

Herstellung von optischen GRIN-Komponenten durch Elektrophorese

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Thomas Schmidt

Saarbrücken 2005

Tag des Kolloquiums:	02.06.2006
Dekan:	Prof. Dr. K. Hegetschweiler
Vorsitzender:	Prof. Dr. W. Arnold
Gutachter:	Prof. Dr. H. Schmidt Prof. Dr. W. Possart
Beisitzer:	Dr. A. Rammo

Für Maïke und unsere Kinder

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	3
2.1	GRIN-Komponenten	3
2.1.1	Allgemeines zu GRIN-Komponenten	3
2.1.2	Verfahren zur Herstellung von GRIN-Komponenten	4
2.2	Sol-Gel-Synthese nanopartikulärer amorpher ZrO₂-Systeme	7
2.2.1	Grundlegende Eigenschaften von Zirkoniumalkoxiden	7
2.2.2	Stabilisierung von Organosolen	11
2.3	Grundlagen der Elektrophorese	16
3	Zielsetzung und allgemeines Vorgehen	19
4	Experimenteller Teil	23
4.1	Versuchsaufbau	23
4.1.1	Die Elektrophoresezelle	23
4.1.2	Versuchsanordnung	24
4.2	Versuchsablauf	26
4.2.1	Synthese der Basis-Sole	26
4.2.2	Nanokomposit-Sol-Synthese	28
4.2.3	Elektrophoresevorbereitung	32
4.2.4	Aushärtung	32
4.3	Analytische Methoden und Geräte zur Charakterisierung	33
4.3.1	HR-TEM	33
4.3.2	H-REM	34
4.3.3	Flüssig- ¹³ C-NMR	35
4.3.4	Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)	35
4.3.5	Spektralellipsometrie	37
4.3.6	Zetasizer	38
4.3.7	Abbe-Refraktometer	38
4.3.8	Pulfrich-Refraktometer	38
4.3.9	Headspace-Gas Chromatography (HS-GC)	39
4.3.10	FTIR-Spektroskopie	40
4.3.11	Karl-Fischer-Titration	40
4.3.12	pH*-Wert	41
5	Ergebnisse und Diskussion	43
5.1	Synthese nanoskaliger ZrO₂-Partikel-Sole	44
5.1.1	Anforderungen an die zu synthetisierenden Zr-Sole und möglicher Lösungsweg	44
5.1.2	Methacrylsäure-stabilisiertes ZrO ₂ -Partikel-System	47

5.1.2.1	Entwicklung des ZR / MAS Basis-Systems -----	48
5.1.2.2	Partikelgrößenbestimmung über PCS -----	56
5.1.2.3	Oberflächenmodifikation der Basis-Sol-Partikel -----	58
5.1.2.4	Untersuchungen zur Kompatibilität zwischen Basis-Sol und starken Säuren	67
5.1.2.5	TEM-Untersuchungen-----	72
5.1.2.6	Untersuchungen zur elektrophoretischen Mobilität -----	77
5.1.2.7	Spektralellipsometer-Untersuchung -----	82
5.1.2.8	Zusammenfassung -----	84
5.1.3	Propionsäure-stabilisiertes ZrO ₂ -Partikel-System -----	85
5.1.3.1	Entwicklung des ZR / PS Basis-Systems -----	85
5.1.3.2	TEM-Untersuchung -----	88
5.1.3.3	Oberflächenmodifikation der Basis-Sol-Partikel -----	93
5.1.3.4	PCS-Untersuchung -----	97
5.1.3.5	Untersuchungen zur elektrophoretischen Mobilität -----	98
5.1.3.6	Spektralellipsometer-Untersuchung -----	102
5.1.3.7	Zusammenfassung -----	104
5.1.4	Zusammenfassende Diskussion -----	105
5.2	Herstellung der Nanokomposit-Materialien -----	108
5.2.1	Anforderungen an die Nanokomposite und möglicher Lösungsweg---	108
5.2.2	Synthese von Nanokompositen auf Basis organischer Matrices-----	111
5.2.3	Synthese von Nanokompositen auf Basis organisch-anorganischer Matrices	115
5.2.4	Bestimmung des Brechwerts und Restlösemittelgehalts der Bulks ----	120
5.2.5	Zusammenfassende Diskussion -----	124
5.3	Elektrophorese -----	126
5.3.1	Ergebnis der Elektrophorese-Experimente -----	126
5.3.2	Grundsätzliche Schwierigkeiten bei der Herstellung von GRIN-Komponenten aus Nanokomposit-Materialien über Elektrophorese-----	132
5.3.3	Zusammenfassende Diskussion-----	137
6	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>-----	139
7	<i>Literaturverzeichnis</i> -----	143
8	<i>Anhang</i> -----	149
8.1	Verwendete Chemikalien und deren Abkürzungen -----	149
8.2	Strukturformeln einiger wichtiger Chemikalien-----	150
8.3	Verwendete physikalische Größen-----	151
8.4	Sonstige Abkürzungen -----	152
8.5	Partikelsynthesen-----	152
8.6	Messdaten, Tabellen -----	168

