophile Polymere wie Polyacrylsäure oder P-DADMAC in beliebigen Konzentrationen enthalten. Die Transparenz der Gele geht jedoch bei höheren P-DADMAC-Konzentrationen verloren. *Abb. 111* zeigt an Luft getrocknete Gele ca. 1 Jahr nach der Herstellung. Es sieht so aus als kommt es ab 7,5 wt% P-DADMAC zu einem Ausfällen des P-DADMAC.

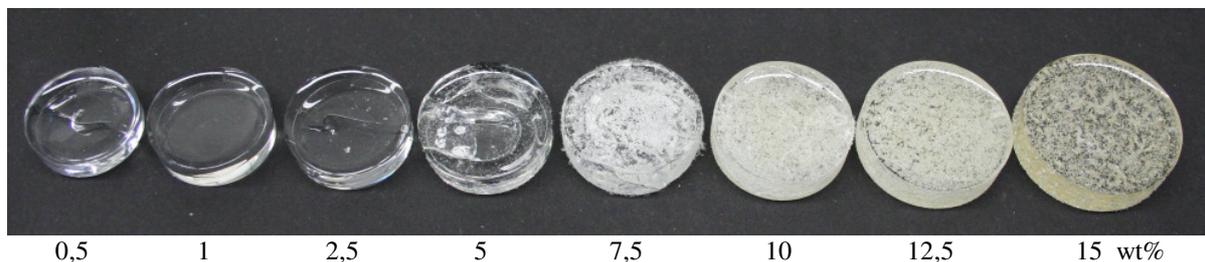


Abb. 111: Fotografien P-DADMAC-SiO₂-Gele mit steigendem Polymergehalt nach 12 Monaten Lufttrocknung; je 50 wt% TGOS-Anteil

Die Gele mit PAA-Einbau zeigen keine derartigen Salz-Kristallisationen, sondern bleiben auch bei hohen PAA-Konzentrationen transparent. Die Größe der Gele entspricht bei identischen Polymerkonzentrationen denen der P-DADMAC-Gele.

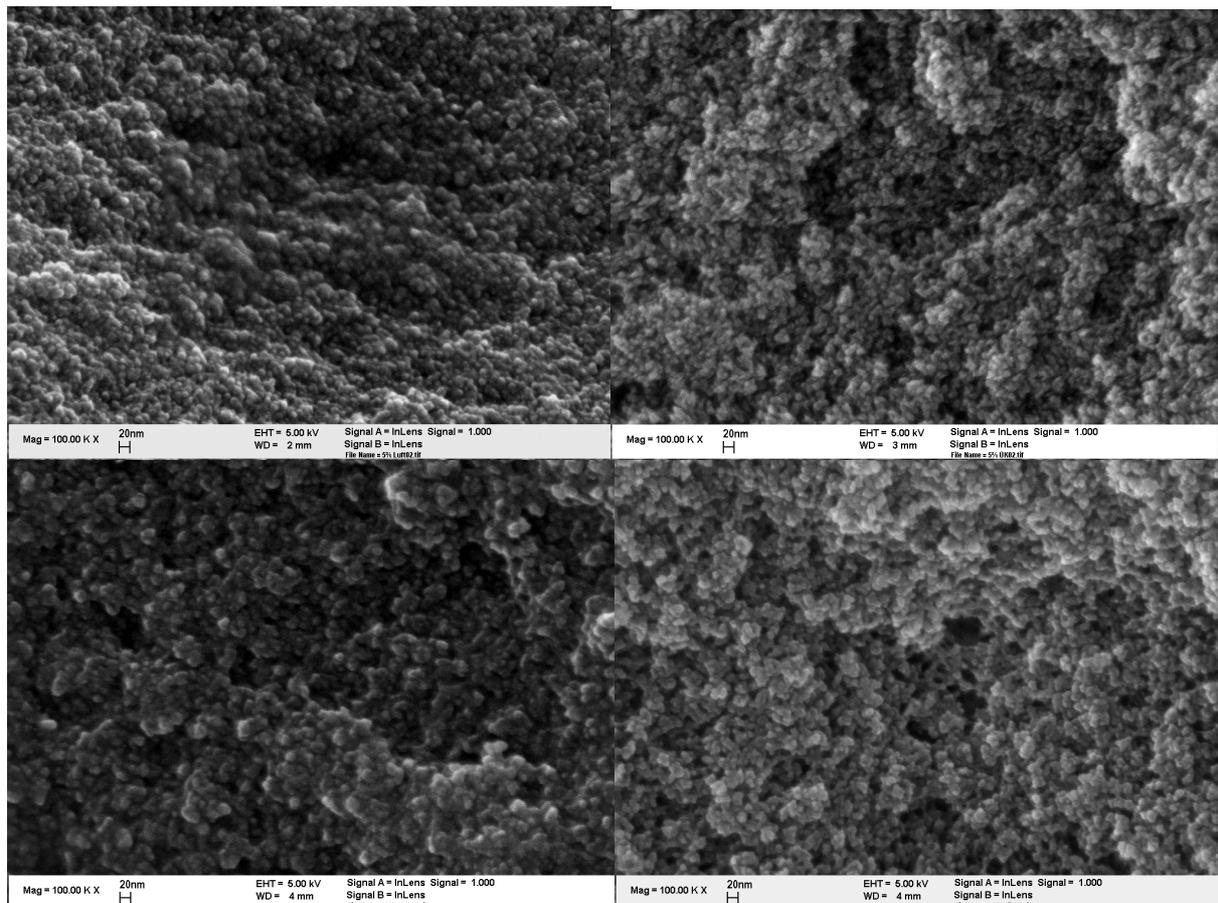
Die spezifische Oberfläche der auf diese Art hergestellten Proben liegt unabhängig von der Polymerart bei hohen Polymerkonzentrationen bei Null m²/g. Durch die Trocknung an Luft kommt es zu einer starken Schrumpfung der Gele, sodass diese keine Porosität mehr aufweisen, was auch in den folgenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu sehen ist. Die absolute Schrumpfung sinkt mit steigendem Polymeranteil in den Gelen. Da dieses die Porenräume der Aerogele nahezu komplett erfüllt und so eine Schrumpfung verhindert.

7.6. REM-Aufnahmen

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der PAA-SiO₂-Gele (PAA $\alpha=0,2$), die überkritisch getrocknet wurden zeigen, dass das Polymer sich auf die SiO₂-Cluster aufgelagert hat. Je mehr Polymer im Gel ist, desto diffuser sieht das Material aus. Die Porosität sinkt mit steigendem Polymeranteil, was auch in den BET-Messungen bestätigt wurde. Das Polymer verschließt die Poren des Aerogels. Im Gegensatz zu den überkritisch getrockneten Gelen weisen die an Luft getrockneten Gele selbst bei kleinen Polymeranteilen keine Porositäten mehr auf. Das Netzwerk ist so stark geschrumpft, dass die Poren vollständig mit Polymer gefüllt sind. *Abb. 112* zeigt direkte Vergleiche zwischen luftgetrockneten (linke Reihe) und überkritisch getrockneten PAA-SiO₂-Gelen (rechte Reihe) bei PAA-Konzentrationen von 5, 10 bzw. 15 wt% mit einem Titrationsgrad von $\alpha=0,2$ (nach unten steigend). Es sind keine großen Unterschiede zu erkennen. Bei genauem Hinsehen kann lediglich eine etwas dichtere Struktur der an Luft getrockneten Gele erkannt werden.

an Luft getrocknet

überkritisch getrocknet



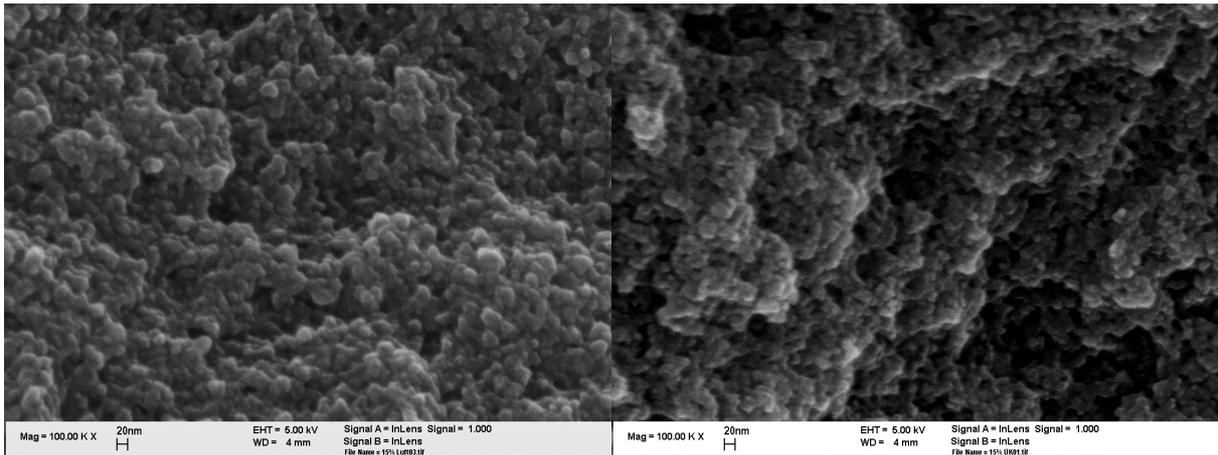


Abb. 112: REM-Aufnahmen der Gele mit eingebauter PAA ($\alpha=0,2$); links: nach Trocknung an Luft; rechts nach überkritischer Trocknung; oben 5 wt% PAA, mitte 10 wt% PAA, unten 15 wt% PAA (je 50 wt% TGOS)

Ganz andere Strukturen entstehen jedoch, wenn PAA mit einem Titrationsgrad von $\alpha=0,0$ für die Synthese der Hybridgele verwendet wurde. Wie die Fotografien dieser Gele im nassen Zustand zeigen, tritt eine Trübung der Gele vor oder kurz nach der Gelierung ein. In den hohen Vergrößerungen ist zunächst lediglich eine Verfeinerung der Strukturen festzustellen. Abb. 113 zeigt 100.000-fach vergrößerte Aufnahmen der Strukturen der Hybridgele mit von links oben nach rechts unten steigendem PAA-Gehalt. Deutlich ist zu erkennen, dass selbst bei 100.000-facher Vergrößerung ab einem Polymergehalt von ca. 7,5 wt% keine Strukturen mehr zu erkennen sind. Im Gegensatz dazu sind bei niedrigeren PAA-Anteilen die SiO_2 -Cluster wie auch in reinen Silica-Gelen zu erkennen. Allein aus diesen Aufnahmen kann die Trübung dieser Gele nicht erklärt werden.

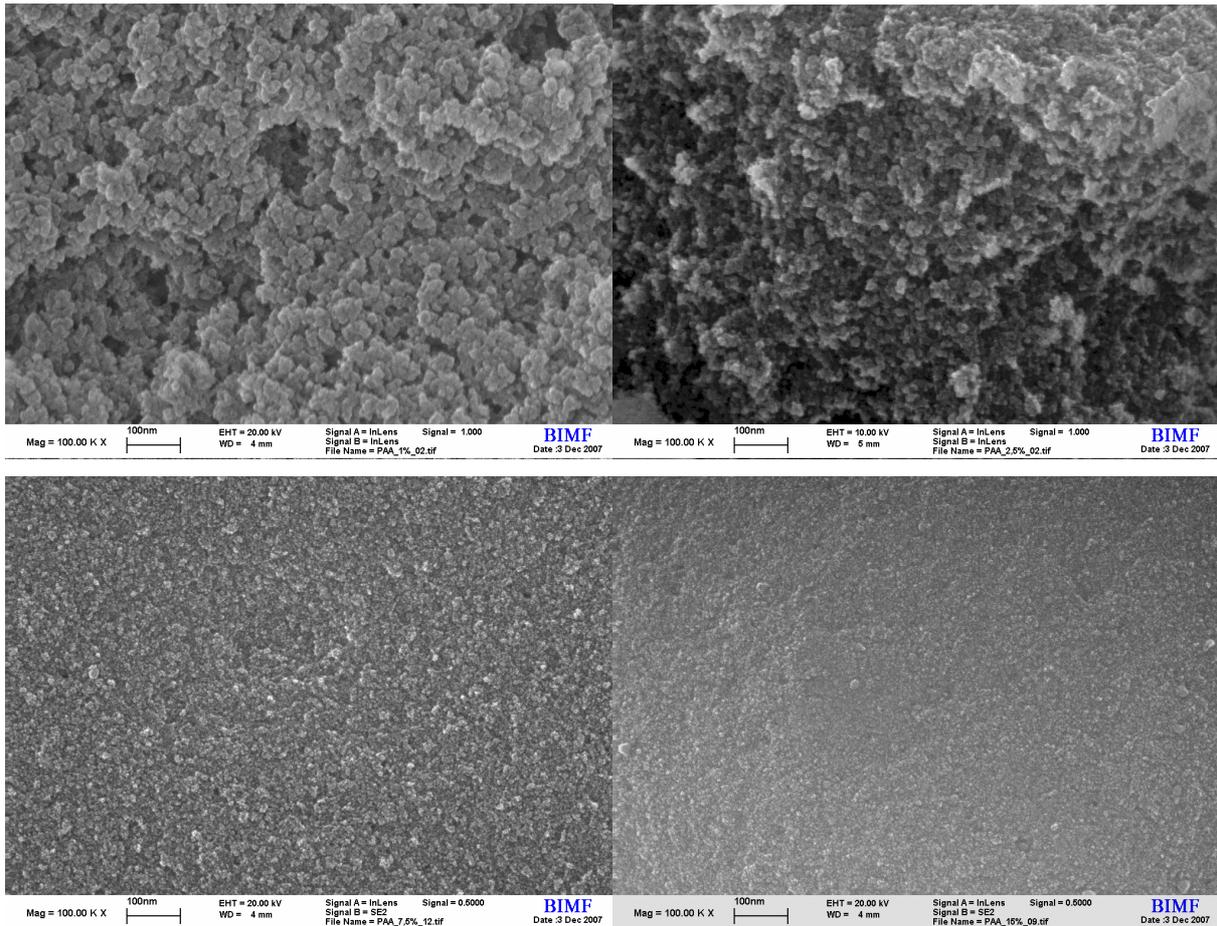


Abb. 113: 100.000-fach vergrößerte REM-Aufnahmen der Gele mit eingebauter PAA ($\alpha=0,0$); oben links 1 wt% PAA, oben rechts 2,5 wt% PAA, unten links 7,5 wt% PAA, unten rechts 15 wt% PAA (je 50 wt% TGOS)

Bei geringerer Vergrößerung zeigt sich die Ursache für die Trübung und die mit steigender PAA-Menge abnehmende Festigkeit der Aerogele deutlich. Bereits bei 2,5 wt% PAA-Gehalt ist eine Phasenseparation zu erkennen. Das Gel besteht aus keinem homogenen Netzwerk mehr, sondern zeigt ein bikontinuierliches Netzwerk aus SiO_2 -PAA mit einer Hohlraum-Überstruktur im Bereich von wenigen Mikrometern Größe. Es handelt sich um homogene Strukturen. Das SiO_2 ist nicht vom Polymer zu unterscheiden.

Durch weitere Erhöhung der PAA-Menge schreitet der Netzwerk Wandel fort und bei 7,5 wt% PAA besteht das Netzwerk schließlich nur noch aus leicht vernetzten SiO_2 -PAA-Kugeln im Größenbereich von bis zu 10 μm . Auf der Oberfläche der größeren Partikel sind kleinere angelagert. Die großen Kugeln entstehen durch kontinuierliches Verschmelzen kleinerer Partikel. Auch hier ist nicht zu erkennen, in welchen Strukturen es sich um SiO_2 oder um Polyacrylsäure handelt.

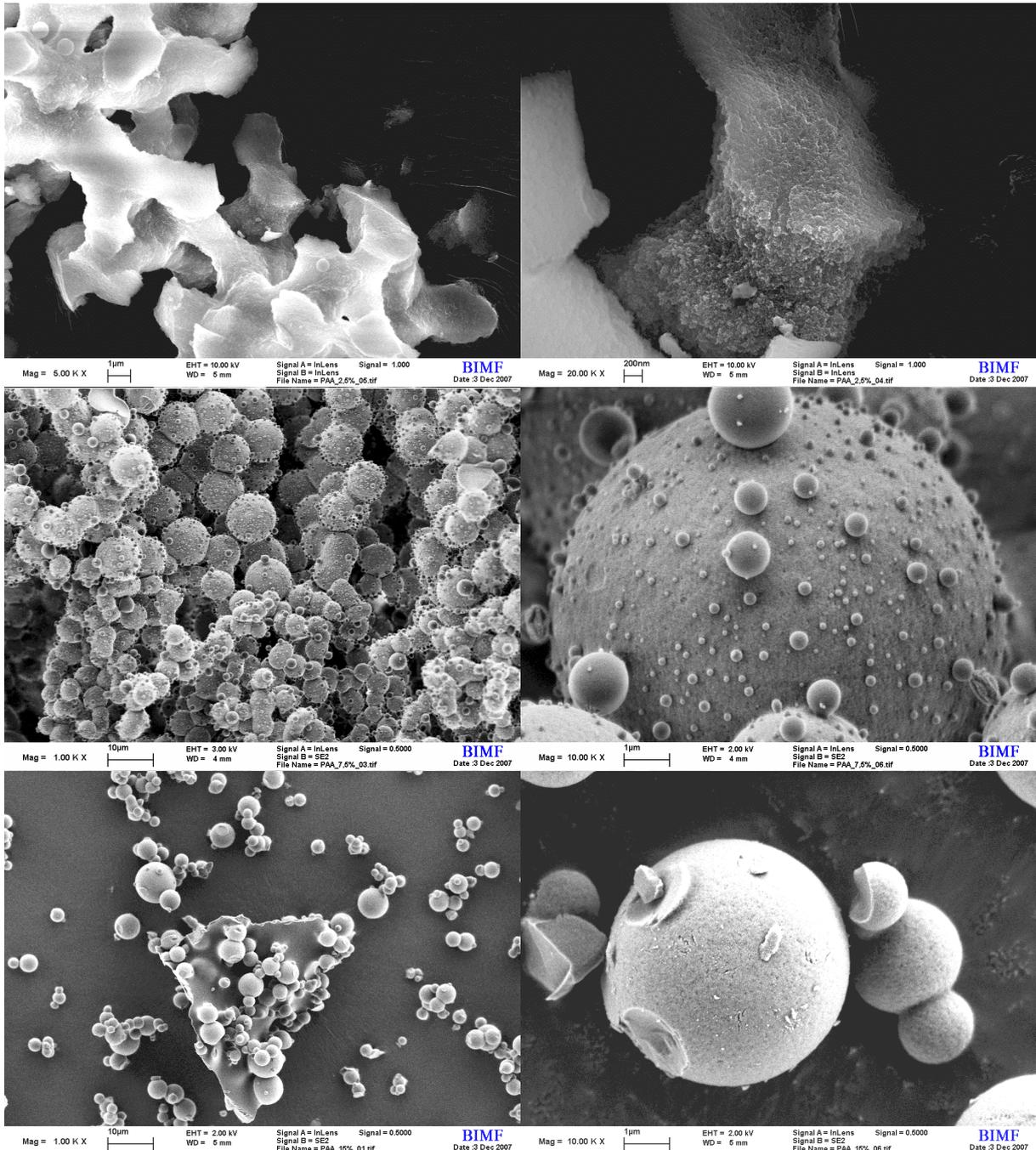


Abb. 114: vergrößerte REM-Aufnahmen der Gele mit eingebauter PAA ($\alpha=0,0$); oben 2,5wt% PAA, mitte 7,5 wt% PAA, unten 15 wt% PAA, (je 50 wt% TGOS)

Ähnliche Strukturen wurden auch für Aerogele aus TEOS und 30 wt% SDS von Dittert und Ziegler, sowie Nishimori beschrieben.^[124, 131]

Die Strukturen der P-DADMAC-Aerogele sind praktisch identisch mit denen der PAA ($\alpha=0,2$) Aerogele. Die REM-Aufnahmen eines Aerogels mit einem bzw. 20 wt% P-DADMAC-Anteil und 50 wt% TGOS-Anteil werden in Abb. 115 gezeigt. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass das P-DADMAC auf das Silica-Gerüst aufgezogen vorliegt. Die

Porenräume sind durch das Polymer gefüllt. Es ist mit steigender Polymerkonzentration keine deutliche Strukturänderung zu erkennen.

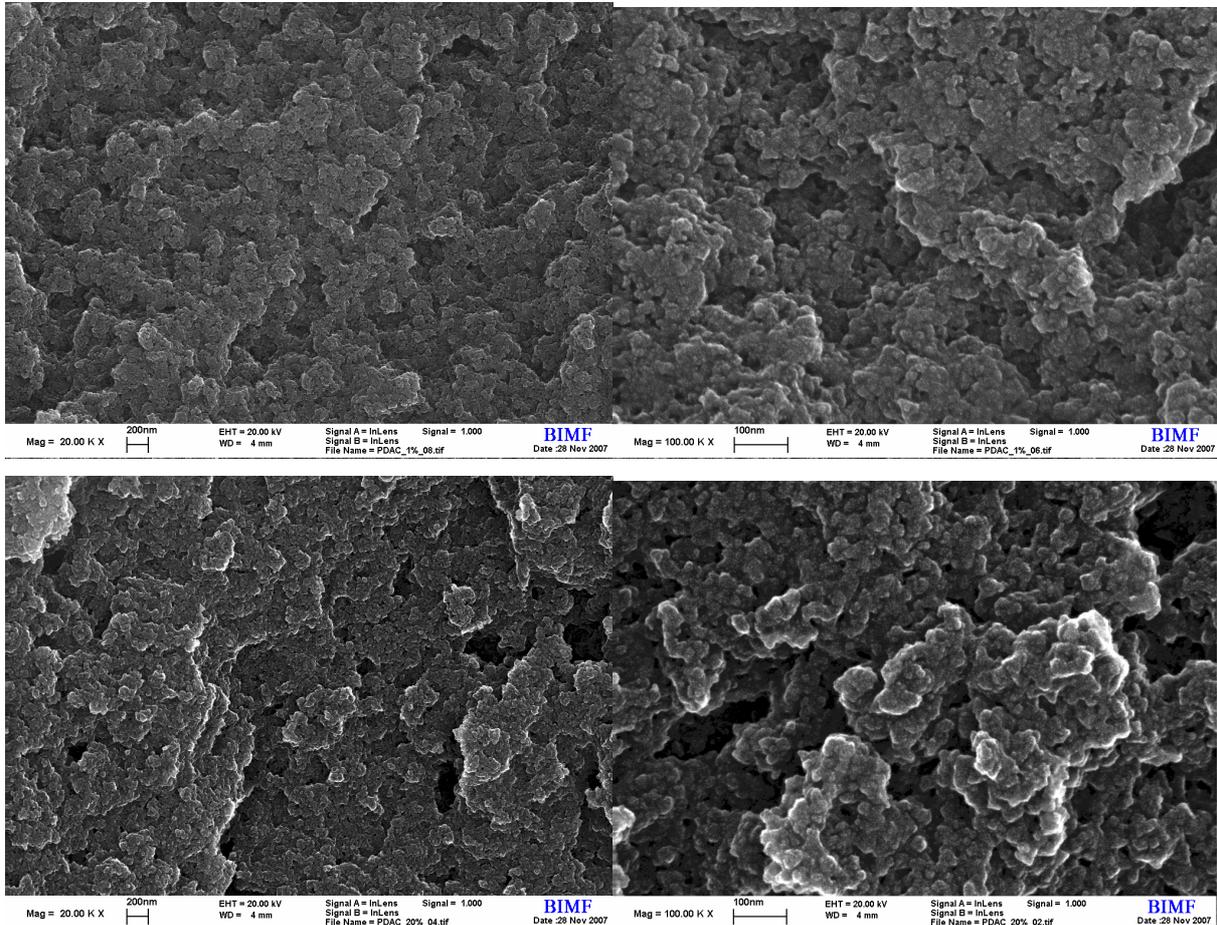


Abb. 115: REM-Aufnahmen der Gele mit eingebautem P-DADMAC; links: 20.00-fach vergrößert, rechts: 100.000-fach vergrößert; oben 1 wt% P-DADMAC, unten 20 wt% P-DADMAC (je 50 wt% TGOS)

7.7. Adsorptionsmessungen

Wie in den BET-Messungen gezeigt wurde, ist ab einer gewissen Polymerkonzentration im Gelkörper kein frei zugänglicher Mikro- oder Mesoporenraum in den Strukturen mehr vorhanden. Die Poren sind dann nahezu vollständig mit Polymer gefüllt. Die Poren stehen nicht mehr für eine Kapillarkondensation des Wasserdampfes zur Verfügung, wie sie oberhalb von 80% rel. Luftfeuchte in den Aerogelen ohne Additive eintritt. Dadurch adsorbieren Aerogele mit Polymeranteilen bis über 5 wt% deutlich weniger an Wasser als ein Aerogel ohne Additive, dessen Porenraum komplett mit kondensiertem Wasser befüllt werden

7. Einbau hydrophiler organischer Polymere

kann. Zum Vergleich: Ein SiO_2 -Aerogel ohne Additive adsorbiert ca. 530 mg an Wasser, wenn die Luftfeuchte von 0% auf 100% erhöht wird. Durch den Einbau von 5 wt% PAA bzw. P-DADMAC reduziert sich die Menge auf 300 mg bzw. 400 mg.

Erst bei höheren Polymeranteilen wird die Adsorption des reinen Aerogels übertroffen, da das hydrophile Polymer selbst eine große Menge Wasser adsorbiert und dadurch quillt, wodurch zugleich ein starkes Schrumpfen des Aerogels verhindert wird. Wie viel Wasser adsorbiert wird hängt neben der Polymerkonzentration auch von der Hydrophilie des eingebauten Polymers ab. P-DADMAC bewirkt eine höhere Adsorption des Gelkörpers als PAA. Deswegen wird die Adsorption des reinen Silica-Aerogels von ca. 530 mg bereits durch den Einbau von 10 wt% P-DADMAC mit 590 mg übertroffen. Bei einer Konzentration von 15 wt% werden sogar ca. 1070 mg adsorbiert. Im Vergleich dazu liegt die Adsorption eines Gels mit 15 wt% PAA mit ca. 510 mg unterhalb des Wertes des reinen Aerogels.

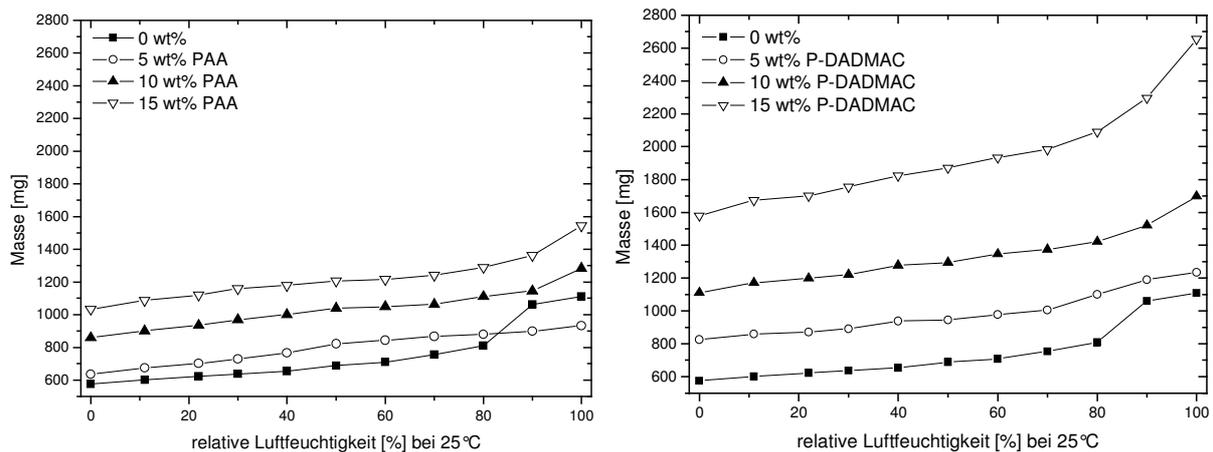


Abb. 116: Massenzunahme verschiedener PAA-Aerogele links und P-DADMAC-Aerogele rechts in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte bei 25°C und vom Polymer-Gehalt (0-15 wt%)

Der Einbau der Polymere hat wie bereits erwähnt auch einen Einfluss auf die Schrumpfung der Gele während der Adsorption. Wie in Kap. 4.7 gezeigt und erläutert wurde, schrumpft ein Aerogel ohne Additive während des Adsorptionsvorgangs um ca. 24% seines Volumens. Da die hydrophilen Polymere, die in den Porenräumen eingelagert sind nun während der Adsorption quellen, wird so der Schrumpfung des gesamten Gelkörpers entgegengewirkt. Durch den Einbau von 5 wt% PAA reduziert sich die Schrumpfung auf nur noch ca. 10 vol%, bzw. 15 vol% bei P-DADMAC.

7. Einbau hydrophiler organischer Polymere

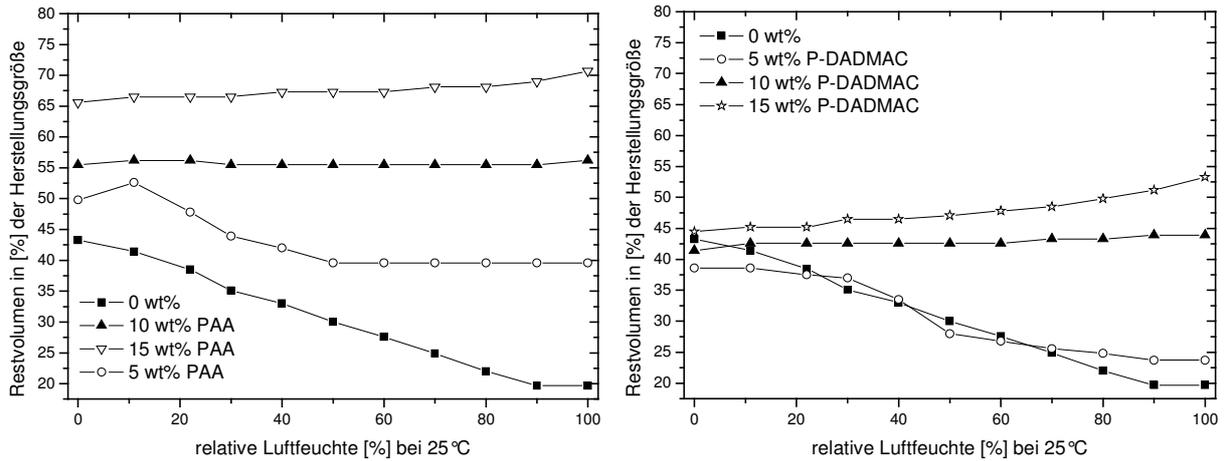


Abb. 117: Volumen der PAA (links) bzw. P-DADMAC-Aerogele (rechts) in % des Herstellungsvolumens in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte bei 25°C und der Polymerkonzentration in wt%

Ab ca. 10 wt% PAA bzw. P-DADMAC Anteil schrumpfen die Aerogele nicht mehr, sondern bleiben in der Größe konstant. Bei noch höheren Polymerkonzentrationen kommt es dann sogar zum Quellen des gesamten Gelkörpers auch bei geringen Luftfeuchten, vgl. *Abb. 117*. So nimmt das Volumen eines Gelkörpers aus 50 wt% TGOS und 15 wt% PAA bzw. P-DADMAC um 5% bzw. sogar 9% zu, während die Luftfeuchte bei 25°C von 0% auf 100% erhöht wird. Der Anstieg verläuft dabei relativ linear. In *Tabelle 16* sind die wesentlichen Ergebnisse der Adsorptionsmessungen noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 16: Vergleich der einzelnen Polymer-Aerogele mit einem reinen SiO₂-Gel in Bezug auf die adsorbierte Wassermenge und die Schrumpfung während der Adsorption

	reines SiO ₂ -Gel	5 wt% PAA	10 wt% PAA	15 wt% PAA	5 wt% P-DADMAC	10 wt% P-DADMAC	15 wt% P-DADMAC
adsorbiertes Wasser [mg] bei 100% Luftfeuchte	534	297	425	511	409	587	1074
Volumen nach HV in [%] des Herstellungsvolumens	43,3	49,8	55,5	65,6	38,6	41,4	44,5
Volumen bei 100% rel Luftfeuchte in [%] des Herstellungsvolumens	19,7	39,6	56,2	70,7	23,7	43,9	53,3
Volumen-veränderung [%]	-23,6	-10,2	0,7	5,1	-14,9	2,5	8,8

Wasserdampf - Adsorptionszyklen:

Die Adsorption von Wasserdampf wurde insgesamt 6-fach wiederholt. Dazu wurde die Masse des Gels jeweils bei 0%, 50% und 100% rel. Luftfeuchte bestimmt. Es zeigte sich, dass durch den Zusatz von Polymer oberhalb 5 wt% Polymergehalt die Absorption von Wasserdampf gleich dem ersten Zyklus bleibt. Unterhalb von 5 wt% Polymeranteil im Aerogel kommt es

wohl aufgrund der im ersten Zyklus eingetretenen Schrumpfung zu einer Abnahme der absoluten Adsorptionskapazität. Die prozentuale Abnahme der Adsorption ist jedoch auch hier wesentlich geringer als bei einem Aerogel ohne Additive.

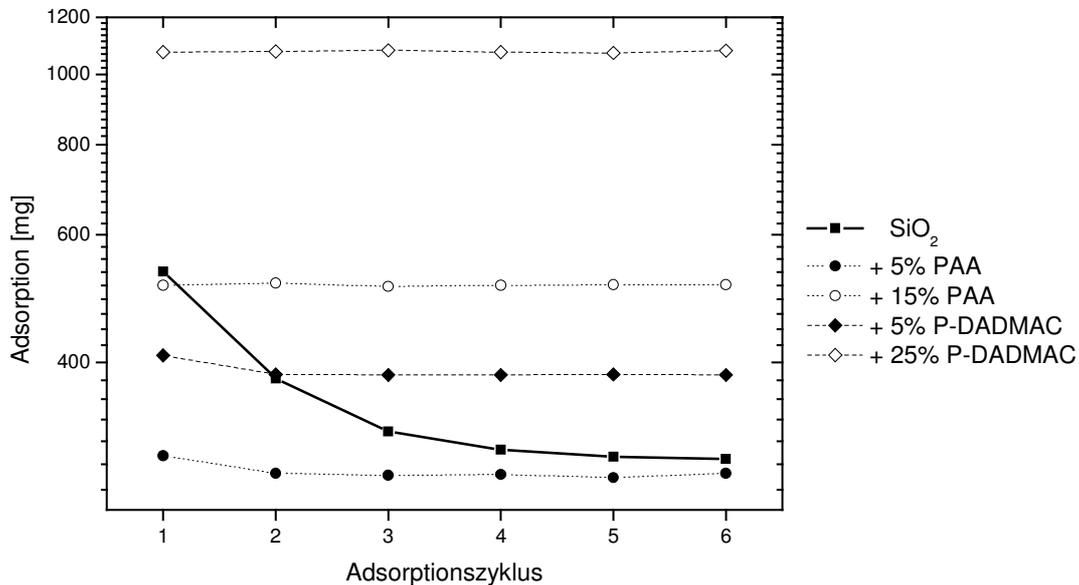


Abb. 118: Adsorption der Aerogele mit PAA bzw. P-DADMAC im Vergleich zu einem reinen Aerogel aus 50 wt% TGOS im Verlauf der 6 aufeinanderfolgenden Adsorptionszyklen; $0 > 100$ % rel. Luftfeuchte bei 25°C; TGOS Anteil am nassen Gel stets 50 wt%

In *Tabelle 17* sind die genauen Werte der Adsorption tabellarisch aufgelistet. Die Schrumpfung oder Quellung der Gele während der Adsorptionszyklen wurde nicht weiter beobachtet.

Tabelle 17: Adsorption der Aerogele mit PAA bzw. P-DADMAC im Vergleich zu einem reinen Aerogel aus 50 wt% TGOS im Verlauf der 6 aufeinanderfolgenden Adsorptionszyklen; $0 > 100$ % rel. Luftfeuchte bei 25°C; TGOS Anteil am nassen Gel stets 50 wt%

Zyklus	absorbierte Masse H ₂ O [mg]				
	SiO ₂	5% PAA	15% PAA	5% P-DADMAC	25% P-DADMAC
1	534	297	511	409	1074
2	380	281	515	385	1076
3	321	279	509	384	1080
4	303	280	511	384	1074
5	296	277	512	385	1071
6	294	281	512	384	1079

7.8. Thermogravimetrie

Auch die thermogravimetrischen Messungen der Gele mit PAA bzw. P-DADMAC zeigen bis zu einer Temperatur von ca. 220°C einen mit steigender Polymermenge prozentual abnehmenden Massenverlust. Dies ist wiederum eine Folge der mit steigender Polymerkonzentration höheren Dichte der Gele. Ab 300°C kommt es dann zu einem rapiden

7. Einbau hydrophiler organischer Polymere

Massenverlust. Bis 350°C verlieren die Gele ca. 10-15 wt%. Danach verlangsamt sich der Massenverlust und läuft linear bis ca. 550°C weiter. Dies ist wiederum der Bereich der in der Literatur für das Entfernen organischer Bestandteile genannt wird. Wie auch bei den Silica-Gelen mit hydrophoben Polymeren bzw. den zusätzlichen organisch modifizierten Precursoren kommt es dabei zunächst zur Carbonisierung und bei weiter steigender Temperatur zu einer Oxidation der organischen Bestandteile, die dann als CO₂ aus der Probe ausgasen. Je höher der Polymeranteil ist, desto höher fällt auch der gesamte Massenverlust aus. Von 550°C bis 1000° sinkt die Masse nicht mehr nennenswert ab.

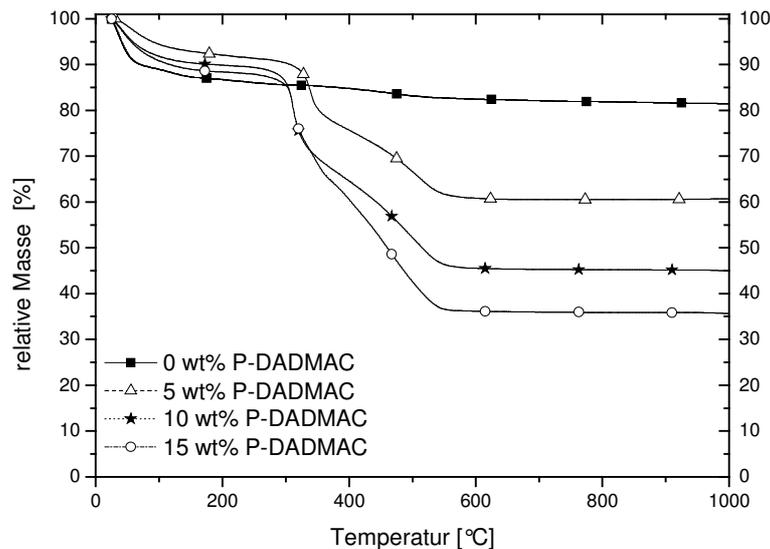


Abb. 119: Massenverlust der P-DADMAC-Aerogele in Abhängigkeit von der Temperatur und der Polymer-Konzentration; 25°C bis 1000°C; 1 °C/min; kontinuierlicher Luftstrom; 50 wt% TGOS-Anteil

Die bei 1000°C gewogenen Massen der Reste der Hybridgele stimmen nahezu exakt mit den berechneten SiO₂-Anteilen der Hybridgele überein. Die Differenz beträgt maximal 1 % und wird hauptsächlich durch variierende Luftfeuchten an den unterschiedlichen Messtagen hervorgerufen. Dadurch kommt es zu unterschiedlich hohen Wasseranteilen im Gel und somit zu veränderten Ausgangsmassen. *Tabelle 18* gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der Gele und zeigt den Vergleich zwischen berechneter und gewogener Restmasse.

Tabelle 18: Zusammensetzung der einzelnen P-DADMAC-Aerogele; adsorbierte Menge Wasser; berechneter SiO₂-Anteil an der Gesamtmasse des Aerogels in [%]; gewogene Restmasse in [%] bei 1000°C

P-DADMAC Anteil [wt%]	P-DADMAC Anteil [g]	SiO ₂ -Anteil [g]	adsorbiertes Wasser bei 40% rel Luftfeuchte [g]	SiO ₂ -Anteil am Aerogel bei 50% rel. Luftfeuchte [%]	gewogene Restmasse in [%] bei 1000°C
0%	0	0,534	0,1	84%	82
5%	0,25	0,534	0,103	60%	60,5
10%	0,5	0,534	0,167	44%	45
15%	0,75	0,534	0,243	35%	35,5

8. Beschichtungen auf Silica-Basis

Silane sind in der Beschichtungstechnik weit verbreitet, da sie eine gute Benetzung von Glas gewährleisten. Wie in Kap. 3.3.2 beschrieben sind die Silane in der Lage durch Kondensation eine kovalente Bindung zur Glasoberfläche auszubilden. In der Literatur sind unzählige Beispiele für Filme von Silanen auf Glas zu finden, vgl. auch Kap. 2.3. Die Variation reicht von der Herstellung monomolekularer Schichten^[79] bis zu Schichten im Mikrometerbereich mit fingerabdruck-ähnlichen Nanostrukturen, wie von Dittert und Ziegler gezeigt.^[132] Auch Multilayer-Schichten mit den unterschiedlichsten Strukturen sind in der Literatur bekannt, siehe Kap. 2.3. In dieser Arbeit wurden die Herstellung und die Eigenschaften von Filmen aus TGOS und Additiven auf Glassubstraten untersucht. Hierzu wurden zunächst nur Filme aus TGOS ohne Additiv hergestellt und deren Eigenschaften untersucht, bevor verschiedene Additive wie z.B. organische Polymere als Bestandteile der Filme eingearbeitet wurden.

Filme aus TGOS

Zur Herstellung von Filmen aus TGOS wurden zunächst ethanolische Lösungen von TGOS in unterschiedlichen Verdünnungen hergestellt. Wässrige Lösungen benetzen selbst die hydrophilierten Glascheiben, wie in Kap. 3.1.2 beschrieben, nur sehr schlecht, was zu inhomogenen Filmen führte. Für die Filmherstellung konnten deswegen keine wässrigen Lösungen von TGOS verwendet werden. Den ethanolischen Lösungen wurde die für die vollständige Hydrolyse des Precursors notwendige Menge an Wasser zugegeben. Die Lösungen wurden so berechnet und angesetzt, dass durch das spätere Auftragen von 1 ml Lösung auf 100 cm² Glasfläche, 0,001 / 0,01 / 0,1 / 0,2 / 0,3 / 0,5 und 1 mg TGOS pro cm² aufgetragen wurde. Die Nassfilmdicke betrug dementsprechend stets 100 µm. Nach dem Abdampfen des Ethanols bleibt, je nach Konzentration der Lösung eine Filmdicke von 10,8 nm bis 10,8 µm übrig. Diese Filme schrumpfen durch das Entfernen des Glykols und Wassers an Luft bei Raumtemperatur weiter, sodass schließlich ein SiO₂-Film zurückbleibt, dessen berechnete Filmdicke zwischen 2,4 nm bis 2,4 µm beträgt.

Tabelle 19: aufgetragene Mengen und berechnete Schichtdicken der Filme aus TGOS und der daraus entstehenden reinen SiO₂-Filme

TGOS [mg/cm ²]	H ₂ O [mg/cm ²]	Filmdicke TGOS + H ₂ O [µm]	SiO ₂ [mg/cm ²]	Filmdicke SiO ₂ [µm]
0,001	0,0003	0,0108	0,00022	0,0024
0,01	0,003	0,108	0,0022	0,024
0,1	0,03	1,08	0,022	0,24
0,2	0,06	2,16	0,044	0,48
0,3	0,09	3,24	0,066	0,71
0,5	0,15	5,9	0,11	1,3
1	0,3	10,8	0,22	2,4

Die beschichteten Gläser sind klar. Die Beschichtung ist mit bloßem Auge nicht zu erkennen. Ab 0,2 mg TGOS pro cm² erreicht die Trocken-Schichtdicke der entstehenden Filme den Bereich der Wellenlängen des sichtbaren Lichtes. Dadurch kommt es zu Schillerfarben. Ab einer aufgetragenen Menge an TGOS von 0,5 mg/cm² treten beim Trocknen Risse in den Filmen auf. Im weiteren Verlauf des Abtrocknens lösen sich derartige Filme in feinen Stücken von der Glasplatte ab. Die Rissbildung ist eine Folge der während des Trocknens auftretenden Spannungen im Film. Da das anfänglich noch poröse SiO₂-Netzwerk fest an die Glasoberfläche gebunden ist, ist eine Schrumpfung des Films direkt an der Glasoberfläche nicht möglich. Der Film ist hier fixiert. Mit zunehmender Entfernung zur Glasoberfläche kann die Schrumpfung des Films zunehmen. Je höher die Filmdicke ist, desto größer ist die Schrumpfung und desto mehr Spannungen treten auf. Dies führt schließlich zu den Rissen im Film. Filmdicken von SiO₂ oberhalb von ca. 700 nm sind auf diese Weise nicht realisierbar. Diese Problematik ist auch in der Literatur für SiO₂-Filme aus anderen Silica-Precursoren bekannt. Dort werden kritische Schichtdicken von 200 bis 500 nm genannt.^[133, 134] Durch den Zusatz von trifunktionellen Alkoxysilanen konnten auch Filmstärken oberhalb von 700 nm hergestellt werden, ohne dass es während der Trocknung zu Rissen kam.^[135]

Durch die Trocknung an Luft kommt es zu einer starken Sinterung des SiO₂-Gels. Derartige Filme haben wesentlich weniger spez. Oberfläche als vergleichbare SiO₂-Aerogele, die überkritisch getrocknet wurden. Ein Grund hierfür liegt darin, dass beim Trocknen der Beschichtungen an Luft ein Xerogel-Film entsteht. Im Gegensatz zu den überkritisch getrockneten Aerogelen ist ein derartiger Film sehr kompakt und hat nur wenige Poren. Dies ist auch aus der Literatur für andere Silica-Precursor bekannt.^[136] Die BET Messung eines solchen Films ergab ebenso wie die BET-Messung eines Xerogels keine nennenswerte spez. Oberfläche. Für die Messungen wurde ein TGOS-Film vom Glasträger abgekratzt und anschließend die Oberfläche mittels BET bestimmt. Während ein Aerogel rund 1000 m²/g spez. Oberfläche hat, sind es bei den Xerogelfilmen nur noch ca. 5-10 m²/g. Detaillierte Untersuchungen zur Filmherstellung aus Silica-Solen wurden von Brinker durchgeführt.^[136, 137] Auch hier wurden ähnliche spez. Oberflächen von wenigen m²/g für die SiO₂-Filme erhalten, die jedoch durch eine längere Voralterung des Silica-Sols vor dem Beschichten auf bis zu ca. 260 m²/g erhöht werden konnte. Eine Übersicht über die Herstellung von Sol-Gel Filmen liefert Böhmer. Darin sind auch Wege gezeigt, die zu hochporösen Aerogelfilmen führen.^[138]

Die auf diese Weise hergestellten SiO₂-Filme zeigen trotz der hohen Anzahl an oberflächlichen Silanolgruppen keine Wirksamkeit in der Unterdrückung des Beschlagens.

Derart beschichtete Glasplatten beschlagen genauso wie nicht beschichtete Gläser. Auch der Zusatz von PHS kann die Schrumpfung des Films während der Trocknung nicht unterdrücken. Zudem reicht auch die Erhöhung der Hydrophilie des Films durch den Einbau der hydrophilen Seitenketten des PHS nicht aus um einen Anti-Fogging-Effekt zu gewährleisten. Filme aus reinem A1 zeigen ebenfalls nur einen sehr mäßigen Anti-Fogging Effekt. Der Zusatz von A1 in eine ethanolische TGOS Lösung ist nicht möglich, da es sofort zur Trübung und zu Ausfallerscheinungen in der Lösung kommt.

Filme aus TGOS und unterschiedlichen Polymeren

Wie in Kap. 7 gezeigt wurde, ist es möglich Hybridgele aus TGOS und hydrophilen Polymeren herzustellen. Aufgrund der chemischen Struktur von TGOS können sogar Polyelektrolyte eingesetzt werden, ohne dass es zum Ausfallen selbiger kommt. Aus der Literatur ist bekannt, dass es möglich ist, ein Beschlagen durch das Auftragen einer hydrophilen Schutzschicht zu unterdrücken, vgl. 2.3. In vielen Fällen werden dazu hydrophile Polymere verwendet, die als Film aufgetragen, das Beschlagen unterdrücken. Wie in Kap. 2.3 bereits ausführlich geschildert, basiert die Unterdrückung des Foggings auf der Adsorption der feinen Wassertröpfchen in den Polymerfilm, wodurch keine Streuung durch aufkondensierte Wassertröpfchen mehr erfolgen kann. Derartige Filme haben den großen Nachteil, dass sie nicht stabil sind, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen. Es kommt zum Abwaschen des Films. Außerdem sind reine Polymerfilme oft nicht sehr kratzfest und klebrig.

Wie im vorigen Absatz gezeigt, kann durch das Auftragen einer TGOS-Lösung auf Glas eine kovalent gebundene SiO_2 -Schicht aufgetragen werden, die sehr kratzfest und stabil ist. Kombiniert man nun die Eigenschaften der hydrophilen Polymere mit denen des festen SiO_2 -Netzwerks, können neuartige Anti-Fogging Filme synthetisiert werden, die kratzfest, stabil und wenig klebrig sind. Aus der Literatur ist bekannt, dass die kritischen Schichtdicken, oberhalb derer es zu Rissen im Film kommt, durch den Zusatz von organischen Materialien bis in den Mikrometerbereich erhöht werden können.^[139]

8.1. Tauchbeschichtungen und Spin-Coating mit Polymer-TGOS-Solen

Um dies zu verwirklichen wurden zu Beginn der Arbeit die in Kap. 7 hergestellten SiO_2 -Polymer Sole als Beschichtungslösung für Gläser verwendet. Als hydrophile Polymere wurden wiederum P-DADMAC und PAA verwendet. Zuerst wurden Glasplatten in diese Beschichtungslösungen eingetaucht und anschließend langsam wieder herausgezogen.

Dadurch fand eine Benetzung der Glasplatte statt. Während des folgenden Trocknens an Luft, platzte die Beschichtung jedoch vom Glasträger ab, siehe *Abb. 120*.

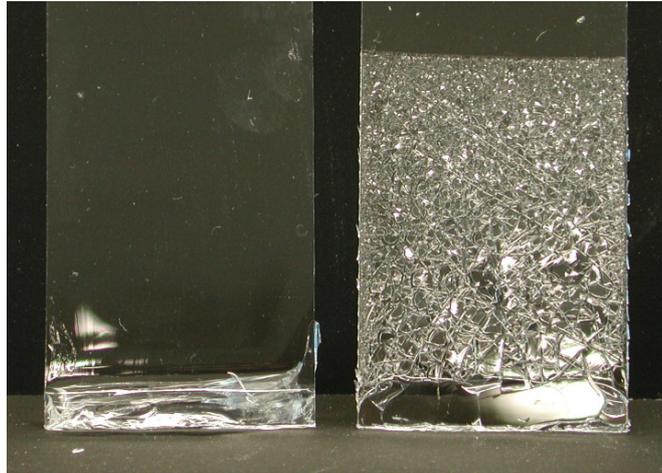


Abb. 120: Fotografien eines mit PAA-TGOS-Lösung frisch tauchbeschichteten Glasträgers (links) und nach der Trocknung (rechts); 10 wt% PAA ($\alpha=0,2$), 50 wt% TGOS, 40 wt% H_2O

Aufgrund der hohen Viskositäten der Beschichtungslösungen werden die Glasträger nicht homogen beschichtet. Die Viskositäten der Beschichtungslösungen steigen mit zunehmendem PAA-Gehalt linear an, siehe *Abb. 121*.

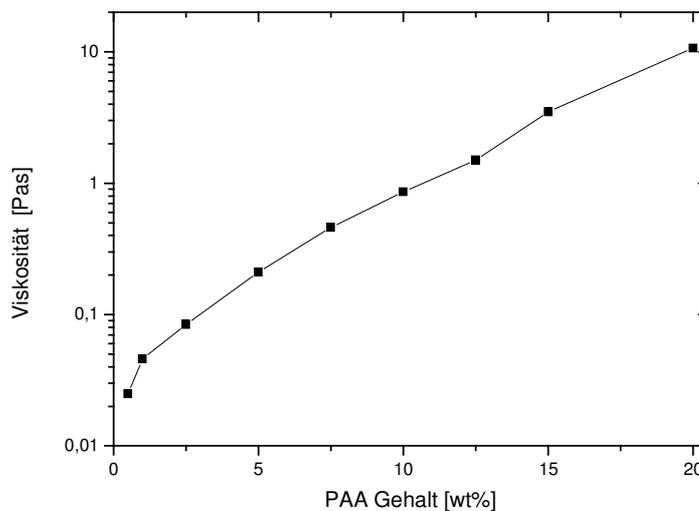


Abb. 121: Viskositäten der Beschichtungslösungen aus PAA und TGOS (50 wt% in Abhängigkeit von der PAA-Konzentration ($\alpha=0,2$) direkt nach der Herstellung

Die Filmstärken sind durch die Herstellung über den Tauchbeschichtungsprozess derart hoch, dass es während des Trocknens in allen Fällen zu Rissen in den Filmen kam. Um rissfreie Filme herzustellen musste die Nassfilmdicke deutlich reduziert werden, sodass dünnere Beschichtungen entstehen.

Hierzu wurden die Beschichtungslösungen aus P-DADMAC bzw. PAA und TGOS/ H_2O auf runde Deckgläser mit einem Durchmesser von 30 mm aufgetragen und mittels Spin-Coating verteilt. Es entstanden transparente, relativ homogene SiO_2 -Polymer-Filme, die an Luft

getrocknet werden können. Die Beschichtungen härten an Luft nur langsam aus, da das Glykol in den Porenräumen aufgrund seines geringen Dampfdrucks von 0,053 hPa bei 20°C nur langsam verdampft. Das ebenfalls in den Poren befindliche Wasser verdampft dagegen wesentlich schneller (Dampfdruck 23 hPa bei 20°C).

Während der Trocknung entstehen jedoch, abhängig von der Schichtdicke des mittels Spin-Coating aufgetragenen Nassfilms und der Polymerkonzentration, Risse in den Beschichtungen. Die Nassfilmdicke hängt in diesen Versuchen nur von der Viskosität und der Rotationsgeschwindigkeit des Spin-Coaters ab.

Bestimmt wurde die in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ablesbare Filmdicke der trockenen Filme. Diese sinkt bei geringeren PAA-Anteilen und mit höheren Rotationsgeschwindigkeiten des Spin-Coaters, siehe *Tabelle 20*. Die Konzentration an Polyacrylsäure wurde von 0,5 bis 12,5 wt% erhöht. Die Polymer-TGOS-Sole wurden mit Rotationsgeschwindigkeiten von 2.000 bis 10.000 U/min appliziert.

Nach 24 Stunden Trockenzeit zeigte sich, dass alle Filme mit niedrigem PAA-Gehalt (0,5 wt%, 1 wt%) gerissen waren. Bei den Beschichtungen mit 2,5% PAA kommt es nur noch vereinzelt zu Rissen und ab 5% tritt bei der Trocknung meistens keine Rissbildung mehr ein. Während bei 5 wt% PAA die resultierenden Filme oberhalb von ca. 1 µm nicht mehr stabil sind, können bei 12,5 wt% PAA-Anteil Filme über 3 µm hergestellt werden, die nach der Trocknung keine Risse oder Ähnliches aufweisen. Filme ohne Risse und Ablösungen sind in *Tabelle 20* in Fettschrift dargestellt. Aus den Werten ist ersichtlich, dass ein erhöhter Polymeranteil dazu führt, dass dickere Filme hergestellt werden können, die während der Trocknung nicht reißen.

Tabelle 20: Trockenfilmdicke der PAA-TGOS Filme in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit und der PAA-Konzentration ($\alpha=0,2$); Fettschrift=stabil während der Trocknung

PAA Anteil [wt%]	Rotationsgeschwindigkeit [U/min]				
	2.000	4.000	6.000	8.000	10.000
	Trockenfilmdicke [nm]				
5	1,2	0,9	0,8	0,5	0,3
7,5	1,9	1,2	0,8	0,7	0,5
10	4,1	1,7	1,3	1,1	0,9
12,5	6,1	3	2,1	1,6	1,4

Die so hergestellten Filme zeigen nach der Trocknung an Luft keine im Elektronenmikroskop sichtbare Porosität mehr. Die Beschaffenheit entspricht dem stark geschrumpften, kaum noch porösen Xerogel-Charakter, in dessen Zwischenräume die Polyacrylsäure eingelagert ist. *Abb.*

122 zeigt exemplarisch eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchstelle eines getrockneten Films aus 10 wt% PAA ($\alpha=0,2$) und 50 wt% TGOS auf einem Glaträger.

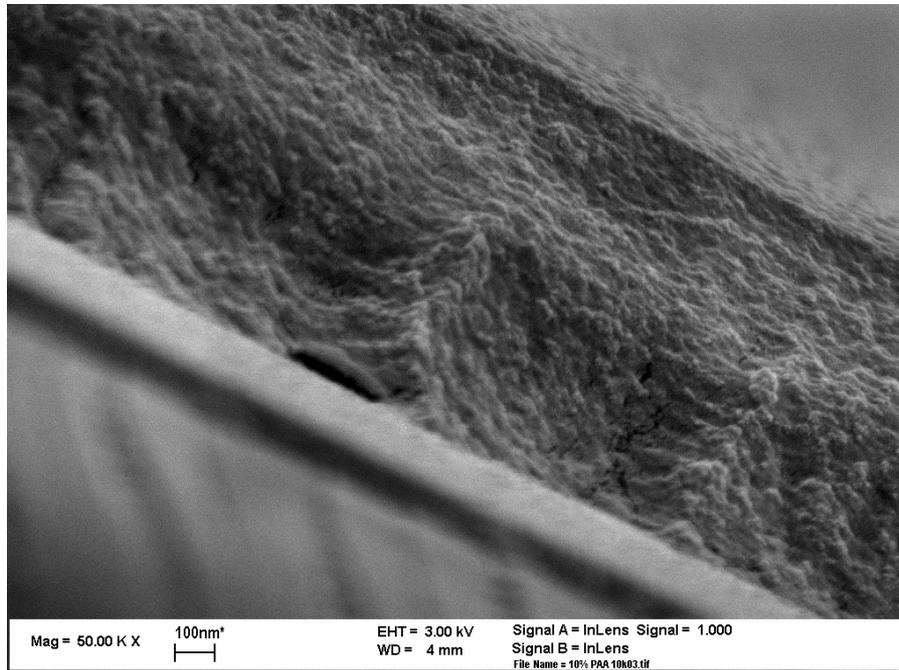


Abb. 122: REM-Aufnahme eines getrockneten Films aus 10 wt% PAA($\alpha=0,2$) und 50 wt% TGOS/40 wt% H₂O in 50.000-facher Vergrößerung

Die Filme zeigen einen mit steigender Polymermenge besser werdenden Anti-Fogging-Effekt. Um die Aushärtung zu beschleunigen, wurden die Beschichtungen im Ofen getrocknet. Diese Ofentrocknung kann jedoch erst stattfinden, wenn die Filme ca. 2 Tage an Luft vorgetrocknet wurden, da es sonst aufgrund des schnellen Abdampfens großer Mengen an Wasser und Glykol zur Rissbildung in den Filmen kommt. Die Temperatur im Ofen wurde dabei zunächst auf 50°C eingestellt und dann alle 24 Stunden um 50°C erhöht. Die Beschichtungen bleiben bis zu einer Temperatur von 150°C intakt und auch die Antifogging-Eigenschaften bleiben erhalten. Dabei beschränkte sich die Prüfung des Effekts momentan noch auf einfaches Anhauchen der Filme bei Raumtemperatur.