1 Einleitung

Die seit der Mitte des 19. Jahrhunderts zunehmende und mittlerweile alle Lebensbereiche beeinflussende Technisierung führte auch zu einer ständig wachsenden Nachfrage nach optischen Linsen und Systemen für die unterschiedlichsten Anwendungen. Herkömmliche Sammell- (Konvex-) und Zerstreuungsl- (Konkav-) Linsen aus optischem Glas werden seither über aufwendige, energie- und kostenintensive Schmelz-, Formgebungs- und Schleifprozesse hergestellt. Mit der Entdeckung der Makromoleküle von *H. Staudinger* (1922) [101, 102] begann die Erforschung und schließlich die kommerzielle Herstellung synthetischer Kunststoffe. Deren geringe Dichte, gute Verformbarkeit und geringen Herstellungskosten machten die verschiedenen Polymerverbindungen auch als Basismaterial für optische Komponenten interessant.

Neben der Verwendung unterschiedlicher Ausgangsmaterialien und Formen kann eine Linsenwirkung auch über Brechwertänderungen innerhalb des Materials hervorgerufen werden. Diese sogenannten Gradienten-Index (GRIN) Linsen haben gegenüber herkömmlichen Linsen den Vorteil, dass sie aufgrund ihrer planaren Flächen leicht und platzsparend in Systeme integriert werden können und aufwendige Formgebungsverfahren entfallen.

Die in jüngster Vergangenheit entwickelten Verfahren zur Herstellung von GRIN-Komponenten sind jedoch meist langwierig (Molecular-Stuffing-Prozess [53, 57]), erreichen nur einen geringen Brechwertunterschied (Swollen-Gel-Prozess [58]) oder sind zu kostspielig (CVD [49 – 52, 54, 55]). Eine Ausnahme bildet das sogenannte Ionenaustauschverfahren, welches trotz eines relativ energieintensiven Herstellungsprozesses und einer langen Herstellungsdauer kommerziell zur Herstellung von GRIN-Komponenten (Glas) genutzt wird [44 – 48, 56, 59]; der Durchmesser dieser Komponenten ist allerdings auf wenige Millimeter beschränkt. Hauptanwendungsgebiete sind die Medizintechnik (Endoskope), Unterhaltungsindustrie (CD-Player, Laserdioden, Kopierer, Scanner) und die optische Nachrichtentechnik.

Die Herstellung größerer GRIN-Komponenten für die klassischen Anwendungsgebiete in Kameras, Mikroskopen und in der Brillenindustrie können mit diesen Verfahren

entweder technisch nicht realisiert werden oder sind betriebswirtschaftlich nicht rentabel. Ein mögliches Verfahren zur Realisierung solcher GRIN-Formkörper wurde von *Oliveira* vorgeschlagen [35]. Grundlage zu diesem Verfahren bilden über einen Sol-Gel-Prozess hergestellte, organisch-anorganische Hybridmaterialien in Verbindung mit chemischer Nanotechnologie. Die angestrebte Brechwertdifferenz soll hierbei durch Wanderung von geladenen, hoch- bzw. niedrigbrechenden Nanopartikeln in einem Nanokomposit-Sol über einen Elektrophoreseprozess erreicht werden. Das im flüssigen Sol eingestellte Brechwertprofil der Matrix wurde durch eine nachgeschaltete UV-Polymerisation fixiert. Bei der Herstellung von Probekörpern mit Durchmessern im Bereich mehrerer cm traten dabei Homogenitätsprobleme auf und es wurde vermutet, dass neben den verwendeten ZrO_2 -Nanopartikeln auch Matrixbestandteile (z. B. der Photostarter) im Feld migrierten.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, grundlegende systematische Untersuchungen zu diesem Themenkomplex durchzuführen und um die Frage zu beantworten, wie durch Elektrophorese geladener Nanopartikel GRIN-Körper mit ansonsten homogenen Matrixeigenschaften erzeugt werden können. Dazu sollte eine den gegebenen Bedingungen angepasste Elektrophoresezelle konstruiert sowie geeignete Nanopartikel und Matrices (bzw. Nanokomposite) mit definierten Eigenschaften synthetisiert werden, so dass zylindrische Bauteile mit Durchmessern von 4 ... 6 cm mit radialen parabolischen Brechzahlgradienten hergestellt werden können, die sich als Ausgangsbasis für künftige opthalmische Anwendungen eignen könnten.