Um die hergestellten Filme besser charakterisieren zu können, als auch für eine spätere großtechnische Anwendung müssen größere Flächen beschichtet werden. Das Spin-Coating Verfahren scheidet für größere Flächen aus, ebenso wie gezeigt, das Tauchbeschichtungsverfahren. Große Flächen lassen sich vor allem durch Rakeln oder Besprühen (Lackieren) gut beschichten. Für diese Auftragstechniken werden jedoch einige Anforderungen an die Beschichtungslösung gestellt, wie im folgenden Kapitel beschrieben.

8.2. Probleme und Lösungsansätze

Wie zu Beginn der Arbeit als Zielsetzung vorgestellt, sollen Anti-Fogging-Lacke auf Wasserbasis hergestellt werden, die mittels einfacher Auftragungstechniken z.B. auf Brillengläser, Spiegel, Fensterscheiben und ähnliches appliziert werden können. Spin-Coating oder Tauchbeschichten kommt bei großen Flächen nicht in Frage, da keine homogenen Filmdicken entstehen. Bevorzugte Auftragungstechnik ist das Besprühen oder Rakeln. Den durch diese Techniken herstellbaren Nassfilmdicken ist eine technische Untergrenze gesetzt, da die Filme nicht beliebig dünn hergestellt werden können. Erste Versuche haben gezeigt, dass bei durch Lackieren oder Rakeln der Silica-Sole mit einem TGOS-Anteil von 50 wt% hergestellten Filmen auch mit viel Anstrengung keine stabilen Filme hergestellt werden können. Aufgrund der zu hohen erreichbaren minimalen Nassfilmdicken kommt es während des Trockenprozesses zu Rissen in den Filmen. Für das Rakeln liegt die Untergrenze der applizierbaren Nassfilmdicke z.B. bei ca. 100 µm, bei Lackierungen sogar noch weit darüber. Um dünnere Trockenfilme zu erhalten mussten die bisher verwendeten Polymer-SiO₂-Sole verdünnt werden, sodass die Trockenfilmdicken unterhalb der jeweiligen für jedes Polymer/SiO₂-Verhältnis spezifischen maximalen Schichtdicke bleiben. Mit der Verdünnung geht auch ein Verlust der guten Benetzungseigenschaften der „flüssigen Gele“ einher. Die mit Wasser auf einen TGOS- bzw. Polymer-Anteil von 5 wt% bzw. 1-2 wt% verdünnten Beschichtungslösungen benetzen eine Glasoberfläche nicht homogen. Während des Abdampfens von H₂O kommt es ebenfalls zu einer inhomogenen Trocknung. Oftmals zieht sich die Beschichtungslösung auch wieder zu „Inseln“ auf der Oberfläche zusammen.

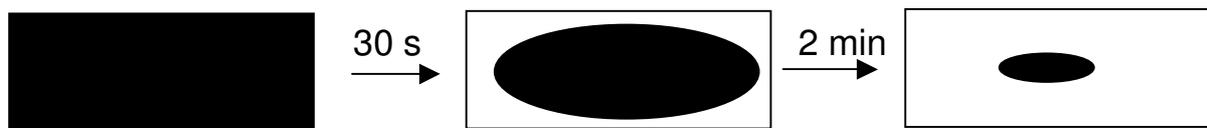


Abb. 123: schematische Darstellung des Zusammenziehens der verdünnten Beschichtungslösungen auf einem Glasträger: frisch benetzter Glasträger (links), nach 30s (mitte); Inseln mit Beschichtungs-lösung nach ca. 2 Minuten (rechts)

Aufgrund der Vorgabe eines Wasserlackes, kommen organische Lösungsmittel wie z.B. Ethanol oder Methanol als Lösungsmittel zur Verbesserung der Benetzungseigenschaften nicht in Betracht. Tenside haben, wie in der Literatur gezeigt, großen Einfluss auf die mikroskopische Struktur der entstehenden Silica-Gele.^[20] Durch das Aufkonzentrieren der Beschichtungslösung während der Trocknung werden Additive in der Lösung ebenfalls aufkonzentriert. Tenside führten in allen Fällen zur Trübung der Filme.

Die Problematik wurde gelöst, indem das Zusammenziehen der Beschichtungslösung unterdrückt wurde. Dazu wurden fließgrenzen-bildende Polymere als Additive in die Silica-Sole gegeben. Wie in Kap. 3.2 bereits erwähnt, ist die Fließgrenze derjenige Schubspannungswert, bei dem der Bereich der reversiblen elastischen Deformation endet und der Bereich der irreversiblen Deformation bzw. des viskoelastischen oder viskosen Fließens beginnt.^[55] Auf die Beschichtungslösung bezogen bedeutet dies, dass aufgrund der inneren Struktur der Lösung eine gewisse Kraft aufgebracht werden muss, um die bis dahin elastische Substanz zum Fließen zu bringen. Es kommt zu keinem Fließen der Lösung auf dem Glasträger mehr. Die Filme trocknen homogen.

8.3. Superhydrophile Polymere mit Fließgrenzen

Die Fließgrenzen wurden durch den Zusatz von teilvernetzten Polymeren hergestellt. Idealerweise werden dabei Polymere verwendet, die hydrophil sind und somit den Anti-Fogging Effekt der Beschichtungen unterstützen oder sogar verstärken.

Zu den verwendeten Polymeren gehören:

1. Carbopol 981 – eine über Polyalkenyl-Polyether teilvernetzte Polyacrylsäure (Abkürzung: CBP); Molmasse unbekannt; neutrales Polymer
2. AMPS – LP9698 – ein Acrylamido-Methyl-Propane-Sulfonat-Polymer; statistisches Copolymer mit Acrylamid (1:1); Molmasse unbekannt; anionischer Polyelektrolyt
3. Praestol BC – ein quaternisiertes DIMAPA (Dimethylaminopropyl-acrylamid) quaternisiert mit CH_3Cl ; statistisches Copolymer mit Acrylamid (1:1); Molmasse unbekannt; kationischer Polyelektrolyt

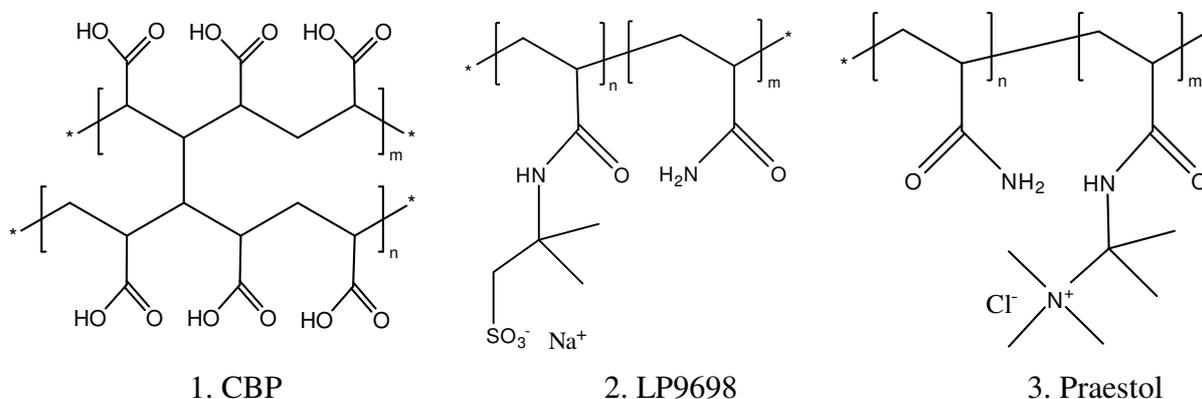


Abb. 124: Strukturen der verwendeten Fließgrenzen-Bildner: Carbopol (links); AMPS LP9698 (mitte); Praestol (rechts)

Alle drei verwendeten Polymere zeigen nach dem Lösen in Wasser einen pH-Wert im sauren Bereich ($\text{pH} < 7$). Dies ist wichtig, da es im basischen Bereich zu einer extrem schnellen Kondensation des Silica-Sols kommt, vgl. Kap. 4.1.

8.3.1. Rheologische Eigenschaften der reinen Polymere

Carbopol – CBP 981:

In Vorversuchen wurde ermittelt, dass es ab einer CBP-Konzentration von 0,25% in wässriger Lösung zur Ausbildung eines stabilen Films auf einer Glasoberfläche kommt. Bei einem niedrigeren CBP-Gehalt ziehen sich die Filme nach einiger Zeit auf der Glasoberfläche zusammen. Die Fließgrenze der Substanz ist demnach ab einer Konzentration von 0,25 wt% CBP groß genug, um das Verlaufen der viskoelastischen Flüssigkeit größtenteils zu unterdrücken. Für die Messungen der rheologischen Eigenschaften wurden daher Polymerlösungen von 0,5 bis 4 wt% CBP untersucht. Da es sich bei dem verwendeten Rheometer um ein schubspannungsgesteuertes Rheometer handelt, wird die Schubspannung vorgegeben und die resultierende Deformation bzw. Scherrate gemessen.

Zu Beginn der Messung, bei einer Schubspannung von ca. 0,2 Pa, zeigt sich bei allen viskoelastischen Lösungen nur eine sehr geringe Scherrate von kleiner $10^{-4}/\text{s}$. Dies entspricht eher einer elastischen Deformation. Mit Erhöhung der Schubspannung steigt auch die Deformation linear an. Ab einem bestimmten Schubspannungswert endet der linear-elastische Bereich und die Substanz beginnt zu fließen. Die Zunahme der Deformation ist nicht mehr linear, sondern steigt abrupt an. Es beginnt der Bereich des viskoelastischen Fließens.

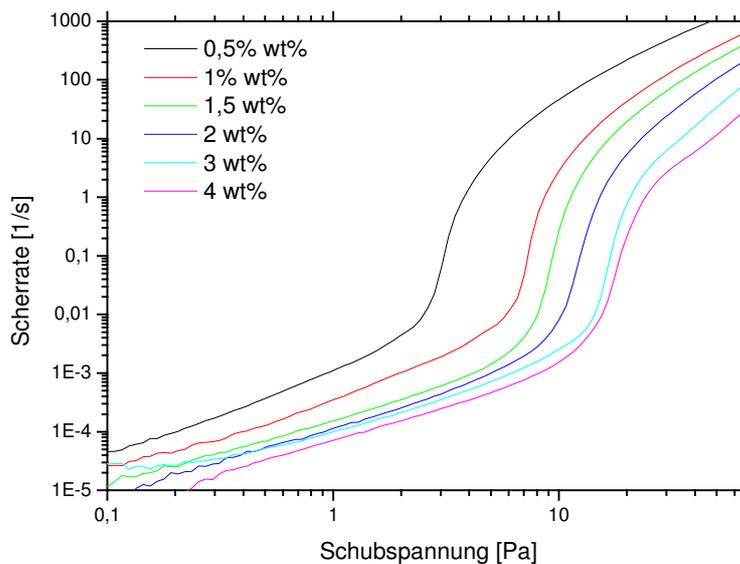


Abb. 125: Rheogramme verschiedener wässriger CBP-Lösungen in Abhängigkeit von der CBP-Konzentration; Fließgrenzentest – Scherrate in Abhängigkeit von der Schubspannung (Kegel-Platte Geometrie 4° , 25°C)

Die Bestimmung der Fließgrenze erfolgt nach der Tangentenschnittpunkt-Methode. Die Fließgrenze einer viskoelastischen Substanz ist definiert als „derjenige Schubspannungswert, bei dem der Bereich der reversiblen elastischen Deformation endet und der Bereich der irreversiblen Deformation bzw. des viskoelastischen oder viskosen Fließens beginnt“^[55].

Um diesen Wert zu ermitteln wird die Schubspannung gegen die Scherrate doppelt logarithmisch aufgetragen. Es werden zwei Tangenten eingezeichnet. Die eine im Bereich des linear-elastischen Bereichs und die andere im Bereich des viskoelastischen Fließens. Der Schubspannungswert am Schnittpunkt der beiden Tangenten entspricht der jeweiligen Fließgrenze der Substanz.

Die Werte der Fließgrenze steigen mit zunehmender Polymerkonzentration. Während bei 0,5 wt% Polymeranteil die Fließgrenze bei ca. 2 Pa liegt, erreicht sie bei 4 wt% CBP rund 10 Pa. Neben der Erhöhung der Polymerkonzentration sorgt auch eine Titration der Carboxylgruppen des CBP für eine Erhöhung der Fließgrenze der wässrigen Lösungen. Abb. 126 zeigt Rheogramme einer 1-prozentigen CBP-Lösung bei verschiedenen Titrationsgraden α (0,0 bis 1,0). Als Base für die Titration wurde NaOH verwendet. Mit steigendem Titrationsgrad α steigt auch die Fließgrenze von ca. 6,6 Pa bei $\alpha=0,0$ bis ca. 9 Pa bei $\alpha=1,0$.

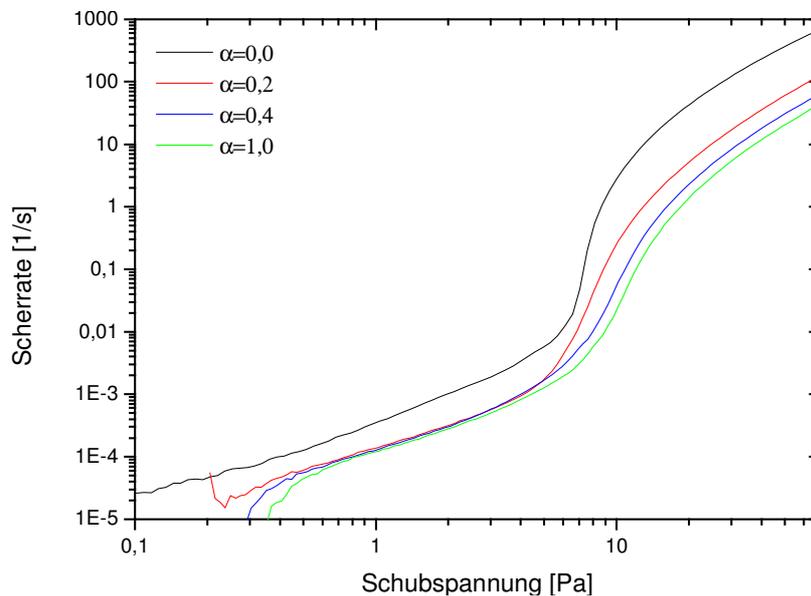


Abb. 126; Rheogramme 1%-iger CBP-Lösung mit unterschiedlichen Titrationsgraden α (titriert wurde mit NaOH); Fließgrenzetest – Scherrate in Abhängigkeit von der Schubspannung; (Kegel-Platte Geometrie 4°, 25°C)

Als problematisch erwies sich die Zugabe von Salzen. Dies führt in den CBP-Lösungen unabhängig von der Konzentration zu einem sofortigen Verlust der Fließgrenzen auch bei sehr geringen Salzkonzentrationen. Im Gegensatz dazu bleiben die Fließgrenzen bei Zugabe

von Salzen zu Lösungen von titriertem CBP erhalten. Wie in *Abb. 127* zu sehen ist, ist die Fließgrenze einer CBP-Lösung mit $\alpha=0,2$ bis zu einer NaCl-Konzentration von 0,15 mol/l konstant bei ca. 6 Pa. In mehreren Messungen wurde die Standardabweichung zu ca. 10 % ermittelt. Ein Großteil des Fehlers geht auf die Auswertung mittels der manuellen Tangentenschnittpunktmethode zurück.

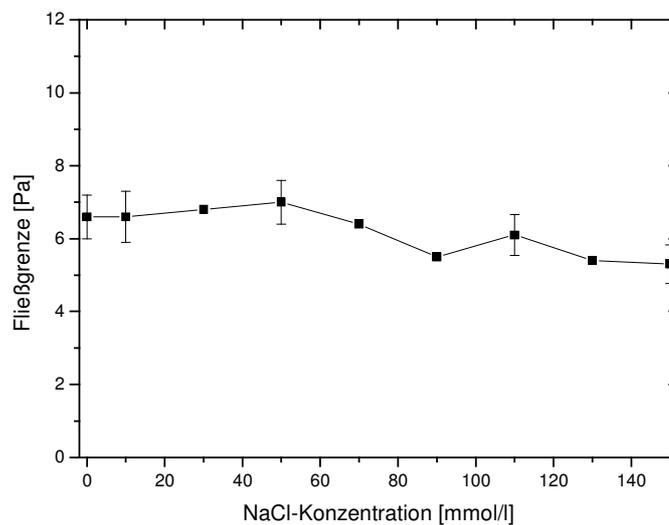


Abb. 127: Fließgrenzen einer 1-prozentigen CBP-Lösung ($\alpha=0,2$) in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration (0 bis 150 mmol/l)

AMPS Polymer LP9698 + DIMAPA Polymer Praestol

Die Rheogramme der beiden Polymere zeigen, dass die Fließgrenzen der beiden Polymere in wässriger Lösung bei sehr kleinen Werten unterhalb von 0,1 Pa liegen. Genauere Werte können nicht ermittelt werden, da das Gerät hier an seiner Messgrenze liegt. Oberhalb von 0,1 Pa Schubspannung zeigen die viskoelastischen Lösungen eher Newton'sches Verhalten. Die Scherraten steigen proportional zu den Schubspannungen. Mit steigender Polymerkonzentration steigt auch die Viskosität der Lösungen, so dass über den ganzen Messbereich geringere Scherraten erzielt werden.

8. Beschichtungen auf Silica-Basis

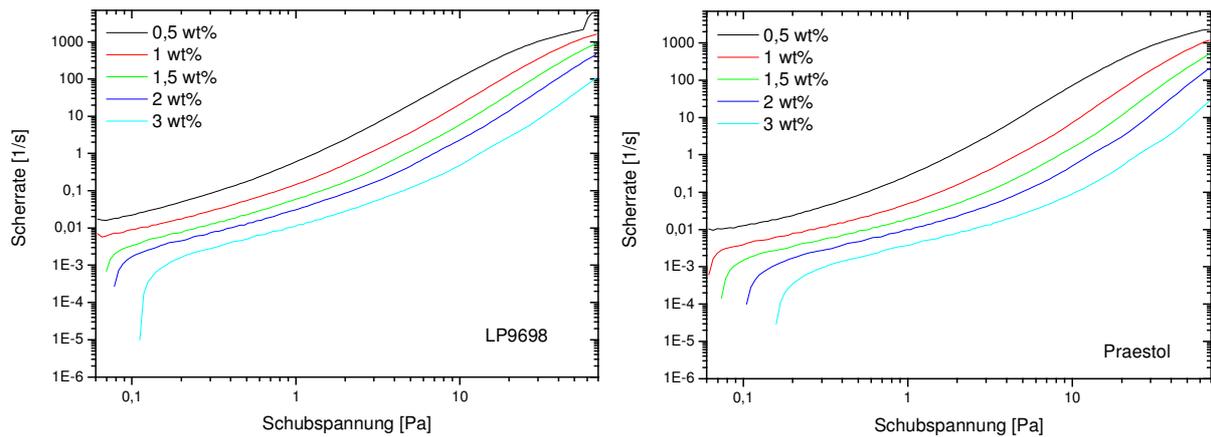


Abb. 128: Fließgrenzentest verschiedener Polymerlösungen in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (0,5 – 3 wt%); links: LP9698, rechts: Praestol;

Scherrate in Abhängigkeit von der Schubspannung (Kegel-Platte Geometrie 4°, 25°C)

Im Vergleich zu den Carbopol-Lösungen werden bei identischen Schubspannungen höhere Scherraten gemessen. Zum Vergleich: Eine 1-prozentige CBP-Lösung zeigt bei einer Schubspannung von 1 Pa eine Scherrate von weniger als 10^{-4} . Die Scherraten 1-prozentiger Lösungen von LP9698 und Praestol liegen bei dieser Schubspannung um 1 bis 2 Größenordnungen höher bei ca. 10^{-1} bzw. 10^{-2} . Es kann also nur bedingt von einer Fließgrenze gesprochen werden. Die beiden Polymere ergeben zwar hochviskose Lösungen, die Fließgrenzen liegen jedoch derart niedrig, dass sie für die Praxis nicht von Bedeutung sind. Dies zeigt auch die Tatsache, dass Luftbläschen aus diesen Polymerlösungen innerhalb mehrerer Stunden aufsteigen, während sie in CBP-Lösungen über mehrere Wochen konstant bleiben.

8.3.2. Rheologische Eigenschaften der Polymer-SiO₂-Sole

Im Folgenden wurde ermittelt, wie sich die Zugabe von TGOS in die Polymerlösungen auf die rheologischen Eigenschaften der daraus resultierenden Sole auswirkt. Mit dem bloßen Auge kann keine Veränderung in der Viskosität der Lösungen erkannt werden. Auch die rheologischen Messungen der Scherraten in Abhängigkeit von der Schubspannung sind praktisch identisch mit denen der reinen Polymerlösungen. Abb. 129 zeigt die Fließgrenzentests der TGOS-Polymer-Sole mit LP9698 bzw. Praestol. Die Zugabe von 5 wt% TGOS hat demnach nur wenig Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften der Polymerlösungen.

8. Beschichtungen auf Silica-Basis

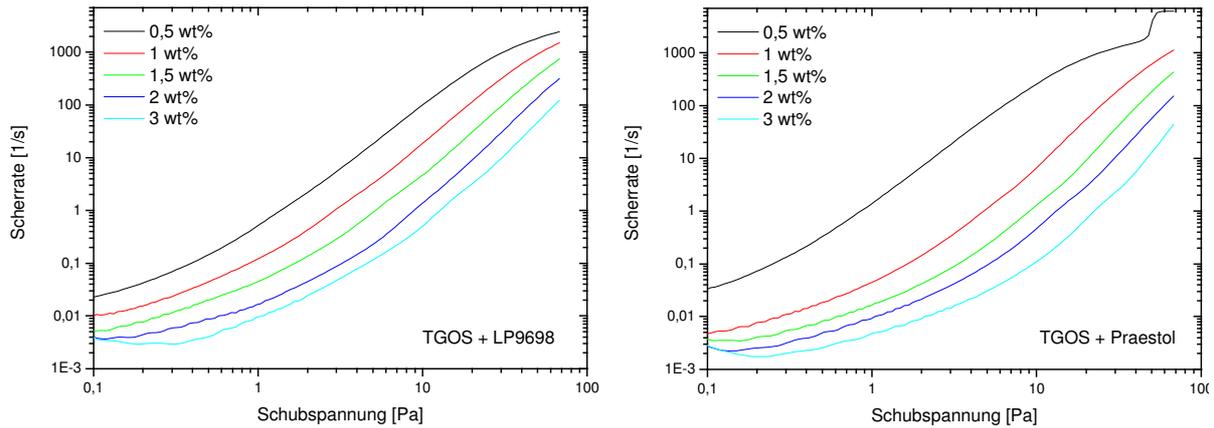


Abb. 129: Fließgrenzentest verschiedener TGOS-Polymer-Sole in Abhängigkeit von der Polymer-Konzentration (0,5 – 3 wt%); links: LP9698, rechts: Praestol; $c(\text{TGOS})=5 \text{ wt\%}$

Scherrate in Abhängigkeit von der Schubspannung (Kegel-Platte Geometrie 4° , 25°C)

Obwohl durch den Zusatz von LP9698 bzw. Praestol keine Fließgrenze in den wässrigen TGOS-Lösungen erzeugt werden kann, wie es mit CBP erreicht wurde, sind auch diese Polymere geeignet, um homogene Beschichtungen herzustellen. Aufgrund der hohen Viskosität der Lösungen kommt es bereits ab 0,5 wt% Polymer im System zu keinem Zusammenziehen der Lösungen auf einer Oberfläche.

9. Anti-Fogging Filme

Die im vorigen Absatz beschriebenen TGOS-Polymer-Sole wurden anschließend auf eine Glasplatte aufgetragen. Dazu wurden die viskoelastischen Lösungen mit Hilfe eines Rakels mit einer Spurbreite von 8 cm in unterschiedlichen Filmdicken von 100 bis 600 μm auf eine Glasplatte aufgerakelt. Nachdem die Beschichtungen einen Tag an Luft getrocknet wurden, konnte auch die Rückseite der Glasplatten beschichtet werden. Auf diese Weise wurden beidseitig vollflächig beschichtete Glasplatten hergestellt. Die Konzentration von TGOS wurde stets bei 5 wt% konstant gehalten während die Polymermenge zwischen 0,5 und 2 wt% variiert wurde. Mit diesem Vorgehen wurden insgesamt einige hundert beschichtete Platten hergestellt, die anschließend als Basis für alle weiteren Untersuchungen an den Filmen dienten.

Ebenso wie auch die TGOS-Polymer-Sole, die auf die Glasträger aufgerakelt wurden, sind auch die daraus entstehenden trockenen Filme optisch absolut transparent. Die beschichteten Glasscheiben sind von einer nicht beschichteten mit bloßen Auge nicht zu unterscheiden. Lediglich einige Staubeinschlüsse in den Filmen, die während der Trocknung an der Laborluft auf die Beschichtungen gefallen sind und dort kleben blieben, sind zu erkennen. Es ist auch kein Unterschied zwischen den Filmen mit CBP, Praestol oder LP9698 zu erkennen. Alle diese Filme zeigen bei einfachem Anhauchen einen Anti-Fogging-Effekt. Es kommt zu keinem Beschlagen der Filme, wohingegen eine reine Glasscheibe sehr stark beschlägt. *Abb. 130* zeigt den Antifogging Effekt einer Beschichtung aus 5 wt% TGOS und 2 wt% Praestol.

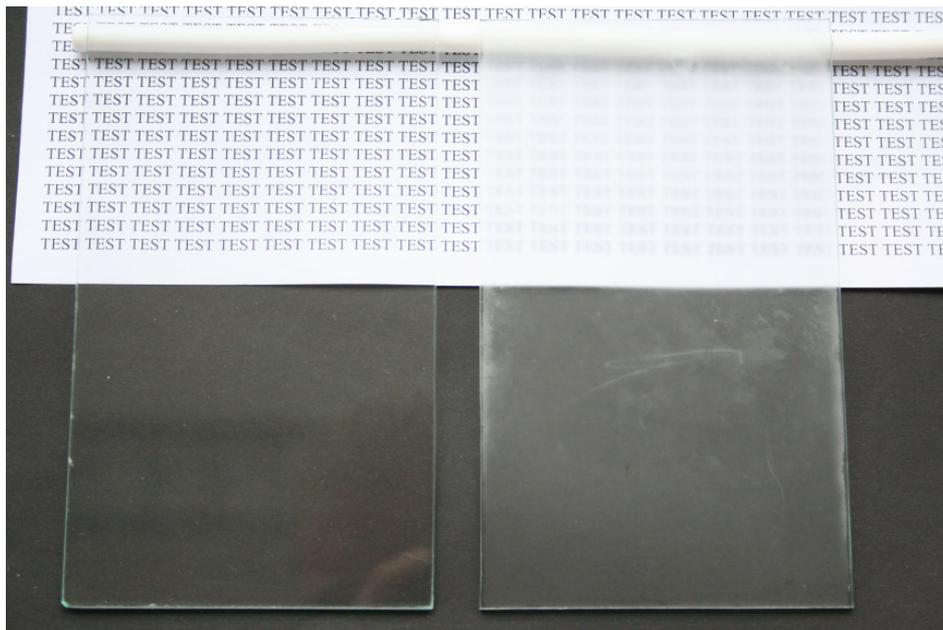


Abb. 130: Fotografien einer beschichteten und einer unbeschichteten Glasplatte nach dem Übergang von 0°C in Laboratmosphäre bei 23°C und 50% rel. Luftfeuchte

9.1. Trocknung der Beschichtungen

Nach der Herstellung der wässrigen TGOS-Polymer-Sole bestehen diese aus kleinen SiO_2 -Partikeln, die in einer Lösung aus hydrophilem Polymer statistisch verteilt sind. Die Polymermoleküle sind dabei je nach Bedingungen mehr oder weniger gestreckt oder verknäuel. Nach dem Auftragen des Sols auf die Glasplatte dampft kontinuierlich Wasser ab, das Volumen verringert sich. Die SiO_2 -Partikel kommen sich dadurch fortlaufend räumlich näher und kondensieren miteinander. Die Viskosität der Filme steigt. An einem bestimmten Punkt, kommt es zur Ausbildung eines dreidimensionalen SiO_2 -Netzwerks. Die Form des Films ist nun fixiert, es kann zu keinem Verlaufen mehr kommen. In den Porenräumen befindet sich das Polymer und das während der Hydrolyse des Precursors freigesetzte Glykol sowie restliches Wasser. Im Laufe der weiteren Trocknung dampft das restliche Wasser ab, bevor dann auch Glykol langsam verdampft. Die SiO_2 -Cluster vernetzen sich immer weiter, sodass die Stabilität des Netzwerks kontinuierlich zunimmt. Die Härte des Films erreicht sein Maximum, wenn im Gleichgewicht mit der Raumluftfeuchte nahezu alles Wasser und Glykol abgedampft ist. Aufgrund der Hydrophilie der verwendeten Polymere wird stets eine gewisse Restmenge an Wasser als Hydrathülle im Film verbleiben.

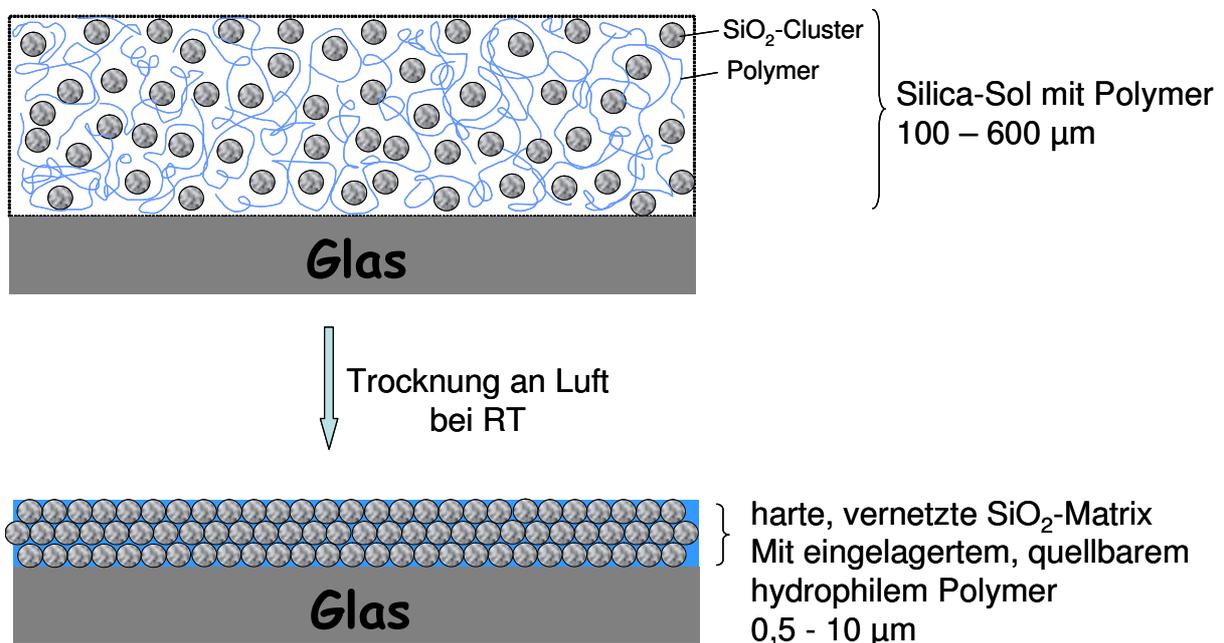


Abb. 131: schematische Darstellung des Trocknungsprozesses der Antifogging-Filme

Durch Temperaturerhöhung in getrockneter Luft kann weiteres Wasser entfernt werden. Da die Kondensation der SiO_2 -Cluster durch das Entfernen des Wassers irreversibel vorangetrieben wird lässt sich auf diese Weise die Härte des Films erhöhen. Derart

getrocknete Filme sind auch später wesentlich härter als nur an Raumluft getrocknete Filme, da die durch die zusätzliche Trocknung mehr gebildeten Si-O-Si Brücken auch bei Wasserkontakt stabil sind und sich nicht wieder lösen.

Während des Trocknungsprozesses nimmt die Dicke der ursprünglichen Beschichtung stark ab. Die Nassfilmdicke beträgt durch die Spalteinstellung am Rakel zwischen 100 und 600 μm . Die Trockenfilmdicke wurde wie in Kap. 3.8.1 beschrieben bestimmt. Hierzu wurde ein Kratzer im Film verursacht und anschließend mit einem Profiltaster die Tiefe des Kratzers ermittelt. Dies entspricht der Schichtdicke des Films. Zunächst wurden die Schichtdicken von Filmen untersucht, die aus reiner 1- bzw. 2-prozentiger CBP-Lösung $\alpha=0,2$ aufgerakelt wurden. Die Trockenfilmdicken liegen nach 1 Woche der Trocknung an Laborluft im Falle der 1-prozentigen Lösung bei ca. 1/200-stel und im Falle der 2-prozentigen Lösung bei ca. 1/100-stel der Nassfilmdicken. Da die Dichte dieser Polymere im trockenen Zustand größer als 1 ist, lassen sich diese geringen Schichtdicken erklären.

Die Filme aus TGOS und CBP sind aufgrund des höheren Feststoffanteils in den Beschichtungslösungen etwas dicker. Es zeigt sich dabei, dass die Schichtdicken im trockenen Zustand je nach Nassfilmdicke (100-600 nm) zwischen 0,6 und 4,5 μm (1 wt% CBP) bzw. zwischen 1,2 und 8,1 μm (2 wt% CBP) liegen und mit der aufgetragenen Nassfilmdicke linear ansteigen. Die daraus berechneten Dichten der Filme liegen bei ca. 2 g/cm^3 . Die Standardabweichung der Messung liegt dabei bei maximal 0,1 μm und ist als Fehlerbalken in *Abb. 132* eingetragen.

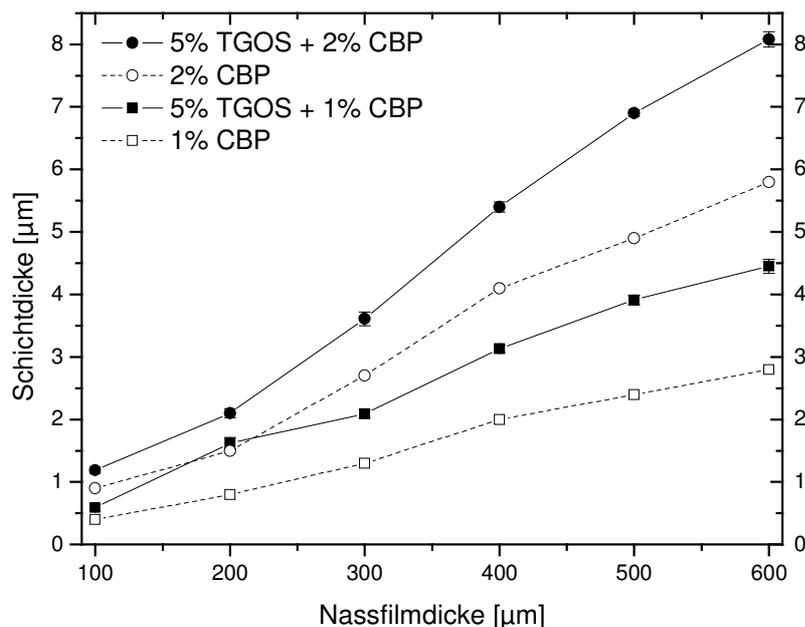


Abb. 132: Auftragung der Trockenfilmdicken der hergestellten Beschichtungen aus 5 wt% TGOS und CBP ($\alpha=0,2$) in Abhängigkeit der Nassfilmdicke und der CBP-Konzentration (1 bzw. 2 wt%), sowie den reinen Polymerfilme aus 1 bzw. 2 wt% CBP (gestrichelt)

9. Anti-Fogging-Filme

Obwohl das Massenverhältnis TGOS/CBP in den Lösungen bei 5:1 bzw. bei 5:2 liegt, ist der Anteil des CBP an der Gesamtfilmdicke der trockenen Schichten ca. 59-63% (5% TGOS, 1%CBP) bzw. 71-75% (5% TGOS, 2%CBP). Der Großteil der Schicht ist also auf das Polymer zurückzuführen. Dies liegt daran, dass während der Hydrolyse des TGOS Ethylenglykol abgespalten wird, das schließlich während der Trocknung aus dem Film abdampft. Aus einem Massenverhältnis TGOS/CBP von 5:1 wird so schließlich ein Massenverhältnis SiO₂/CBP von ca. 1:1.

Tabelle 21: Vergleich der Nass- und Trockenfilmdicken von Filmen aus a) reinem CBP $\alpha=0,2$ (1 wt% bzw. 2wt%); b) 5 wt% TGOS + 1 wt% CBP; und c) 5 wt% TGOS + 2 wt% CBP ($\alpha=0,2$)

Nassfilmdicke [µm]	Trockenfilmdicke [µm]					
	1% CBP			5% TGOS + 1% CBP		
	Trocknung bei 25°C	Trocknung bei 25°C	Trocknung bei 100°C	Trocknung bei 25°C	Trocknung bei 25°C	Trocknung bei 100°C
100	0,4	0,6	0,6	0,9	1,2	1,1
200	0,8	1,3	1,3	1,5	2,1	2,0
300	1,3	2,1	2,0	2,7	3,6	3,4
400	2	3,1	3,0	4,1	5,4	4,9
500	2,4	3,9	3,7	4,9	6,9	6,5
600	2,8	4,5	4,3	5,8	8,1	7,6

Durch die Trocknung der Filme im Ofen bei 100°C wird die Filmdicke der Beschichtungen um bis zu 10% weiter reduziert. Dabei wird vor allem restliches Ethylenglykol entfernt, da dies aufgrund des sehr viel geringeren Dampfdrucks im Vergleich zu Wasser auch sehr viel langsamer abdampft und so in der einen Woche der Trocknung an Laborluft noch ein Teil des Ethylenglykols im Film verbleibt.

Ähnliche Ergebnisse werden auch bei den beiden Polymeren LP9698 und Praestol erzielt. Sowohl die Filmdicken der reinen Polymerfilme als auch der TGOS-Polymer-Filme liegen etwas unterhalb der Werte vergleichbarer CBP-Filme. Die Ursache hierfür ist in der höheren Dichte von LP9698 und Praestol im Vergleich zu Carbopol zu suchen.

Tabelle 22: Vergleich der Nass- und Trockenfilmdicken von Filmen aus reinem LP9698 bzw. Praestol, sowie Filme aus jeweils 1% des Polymers und 5% TGOS

Nassfilmdicke [µm]	Trockenfilmdicke [µm]					
	1% LP9698			5% TGOS + 1% LP9698		
	Trocknung bei 25°C	Trocknung bei 25°C	Trocknung bei 100°C	Trocknung bei 25°C	Trocknung bei 25°C	Trocknung bei 100°C
100	0,4	0,6	0,6	0,4	0,6	0,6
200	0,7	1,2	1,1	0,7	1,2	1,2
300	1,1	1,8	1,7	1,2	1,9	1,8
400	1,4	2,3	2,2	1,7	2,6	2,5
500	1,7	3,0	2,8	2,1	3,2	3,0
600	/	/	/	2,7	3,7	3,5

Die Trocknung der Filme bei 100°C an Luft hat keinen Einfluss auf die Antifogging-Wirkung. Auch nach der Trocknung verhindern die Beschichtungen das Beschlagen. Die optischen Eigenschaften der Filme bleiben ebenfalls erhalten. Erst ab 160°C kommt es zu einer langsamen Vergilbung der Beschichtungen. Ab 200°C tritt Zersetzung der Polymere ein. Die Filme werden braun und schwarz.

9.2. Härte

Die Universalhärte der Filme wurde wie in Kap. 3.8.3 erläutert in mehreren Prüfgängen bei 20°C und einer rel. Luftfeuchte von ca. 40 % mit einer Stahlspitze deren Spitzenradius 30 µm beträgt, bestimmt. Dabei musste zuerst ein optimaler Lastbereich ermittelt werden, in dem sinnvolle und reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Der am Gerät wählbare Lastbereich beträgt 1-100 mN. Theoretisch sollte sich bei jeder verwendeten Prüflast dieselbe H_U errechnen. In der Praxis muss jedoch der so genannte „Spitzeneffekt“ berücksichtigt werden. Bei kleinen Prüfkraften kommt es zu hohen Standardabweichungen und aufgrund des Spitzeneffekts werden viel zu hohe Universalhärten bestimmt.

Um dies bei unseren Messungen zu vermeiden wurden zunächst Härteprüfungen bei unterschiedlichen Lasten durchgeführt. Als Beschichtung wurde jeweils ein Film aus 5 wt% TGOS und 1 wt% CBP sowie ein Film aus 5 wt% TGOS und 2 wt% CBP mit einer Nassfilmdicke von jeweils 300 µm getestet. Die Trockenfilmdicken liegen bei 2,0 bzw. 3,4 µm. Dabei wurde je 10 Mal mit 20, 40, 60, 80, 100 mN Prüflast gemessen und anschließend der Mittelwert berechnet. Es zeigt sich, dass die Universalhärte mit steigender Prüflast exponentiell abnimmt. Auch die Standardabweichung der einzelnen Messungen fällt mit steigender Prüflast signifikant.

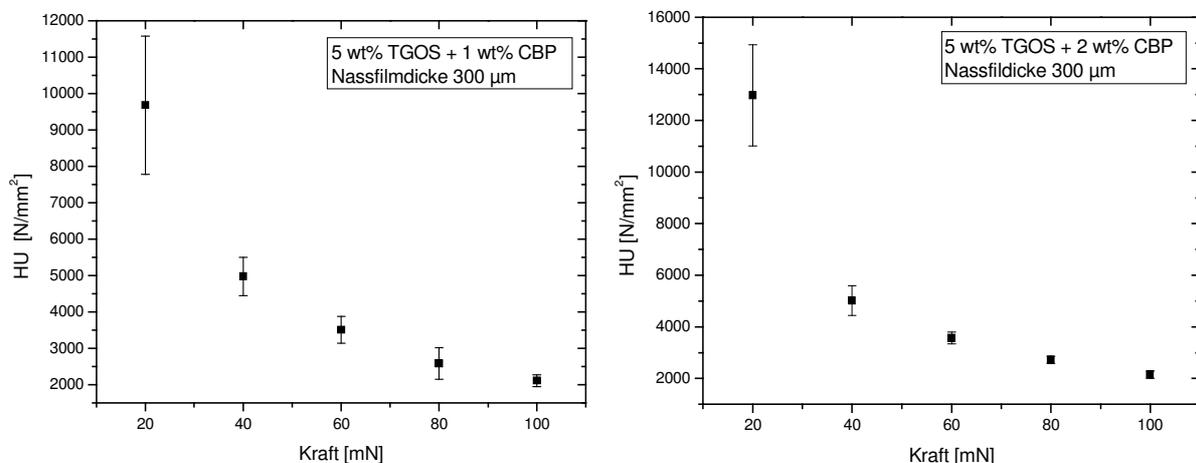


Abb. 133: Vergleich der Universalhärte H_U incl. Standardabweichung eines Films aus 5% TGS und 1% CBP (links) bzw. 2% CBP (rechts) im trockenen Zustand (bei 25°C getrocknet - 50% rel. Luftfeuchte) in Abhängigkeit der Prüflast

9. Anti-Fogging-Filme

Bei einer Prüflast von 100 mN werden relativ verlässliche Ergebnisse erhalten, der exponentielle Abfall der Messwerte ist bei dieser Last praktisch zum Erliegen gekommen und höhere Lasten würden nur zu unwesentlich anderen Messergebnissen führen. Die Universalhärte beträgt 2100 N/mm² (5 wt% TGOS + 1 wt% CBP) bzw. 2150 N/mm² (5 wt% TGOS + 2 wt% CBP). Die Standardabweichung liegt bei weniger als 5%. Der Spitzeneffekt tritt bei dieser Last nicht mehr auf. Aus diesem Grund wurden alle weiteren Universalhärteprüfungen mit einer Prüflast von 100 mN durchgeführt.

Es zeigt sich auch, dass die Universalhärte abhängig von der Schichtdicke ist. Dies war auch erwartet worden, da die Forderung Eindringtiefe:Schichtdicke < 10% in unserem Fall nicht erfüllt werden kann. Die Eindringtiefen liegen bei ca. 0,3 bis 1,0 µm, während die Schichtdicken 0,6 bis 8,1 µm betragen. Dies hat zur Folge, dass Substrateinflüsse eintreten, die die Messwerte verfälschen.

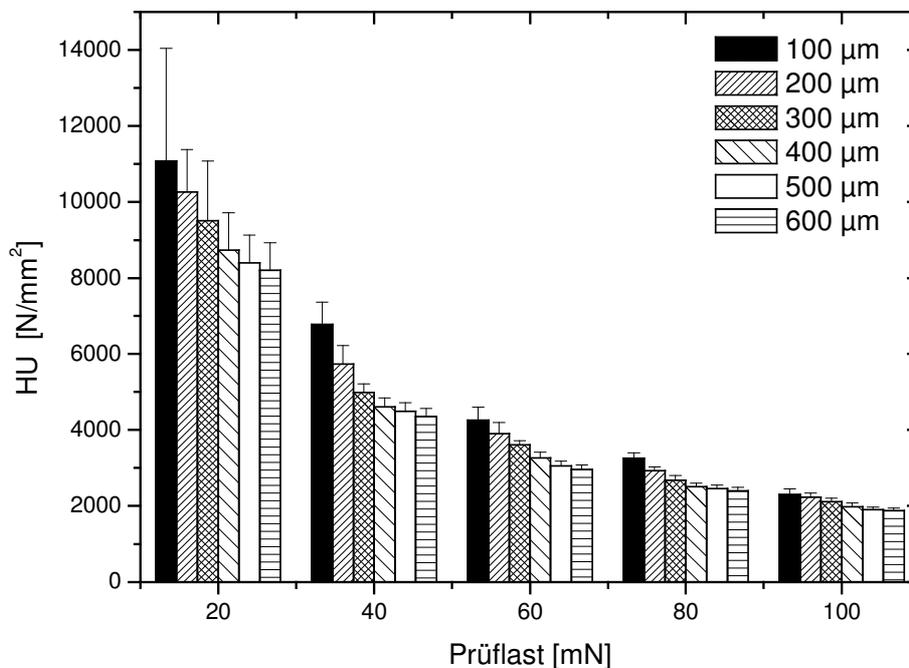


Abb. 134: Vergleich der Universalhärte H_U incl. Standardabweichung eines Films aus 5 wt% TGOS und 1 wt% CBP ($\alpha=0,2$) im trockenen Zustand (bei 25°C getrocknet - 50% rel. Luftfeuchte) in Abhängigkeit der Prüflast und der Schichtdicke (angegebene Werte der Schichtdicke beziehen sich auf die aufgetragene Nassfilmdicke)

Vergleiche zwischen einzelnen Schichten sind daher nur möglich, wenn bei identischen Schichtdicken verglichen wird, da dann stets derselbe Messfehler auftritt. Idealerweise sollten auch immer Filme bei möglichst hoher Schichtdicke verglichen werden, um den Substrateinfluss so gering wie möglich zu halten. Ab einer Trockenfilmdicke von > 3 µm kommt dem Substrateinfluss nur noch eine sehr geringe Bedeutung zu. Die Messwerte bei höheren Schichtdicken als 3 µm sinken nur noch unwesentlich, sodass davon ausgegangen werden kann, dass realistische Werte erhalten werden.

9. Anti-Fogging-Filme

Einfluss der CBP-Konzentration und der Trocknungs-Temperatur:

Die Erhöhung der Trocknungstemperatur für 24 Stunden auf 100°C bewirkt eine deutliche Erhöhung der gemessenen Universalhärten. Dies liegt vor allem daran, dass wie bereits erwähnt, durch das Abdampfen von Wasser bzw. Ethylenglykol, die Filmdicke der Beschichtungen um bis zu 10% abnimmt. Während die Härte des 100 µm Nassfilms aus 5 wt% TGOS und 1 wt% CBP durch die Trocknung im Ofen nur um ca. 150 N/mm² gesteigert werden kann, nimmt die Härte des 600 µm Films um 500 N/mm² zu. Die Universalhärten liegen nach der Trocknung im Ofen unabhängig von der Schichtdicke des Films bei ca. 2400 N/mm², vgl. *Abb. 135* links. Die geringe Härte-Steigerung der dünnen Filme ist durch den Substrateinfluss bedingt, der bei den 25°C Messungen zu hohe Werte liefert. Durch die 100°C-Trocknung werden die Härten der Filme derart erhöht, dass der Substrateinfluss praktisch keine Rolle mehr spielt.

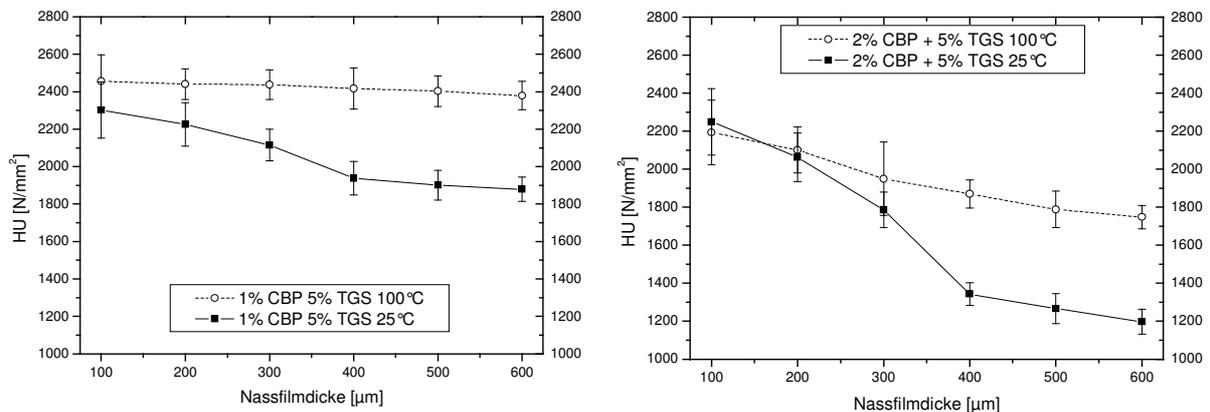


Abb. 135: Vergleich der Universalhärte H_U incl. Standardabweichung eines Films aus 5 wt% TGOS und 1 wt% bzw. 2 wt% CBP ($\alpha=0,2$) im trockenen Zustand (bei 25°C getrocknet - 50% rel. Luftfeuchte) in Abhängigkeit der Prüflast und der Schichtdicke (angegebene Werte der Schichtdicke beziehen sich auf die aufgetragene Nassfilmdicke)

Neben der bereits ausführlich diskutierten Reihe der Beschichtungen aus 5 wt% TGOS und 1 wt% CBP wurden auch die Beschichtungen aus 5 wt% TGOS und 2 wt% CBP den Härteprüfungen unterzogen. Im Vergleich zu den 1880 N/mm² bei 600 µm und 1 wt% CBP werden bei 2 wt% CBP nur noch ca. 1200 N/mm² gemessen. Durch den höheren Polymeranteil kommt es durchweg zu einer Reduzierung der Universalhärten der trockenen Filme. Dadurch bleibt der Substrateinfluss auch nach der Trocknung dieser Filme bei 100°C erhalten. Mit steigenden Schichtdicken werden geringere Universalhärten gemessen. Der Vergleich der 600 µm Filme nach der Trocknung bei 100°C macht den Unterschied deutlich. Während bei nur 1 wt% CBP-Anteil ca. 2400 N/mm² gemessen werden, sind es bei einem CBP-Anteil von 2 wt% nur noch ca. 1750 N/mm².

9. Anti-Fogging-Filme

Um die Messergebnisse einordnen zu können wurden weitere Universalhärteprüfungen an Floatglas, Polymethylmethacrylat PMMA (Hersteller: Degussa) und Polycarbonat PC (Typ: Makrolon-Beyer) durchgeführt. Während bei Floatglas eine Härte von ca. 4100 N/mm² gemessen wurde, die auch mit den Literaturwerten übereinstimmt, beträgt die Härte von PMMA lediglich 360 N/mm² und die von PC ca. 410 N/mm². Die angegebenen Werte sind stets Mittelwerte aus 10 Messungen. Der Standardfehler für Glas, PMMA, PC liegt bei ca. 2,5 %. Die Universalhärten der von uns hergestellten Filme liegen mit 1200 bis 2400 N/mm² also weit über den Werten von PMMA und PC aber auch deutlich unter den Werten von reinem Glas.

Tabelle 23: Aufstellung der Universalhärten verschiedener Materialien im Vergleich zu der eines Films aus 5 wt% TGOS und 1 bzw. 2 wt% CBP ($\alpha=0,2$) mit einer Nassfilmdicke von 600 μm vor und nach der Trocknung bei 100°C; Tastspitze Berkovich-Pyramide

	Float-Glas	PMMA	PC	5 wt% TGOS			
				1 wt% CBP		2 wt% CBP	
				25°C	100°C	25°C	100°C
H _u N/mm ²	4100	360	410	1900	2400	1200	1750
Eindringtiefe bei einer Spitzen-Last von 100 mN [μm]	0,96	3,26	3,04	1,39	1,18	1,69	1,47

Es ist also mit den bisher entwickelten Beschichtungen nicht möglich Glas kratzfester zu machen. Andererseits kann die Kratzfestigkeit organischer Gläser wie z.B. PMMA oder PC deutlich erhöht werden.

Kratzfestigkeit der Filme:

Am UST wird im Standard-Kratztest die Eindringtiefe einer Edelstahlspitze unter Last in die Schicht gemessen. Aus der nachfolgenden Messung der Tiefe der verbliebenen Kratzspur kann dann die permanente Verformung und die elastische Verformung aus der Differenz zwischen maximaler Eindringtiefe und der verbleibenden Kratzspur berechnet werden.

Bei allen Kratztest Messungen stellte sich heraus, dass nur die maximale Eindringtiefe die einzig sinnvolle Vergleichsgröße darstellt, da, obwohl optisch deutlich sichtbar, mit dem Gerät meist keine verbleibende Kratztiefe festgestellt werden kann. Die Berechnung der permanenten und elastischen Verformung liefert daher keine sinnvollen Ergebnisse.

Vergleicht man die maximalen Eindringtiefen bei Lasten zwischen 10 bis 100 mN in Filme aus 5 wt% TGOS und 1 wt% CBP, zeigt sich eine mit der Last lineare Erhöhung. Außerdem steigen die Eindringtiefen mit Erhöhung der Schichtdicken. Es kann aufgrund oben erwähnter Probleme bei der Messung nicht geklärt werden, ob dies wirklich durch eine tiefere Kratzspur,

9. Anti-Fogging-Filme

oder nur durch schichtdickenabhängige erhöhte elastische Deformation des Films unter der Edelstahlspitze zustande kommt.

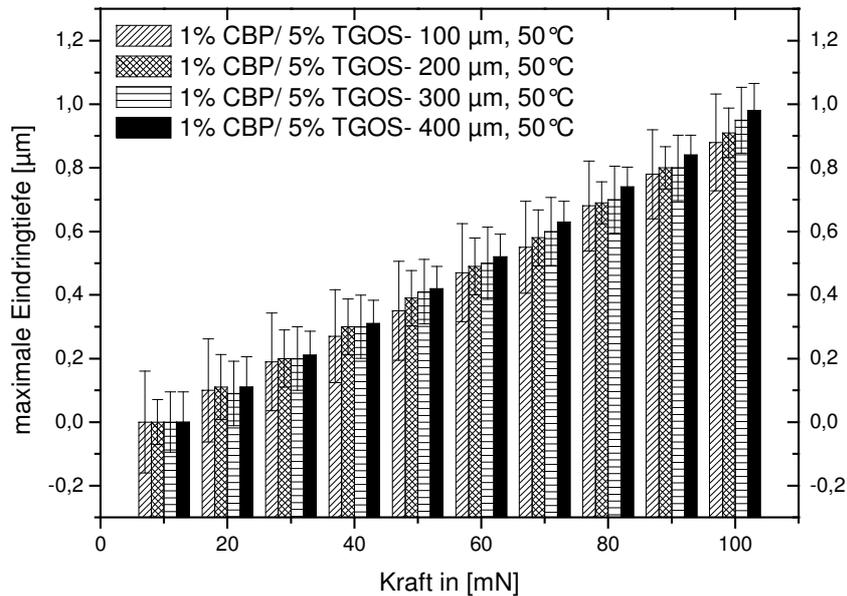


Abb. 136: Vergleich der maximalen Eindringtiefen beim Kratztest in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Films und der Last mit der „gekratzt“ wird; Film aus 5 wt% TGOS und 1 wt% CBP ($\alpha=0,2$) nach der Trocknung bei 50 °C

Eine Erhöhung der CBP-Konzentration auf 2 wt% führt durchweg zu einer Erhöhung der maximalen Eindringtiefe bei entsprechenden Filmen. Da die Schichten hier jedoch auch wesentlich dicker sind als die Filme mit 1 wt% CBP, kann wiederum nicht geklärt werden, ob dies durch erhöhte elastische Deformation oder durch eine tiefere Kratzspur entsteht.

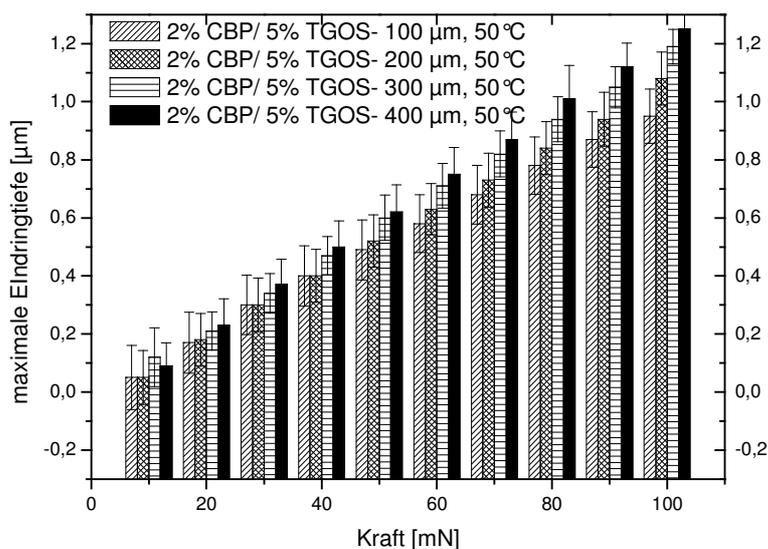


Abb. 137: Vergleich der maximalen Eindringtiefen beim Kratztest in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Films und der Last mit der „gekratzt“ wird; Film aus 5 wt% TGOS und 2 wt% CBP ($\alpha=0,2$) nach der Trocknung bei 50 °C

9. Anti-Fogging-Filme

Einfluss der Trocknungstemperatur

Die bereits im Kratztest untersuchten Filme wurden danach ein weiteres Mal in den Ofen gebracht und für 24 Stunden bei 100°C getrocknet. Bevor die Kratztests durchgeführt wurden, erfolgte stets eine 24-stündige Akklimatisierung der Filme an die Messatmosphäre (50% rel. Luftfeuchte bei 20°C). Durch die Trocknung bei 100°C erniedrigen sich die maximalen Eindringtiefen im Vergleich zu den bei 50°C getrockneten Filmen deutlich um über 10%.