2 Stand der Technik

2.1 GRIN-Komponenten

2.1.1 Allgemeines zu GRIN-Komponenten

Auf dem Weg durch ein Medium mit Brechzahlgradient wird ein eingestrahler Lichtstrahl gekrümmt, wobei an jedem Punkt des Lichtweges die eingestrahlte Welle lokal nach dem Brechungsgesetz gebrochen wird. Dies führt dazu, dass ein Lichtstrahl ständig in Richtung der größeren Brechzahl abgelenkt wird. Das folgende Bild 1 zeigt schematisch die unterschiedlichen Brechzahlprofile und Strahlengänge einer herkömmlichen Linse, einer r-GRIN (radial) und einer a-GRIN (axial) Linse nach Einfall eines kollimierten Lichtstrahlbündels.

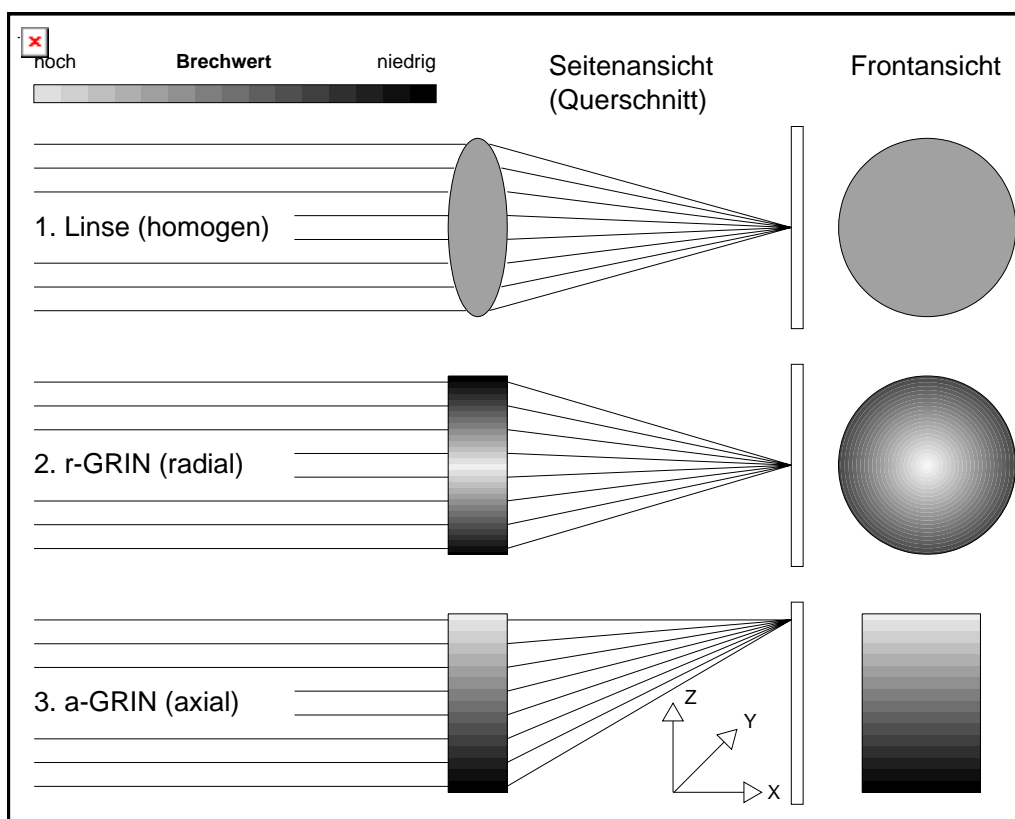


Bild 1: Schematischer Vergleich der Strahlengänge einer herkömmlichen Linse, einer r-GRIN (radial) und einer a-GRIN (axial) Linse nach Einfall eines kollimierten Lichtstrahlbündels sowie deren Brechzahlprofile.