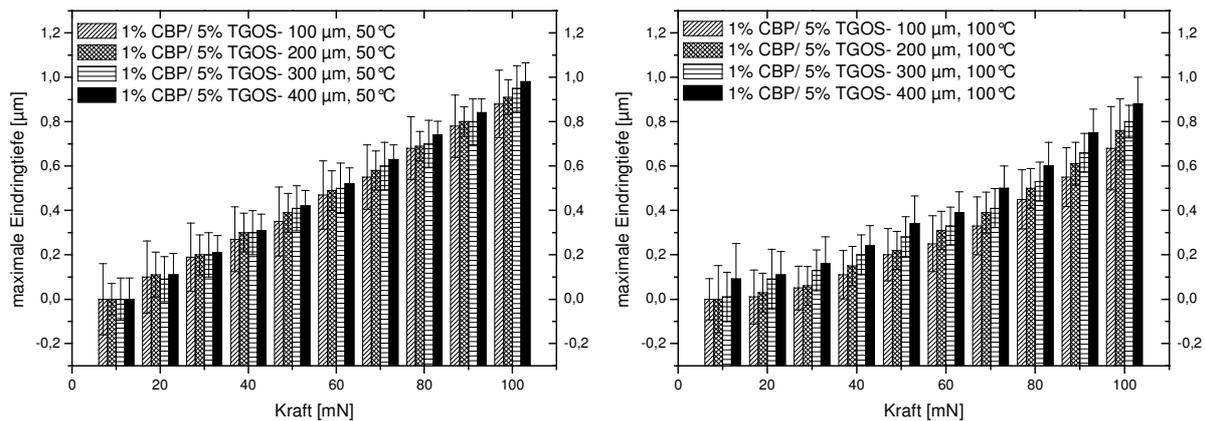


Abb. 138: Vergleich der maximalen Eindringtiefen nach der Trocknung bei 50°C (links) und bei 100°C (rechts); Filme bestehen aus 5 wt% TGOS und 1 wt% CBP ($\alpha=0,2$)

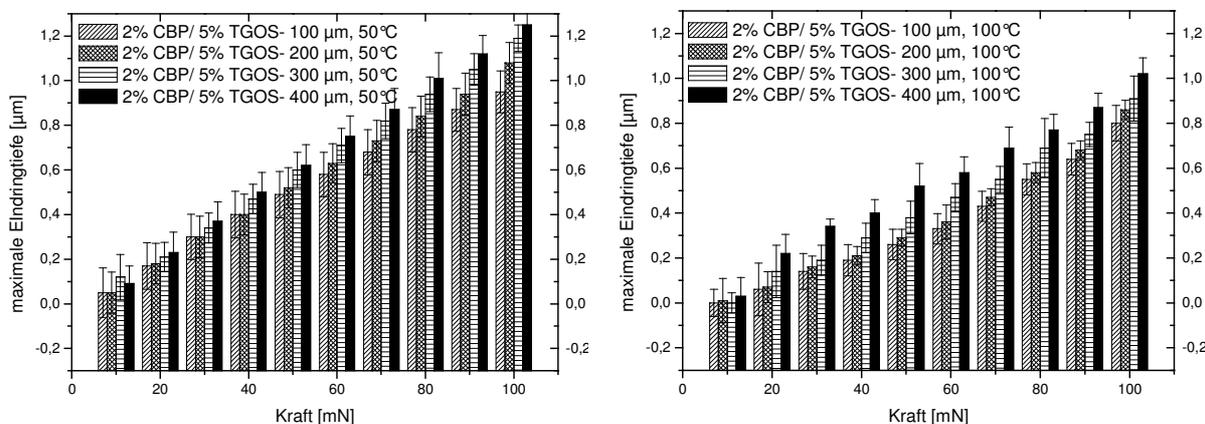


Abb. 139: Vergleich der maximalen Eindringtiefen nach der Trocknung bei 50°C (links) und bei 100°C (rechts); Filme bestehen aus 5 wt% TGOS und 2 wt% CBP ($\alpha=0,2$)

Einfluss des Polymers

Bei Verwendung des AMPS-Polymers LP9698 zeigen sich ähnliche maximale Eindringtiefen, wie auch bei Verwendung von CBP in entsprechenden Konzentrationen. Im Unterschied zu den CBP Filmen ist hier jedoch keine Abhängigkeit der Eindringtiefe von der Filmdicke zu erkennen. Durch Trocknung bei 100°C können auch diese Filme gehärtet werden.

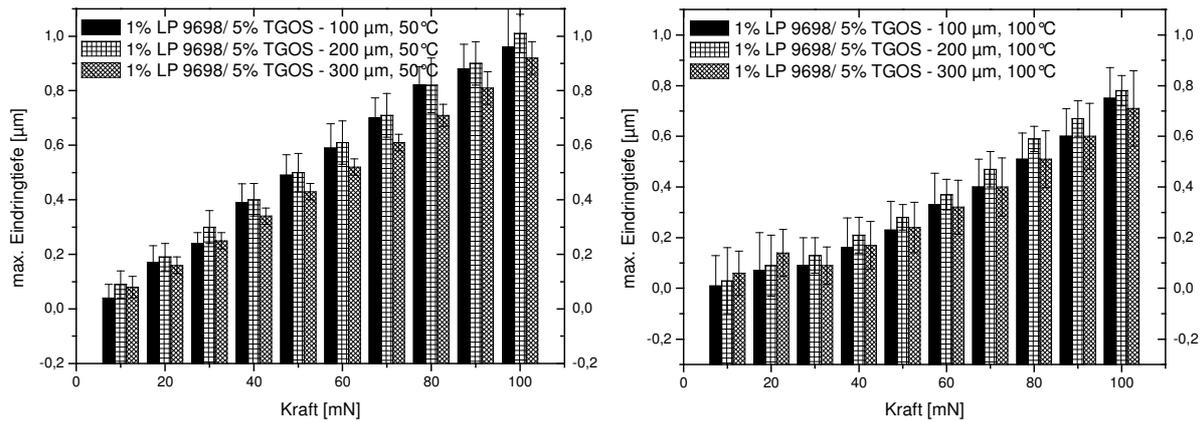


Abb. 140: Vergleich der maximalen Eindringtiefen nach der Trocknung bei 50°C (links) und bei 100°C (rechts); Filme bestehen aus 5 wt% TGOS und 1 wt% LP9698

9.3. Absorptionskapazitäten

Um die hergestellten Filme in Bezug auf ihre Eignung als Antifogging-Filme charakterisieren zu können wurden Wasserdampf-Absorptionsexperimente durchgeführt. Hierzu wurde eine Klimabox aus Plexiglas angefertigt, in der eine Feinwaage platziert wurde. Die Box steht in einem auf 22°C klimatisierten Raum und wird über einen Schlauch, durch den Druckluft mit einer definierten Luftfeuchte strömt, klimatisiert. Luftfeuchtemessungen der reinen Druckluft ergaben eine relative Luftfeuchte bei 20°C von 3%. Die Einstellung der relativen Luftfeuchte erfolgt durch das Durchleiten der Druckluft durch zwei in Serie geschaltete, mit Wasser gefüllte Waschflaschen, die in einem temperierten Wasserbad stehen. Durch Variation der Temperatur des Wasserbads kann der Wasserdampfdruck und damit die absolute Luftfeuchte der Druckluft in einem bestimmten Bereich eingestellt werden. Die Druckluft verlässt die Waschflasche gesättigt (100% rel.). Bevor die Druckluft in die Box eingeleitet wird, wird sie noch in einem Wärmetauscher auf 22°C (RT) erwärmt. Dadurch sinkt die relative Luftfeuchte der Druckluft auf den gewünschten Wert.

Zur Charakterisierung der Beschichtungen wurden zwei verschiedene Experimente durchgeführt:

- Absorption beim isothermen Übergang von 20% rel. Luftfeuchte in 90% rel. Luftfeuchte
- Absorption beim Übergang von 0°C / 15% rel. --> 22°C / 60% rel. (Simulation des Beschlagens einer Brille im Winter)

Die Massenänderung der beschichteten Glasplatten wird auf der Feinwaage (Sartorius, Genauigkeit 0,01 mg) verfolgt. Über ein angeschlossenes Laptop wird sekundlich ein Messwert aufgezeichnet und anschließend graphisch ausgewertet.

Da die klimatischen Bedingungen in der Klimabox nicht von der einen auf die andere Sekunde stark verändert werden können, wurden die Beschichtungen vor der Messung in der Klimabox in einer anderen Box bei 3% rel. Luftfeuchte getrocknet und evtl. gekühlt. Durch eine kleine Öffnung in der Klimabox wurden die getrockneten und evtl. gekühlten Beschichtungen auf die Waage überführt. Der Zeitraum von ca. einer Sekunde, der dafür nötig ist, stellt eine Fehlerquelle dar, da in dieser Zeit bereits eine bestimmte Menge an Wasserdampf aus der Umgebungsluft von der Beschichtung adsorbiert wird. Es ist jedoch mit einfachen Mitteln nicht möglich einen Versuchsaufbau zu gestalten, in dem die Luftfeuchte quasi auf Knopfdruck umgestellt werden könnte. Ein Aufbau einer Messung unter einem schnell wechselbaren, kontinuierlichen Luftstrom scheidet aus, da dann die Wägegenauigkeit von 0,01 mg nicht mehr gegeben ist.

9.3.1. Adsorptionseigenschaften von reinem Floatglas

Für einen späteren Vergleich der Adsorption der Polymerfilme muss zunächst die Adsorption des unbeschichteten Floatglases bestimmt werden. Glas kann kein Wasser absorbieren, weswegen bei unbeschichtetem Glas nur der Begriff der Adsorption verwendet wird.

Isotherm 3% → 95% rel. H₂O (22°C)

Zur Bestimmung der isothermen Wasseradsorption wurde eine Floatglasscheibe mit einer Oberfläche von 279,6 cm² in der Klimabox auf die Waage gebracht. Anschließend wurde die Luftfeuchte von 3% rel. schrittweise bis 95% rel. erhöht und die Massenänderung der Glasscheibe notiert. Dabei stellt sich heraus, dass das Glas mit steigender Luftfeuchte exponentiell an Masse zunimmt. Bei 95% rel. Luftfeuchte werden 0,007 mg H₂O pro cm² adsorbiert.

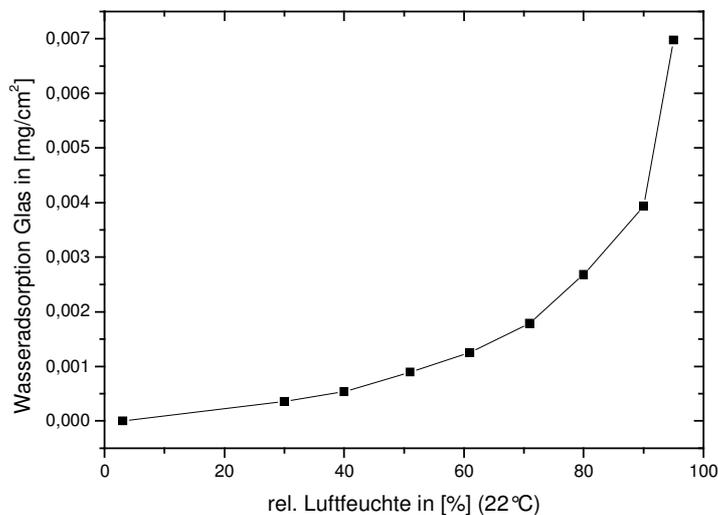


Abb. 141: graphische Auftragung der Massenzunahme einer getrockneten Floatglasplatte (14x9x0,2 cm) in Abhängigkeit von der rel. Luftfeuchte bei 22°C

Kälteversuch-Foggingsimulation:

Nach der Überführung der getrockneten und auf 0°C gekühlten, 3 mm dicken Glasplatte (7x15cm) in eine 22°C / 60% rel. H₂O – Atmosphäre beschlägt die Glasplatte sofort. Die Masse der Platte steigt dabei zunächst steil an und erreicht nach ca. 3 Minuten ein Maximum der Wasseradsorption von 0,195 mg/cm². Die Scheibe erwärmt sich dabei kontinuierlich und erreicht nach eben diesen 3 Minuten den Taupunkt der Atmosphäre in der Kammer (ca. 20°C). Oberhalb dieser Temperatur kommt es zu keiner weiteren Kondensation von Wasser an der Scheibe mehr. Da das Erreichen des Taupunkts von der zu erwärmenden Masse abhängig ist, ist die absolute Adsorption auch von der Dicke der Glasscheibe abhängig. Eine 2 mm dicke Glasscheibe adsorbiert nur ca. 0,12 g/cm² an Wasser.

Oberhalb des Taupunkts verdunstet das kondensierte Wasser von der Glasoberfläche, wodurch die Masse wieder abnimmt. Die Verdunstung verläuft relativ schnell. Danach folgt eine langsame Verdunstung des restlichen Wassers, das in Mono- bzw. Multischicht auf der Glasoberfläche stärker gebunden ist. Die zwei unterschiedlichen Bereiche sind in folgender Abbildung gut zu erkennen. Nach ca. 40 Minuten ist das adsorbierte Wasser wieder vollständig verdunstet.

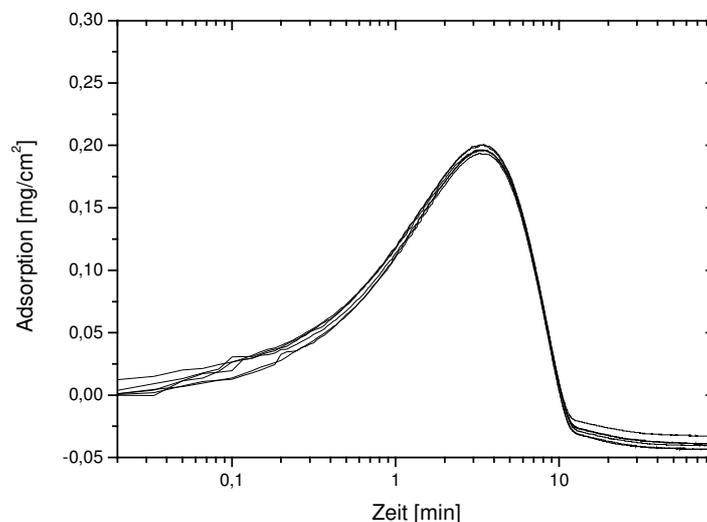


Abb. 142: graphische Auftragung der Massenzunahme einer getrockneten, auf 0°C gekühlten Glasplatte (15x7x0,3 cm) nach dem Einbringen in eine 22°C / 60% rel. H₂O-Atmosphäre

Da die Glasscheiben bereits vor der Positionierung auf der Waage Wasser adsorbieren und als Nullwert der erste stabile Wert auf der Waage benutzt wird, fallen die Adsorptionswerte gegen Ende der Messung in den negativen Bereich. Dies ist also darauf zurückzuführen, dass gegen Ende der Messung auch das Wasser verdunstet, das vor dem ersten Wägewert aufkondensiert war. Die Reproduzierbarkeit der Messung ist sehr gut. In *Abb. 142* sind 6

Messzyklen dargestellt, die an aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt wurden. Die Abweichung der einzelnen Kurven ist zu vernachlässigen.

Interessant ist auch die Betrachtung der während der Kondensation frei werdenden Energiemenge. Die entstehende Kondensationsenergie Q beim Beschlagen einer Glasplatte berechnet sich wie folgt:

$$Q = \frac{-\Delta_v H^\ominus}{M_{H_2O}} \cdot m_{H_2O}$$

$\Delta_v H^\ominus$: Standardverdampfungsenthalpie von Wasser

➤ **Beispiel Kondensation an einer unbeschichteten Glasplatte (15x7x0,3 cm):**

$$Q = \frac{-\Delta_v H^\ominus}{M_{H_2O}} \cdot m_{H_2O} = \frac{-4,016 \frac{kJ}{mol}}{18,01 \frac{g}{mol}} \cdot 0,044 g = -9,81 J$$

Es werden in diesem Fall ca. 9,81 J frei. Betrachtet man eine Glasplatte (15x7x0,3 cm) mit einer Masse von ca. 80g ergibt sich folgende Temperaturzunahme aufgrund der Kondensation:

$$\Delta T = \frac{Q}{m \cdot c} = \frac{9,81 J}{80 g \cdot 8,4 \frac{J}{g \cdot K}} = 0,015 K$$

c : spezifische Wärmekapazität von Float-Glas

Bei einer Basistemperatur von 22°C entspricht das lediglich 0,1%. Die Temperaturerhöhung der Glasplatte durch die Kondensationsenergie kann demnach vernachlässigt werden.

9.3.2. Absorption unterschiedlicher Polymer-Filme

Je nach Hydrophilie des eingesetzten Polymers ist die Antifogging-Wirkung des Films unterschiedlich gut. Um von vornherein eine Aussage über die Antifogging Wirkung eines speziellen Polymers treffen zu können, wurden Filme der reinen Polymere auf ihre Hydrophilie untersucht. Dazu wurden je 300 µm einer 2%-igen Lösung des Polymers auf einen Glaträger aufgerakelt. Nach der Trocknung bleiben dabei ca. 0,6 mg Polymer pro cm² auf der Glasscheibe zurück. Die Polymere die in einer 2% Lösung keine hohe Viskosität und keine Fließgrenze haben, wurden in äquivalenten Mengen (zu den 300 µm Filmen) in einer ethanolschen Lösung auf den Glaträger aufgetropft (wiederum 0,6 mg/cm²). Durch den

9. Anti-Fogging-Filme

niedrigen Kontaktwinkel dieser Lösungen zur Glasoberfläche kommt es zum spontanen Spreiten der Lösung über die Oberfläche. Es entstehen ebenfalls homogene Filme.

Folgende Polymere wurden getestet:

<u>aus wässriger Lösung aufgerakelt:</u>	<u>aus ethanolischer Lösung aufgetropft:</u>
- Carbopol CBP	- Polyvinylpyrrolidon
- LP9698 AMPS Polymer	- Polystyrolsulfonsäure
- Praestol	- Polyethylenimin

Isotherm 10% → 90% rel. H₂O (22°C)

Nachdem die beschichteten Glaträger in die Klimabox bei 22°C und 90% rel. Luftfeuchte gebracht werden, adsorbieren sie Wasserdampf aus der Luft und nehmen dadurch an Masse zu. Es kommt, wie auch bei unbeschichtetem Glas, zu keinem Beschlagen. Die Adsorption ist zu Beginn relativ schnell und wird mit fortlaufender Zeit langsamer, da sich die Polymerfilme mit Wasser sättigen und sich ein Gleichgewicht einstellt. Die absorbierte Wassermenge nähert sich einem Plateauwert, der je nach Polymer, nach ca. 1 bis 2 Stunden erreicht wird. Die Höhe des Plateauwerts bzw. der Adsorption eines Polymers ist eine spezifische Polymercharakteristik anhand der die Hydrophilie der Polymere verglichen werden kann.

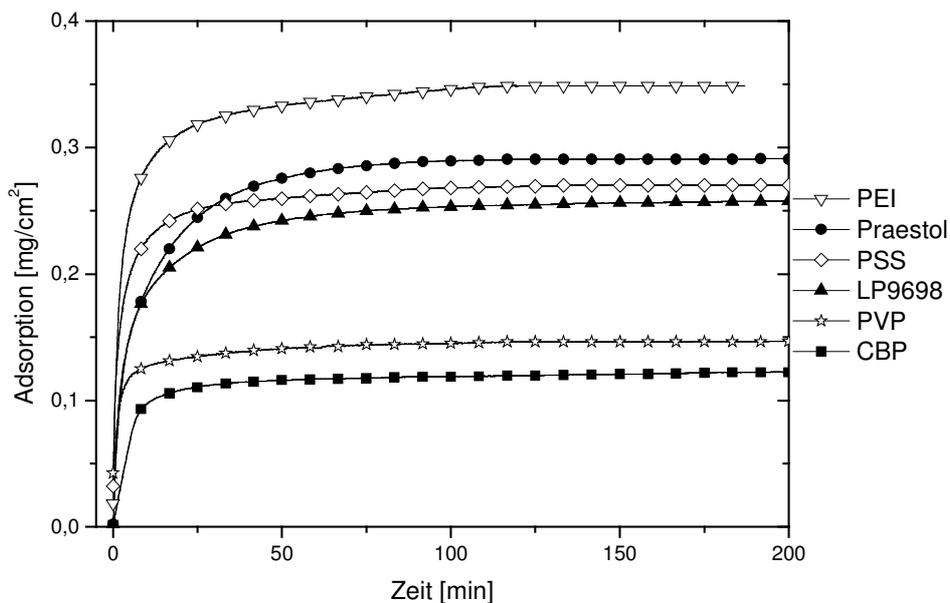


Abb. 143: Isotherme Wasserdampf-Absorption verschiedener Polymerfilme beim isothermen Übergang von 20% in 90% rel. Luftfeuchte (22°C) im Verlauf der Zeit (0-200 min) Nassfilmdicke 300 µm und 2 wt% Polymeranteil = 0,6 mg Polymer pro cm²

9. Anti-Fogging-Filme

Je nach Polymer werden zwischen 0,12 mg und 0,35 mg Wasser pro cm² Film absorbiert. Die Filme quellen dabei um das absorbierte Wasservolumen. Da die Dichte der einzelnen Polymere nicht bekannt ist und auch der Restwassergehalt bei 10% rel. Luftfeuchte nicht ermittelt wurde, wird zur Berechnung der Quellung nur die reine Polymermenge von 0,6 mg/cm² einbezogen und für alle Polymere eine Dichte von 1 g/cm³ gerechnet. Da die reale Dichte der Polymere bei ca. 1,2 - 1,4 g/cm³ liegt, die Polymerfilme jedoch auch eine gewisse Restwassermenge beinhalten gleichen sich beide Faktoren aus. Die so errechnete Volumen-Quellung der Filme liegt je nach Polymer zwischen 20% bei CBP $\alpha=0,0$ und 58% bei PEI, siehe *Tabelle 24*.

Tabelle 24: Vergleich der maximalen Adsorption der einzelnen Polymerfilme beim Übergang von 20% in 90% rel. Luftfeuchte bei 22°C und daraus berechnete Quellungen in [%]

Polymer	Masse Polymer [mg/cm ²]	max. Adsorption bei 90% rel. Luftfeuchte [mg/cm ²]	Volumen-Quellung [%]
CBP	0,6	0,120	20%
LP9698	0,6	0,260	43%
Praestol	0,6	0,300	50%
PEI	0,6	0,350	58%
PSS	0,6	0,275	46%
PVP	0,6	0,150	25%

Verbesserung der Wasserdampf-Absorption von Carbopol:

Um die Absorptionskapazität des Carbopol zu verbessern, wurde das Carbopol (CBP) mit NaOH teilweise titriert. Es wurden Beschichtungen von CBP mit den Titrationsgraden $\alpha=0,0$ – 0,2 – 0,4 – 0,6 – 0,8 und 1,0 hergestellt. Danach wurden jeweils eine 2%-ige Lösungen mit einer Nassfilmdicke von 300 μm auf einen Glasträger aufgerakelt und an Luft bei 25°C getrocknet. Die Absorptionsmessungen zeigen, dass die Absorptionsleistungen der Filme stark vom Titrationsgrad α abhängig sind. Je höher α , desto mehr Wasserdampf wird vom Film absorbiert. Die Zusammenhänge zwischen α und der maximalen Absorption sind jedoch nicht proportional, siehe Abb. 144. Während die Zunahme der maximalen Absorption von $\alpha=0,0$ auf $\alpha=0,2$ nur sehr gering ausfällt (+ 0,039 mg/cm²), steigert sich diese von $\alpha=0,2$ auf 0,4 deutlich mehr (+ 0,134 mg/cm²). Eine weitere Erhöhung des von α auf 0,6 bzw. 0,8 erhöht die Absorption um weitere 0,169 mg/cm² bzw. 0,165 mg/cm². Zwischen $\alpha=0,8$ und $\alpha=1,0$ ist der Anstieg dann nur noch 0,031 mg/cm².

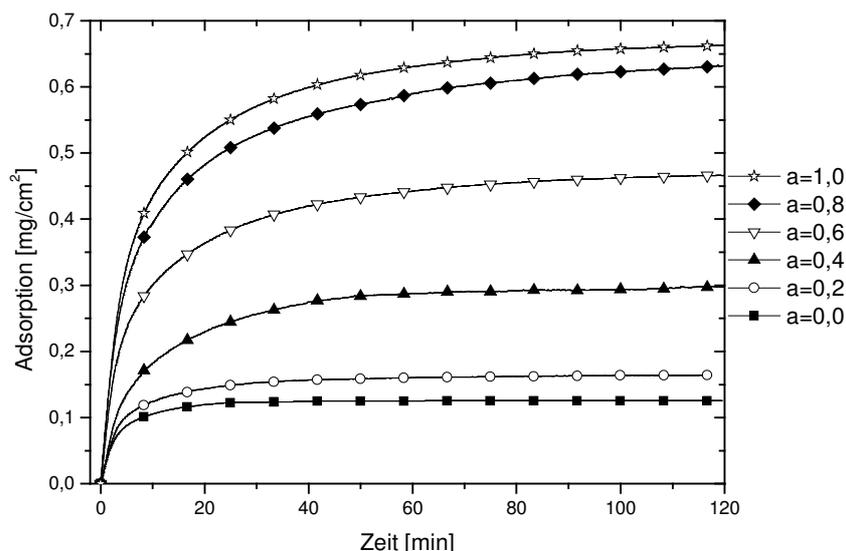


Abb. 144: Isotherme Wasserdampf-Absorption von CBP-Filmen mit unterschiedlichen Titrationsgraden $\alpha=0,0 - 1,0$; beim isothermen Übergang von 20% in 90% rel. Luftfeuchte (22°C) im Verlauf der Zeit (0-120 min) Nassfilmdicke $300\ \mu\text{m}$

Die Quellung der CBP-Filme kann durch die Titration des CBP von $\alpha=0,0$ auf $\alpha=1,0$, von 21% auf 111% gesteigert werden. Bereits ab einem Titrationsgrad von 0,6 zeigt das CBP damit eine höhere Absorptionsleistung als alle anderen getesteten Polymere. Die Hydrophilie der Polymere hängt also direkt mit der Ladungsdichte an der Polymerkette zusammen. Je höher der Polyelektrolytcharakter des Polymers ist, desto höher ist auch dessen Hydrophilie.

Tabelle 25: Vergleich der maximalen Absorption der einzelnen CBP-Filme $\alpha=0,0$ bis $1,0$ beim Übergang von 20% in 90% rel. Luftfeuchte bei 22°C und daraus berechnete Quellungen in [%]

Polymer	Masse CBP [mg/cm ²]	max. Adsorption bei 90% rel. Luftfeuchte [mg/cm ²]	Quellung [%]
$\alpha=0,0$	0,6	0,126	21%
$\alpha=0,2$	0,6	0,164	27%
$\alpha=0,4$	0,6	0,298	50%
$\alpha=0,6$	0,6	0,466	78%
$\alpha=0,8$	0,6	0,632	105%
$\alpha=1,0$	0,6	0,663	111%

Da es sich bei LP9698 und Praestol um statistische 1:1 Copolymere aus einem ionischen und einem neutralen Monomer handelt, ist die Ladungsmenge bei maximal 50%. Dies entspricht der Ladungsmenge eines CBP mit $\alpha=0,5$. Da jedoch die Monomere ein höheres Molekulargewicht als die Monomere des CBP haben, liegt die Ladungsdichte von LP9698 und Praestol unterhalb der des CBP mit $\alpha=0,5$. Dementsprechend ist auch die Absorptionsleistung der beiden Polymere geringer als die eines entsprechenden CBP, vgl. Abb. 143.

Kälteversuch-Foggingsimulation:

Die Effektivität einer Anti-Fogging Beschichtung hängt nicht immer unmittelbar mit der maximal möglichen Absorption einer Beschichtung zusammen. Bringt man eine gekühlte Glasscheibe in eine in Bezug auf die Temperatur der Glasscheibe übersättigte Atmosphäre, kommt es innerhalb von Bruchteilen von einer Sekunde zum Beschlagen der Scheibe, da Wasserdampf in feinen Tröpfchen auf der Scheibe kondensiert. Um dieses Beschlagen im ersten Moment zu verhindern, muss eine Antifogging-Beschichtung in der Lage sein, die Tröpfchenbildung zu unterdrücken, indem sie entweder das kondensierende Wasser über die Oberfläche spreitet, oder aber absorbiert. Dabei muss in den ersten Sekunden eine große Menge an Wasser von der Beschichtung absorbiert werden. Neben der absoluten maximalen Absorption ist es daher vor allem die mögliche maximale Absorptionsgeschwindigkeit des Films, die entscheidend über die Qualität des Antifogging Effekts bestimmt. Ist die Absorptionsgeschwindigkeit zu gering, kommt es durch das Aufkondensieren von Wasser zu einem Wasserfilm auf der Oberfläche des Antifogging-Films.

Wie in den Kälteversuchen mit unbeschichteten Glasscheiben gezeigt, kondensieren ca. 0,2 mg Wasser pro cm^2 . Dies entspräche einer Filmdicke eines homogenen Wasserfilms von ca. 2 μm . Diese Wassermenge muss von einer Antifogging-Beschichtung innerhalb von ca. 3 Minuten aufgenommen werden können. Die aufkondensierende Wassermenge liegt mit ca. 0,20 mg/cm^2 auch in der Größenordnung, in der die getesteten reinen Polymerfilme im isothermen Versuch bei 90% rel. Luftfeuchte Wasser absorbiert haben. Allerdings erfolgte die Absorption dort über einen Zeitraum von mehr als einer Stunde.

Um zu sehen, wie sich die Beschichtungen aus Polymeren während des Aufkondensierens von Wasserdampf verhalten, wurden sie denselben Bedingungen ausgesetzt, wie zuvor die unbeschichteten Glasscheiben. Nach dem Kühlen der beschichteten Scheiben bei 0°C und ca. 10- 15% rel. Luftfeuchtigkeit wurden diese innerhalb einer Sekunde in die Klimakammer (22°C 60% rel. Luftfeuchte) auf die Waage überführt. Dabei wurde stets optisch kontrolliert, ob es zu einer Filmbildung von Wasser auf der Oberfläche der Polymerfilme kommt. Dazu wurden zunächst reine PAA-Filme mit Schichtdicken von 100 nm bis 10 μm hergestellt und untersucht. Die maximale Absorption steigt dabei mit zunehmender Schichtdicke. Das bedeutet, dass neben dem passiven Aufkondensieren des Wasserdampfs diese Filme noch zusätzlich aktiv Wasserdampf absorbieren, vgl. *Abb. 145*. Während auf eine unbeschichtete Glasscheibe der Stärke 2 mm ca. 0,12 mg/cm^2 Wasser aufkondensieren, liegt die Massenzunahme eines 1 μm dicken PAA-Films bei ca. 0,125 mg/cm^2 , die eines 2 μm Films

bei ca. 0,135 mg/cm², die eines 5 µm Films bei 0,145 mg/cm² und die eines 10 µm Films sogar bei 0,16 mg/cm².

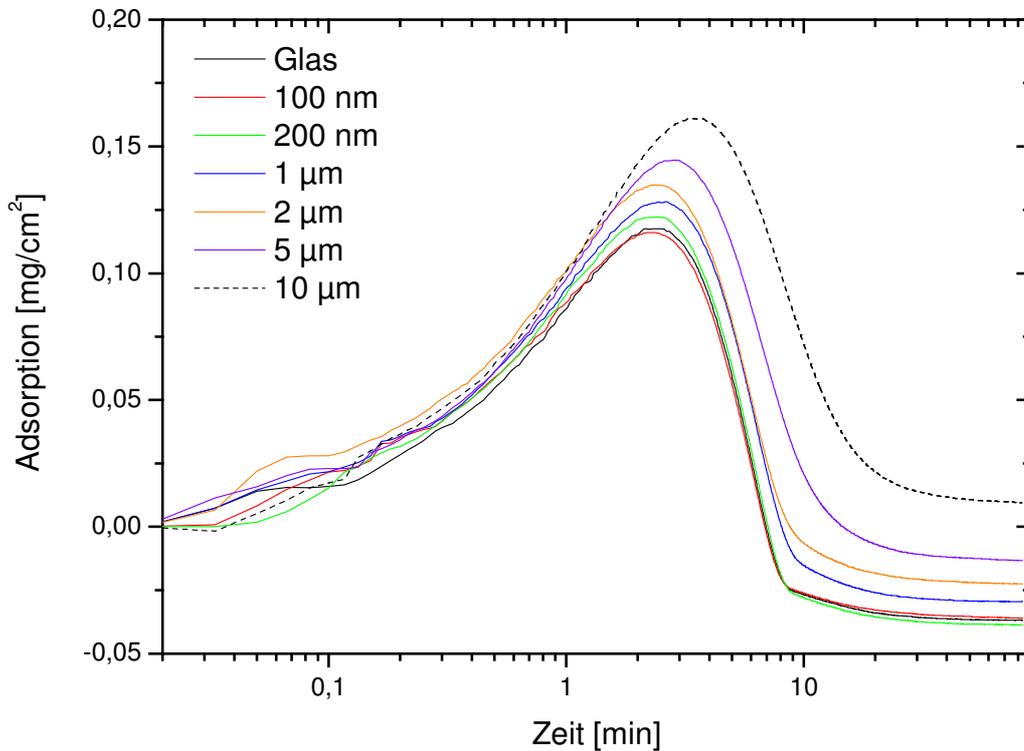


Abb. 145: Absorption und Desorption von auf 0°C (15% rel. Luftfeuchte) gekühlten, vollflächig mit PAA beschichteten Glasplatten (15x9x0,2 cm) nach dem Einbringen in eine 22°C / 60% rel. H₂O-Atmosphäre; verschiedene Filmdicken von PAA von 100 nm bis 10 µm

Die optische Kontrolle zeigt aber auch, dass sich bis zu einer Polymerfilmdicke von 1 µm im Laufe der Kondensation der ersten 3 Minuten ein Wasserfilm auf der Oberfläche des Polymerfilms bildet. Der Wasserfilm entsteht umso später, je dicker das aufgetragene Polymer ist. Der Wasserfilm führt zu keiner Lichtstreuung. Es ist lediglich eine leichte Schlierenbildung zu sehen. Die Beschichtung ist also nicht in der Lage, das aufkondensierende Wasser zu absorbieren. Ab einer Filmdicke von 2 µm bildet sich kein Wasserfilm mehr auf der Oberfläche. Die Beschichtung absorbiert die gesamte aufkondensierende Menge an Wasser und quillt dabei. Aus *Abb. 145* ist auch zu erkennen, dass sich der Zeitpunkt der maximalen Absorption mit steigender Filmdicke der Beschichtung zu längeren Zeiten hin verschiebt. Dies kann im Wesentlichen auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Zum einen ist die spez. Wärmekapazität des Polymers geringer als die des Glases, wodurch es zu einer etwas langsameren Erwärmung des Glases kommt. Wie groß dieser Effekt ist, müsste noch geklärt werden. Zum anderen können die Polymere auch nach Erreichen des Taupunkts noch aktiv Wasser aus der Atmosphäre absorbieren.

Wie im vorigen Absatz gezeigt, spielt die Kondensationsenergie für die Erwärmung der unbeschichteten Glasplatte keine Rolle. Wirkt eine aufgetragene Beschichtung jedoch geringfügig isolierend, verbleibt die Energie des kondensierenden Wassers länger in der Beschichtung. Im Extremfall, der sicher hier nicht eintritt, könnte die gesamte Kondensationsenergie in der Schicht verbleiben.

➤ **Beispiel Kondensation an einer mit 5 µm PAA beschichteten Glasplatte (15x9x0,2 cm):**

$$Q = \frac{-\Delta_v H_{H_2O}}{M_{H_2O}} \cdot m_{H_2O} = \frac{-4,016 \frac{kJ}{mol}}{18,01 \frac{g}{mol}} \cdot 0,041 g = -9,14 J$$

Die folgende Berechnung der Temperaturerhöhung beruht auf der spezifischen Wärmekapazität von Float-Glas, da die spez. Wärmekapazität von Polyacrylsäure nicht bekannt ist:

$$\Delta T = \frac{Q}{m_{PAA} \cdot c} = \frac{9,14 J}{0,27 g \cdot 8,4 \frac{J}{g \cdot K}} = 4,03 K$$

Wenn auch nur ein Teil der Energie zurückbleibt, führt der Effekt zu einer schnelleren Anpassung der Schicht an das Umfeld und damit einem vorzeitigen Taupunkt im Vergleich zum reinen Glas. Die Tatsache, dass es aber eben im Versuch zu einer Verlängerung der Absorptionszeit kommt, spricht gegen eine isolierende Wirkung der PAA-Beschichtungen. Zusätzlich wird bei der Kondensation des Wassers und der Bildung einer Hydrathülle um das Polymer noch eine Solvatisierungsenergie frei, deren Berechnung aber weiterer Daten bedarf.

Danach wurden zur Beurteilung der Absorptionsunterschiede zwischen den verschiedenen Polymeren auch Glasplatten mit jeweils 0,6 mg Polymer pro cm² im Kälteversuch getestet. Auch hier zeigt sich wie auch schon in den isothermen Absorptionsmessungen, dass die Polymere eine unterschiedliche gute Absorptionsleistung zeigen. Praestol Filme absorbieren im Mittel ca. 0,285 mg/cm², Filme aus LP9698 ca. 0,275 mg/cm². Die Carbopol α=0,2 Filme haben mir nur ca. 0,23 mg/cm² eine wesentlich geringere maximale Absorption, die aber noch oberhalb der Wasserdampfkondensation auf Glas von ca. 0,195 mg/cm² liegt.

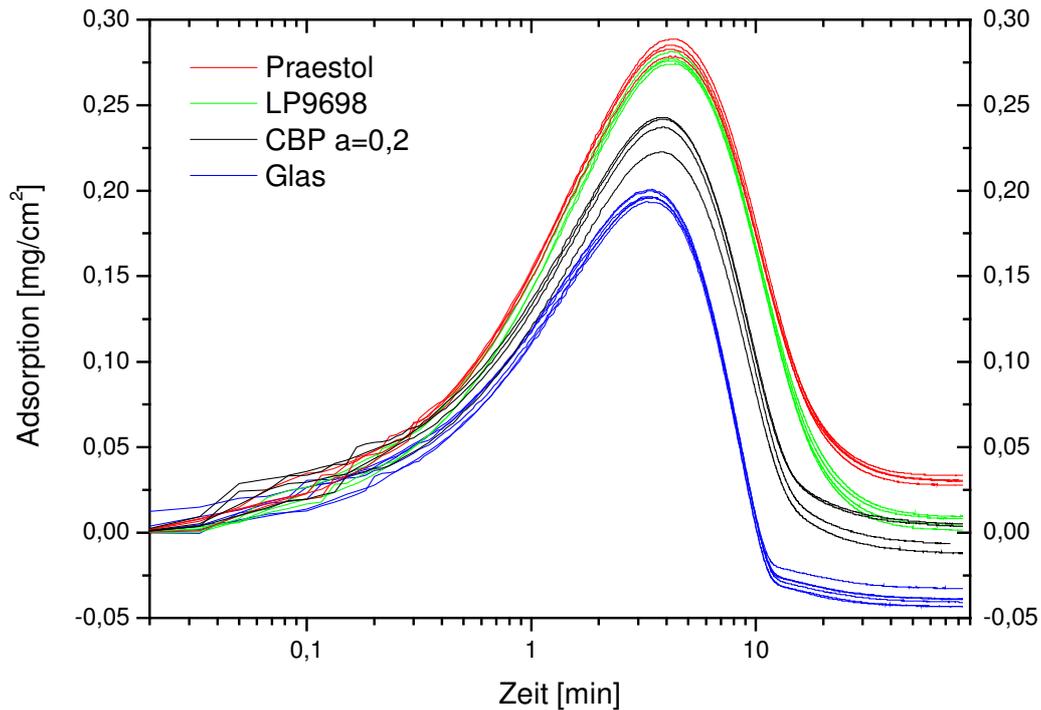


Abb. 146: graphische Auftragung der Massenzunahme von auf 0°C gekühlten unbeschichteten und mit $0,6 \text{ mg/cm}^2$ CBP, LP9698 bzw. Praestol vollflächig beschichteten Glasplatten ($15 \times 7 \times 0,3 \text{ cm}$) nach dem Einbringen in eine $22^{\circ}\text{C} / 60\%$ rel. H_2O -Atmosphäre

Auch hier ist wieder eine Verschiebung des Maximums im Vergleich zur unbeschichteten Glasplatte festzustellen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die LP9698 Filme, obwohl sie in der maximalen Adsorption nur geringfügig unterhalb der Praestol-Filme liegen, während der Desorption wesentlich mehr Wasser abgeben, als dies bei den Praestol Filmen der Fall ist. Die optische Kontrolle der Filme zeigt, dass kein Beschlagen der Scheiben und auch keine Wasserfilmbildung auf den Polymerfilmen einsetzt. Dies war auch erwartet worden, da die Filmdicken oberhalb der für PAA-Filme kritischen Filmdicke von $1 \mu\text{m}$ liegen, siehe Seite zuvor und da die beiden Polymere Praestol und LP9698 eine höhere Adsorption als das der Polyacrylsäure ähnliche CBP haben, vgl. *Abb. 146*.

9.3.3. Absorption von Polymer-SiO₂-Filmen

Die drei Polymere PEI, PSS und PVP konnten nicht in die Silica-Filme eingebaut werden ohne dass es zu starken Trübungen bis hin zu weißen, absolut trüben Filmen kam. Die Ursachen hierfür sind in den stark basischen pH-Werten der Polymere PEI bzw. PVP zu suchen, die zu einer extrem schnellen Kondensation des Precursor führen. PSS zeigt in

9. Anti-Fogging-Filme

wässriger Lösung zwar einen sauren Charakter, jedoch trübten sich auch hier die Filme mit TGOS.

Die Absorptionskurven der 300 μm Nassfilm-Beschichtungen aus 5 wt% TGOS und 1- bzw. 2 wt% Polymer sehen prinzipiell genauso aus, wie die der reinen Polymere. Die absolute Absorption ist jedoch geringer als die der reinen Polymerfilme, obwohl die in den Filmen enthaltene Menge an Polymer exakt der der reinen Polymerfilme entspricht. Der Zusatz von TGOS wirkt sich also negativ auf die Absorptionseigenschaften der Polymere aus. Im Detail verringert sich die Absorption der Filme aus 5 wt% TGOS und 2 wt% Polymer im Falle von CBP $\alpha=0,2$ um 30%, die von LP9698 um 36% und die von Praestol sogar um 50% im Vergleich zu den reinen 2 wt%-Polymerfilmen. So kommt es auch dazu, dass ein Film aus TGOS und LP9698 mehr Wasser absorbiert, als ein Film aus SiO_2 und Praestol. Bei der Absorption der reinen Polymere war dies anders herum.

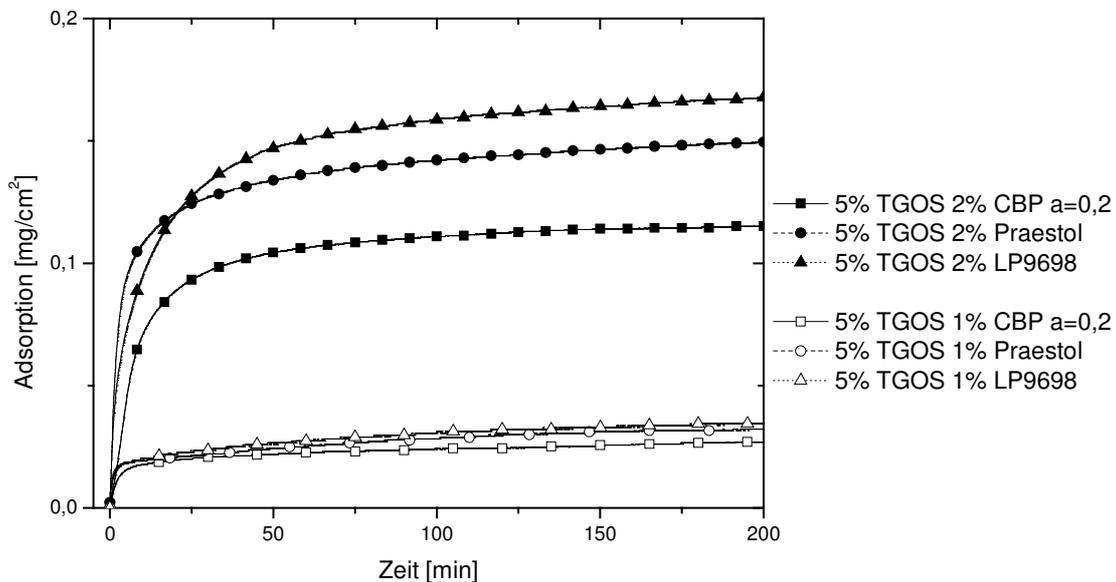


Abb. 147: Isotherme Wasserdampf-Absorption von TGOS-Polymer-Filmen mit unterschiedlichen Polymeranteilen (1- bzw. 2 wt%); beim isothermen Übergang von 20% in 90% rel. Luftfeuchte (22°C) im Verlauf der Zeit (0-200 min) Nassfilmdicke 300 μm ; Polymeranteil = 0,6 g/cm² bzw. 0,3 g/cm²

Die Halbierung des Polymeranteils auf 1 wt% in den Filmen mit 5 wt% TGOS führt nicht wie erwartet zu einer Halbierung der maximalen Absorption. Stattdessen reduziert sich die Absorption sogar auf nur noch ca. 1/5. Dies und die Tatsache, dass die Absorptionsleistung der Polymere im SiO_2 -Film stark reduziert ist, lässt vermuten, dass nicht die gesamte Menge des eingebauten Polymers für eine Wasserdampf-Absorption zur Verfügung steht. Ein Teil der Polymermoleküle ist offensichtlich durch die Wechselwirkung mit der Silica-Oberfläche nicht mehr in der Lage dazu. In *Tabelle 26* sind die Ergebnisse der Absorptionsexperimente noch einmal zusammengefasst.

9. Anti-Fogging-Filme

Table 26: Vergleich der maximalen Absorption verschiedener Filme beim Übergang von 20% in 90% rel. Luftfeuchte bei 22°C und nach 200 Minuten und daraus berechnete Massenzunahmen in [%]

Zusammensetzung des 300 µm Nassfilms	Polymer	Masse Polymer [mg/cm ²]	Masse SiO ₂ [mg/cm ²]	max. Absorption bei 90% rel. Luftfeuchte nach 200 min. [mg/cm ²]	Massenzunahme des Films [%]
2 wt% Polymer	CBP $\alpha=0,2$	0,6	0	0,164	27%
	Praestol	0,6	0	0,302	50%
	LP9698	0,6	0	0,260	43%
5 wt% TGOS 2 wt% Polymer	CBP $\alpha=0,2$	0,6	0,33	0,115	12%
	Praestol	0,6	0,33	0,150	16%
	LP9698	0,6	0,33	0,167	18%
5 wt% TGOS 1 wt% Polymer	CBP $\alpha=0,2$	0,3	0,33	0,027	4%
	Praestol	0,3	0,33	0,032	5%
	LP9698	0,3	0,33	0,034	5%

Vergleicht man die Werte der Absorption des Films aus 5 wt% TGOS und 2 wt% CBP mit den in Kap. 7.7 gezeigten Absorptionen eines überkritisch getrockneten Bulk-Materials aus 50 wt% TGOS und 15 wt% PAA, die dem Carbopol sehr ähnlich ist, zeigt sich bei den Filmen eine deutlich geringere Absorption als im Bulk-Material. Während ein Aerogel mit 10 bzw. 15 wt% PAA-Anteil in 90% rel. Luftfeuchte nochmals ca. 32% seiner Masse an Wasser absorbiert, sind es bei einem vergleichbaren Film aus 5% TGOS und 2% CBP lediglich maximal 12%.

Die Struktur-Eigenschafts-Beziehung

Die Verminderung der Absorption der Polymere in den SiO₂-Filmen beruht zum Teil auf einem Widerstand, den das SiO₂-Netzwerk einer Quellung entgegensetzt. Nach dem Trocknen der Beschichtungen hat sich ein dreidimensional vernetztes Silica-Netzwerk gebildet. Die Si-O-Si Bindung ist sehr stabil. Durch die Absorption von Wasser in den Film quillt das hydrophile Polymer. Da dieses wiederum fest im SiO₂-Netzwerk „gefangen“ ist, muss es auch zur Quellung des Netzwerks kommen. Bis zu einem gewissen Punkt kann das Netzwerk diesem Druck durch Bindungsstreckung oder sogar dem Bruch einzelner Bindungen nachgeben. Der Widerstand, den das SiO₂-Netzwerk dem Quellen entgegensetzt wird mit steigender Quellung immer stärker. In reinen Polymerfilmen ist kein derartiger Quellungswiderstand vorhanden, weswegen diese Filme mehr Wasser absorbieren können.

Der Einfluss der Filmdicke auf die Adsorptionsleistung

Wie bereits erwähnt, können die Schichtdicken der Filme nicht beliebig erhöht werden. Ab einer bestimmten Nassfilmdicke kommt es je nach Zusammensetzung des Films während des Trocknens zu Rissen in der Beschichtung. Im Extremfall löst sich sogar die komplette Beschichtung. Für die Zusammensetzung aus 5 wt% TGOS und 2 wt% Polymer liegt die maximal mögliche Nassfilmdicke unter Einsatz von CBP, LP9698 oder Praestol bei ca. 600 μm . Die daraus resultierenden Trockenfilmdicken erreichen so Werte bis knapp 10 μm . Der Zusammenhang der Filmdicken mit der Adsorptionsleistung wurde in zahlreichen Adsorptionsmessungen untersucht. Dazu wurden jeweils Beschichtungen mit einer Nassfilmdicke von 200 bis 600 μm verglichen. Dabei zeigt sich ein linearer Anstieg der maximalen Adsorption mit zunehmender Schichtdicke. Geringe Abweichungen von den Idealwerten sind durch die nicht zu vermeidenden Abweichungen während des Beschichtens entstanden.

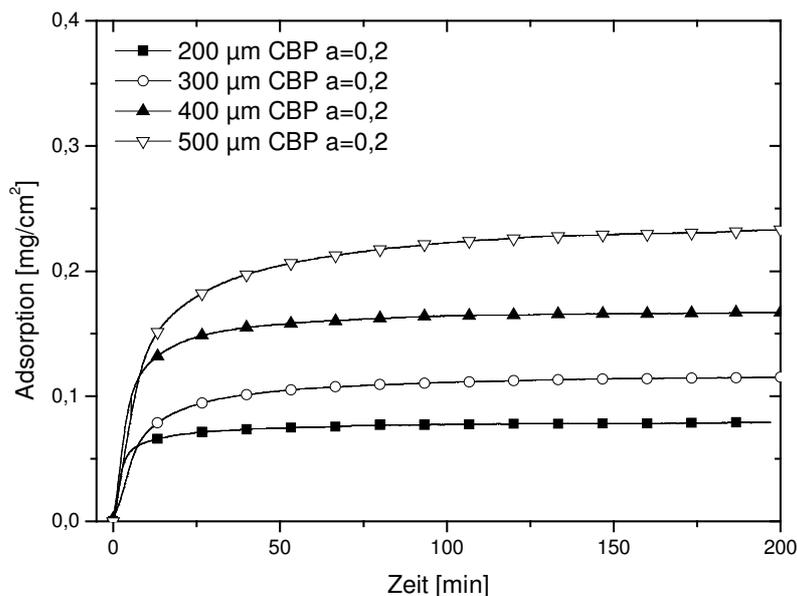


Abb. 148: Isotherme Wasserdampf-Absorption von TGOS-Polymer-Filmen mit unterschiedlichen Filmdicken beim isothermen Übergang von 20% in 90% rel. Luftfeuchte (22°C) im Verlauf der Zeit (0-200 min) Nassfilmdicke 200 - 500 μm ; 5 wt% TGOS/2 wt% CBP $a=0,2$

An der Stärke der Hydrophilie der einzelnen Polymere in den SiO_2 -Filmen ändert sich nichts. Wie bereits in Abb. 147 gezeigt, liegen bei identischen Schichtdicken und Zusammensetzungen die Werte der maximalen Adsorption bei Filmen mit CBP am tiefsten und bei Filmen mit LP9698 am höchsten. Die Werte der Praestol-Filme liegen zwischen denen der beiden anderen Polymere. Es ist auch deutlich zu erkennen, dass der Massenanstieg bei den Filmen mit CBP wesentlich langsamer erfolgt, als bei Einsatz von LP9698 oder

Praestol. Dies bedeutet, dass die Absorptionsgeschwindigkeit bei CBP langsamer ist, was einen schlechteren Antifogging-Effekt bewirkt.

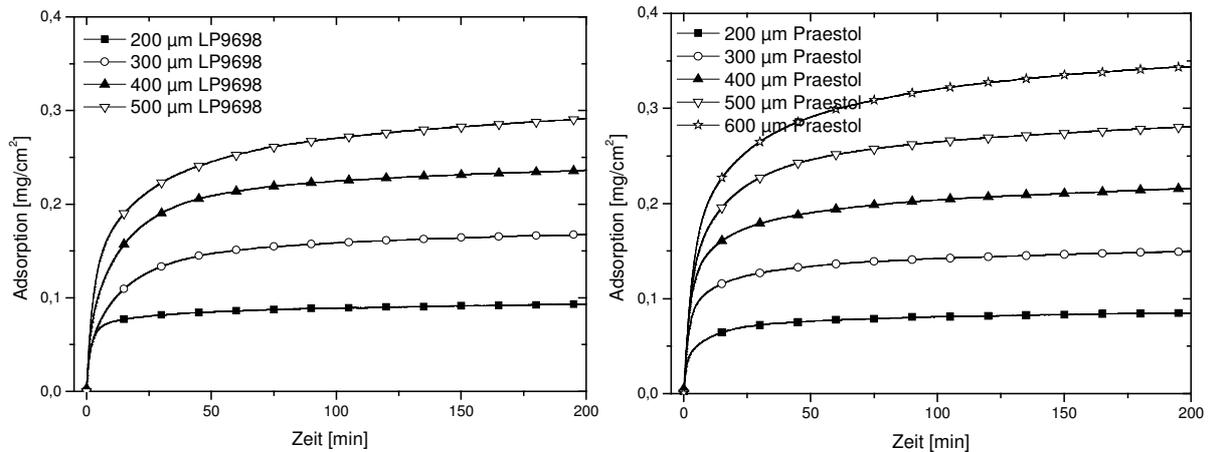


Abb. 149: Isotherme Wasserdampf-Absorption von TGOS-Polymer-Filmen mit unterschiedlichen Filmdicken beim isothermen Übergang von 20% in 90% rel. Luftfeuchte (22°C) im Verlauf der Zeit (0-200 min) Nassfilmdicke 200 - 500 µm; 5 wt% TGOS + 2 wt% LP9698 (links) bzw. 2 wt% Praestol (rechts)

Verbesserung der Absorption durch die Titration von CBP:

Wie in den Absorptionsmessungen der reinen Polymere gezeigt wurde, lässt sich die Adsorption von CBP drastisch steigern, wenn die Carboxylgruppen des Polymers weitgehend in die negativ geladenen Carboxylatgruppen überführt werden. Um auch eine Verbesserung des Antifogging Effekts der TGOS-CBP-Filme zu erreichen, wurde das CBP den TGOS-Solen mit den Titrationsgraden $\alpha = 0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1,0$ zugesetzt. Die erhöhte Ladungsdichte des CBP sollte eine erhöhte Hydrophilie der Beschichtung nach sich ziehen und damit das Spreiten der Wassertropfchen beschleunigen, was schließlich in einem verbesserten Antifogging-Effekt resultieren müsste. Anschließend wurden Glasscheiben mit den Solen mit einer Nassfilmdicke von 200 µm beschichtet. Dabei zeigt sich, dass die Filme nach der Trocknung ab einem Titrationsgrad $\alpha > 0,2$ eine zunehmende Trübung aufweisen.

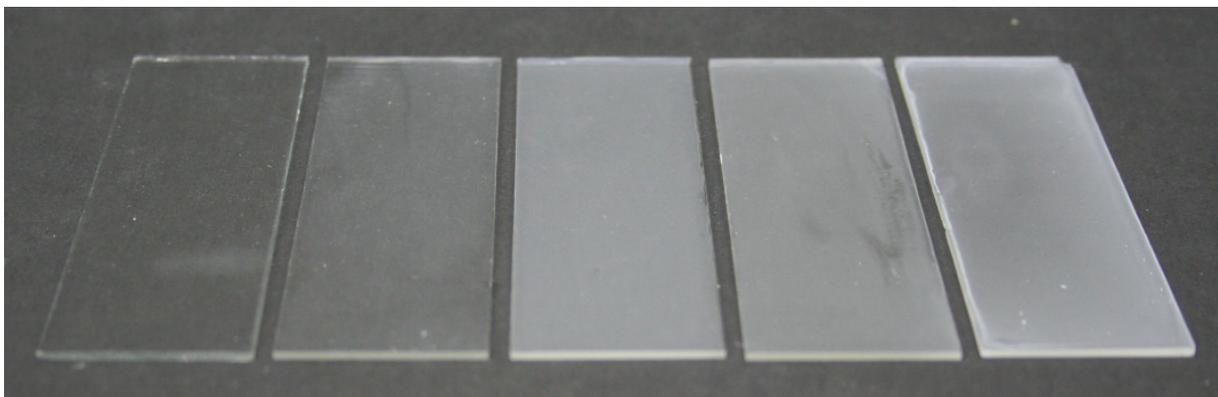


Abb. 150: Foto der Glaträger mit Beschichtungen aus 5 wt% TGOS und 1 wt% CBP in den Titrationsgraden $\alpha = 0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1,0$ (von links nach rechts). Deutliche Trübung ab $\alpha = 0,4$.

9. Anti-Fogging-Filme

Auch die noch nicht aufgetragenen Lösungen trüben sich im Glas ein. Je höher der Titrationsgrad, desto schneller tritt die Trübung ein. REM-Aufnahmen der Gele können jedoch nicht gemacht werden, da die Gele bei der Trocknung zerstört werden.