Ein Formkörper mit einem radialen GRIN besitzt ein kontinuierlich, ausgehend von der optischen Achse (X-Richtung), nach außen (Y- und Z-Richtung) fallendes oder steigendes Brechzahlprofil (s. Bild 1). In X-Richtung bleibt der Brechwert konstant, wobei die Oberflächen konstanten Brechwertes n eine zylindrische Form aufweisen. Der in Bild 1 skizzierte Strahlengang einer r-GRIN-Komponente kann entweder über ein parabolisches Brechzahlprofil oder, bei Beschränkung auf Paraxialstrahlen, über ein sphärisches Brechzahlprofil hervorgerufen werden. Zu Vergleichszwecken ist in Bild 1 der Strahlengang einer konventionellen Linse mit einem homogenen Brechzahlverlauf dargestellt. Bei einem Formkörper mit einem axialen GRIN verändert sich der Brechwert kontinuierlich nur in einer Raumrichtung (Z-Achse), bei konstantem Z-Wert sind also die Brechwertgradienten in Richtung der X- und Y-Richtung gleich null. Weniger Bedeutung in der industriellen Anwendung finden sphärische GRIN-Komponenten [103-107]. Der Brechwert dieser Komponenten variiert sphärisch vom Mittelpunkt zur Außenfläche.

2.1.2 Verfahren zur Herstellung von GRIN-Komponenten

Zur Herstellung optischer GRIN-Komponenten werden verschiedene Verfahren angewendet. Die derzeit am häufigsten industriell verwendete Methode zur Herstellung von GRIN-Linsen, insbesondere für Anwendungen in der Mikrooptik [46, 47], stellt das Ionenaustauschverfahren dar [45, 56, 59]. Die Multikomponenten-Gläser [48] werden bei diesem Verfahren über einen längeren Zeitraum (bis zu einigen Tagen) in hochtemperierte Salzschnmelzen getaucht. Die Brechwertänderung wird über eine Änderung der Glaszusammensetzung durch Interdiffusionsprozesse hervorgerufen, hierbei werden zumeist monovalente Ionen im Glas (z. B. Tl, Ag, Li) mit Ionen der Salzschnmelze (Na, Ka) ausgetauscht. *B. Messerschmidt et al* konnten über Ag–Na-Austausch GRIN-Linsen (Durchmesser $\leq 1,3$ mm) mit einer Brechwertdifferenz von maximal 0,145 bei einer numerischen Apertur von 0,5 herstellen [44]. Nachteile sind die lange Herstellungsdauer und die dementsprechend hohen Herstellungskosten sowie die geringen Abmessungen von nur einigen Millimetern.

Weitere Verfahren zur Herstellung von GRIN-Komponenten bilden CVD (Chemical Vapor Deposition) Prozesse. CVD steht stellvertretend für eine Gruppe ähnlicher Prozesse wie z. B. dem plasma-enhanced-CVD (PECVD) Prozess [49, 50, 52], dem plasma-impulse CVD (PICVD) Prozess [54, 55] und dem Photo-CVD-Prozess [51]. Bei diesen Prozessen befindet sich das zu beschichtende Substrat in einem unter Vakuum stehenden Reaktor, der je nach gewünschter Schichtzusammensetzung mit verschiedenen Trägergasen und –konzentrationen befüllt wird. Als Precursor werden SiH_4 oder SiCl_4 in Verbindung mit O_2 sowie brechwertändernden Dotierungsmitteln (z. B. CsNO_3 , TiNO_3 , CF_4) eingesetzt. Anschließend wird je nach Art des Prozesses der Sauerstoff durch geeignete energetische Katalysatoren (hohe elektrische Felder, Mikrowellen, photochemische Reaktionen etc.) gespalten und SiO_2 sowie H_2 (oder Cl_2) als Produkte gebildet. In Abhängigkeit von der Konzentration des Dotierungsmittels scheiden sich SiO_2 -Schichten unterschiedlichen Brechwerts auf dem Substrat ab. Mit dem PECVD-Verfahren konnten 10 μm -Schichten mit einer Brechwertänderung von 0,023 erreicht werden [50]. Nachteile der CVD-Verfahren sind die hohen Herstellungskosten durch energieintensive Prozessführungen, die Beschränkung auf die Herstellung von Schichten mit begrenzter Dicke sowie das schwer einstellbare Brechwertprofil.

Der sogenannte Molecular-Stuffing-Prozess stellt eine weitere Möglichkeit dar GRIN-Komponenten herzustellen [53, 57]. Bei diesem Prozess wird in einem ersten Prozessschritt ein poröser Glaskörper über ein hitze- und säurebehandeltes Borosilikatglas hergestellt. Das poröse Glas wird anschließend in eine wässrige Lösung mit einem brechwertändernden Dotierungsmittel getaucht bis eine Gleichverteilung des Dotierungsmittels im Glas vorliegt. Im nächsten Schritt wird das gefüllte Glas so lange in ein Lösungsmittel getaucht bis das Dotierungsmittel an den gewünschten Stellen wieder aus dem Glas ausdiffundiert ist und sich der gewünschte Konzentrationsgradient und damit das GRIN-Profil eingestellt haben. Im Anschluss daran wird das restliche Dotierungsmittels im Lösungsmittel ausgefällt und das Glas bis zum Verschießen der Poren erhitzt. Die Nachteile dieses Verfahrens sind die lange Herstellungsdauer, aufwendige Prozessführung und hohe Produktionskosten.

Neben den beschriebenen Diffusionsverfahren auf Basis von Glasmatrixen werden GRIN-Komponenten auch auf Basis von Polymermatrixen hergestellt. Eine Möglichkeit bietet der sogenannte „Swollen-Gel-Prozess“ [58]. Hierbei wird ein niedrigbrechender Schlauch aus PMMA (Polymethylmethacrylat) mit einem hochbrechenden Sol befüllt. Die flüssigen Komponenten, wie z. B. das hochbrechende Monomer BzMAS (Benzylmethacrylat) sowie der Thermostarter diffundieren in den PMMA-Schlauch und quellen ihn auf. Am Schluss wird das aufgequollene Gel thermisch ausgehärtet und die radial nach außen abfallende BzMAS-Konzentration bzw. der abfallende Brechwert fixiert. Mit einem Δn von 0,0149 ist die erzielbare Brechwertdifferenz relativ gering. Ähnliche Verfahren, deren Prinzip ebenfalls auf Diffusion von hochbrechenden Komponenten in niedrigbrechende Polymermatrixen beruht, sind in [60–65] beschrieben.

Ein weiteres Verfahren zur Erzeugung von Brechwertgradienten in optischen Komponenten ist das Auslaugen von „nassen Gelen“, die über einen Sol-Gel-Prozess aus verschiedenen Metallalkoxid-Precursoren hergestellt werden [66, 67]. Die Basis-Systeme können aus zwei (z. B. $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ [69], $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [70], BaO-SiO_2 [70]), drei (z. B. $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [68, 71]) oder vier (z. B. $\text{PbO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [67]) verschiedenen Komponenten bestehen. Nach der Gel-Synthese wird das poröse Gel in einer wässrigen Lösung gewaschen und anschließend werden in einer sauren Lösung bestimmte Komponenten (z. B. Ge, Ti, Ba, Pb) aus dem Gelnetzwerk ausgelaugt. Es folgt ein Fixierungs-, Trocknungs- und Sinterprozess. *M. Yamane* konnte mit dem Vier-Komponenten-System (s. o.) eine GRIN-Linse von 13 mm und einer Brechwertdifferenz von 0,05 erreichen. Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit der Herstellung großer GRIN-Linsen mit relativ hohen Brechwertdifferenzen. Nachteile sind die hohe Anzahl der Prozessschritte sowie die sehr lange Herstellungsdauer von bis zu einigen Wochen .