Durch einfaches Anhauchen der Filme werden diese klar und nach kurzer Zeit schließlich wieder trüb. Der Prozess ist reversibel. Die Trübung der Filme ist ein Indiz dafür, dass sich die Struktur in diesen Filmen verändert hat, sodass nun sichtbares Licht gestreut wird. REM Aufnahmen der Filme belegen dies. Während bis zu einem Titrationsgrad von $\alpha=0,2$ in den REM-Aufnahmen nur Porengrößen von ca. 10-20 nm zu erkennen sind und die Oberflächenstruktur sehr homogen ist, zeigen sich bereits bei $\alpha=0,4$ deutliche Überstrukturen im μm -Bereich. Diese Strukturen verstärken sich mit weiter steigendem Titrationsgrad. Bei $\alpha=1,0$ ist das Netzwerk von 0,5 bis 1 μm großen Poren durchzogen, vgl. *Abb. 152*.

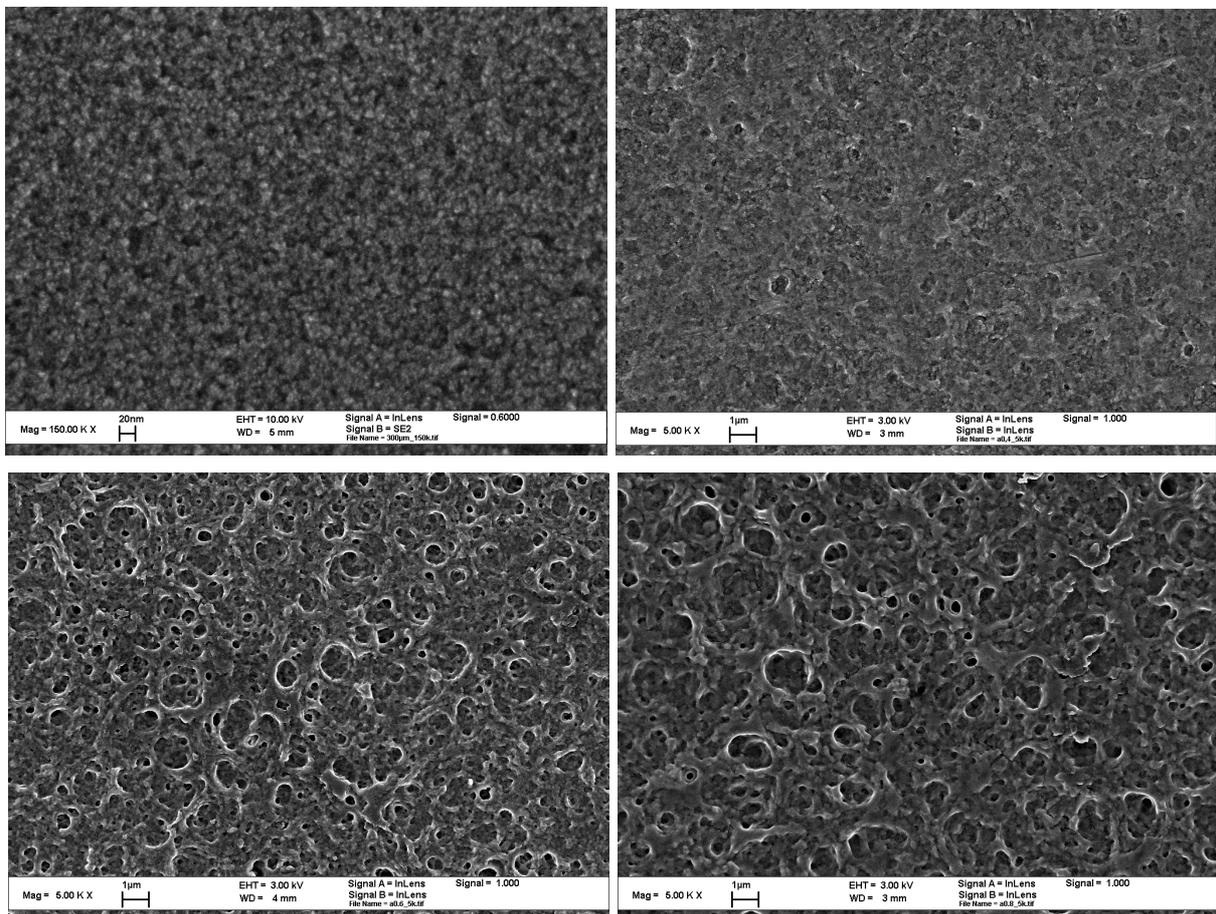


Abb. 151: REM Aufnahmen der Oberflächen von getrockneten Beschichtungen aus 5 wt% TGOS und 1 wt% CBP mit den Titrationsgraden $\alpha=0,2$ (oben links), $0,4$ (oben rechts), $0,6$ (unten links), $0,8$ (unten rechts)

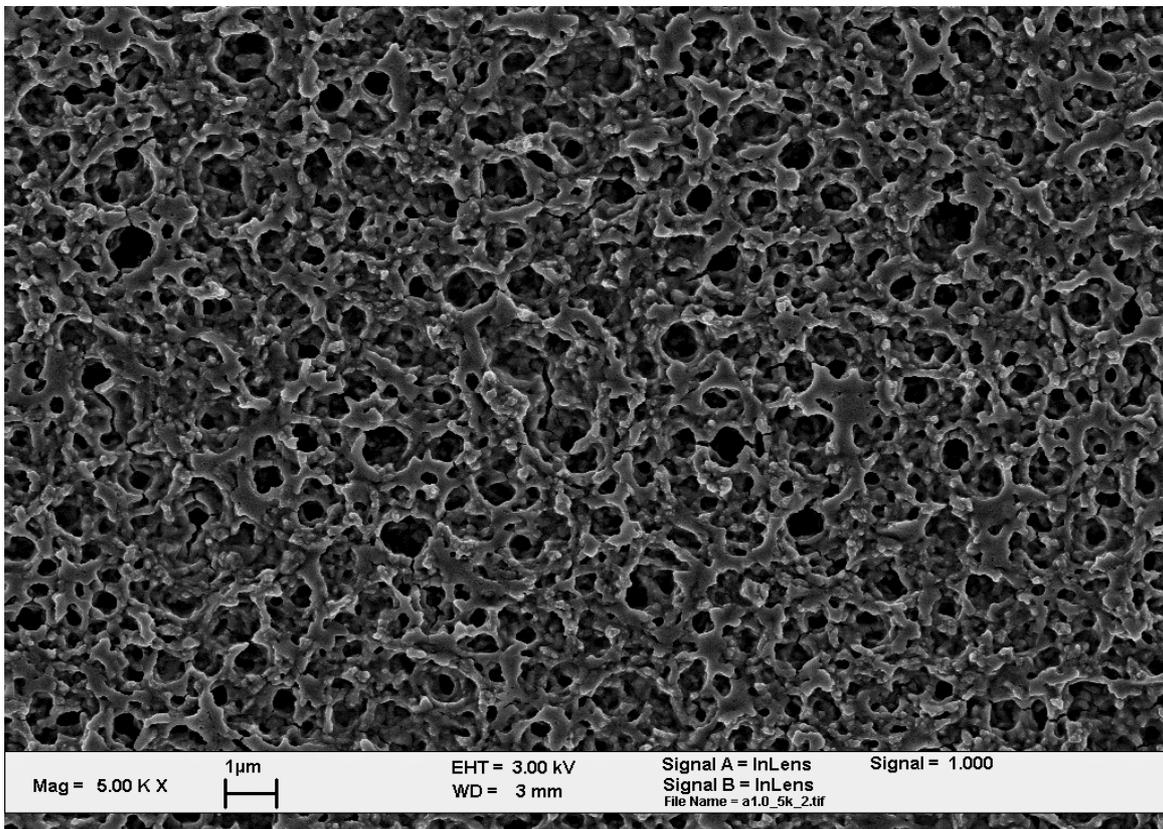


Abb. 152: REM Aufnahme der Oberflächen einer getrockneten Beschichtung aus 5 wt% TGOS und 1 wt% CBP mit dem Titrationsgrad $\alpha=1,0$

Es kommt demnach in der Lösung zu einer Phasenseparation bevor das Sol geliert. Dabei trennt sich die Lösung in eine precursor-reiche und eine precursor-arme Phase. Dieser Zustand wird durch den Sol-Gel-Übergang eingefroren. Bei den nach der Trocknung vorhandenen Poren handelt es sich um precursor-freie Bereiche. Der gesamte aus TGOS und CBP bestehende Feststoffanteil der Lösung bildet die in den REM-Aufnahmen sichtbaren Strukturen. Ähnliche Strukturen werden beim Zusatz eines nichtionischen Tensids, wie z.B. Triton X100, in ein 50 wt% TGOS-Sol erhalten, wie von Meyer^[20, 123] gezeigt. Auch bei der Herstellung von Silica-Gelen mit Formamid-Tetramethoxysilan^[140], Polyoxyethylennonylether^[118, 141] und Polyethylenoxid^[142] werden Netzwerkstrukturen mit bimodaler Porenverteilung erhalten. Als Erklärung wird dort eine Phasenseparation angeführt, die dadurch entsteht, dass die Moleküle mit der hydrophilen Seite an die Oberfläche der Silica-Partikel adsorbieren. Die hydrophoben Enden der Moleküle ragen von der Oberfläche ab und hydrophobisieren so die Partikel nach außen. Es kommt zu einer Entmischung der

hydrophoben Partikel und des hydrophilen Lösungsmittels mit restlichen Additiven. Die anschließende Kondensation der Silica-Partikel zu einem dreidimensionalen Netzwerk friert diesen Zustand ein.

In dem hier gezeigten Fall kann die Phasenseparation in einem ähnlichen Prozess ablaufen. Die Polyacrylsäure kann im nicht titrierten Zustand über Wasserstoffbrückenbindungen mit der Silica-Oberfläche wechselwirken, vgl. *Abb. 101*. Durch die Titration kommt es zu einer Erhöhung der negativen Ladung an den Carboxy-Gruppen. Dadurch werden auch die Wasserstoffbrückenbindungen erhöht. Die Polyacrylsäureketten adsorbieren vor allem über die Carboxy-Gruppen an die Oberfläche. Die eher hydrophoben Polymerketten bilden eine nach außen hydrophobe Schicht.

Ein zusätzlicher Grund für diese Phasenseparation könnte darin bestehen, dass der pH-Wert der Carbopol-Lösung mit steigendem Titrationsgrad α steigt. Die Gelierzeiten der Sole nach der TGOS-Zugabe verkürzen sich dadurch mit steigendem Titrationsgrad. Es kommt zu einem anderen Netzwerkwachstum als im sauren pH-Bereich. Alle Versuche diese Trübung zu verhindern, z.B. durch Salzzugabe oder kationische Aufladung der SiO₂-Clusteroberfläche durch einen kationischen Precursor, schlugen fehl.

Auch die noch nicht aufgetragenen Lösungen trüben sich im Glas ein. Je höher der Titrationsgrad, desto schneller tritt die Trübung ein. In *Abb. 153* ist dieser Vorgang mittels Fotografien festgehalten. Da dieser Prozess bei einer Konzentration von 5 wt% TGOS und 2 wt% CBP vor allem bei hohen Titrationsgraden sehr schnell voranschreitet, wurden für die Fotografien lediglich 2,5 wt% TGOS und 1 wt% CBP verwendet. Für 5 wt% TGOS und 2 wt% CBP beschleunigt sich der Prozess um den Faktor 10.

9. Anti-Fogging-Filme

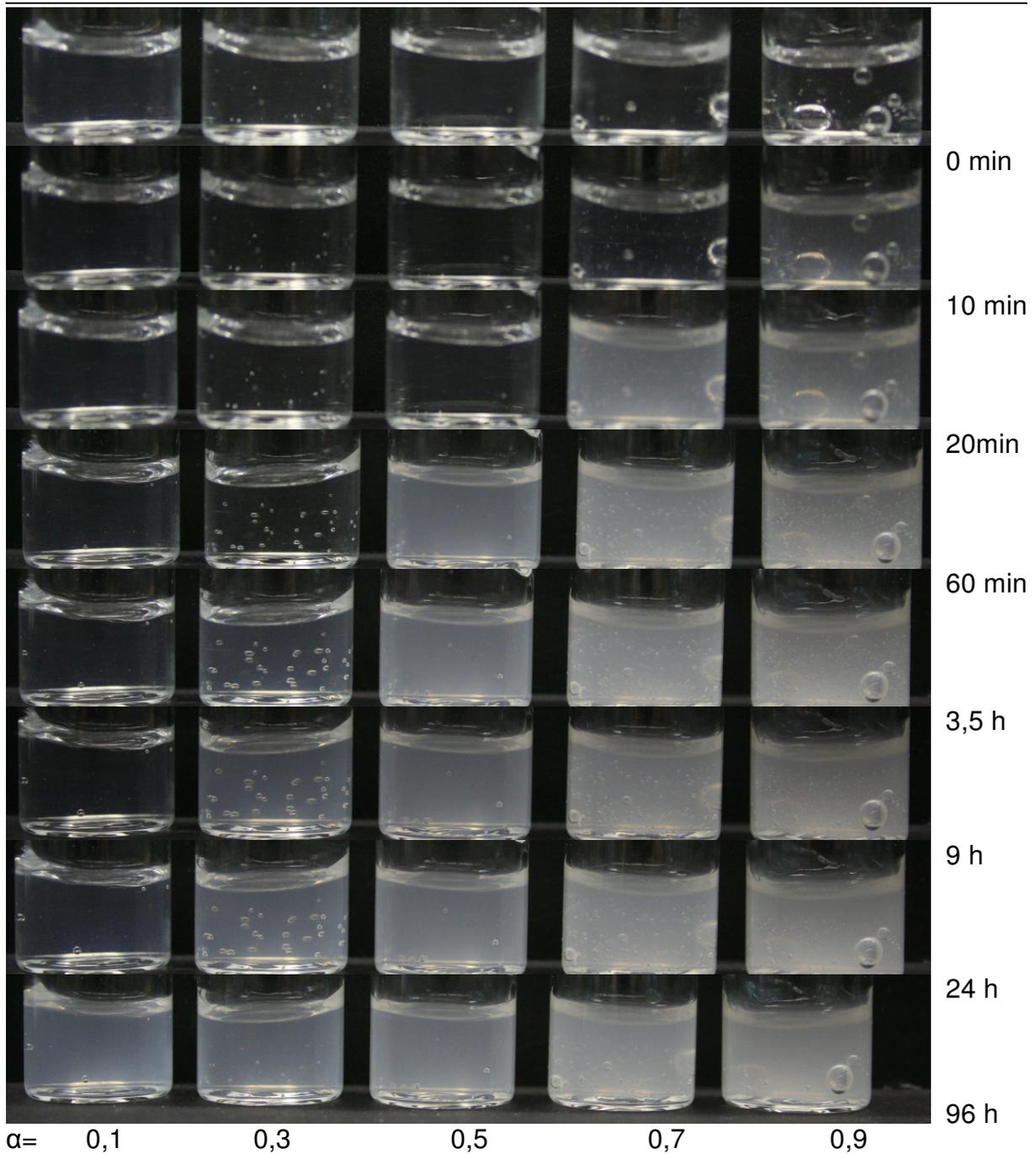


Abb. 153: Fotografien von Lösungen mit 2,5 wt% TGOS und 1 wt% CBP in verschiedenen Titrationsstufen ($\alpha=0,1 - 0,9$); zeitabhängige Eintrübung der Lösungen (0 – 96 Stunden)

Die Lösungen gelieren zwar zu einem Gel, das jedoch derart instabil ist, dass es nicht überkritisch getrocknet werden konnte. Die Gelierzeiten können nicht exakt bestimmt werden, da die Gele auch nach Wochen zu keinem rein elastischen Körper geliert sind. Vielmehr bleibt die Konsistenz der Gele auch nach Monaten ähnlich der von Wackelpudding. Es ist jedoch bemerkenswert, dass es hier bei einer TGOS-Konzentration von lediglich 2,5 wt% überhaupt zu einer Gelierung kommt, da wie in Kap. 4 gezeigt in reiner wässriger Lösung eine minimale Konzentration von ca. 6,5 wt% TGOS erforderlich ist um ein Gel zu erhalten. Die Phasenseparation kann als Grund hierfür gesehen werden. Durch die Trennung in eine

precursor-reiche und eine precursor-arme Phase wird die Konzentration an Precursor in Teilen der Lösung stark erhöht. In diesen Bereichen bildet sich ein SiO₂-Netzwerk aus.

Seltsamer Weise tritt die Trübung mit steigendem Titrationsgrad bei Einbau von Polyacrylsäure in 50 wt% -TGOS-Gele, wie in Kap. 7.1.1 beschrieben nicht auf. Im Gegenteil kommt es hier bei Verwendung der neutralen Polyacrylsäure zur Trübung. Hier ist es nahe liegend zu vermuten, dass es durch die Titration der Polyacrylsäure und der damit verbundenen Senkung des pH-Werts, die zu einer deutlichen Verkürzung der Gelierzeiten führt, zu einem Sol-Gel-Übergang kommt bevor die Phasenseparation stattfinden kann. Nach dem Gelieren des Gels kann es zu keinen Phasenseparationen mehr kommen. Da die Gele mit untitrierter PAA im Vergleich dazu sehr lange Gelierzeiten haben, kann die Phasenseparation ablaufen. Dies erklärt die Trübung der Gele.

Verbesserung der Absorptionsleistung durch Zusatz von A1:

Neben dem Einbau von hydrophilen organischen Polymeren in die SiO₂-Filme wurde auch versucht das SiO₂-Gerüst an sich so hydrophil zu gestalten, dass es in Filmen aus hydrophiliertem Silica zu einem wirksamen Antifogging-Effekt kommt. Wie bereits gezeigt wurde ist dies bei reinen SiO₂-Filmen aus TGOS nicht der Fall. Dabei wurde zunächst versucht das A1 in eine 5 wt%-ige ethanolische Lösung aus TGOS zu geben um es dann wie in Kap. 8 geschildert durch einfaches Auftropfen und anschließendes Trocknen zu applizieren. Es kommt jedoch in Gegenwart von unpolaren organischen Lösungsmitteln zum Ausfallen der sich nach A1-Zugabe in der Lösung bildenden positiv geladenen Silica-Partikel. Die Lösung trübt sich und ist für eine Antifogging Beschichtung nicht mehr zu verwenden. Eine Auftragung des Systems TGOS/A1 aus wässriger Lösung funktioniert aufgrund der schlechten Benetzungseigenschaften nicht, wie in Kap. 8.2 beschrieben. Um dennoch A1 in derartige Filme einbauen zu können, wurde wiederum ein System mit Fließgrenze gewählt. Es können dazu nur fließgrenzen-bildende Substanzen verwendet werden, die in Gegenwart von A1 keine Ausfallerscheinungen in der Lösung bewirken. Negativ geladene Polymere wie z.B. Polyacrylsäure oder LP9698 koagulieren mit den positiv geladenen Silica-Partikeln und können deswegen nicht verwendet werden. Wässrige Lösungen aus 5 wt% TGOS, 2 wt% Praestol und variablen Mengen an A1 bleiben dagegen klar und können für Beschichtungen eingesetzt werden. Die Lösungen wurden mit einer Nassfilmdicke von 300 µm auf Glas aufgetragen und an Laborluft bei 25°C getrocknet.

9. Anti-Fogging-Filme

Die isothermen Absorptionskurven der Filme bestätigen die Erhöhung der Hydrophilie der Filme durch den zusätzlichen Einbau von A1. Die maximale Absorption steigt mit zunehmendem A1-Anteil. Nach 200 Minuten hat ein Film aus 5 wt% TGOS und 2 wt% Praestol ca. 0,150 mg Wasser pro cm² aufgenommen. Bereits durch 0,1 wt% A1 Zusatz erhöht sich der Wert auf 0,167 mg/cm². Bei 0,5 bzw. 1,0 wt% A1 Zusatz steigt die Absorption auf 0,193 bzw. 0,224 mg/cm².

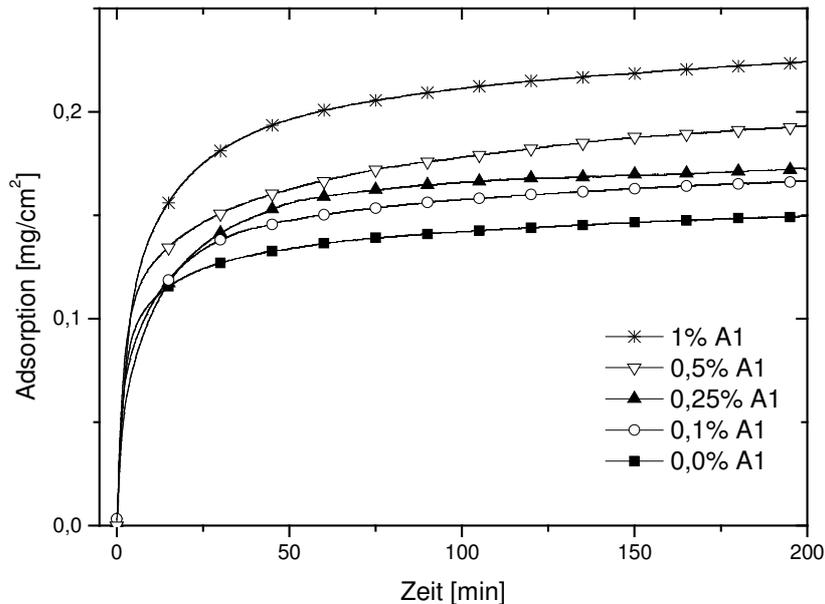


Abb. 154: Isotherme Wasserdampf-Absorption von Filmen aus 5 wt% TGOS, 2 wt% Praestol und variablen Mengen A1; beim isothermen Übergang von 20% in 90% rel. Luftfeuchte (22°C) im Verlauf der Zeit (0-200 min) Nassfilmdicke 300 µm; Polymeranteil = 0,6 g/cm²

Das Additiv A1 stellt also eine wirksame Anti-Fogging-Komponente dar. Inwieweit die Zugabe von einem wt% A1 jedoch besser oder schlechter als die Erhöhung des Praestol-Anteils von 2 auf 3 wt% ist, bleibt noch zu klären.

Kälteversuche:

Wie auch die reinen Polymerfilme wurden auch die Beschichtungen aus TGOS und den Polymeren dem Kälteversuch unterzogen. Die aufgetragenen Nassfilmdicken der Beschichtungen lagen konstant bei 300 µm. Die aufgetragene Masse an Polymer ist denen der reinen Polymerfilme identisch und liegt bei 0,6 mg/cm². Zusätzlich beinhaltet der getrocknete Film noch ca. 0,33 mg/cm² an SiO₂. Durch den Zusatz von SiO₂ wird die absolute Absorption der Filme im Kälteversuch, im Vergleich zu den reinen Polymerfilmen, gesenkt. An der Reihenfolge der einzelnen Polymere in Bezug auf die maximale Absorption ändert sich dagegen nichts. Die höchste Absorption erreichen die Praestol/SiO₂-Filme mit ca. 0,25 mg/cm² vor den LP9698/SiO₂-Filmen mit ca. 0,235 mg/cm². Auch die CBP α=0,2 / SiO₂-

Filme liegen mit ihrer Adsorption von ca. $0,207 \text{ mg/cm}^2$ noch über der auf eine Glasplatte aufkondensierenden Menge an Wasser von $0,195 \text{ mg/cm}^2$, vgl. *Abb. 155*.

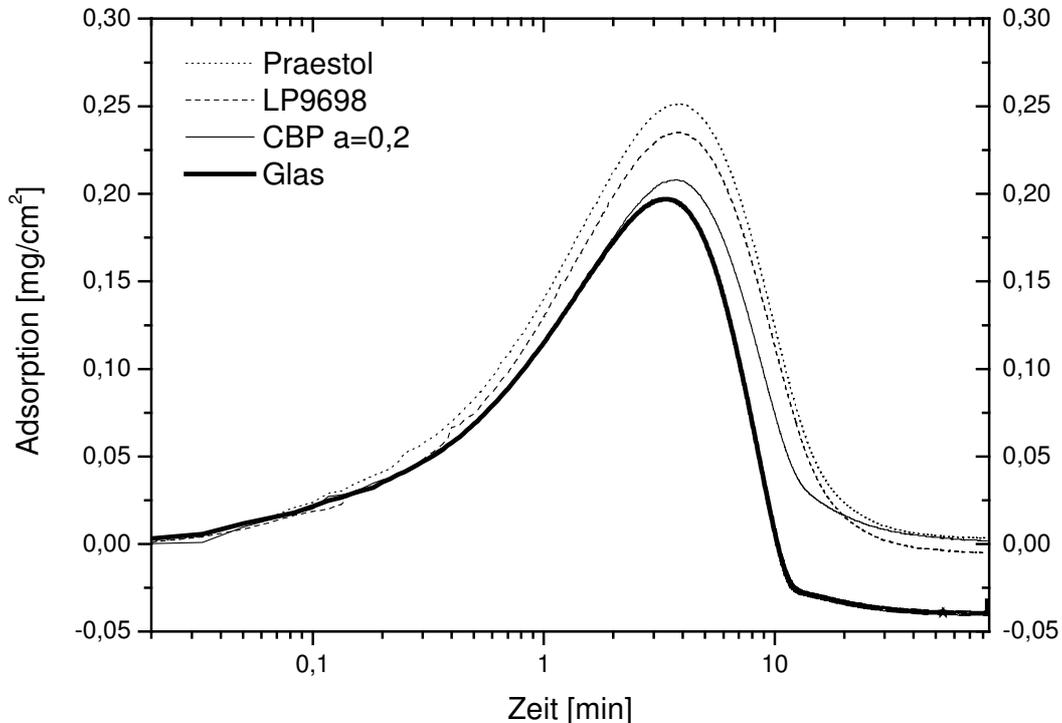


Abb. 155: Massenzunahme der auf 0°C bei 15% rel. Luftfeuchte gekühlten unbeschichteten und mit $0,6 \text{ mg/cm}^2$ CBP, LP9698 bzw. Praestol + $0,33 \text{ g/cm}^2$ SiO_2 vollflächig beschichteten Glasplatten ($15 \times 7 \times 0,3 \text{ cm}$) nach dem Einbringen in eine $22^\circ\text{C} / 60\%$ rel. H_2O -Atmosphäre

Die optische Kontrolle während des Kältetests zeigt, dass alle drei getesteten Beschichtungen einen sehr guten Anti-Fogging-Effekt erzielen. Es kommt zu keinem Beschlagen der Scheiben und auch zu keiner Filmbildung von Wasser auf der Oberfläche der Beschichtungen. Lediglich bei Verwendung von $\text{SiO}_2/\text{CBP } \alpha=0,2$ scheint die Grenze der Adsorptionsfähigkeit bei den gegebenen Bedingungen erreicht zu sein, da sich stellenweise einzelne kleine „Inseln“ mit Wasserfilmen auf der Oberfläche bilden.

Die Kältetests wurden im Laufe von 6 Monaten mehrmals wiederholt. Es ergeben sich keine Veränderungen der Adsorptionsleistung. Die in *Abb. 155* gezeigten Graphen stellen den Mittelwert der einzelnen Adsorptionskurven dar.

9.4. Wirkungsbereich

In zahlreichen weiteren Kälteversuchen wurde ermittelt, wo die Grenzen des Antifogging-Effekts der hergestellten SiO₂/Polymerfilme liegen. Die beschichteten Glasplatten wurden dazu zunächst auf Temperaturen von -7°C gekühlt. Anschließend wurden die Platten in die Klimabox bei 22°C und rel. Luftfeuchte von 60% eingebracht. Dann wurde optisch kontrolliert, ob es zu einem Beschlagen oder zur Wasserfilm-Bildung auf der Oberfläche der Beschichtungen kommt. Die gleichen Messungen wurden für alle Temperaturen bis zu 10°C in 1°C Schritten wiederholt. Danach wiederum wurden die Luftfeuchte in der Klimabox auf 75% bzw. auf 90% erhöht und die ganzen Kälteversuche erneut durchgeführt. Auf diese Weise wurde der Wirkungsbereich der Antifogging-Filme getestet.

Es zeigte sich in allen Versuchen, dass bei Temperaturen von unter -6°C bis -7°C eine Eisbildung des auf die Platten kondensierenden Wassers einsetzt, die zu einer Trübung der Durchsicht der Filme führt. Die Messungen wurden deswegen nicht weiter unterhalb von -7°C durchgeführt. Bei einer Luftfeuchte von 60% rel. endet der Wirkungsbereich der SiO₂-CBP-Films wie bereits erwähnt bei ca. 0°C. Es kann jedoch keine exakte Temperatur angegeben werden. Es handelt sich vielmehr um einen Temperaturbereich, innerhalb dessen die Antifogging-Wirkung nachlässt und sich ein Wasserfilm auf der Oberfläche bildet. Die Breite dieses Temperaturbereichs beträgt in etwa 3-4°C. Die Beschichtungen aus SiO₂ und Praestol bzw. LP9698 zeigen einen sehr ähnlichen Wirkungsbereich. Erst bei ca. -4 °C setzt Filmbildung ein. Eine Erhöhung der relativen Luftfeuchte auf 75% verschiebt den Wirkungsbereich der Beschichtungen zu höheren Minimaltemperaturen. Durch die Erhöhung der rel. Luftfeuchte wird auch der Taupunkt erhöht. Dadurch verlängert sich die Zeit, die die Platte benötigt um passiv über den Taupunkt erwärmt zu werden. Es kondensiert länger und mehr Wasser auf, als bei niedrigeren Luftfeuchten. D.h., die Beschichtungen müssen mehr Wasser absorbieren um eine Wasserfilmbildung auf der Oberfläche zu verhindern. Die Grenzen liegen dann für CBP bei ca. 4°C und bei Praestol und LP9698 bei ca. 1°C. Die weitere Erhöhung der Luftfeuchte verschiebt den Wirkungsbereich abermals zu höheren Temperaturen. CBP-Filme versagen ab ca. 8°C, Praestol und LP9698 Filme ab ca. 6,5 °C. Die Ergebnisse zur Ermittlung des Wirkungsbereichs sind in *Abb. 156* graphisch dargestellt.

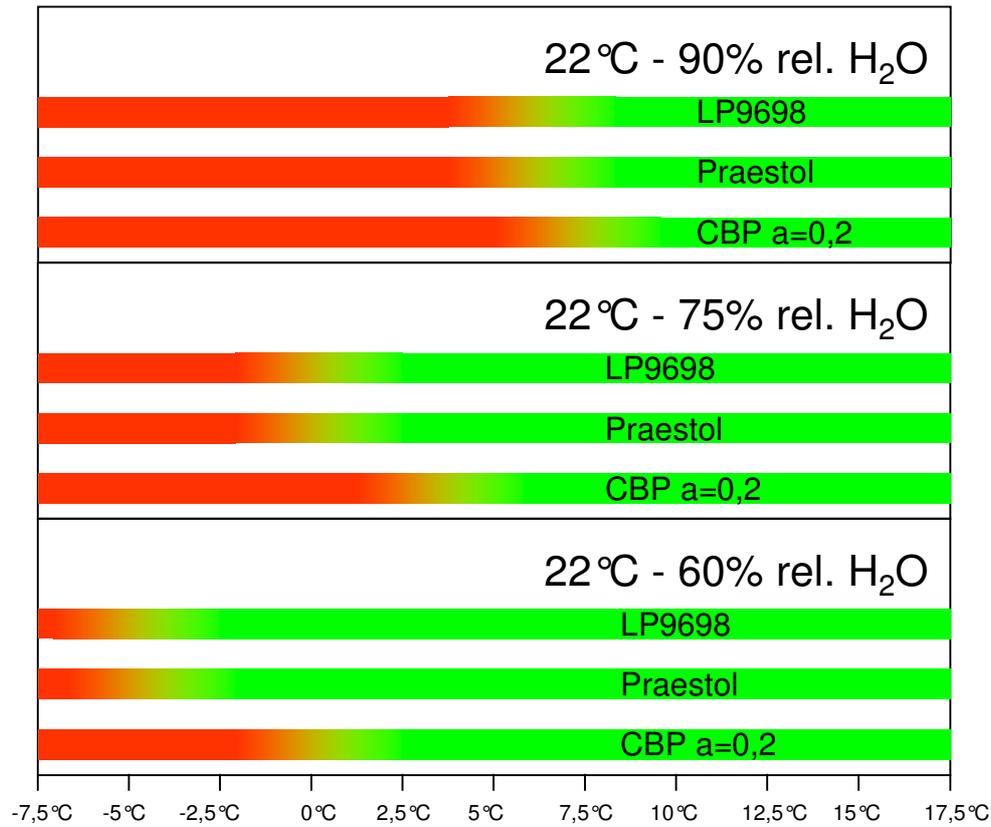


Abb. 156: graphische Darstellung des Wirkungsbereichs der Antifogging-Filme mit einer Nassfilmdicke von 300 µm aus 2% CBP, Praestol bzw. LP9698 und 5% TGOS; Übergang von den unten angegebenen Temperaturen bei 15% rel. Luftfeuchte in eine Atmosphäre von 22°C und 60, 75 bzw. 90% rel. Luftfeuchte; rot: Bildung eines Wasserfilms oder von Tröpfchen auf der Oberfläche; grün: komplette Absorption des aufkondensierenden Wassers = Antifogging-Bereich;

Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, dass der Wirkungsbereich der Beschichtungen von weiteren Faktoren abhängig ist und deshalb nicht pauschalisiert werden kann. Zu diesen Faktoren zählen:

- Dicke der Glasscheibe
- Dicke der Beschichtung
- Zusammensetzung der Beschichtung
- Verwendete Polymere
- Luftzirkulation
- etc.

10. Zusammenfassung - Summary

Das Ziel der Doktorarbeit war die Herstellung von lösungsmittelfreien Antifogging Filmen auf Basis von Silica-Gelen. In den zweieinhalb Jahren der Arbeit wurden neuartige Silica-Hybridmaterialien entwickelt. Ausgehend von einem wasserlöslichen Silica-Precursor wurden zunächst die Eigenschaften der reinen Silicagele näher untersucht. Von Interesse war hierbei der Einfluss von Salzen, die Bestimmung der Schrumpfung der Gele während der Trocknung (bis zu 70%), die Ermittlung der spezifischen Oberfläche der Aerogele mittels BET (300 – 1200m²/g), die Netzwerkstrukturen, die mittels Rasterelektronenmikroskop abgebildet wurden, das Verhalten der Gele bei Temperaturerhöhung, sowie die Wasserdampf-Adsorptionseigenschaften der Aerogele.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden zusätzliche Precursormoleküle in die Gele eingebaut, die eine nicht hydrolysierbare, hydrophile Seitenkette besitzen. Die Einflüsse dieser Modifizierung auf die Geleigenschaften wurden wiederum wie bereits beschrieben untersucht. Auf diese Weise konnte die Schrumpfung der nassen Gele während der Alterung unterdrückt werden, nicht jedoch während der Trocknung, bei der die Schrumpfung zwar auf nur noch ca. 3 vol% deutlich abnimmt, aber nicht gänzlich ausbleibt. An den REM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Netzwerkstruktur aus 1-2 nm kleinen SiO₂-Clustern besteht, die sich zunächst zu 10-20 nm großen Partikeln zusammenlagern, welche wiederum das 3D-Netzwerk bilden. Die Erhöhung der Hydrophilie der Aerogele durch die hydrophilen Seitenketten hat jedoch keinen Einfluss auf die absolute Wasseradsorption der Aerogele. Diese Additive können auch die Schrumpfung der Aerogele während der Wasserdampf-Absorption nicht verringern.

Im dritten Teil der Arbeit wurde der Einbau von Polymerpartikeln aus PE bzw. PTFE in die Silicagele durchgeführt. Auf diese Weise wurden neuartige Hybridmaterialien synthetisiert, die aus organischen Polymeren in einer festen anorganischen Matrix bestehen. Durch Tempern der Materialien konnten die organischen Partikeln miteinander verschmolzen werden, was zu verbesserten mechanischen Eigenschaften der Aerogele führt. In REM-Aufnahmen wurde gezeigt, dass dieses Hybridmaterial aus „Interpenetrierenden Netzwerken – IPN’s“, einer Koexistenz eines organischen in einem anorganischen Netzwerk, besteht. Die Hydrophilie und die Adsorptionseigenschaften des SiO₂-Netzwerks bleiben dadurch nahezu unverändert.

Im vierten Teil der Arbeit gelang es Hybridmaterialien aus SiO₂ und hydrophilen organischen Polymeren wie z.B. Polyacrylsäure oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid als

monolitische Gelkörper mittels Sol-Gel-Prozess herzustellen. So konnten neuartige hydrophile Systeme entwickelt werden. Aufgrund der Wasserlöslichkeit des verwendeten Precursors und der Tatsache, dass dieser kein Ethanol oder Methanol während der Hydrolyse freisetzt, konnten nun neben neutralen Polymeren auch Polyelektrolyte eingebaut werden, ohne dass es zu Ausfällerscheinungen des Polyelektrolyten kommt. Die Porosität des Aerogels geht dabei mit steigendem Polymeranteil verloren, wohingegen die Wasserdampf-Absorptionsleistung gegenüber den reinen SiO₂-Aerogelen deutlich gesteigert wird. Die hydrophilen Polymere füllen die Porenräume des SiO₂-Netzwerks und stabilisieren so das gesamte Netzwerk. Dadurch ist es auch möglich diese Materialien an Luft zu trocknen, ohne dass dabei Risse oder Defekte entstehen. Diese Hybridgele sind optisch absolut transparent. Durch kovalente oder ionische Bindung können die Polymere an das SiO₂-Gerüst gebunden werden, wodurch eine Auswaschung der Polymere bei Wasserkontakt effektiv verhindert wird.

Im letzten Teil der Arbeit wurden aus den Silica-Solen mit hydrophilen Polymeren neuartige Antifogging-Beschichtungen auf Wasserbasis entwickelt. Die Beschichtungen können an Luft getrocknet werden, wobei sie auf ca. 1/100 ihrer Nassfilmdicke schrumpfen. Die Trockenfilmdicken betragen zwischen 0,5 und 10 µm. Die Beschichtungen zeigen einen sehr guten Antifogging-Effekt und sind nach dem Trocknen nicht mehr aus- bzw. abwaschbar. Die Universalhärte H_U der Filme liegt bei ca. 1500 – 2400 N/mm². Diese ist zwar etwas geringer als die von reinem Glas (ca. 4000 N/mm²), übersteigt jedoch die von organischen Gläsern wie z.B. Plexiglas oder Polycarbonat (300 – 400 N/mm²) um ein Vielfaches. Die Kratzfestigkeit der Filme ist dadurch sehr gut. Im Gegensatz zu Filmen aus den reinen Polymeren sind die Hybridfilme sowohl im trockenen als auch im nassen Zustand nicht klebrig. Während der Adsorption nimmt der Film Wasser aus der umgebenden Atmosphäre auf und quillt dadurch um bis zu 100 % seiner Filmdicke. Beim Übergang der Beschichtungen von einer trockenen, kalten Atmosphäre in eine Atmosphäre mit Raumtemperatur bei 60% rel. Luftfeuchte – eine für Brillenträger im Winter typische Situation - bleibt bis zu einer Ausgangstemperatur von - 7 °C eine Antifogging Wirkung erhalten. Es kommt im Gegensatz zu anderen aus der Literatur bekannten Antifogging-Filmen zu keiner Wasserfilmbildung auf der Beschichtung.

Die hergestellten Antifogging Filme erfüllen demnach einen Großteil der bereits genannten gewünschten Eigenschaften. Das Ziel der Arbeit konnte damit erreicht werden. Die Qualität des Antifogging-Effekts hängt hauptsächlich von den verwendeten hydrophilen Polymeren ab. Bislang wurden nur frei erhältliche Standardpolymere in die Filme eingebaut. Im Hinblick auf eine noch bessere Antifogging- Leistung wäre es wünschenswert die Polymere quasi nach

Maß zu schneiden um eine noch höhere Hydrophilie zu erreichen. Desweiteren könnte die Kratzfestigkeit z.B. durch den Einbau von anorganischen Nanopartikeln weiter erhöht werden. Die Möglichkeiten der Verbesserung sind noch lange nicht ausgeschöpft. Es ist viel getan und es bleibt viel zu tun.

Summary

The goal of this thesis was the preparation of new Antifogging-films, free of organic solvents, on the basis of silica-gels. During the two and a half year period of the dissertation new silica-hybrid-materials have been developed. The properties of silica gels based on a new, water soluble precursor have been studied. The influence of salts, the measurement of shrinkage of the gel during the drying process (up to 70%), the specific surface area of the aerogels (300 – 1200 m²/g), the network structures, the behaviour of the aerogels at higher temperatures as well as the absorption of water vapour were of special interest.

In the second part of this work additional precursor molecules with non hydrolyseable hydrophilic side-chains were introduced into the network structures of the SiO₂-framework. The influence of those changes on the structure and the properties of the gels were investigated as mentioned above. The shrinkage of the wet gels could be prevented. The shrinkage during the drying processes could not be prevented but at least be reduced to about 3 vol%. The SiO₂-Network consists of small primary SiO₂-particles with diameters about 1-2 nm which build bigger 10-20 nm SiO₂-Cluster. The SiO₂-Cluster form the three dimensional network, what was shown in electron microscope pictures. The rise of hydrophilicity by adding the hydrophilic side chains to the SiO₂-network did not influence the absolute amount of adsorbed water vapour. These additives could not reduce shrinking while the water vapour is being absorbed, either.

In the third part the integration of PE and p-TFE particles into the silica gel was studied. By this method, new hydrophobic materials were synthesized, which consist of organic polymers in an inorganic matrix. The polymer particles could be fused together by heating the materials above the melting temperature of the polymer. This leads to improved mechanical properties of the Aerogels. REM pictures of the hybrid materials showed clearly a three dimensional polymer network inside the SiO₂-network. The hydrophilic properties and adsorption of the silica-network remain nearly unchanged.

In the fourth part novel hybrid materials from SiO₂ und hydrophilic organic polymers like polyacrylic-acid or poly-diallyldimethylammoniumchloride were synthesized as monolithic bodies from the sol gel process. Due to the water soluble precursor which does not release

ethanol or methanol during the hydrolysis, not only neutral polymers but also polyelektrolytes can be incorporated into the gels and no precipitation occurs. The porosity decreases with increasing polymer content and disappears at high polymer contents completely. In contrast to that, water adsorption can be strongly increased by higher polymer contents. The hydrophilic polymers fill up the pores of the SiO₂-network more and more with increasing content and stabilize the whole network by that. So the hybrid materials can be dried on air without any damage or crackings and are optically transparent. The polymers can be bound to the silica network through covalent or ionic bonds. As a result of that, no washing out of the polymers in water takes place.

In the last part of the thesis novel, water based antifogging films have been developed from the mentioned silica sols with hydrophilic polymers. The films can be dried in air and shrink to 1/100 of their original thickness in the wet state. The thicknesses of the dried films are between 0,5 µm and 10 µm. The films show an excellent antifogging effect and are not soluble in water after the drying process. The universal hardness H_U is between 1500 and 2400 N/mm². This value is a little bit lower than the hardness of glass (ca. 4000 N/mm²) but very much above the hardness of some organic glasses like poly-methylmethacrylate or polycarbonate (300-400 N/mm²). The scratch resistance of the films is very good. In contrast to polymer films with no additives these hybrid films show no adhesiveness on the surface, neither in wet nor in dried state. During the water vapour absorption the films absorb water from the atmosphere and swell up to 100% of their dry thicknesses. When the films are transferred from a cold atmosphere with low humidity into a warm atmosphere with 22°C and 60% rel. humidity – a typical situation for the wearers of glasses – the fogging does not occur down to starting temperatures about -7°C. There is no forming of a water film on the surface of the antifogging film as it is known from many other antifogging films in literature.

The developed antifogging films possess most of the properties that are requested for antifogging films. The quality of the antifogging effect is mostly dependent on the used hydrophilic polymer inside the SiO₂-network. Only standard polymers have been incorporated so far. To generate an even better antifogging effect it is desirable to synthesize new custom made polymers. The scratch resistance can be increased by adding inorganic nano-particles as first experiments showed. Much is done and much has to be done to promote better antifogging films.

Literaturverzeichnis

- [1] S. S. Kistler, *Nature (London)* **1931**, 127, 741.
- [2] G. A. Nicolaon, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 1900.
- [3] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 22-47.
- [4] B. Wolff, G. Seybold, F. E. Krueckau, *EP-B 340707* **1989**.
- [5] P. Tsou, D. E. Brownlee, A. L. Albee, *LPSC* **1988**, 19, 1205.
- [6] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5705.
- [7] I. G. Khaskin, *Dokl. Aka. Nauk SSSR* **1952**, 85, 129.
- [8] H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, 63, 1.
- [9] E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 87, 185.
- [10] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 31.
- [11] M. Brand, A. Frings, P. Jenker, R. Lehnert, H. J. Metternich, J. Monkiewicz, J. Schram, *Z. Naturforsch. B.* **1999**, 54, 155.
- [12] K. C. Chen, T. Tsuchiya, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 81, 227.
- [13] R. K. Iler, *The Chemistry of silica* **1979**, Wiley, New York.
- [14] M. G. Voronkov, V. P. Mileshevich, Y. A. Yuzhelevskii, *The Siloxane Bond* **1978**, Consultants Bureau, New York
- [15] C. G. Swain, R. M. Esteve, R. H. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 11, 965.
- [16] R. A. Assink, B. D. Kay, *Mat. Res. Soc. Symp.* **1984**, 32, 301.
- [17] L. W. Kelts, N. J. Effinger, S. M. Melpolder, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 83, 353.
- [18] G. Schott, E. Fischer, *Z. anorg. allg. Chem* **1959**, 301, 179.
- [19] G. Engelhardt, W. Altenburg, D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, 428, 43.
- [20] M. Meyer, *Dissertation, Universität Bayreuth* **2003**.
- [21] C. J. Brinker, *Adv. Chem. Ser.* **1994**, 234, 361.
- [22] D. W. Schaefer, *Science* **1989**, 243, 1023.
- [23] L. L. Hensch, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33.
- [24] J. Fricke, A. Emmerling, *Structure and Bonding* **1992**, 77, 38.
- [25] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 77.
- [26] C. J. Brinker, W. D. Drotning, G. W. Scherer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1984**, 32, 25.
- [27] B. M. Novak, D. Auerbach, C. Verrier, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 282.
- [28] *Tet. Lett.* **1990**, 31, 5773.
- [29] Ogawa Kazufumi, *MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP)*, EP0492545, **1992**
- [30] Ogawa Kazufumi, *MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP)*, EP0491251, **1992**
- [31] Cardenoso Benigno, *CARDENOSO BENIGNO*, DE1914494, **1970**
- [32] Cardenoso Benigno, *PACA GMBH*, DE 2038135, **1970**

- [33] Richard Elsworth Merrill, Arthur Andrew Massucco, *LITTLE, ARTHUR D. INC. (USA)*, DE 2358124, **1974**
- [34] Merrill et al., *Little, Arthur D. Inc. (USA)*, US 3935367, **1977**
- [35] Bernard L. Laurin, *American Optical Corporation (Southbridge, MA)*, US 4064308, **1977**
- [36] J. Fock, G. Hahn, G. Holzer, H. Raedisch, *Ver. Glaswerke GmbH (DE)*, DE 3605765, **1987**
- [37] K. Breuer, U. Gelderie, G. Holzer, *Vereinigte Glaswerke GmbH (DE)*, DE 3817953 **1989**
- [38] John Gordon Bernard Howes, *Smith & Nephew Ass. (GB)*, WO 8701111, **1987**
- [39] Ueno Minoru, *Nogawa Chemical KK (JP)*, DE 3720905, **1988**
- [40] R. Munz, P. Kurzmann, U. Faas, *Daimler Benz AG (DE)*, DE 3706782, **1988**
- [41] Boyd R. Beck, Frank T. Sher, George V. D. Tiers, *Minnesota Mining and Manufacturing Company (St. Paul, MN)* US 4235638, **1980**
- [42] Mathew T. Scholz, George V. D. Tiers, *Minnesota Mining & MFG (US)*, US 5585186, **1996**
- [43] Mathew T. Scholz, George V. D. Tiers, *Minnesota Mining & MFG (US)*, WO 9618918, **1996**
- [44] M. Funaki, N. Ohtani, M. Yoshida, A. Fujioka, *Nippon Sheet Glass Co., Ltd. (Osaka, JP) Sumitomo Chemical Company, Limited (Osaka, JP)* US 4522966, **1985**
- [45] Yamamotu Tohru, Yoshida Shigeo, Ikari Hatsumi, EP 0716051, **1996**
- [46] H. HOSONO, T. TANIGUCHI, M. INISHII, *Toray Industries (JP)*, EP 410798, **1991**
- [47] C. Roth, R. Lischewski, *SynTec Gesellschaft fuer Chemie und Technologie der Informationsaufzeichnung (DE)*, **2004**
- [48] M. Schuetz, F. Felix, H. Bender, *Holmenkol Sport-Technologies G.m.b.H. & Co. K.-G. (DE)*, DE 102005004626 **2006**
- [49] S. Yamazaki, H. Yamamoto, H. Honjo, Y. Nishida, *Central Glass Co. LTD. (JP)*, EP 1132448 **2001**
- [50] R. Nonninger, S. Koehler, *ITN Nanovation GmbH, Germany*, DE 10330744 **2005**
- [51] T. Yamamoto, S. Yoshida, H. Ikari, K. Ikemori, K. Ohtaka, H. Ukuda, *Canon Kabushiki Kaisha, Japan; Nakato Laboratory, Inc.*, EP 0899315, **1998**
- [52] S. Ito, S. Shimura, H. Hatakeyama, H. Ukuda, *Canon Kabushiki Kaisha, Japan*, EP 0871046, **1998**
- [53] K. Ikemori, K. Ohtaka, H. Ukuda, T. Yamamoto, S. Yoshida, H. Ikari, *Canon Kabushiki Kaisha, Japan; Nakato Laboratory, Inc.*, EP 0908500, **1999**
- [54] J. Tze Ming Lim, *Massachusetts Institute of Technology* **2006**, *Master-publication*.
- [55] T. Mezger, *Das Rheologie Handbuch* **2000**.
- [56] A. Ponton, P. Griesmar, C. Sanchez, *J. Mater, Chem.* **2001**, *11*, 3125.
- [57] K. C. Cheng, W. Y. Chiu, K. H. Hsieh, *J. Mater. Sci.* **1994**, *22*, 8878.
- [58] B. Himmel, H. Bürger, Th. Gerber, A. Olbertz, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *185*, 56.
- [59] P. Yu, H. Liu, Y. Wang, *J. Non-Cryst. Solids* **1981**, *52*, 511.
- [60] L. W. Kelts, N. J. Armstrong, *J. Mater. Res.* **1989**, *4*, 423.

- [61] P. J. Davis, C. J. Brinker, D. M. Smith, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *142*, 189.
- [62] T Mizuno, H. Nagata, S. Manabe, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 236.
- [63] E. Nilsen, M. A. Einarsrud, G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *221*, 135.
- [64] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *215*, 155.
- [65] D. M. Smith, D. Stein, J. M. Anderson, W. Ackermann, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *186*, 104.
- [66] P. Wang, A. Emmerling, W. Tappert, O. Spormann, J. Fricke, *J. Appl. Cryst.* **1991**, *24*, 777.
- [67] D. Klvana, J. Chaouki, M. Repellin-Lacroix, G. M. Pajonk, *Rev. Phys. Appl.* **1989**, *24*, 29.
- [68] E. Degn Egeberg, J. Engell, *Rev. Phys. Appl.* **1989**, *24*, 23.
- [69] N. Hüsing, C. Raab, V. Thorma, D. Brandhuber, H. Peterlik, *J. Mater. Chem.* **2005**, *2005*, 1801.
- [70] D. Brandhuber, H. Peterlik, N. Hüsing, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3896.
- [71] J. Fricke, A. Emmerling, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 2027.
- [72] P. W. Atkins, *Kurzlehrbuch der Physikalischen Chemie*, **1996**, Spektrum Verlag, Heidelberg.
- [73] H. Pajonk, A. V. Hao, N. N. Parvathy, E. Elaloui, *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 5683.
- [74] A. V. Rao, N. N. Parvathy, *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 3021.
- [75] A. V. Rao, G. M. Pajonk, N. N. Parvathy, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 1807.
- [76] N. Hüsing, F. Schwertfeger, W. Tappert, U. Schubert, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *186*, 37.
- [77] G. W. Scherer, H. Hdach, J. Phalippou, *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *130*, 157.
- [78] M. J. Bommel, A. B. Haan, *J. of Materials Science* **1994**, *29*, 943.
- [79] B. Arkles, *CHEMTECH* **1977**, *7*, 766.
- [80] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723.
- [81] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, T. Siemieniowska J. Rouquerol, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [82] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- [83] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, **1987**, VCH, Weinheim.
- [84] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [85] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, **1997**, Micrometrics Instrument Corporation, Norcross.
- [86] W. Hinz, *Silikate*, **1970**, Band 1, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin.
- [87] S. Storck, H. Bretinger, W. F. Maier, *Applied Catalysis A* **1998**, *174*, 137.
- [88] P. F. Schmidt, *Praxis der Rasterelektroenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, **1994**, Expert Verlag, Renningen.
- [89] Flegler, Heckman, Klomprens, *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, **1995**, Spektrum Verlag.
- [90] G. Widmann, R. Riesen, *Thermoanalyse : Anwendungen, Begriffe, Methoden*, **1990**, Hüthig, Heidelberg.
- [91] W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, **1998**, Hanser Verlag, München.

- [92] K. Sattler, H. Hoffmann, *Prog. Colloid. Polym. Sci.* **1999**, *112*, 40.
- [93] S. Hartmann, D. Brandhuber, N. Hüsing, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 885.
- [94] D. Brandhuber, V. Torma, C. Raab, H. Peterlik, A. Kulak, N. Hüsing, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4262.
- [95] D. Brandhuber, P. Kaiser, N. Hüsing, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *40*.
- [96] R. C. Mehrotra, R. P. Narain, *Indian J. Chem.* **1967**, *5*, 444.
- [97] R. C. Mehrotra, B. C. Pant, *J. Indian Chem. Soc.* **1964**, *41*, 563.
- [98] V. M. Kopylov, A. S. Shapatin, O. D. Gracheva, S. N. Tandura, P. L. Prikhod'ko, *J. Gen. Chem.* **1987**, *57*, 2086.
- [99] A. S. Shapatin, O. D. Gracheva, N. E. Pilyaeva, V. G. Vasil'ev, L. Z. Rogovina, G. L. Slonimskii, V. V. Popov, *Kolloidnyi Zhurnal* **1988**, *52*, 609.
- [100] A. S. Shapatin, O. D. Gracheva, N. E. Pilyaeva, V. G. Vasil'ev, L. Z. Rogovina, G. L. Slonimskii, V. V. Popov, *Kolloidnyi Zhurnal* **1990**, *52*, 533.
- [101] L. H. Allen, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 420.
- [102] J. Depasse, A. Watillon, *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 430.
- [103] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, **1997**, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- [104] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, **1994**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [105] C. J. Brinker, *Sol-Gel Science*, **1990**, Academic Press, New York.
- [106] A. Nennemann, L. Krüger, S. Kirchmeyer, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, *77*, 137.
- [107] Rainer H. Müller, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, **1996**, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart.
- [108] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *108*, 28.
- [109] K. H. Lee, S. Y. Kim, K. P. Yoo, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *186*, 18.
- [110] R. Pool, *Science* **1990**, *247*, 807.
- [111] C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, *48*, 47.
- [112] A. H. Boonstra, J. M. E. Baken, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *109*, 1.
- [113] G. J. Young, *J. Colloid Sci.* **1958**, *13*, 67.
- [114] H. P. Boehm, M. Schneider, F. Arendt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1963**, *320*, 43.
- [115] H. J. Gläser, *Dünnschichttechnologie auf Flachglas*, **1999**, Verlag Karl Hofmann, Schorndorf.
- [116] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Suzuki, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 765.
- [117] N. Hüsing, U. Schubert, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1997**, *8*, 807.
- [118] K. Nakanishi, T. Nagakane, N. Soga, *J. Porous Mater.* **1998**, *5*, 103.
- [119] P. Levitz, H. Van Damme, D. Keravis, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2228.
- [120] P. Levitz, H. Van Damme, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1302.
- [121] Z. Huang, Z. Yan, T. Gu, *Colloids Surf.* **1989**, *36*, 353.
- [122] S. R. Kline, E. W. Kaler, *Langmuir* **1996**, *12*, 2402.

- [123] M. Meyer, I. Zeitler, H. Hoffmann, *Colloids and Surfaces A* **2006**, 291 (1-3), 117.
- [124] B. Dittert, G. Ziegler, *CFI, Ceramic Forum International* **2007**, 84 (6), E37-E42.
- [125] Th. Dürrschmidt, H. Hoffmann, **2004**, 92, 733.
- [126] G. P. Shulman, *Polym. Lett.* **1965**, 3, 911.
- [127] L. Piatti, *Materials and Corrosion* **2004**, 16, 645.
- [128] Ellis et al., *Nature* **2001**, 412, 321.
- [129] P. D. Maniar, A. Navrotsky, E.M. Rabinovich, J. Y. Ying, J. B. Benziger, *J. of Non Cryst. Solids* **1989**, 124, 101.
- [130] P. D. Maniar, A. Navrotsky, E. M. Rabinovich, D. L. Wood, N. A. Kopylov, *Mater. Res. Soc. Proc.* **1988**, 121, 323.
- [131] H. Nishimori, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1997**, 28, 9.
- [132] B. Dittert, F. Stenzel, G. Ziegler, *J. of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352 (50-51), 5437.
- [133] S. Sakka, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1994**, 2, 451.
- [134] Y. Yamamoto, K. Kamiya, S. Sakka, *Ceram. J. Soc. Japan* **1982**, 91, 328.
- [135] P. Innocenzi, M. O. Abdirashid, M. Guglielmi, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1994**, 3, 47.
- [136] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 147/148, 424.
- [137] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, K. J. Ward, C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 121, 294.
- [138] M. R. Böhmer, A. R. Balkenende, T. N. M. Bernards, M. P. J. Peeters, M. J. van Bommel, E. P. Boonekamp, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, **2001**, Academic Press, 219.
- [139] H. Krug, N. Merl, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 147/147, 447.
- [140] K. Nakanishi, *J. Porous Mater.* **1997**, 4, 77.
- [141] K. Nakanishi, R. Takahashi, T. Nagakane, K. Kitayama, N. Koheiya, H. Shikata, N. Soga, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2000**, 17, 191.
- [142] K. Nakanishi, H. Shikata, N. Ishizuka, N. Koheiya, N. Soga, *J. High Resol. Chromatogr.* **2000**, 23, 106.

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Des Weiteren erkläre ich, dass ich diese oder eine gleichartige Dissertation auch an keiner anderen Hochschule für eine Dissertation eingereicht habe, und auch keine Doktorprüfung zu diesem oder einem ähnlichen Thema endgültig nicht bestanden habe.

INGO ZETLER

Bayreuth, den 20. März 2008