Untersuchungen zur Herstellung von GRIN-Komponenten durch Wanderung von geladenen Nanopartikeln in einem Nanokomposit-Sol über einen Elektrophoreseprozess wurden bisher lediglich von *P. Oliveira* durchgeführt [35]. Als Medium verwendete er einen organisch-anorganischen Nanokomposit aus Zirkonium-n-propylat

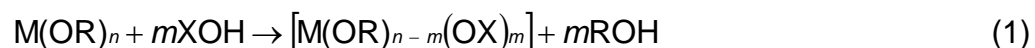
(ZR), Methacrylsäure (MAS) und MPTS [34]. Bei der Synthese wird eine mit MAS komplexierte ZR-Lösung (MV von 1:1) in eine vorhydrolysierte MPTS-Matrix gegeben und durch anschließende Wasserzugabe das chelatkomplexierte ZR hydrolysiert und kondensiert. Dem Basis-System werden Photostarter zur photochemischen Aushärtung und verschiedene bifunktionelle Acrylate (Dodekandioldimethacrylat (DDDMA), Tetraethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA)) für eine dreidimensionale Vernetzung zugegeben. Das eingesetzte MPTS/ DDDMA/ Zr-System wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Referenz-Sol bezeichnet bzw. verwendet (Synthese s. Abschn. 4.2.2). Ein Nachteil dieser Syntheseführung im Hinblick auf den Elektrophoreseprozess ist die Bildung oxidischer Heterometallverbindungen Zr-O-Si [9, 81, 87] während der ZrO₂-Nanopartikel bzw. Nanokomposit-Synthese, die zu einer Immobilisierung der Partikel durch eine Partikel-Matrix-Vernetzung führen könnte. Ein weiteres ungeklärtes Problem blieb die photochemische Aushärtung der Bulks nach erfolgter Elektrophorese. Als Ursache hierfür wurde eine Wanderung des Photostarters vermutet. Die Sol-Systeme wurden bei hohen elektrischen Feldstärken (ca. 2 kV / cm) mit inhomogenem elektrischen Feldverlauf in zylindrischen Elektrophoresezellen (Ringelektroden-Systeme) untersucht. Die extrem hohe Feldstärke in der Umgebung der Punktelektrode im Ringelektroden-System könnte hierbei aber auch zu einer Veränderung oder sogar teilweisen Zerstörung der Systemkomponenten geführt und möglicherweise die Aushärteschwierigkeiten verursacht haben.

2.2 Sol-Gel-Synthese nanopartikulärer amorpher ZrO₂-Systeme

2.2.1 Grundlegende Eigenschaften von Zirkoniumalkoxiden

Die Herstellung amorpher Nanopartikel über den Sol-Gel-Prozess basiert auf einer kontrollierten Hydrolyse-Kondensations-Reaktion von Metallalkoxiden M(OR)_n [23, 24, 26, 27], wobei die Reste R dieser metall-organischen Verbindungen (mit M: Si, Zr, Ti, Al, Ta usw.) für Protonen oder Alkylgruppen stehen. Nach Wasserzugabe

werden die molekularen Precursor teilhydrolysiert, bei anschließenden Polykondensations-Reaktionen kommt es zur Ausbildung oxidischer makromolekularer Netzwerke [24, 25].



In Gleichung 1 symbolisiert X entweder ein Proton H (Hydrolyse), ein Metall M (Kondensation) oder einen Liganden L (Komplexierung) [25]. Die Synthesen lassen sich unter Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden durchführen.

Bei der Synthese amorpher ZrO_2 -Nanopartikel (in alkoholischen Medien) unter Verwendung von Zirkoniumalkoxiden ist eine Komplexierung des Zentralatoms notwendig. Grund hierfür ist die hohe Reaktivität der Zirkonium(IV)-Verbindungen, hervorgerufen durch eine relativ hohe positive Partialladung $\delta(Zr)$ von ca. +0,65 (abhängig von der Elektronegativität der OR-Gruppen) [25]. Die elektronegativen OR-Gruppen stabilisieren das Zirkonium-Zentralatom in der höchst möglichen Oxidationsstufe vier und fördern gleichzeitig einen nukleophilen Angriff. Ohne eine Komplexierung würde bei Zugabe von Wasser eine unkontrollierte Hydrolyse / Kondensations-Reaktion und somit eine Ausfällung (Agglomeration) des Sols einsetzen.

In der Literatur sind diverse Verfahren zur Komplexierung von Zirkoniumalkoxiden beschrieben, die im Folgenden ausführlich beschrieben werden. Die Anlagerung von (nukleophilen) Liganden an das Zentralatom führt über eine nukleophile Addition (A_N) mit anschließendem Protonentransfer schließlich zu einer nukleophilen Substitution (S_N) von hydrolysierfähigen Alkoxid-Gruppen unter Bildung von Alkohol [24], wodurch die Hydrolysegeschwindigkeit verringert und der Syntheseablauf kontrolliert werden kann. Des Weiteren wird eine Komplexierung zur Anpassung der Hydrolysegeschwindigkeit der Metallalkoxide an die wesentlich langsamer reagierenden Alkoxysilane, Einbringung zusätzlicher funktioneller organischer Gruppen sowie Oberflächenstabilisierung von nanoskaligen Metalloxohydroxo-Spezies (s. Abschnitt 2.2.2) durchgeführt.

Oft verwendete Spezies organischer Liganden bilden β -Diketone, wie z. B. Acetylaceton [23 (S. 209)], und β -Diketoester, wie z. B. Allylacetoacetat, Ethylacetoacetat und Methacryloxyethylacetoacetat. Die aufgeführten Chelatbildner sind in Verbin-

dung mit Zirkoniumalkoxiden nach sinkender Hydrolysebeständigkeit geordnet [9, 10]. Diese zweizähligen Liganden bilden mit dem Zentralatom sehr stabile Chelatkomplexe, da bei der Chelatbildung Sechseringe entstehen, die sowohl geometrisch spannungsfrei sind als auch eine Delokalisierung der Bindungselektronen aufweisen. Stabile Chelatkomplexe konnten auch mit Diglycol gebildet werden [11].

Des Weiteren können Carbonsäuren als komplexierende Agentien eingesetzt werden. Wichtige Vertreter dieser Gruppe bilden die Alkansäuren, allen voran die Essigsäure [13, 20]. Die Kettenlängen der Alkansäuren bestimmen aufgrund ihrer sterischen Eigenschaften Aufbau, Form und Größe der Partikel, wie Untersuchungen mit Alkansäuren mit Kettenlängen von 3 und 6 ... 18 Kohlenstoffatomen gezeigt haben [12]. Bei gleichen Molverhältnissen aber variierender Kettenlänge zeigte sich, dass lange Alkanketten im Gegensatz zu kurzen zu größeren, aber sphärischen Partikeln führen. Propionsäure (PS) zeigte ähnliches Verhalten wie Capronsäure (Hexansäure). Mit den untersuchten Kettenlängen (s.o.) konnten Partikel mit Durchmessern von 0,1 ... 1,3 µm synthetisiert werden. Im Rahmen von Untersuchungen zur Korrelation von Induktionszeit (Zeitdauer zwischen Wasserzugabe und Ausfällen des Sols), Tropfgeschwindigkeit der Wasserzugabe, Wasserkonzentration und Säurekonzentration von Dekansäure/ Zirkonium-n-propylat (ZR) -Systemen konnten Partikeldurchmesser zwischen 0,7 µm und 2,6 µm erreicht werden [21].

Zur Komplexierung von Metallalkoxiden können aber auch ungesättigte Carbonsäuren wie z. B. Acrylsäure [15, 19], Acetoacetoxyethylmethacrylat [14] Methacrylsäure [14, 19, 28, 29, 30, 33, 34] oder Methacrylamidosalicylsäure [14] eingesetzt werden. Die Carboxylat-Gruppen können als monodentate Liganden mit dem Metallalkoxid einen Chelatkomplex oder als bidentate Liganden eine Verbrückung zwischen zwei Metallzentren eingehen.

Der unter anderem bei der späteren Nanokomposit-Synthese verwendete Methacrylsäure / Zirkonium Chelatkomplex wurde schon von einigen Forschergruppen in der Vergangenheit untersucht und in der Literatur beschrieben. *H. Schmidt, R. Nass und E. Arpac* entwickelten bereits 1990 ein 3-Komponenten-System aus ZR/ MAS-Chelatkomplex-Verbindungen (Molverhältnis 1:1) in einer MPTS-Matrix [34], geeignet für unterschiedlichste Anwendungsgebiete [35, 36, 37, 38] (s. auch Kapitel 2.1). *U. Schubert, E. Arpac et al* untersuchten über ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie 1992 die-

sen Chelatkomplex bei unterschiedlichen Molverhältnissen [28]. Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass bis zu einem molaren Verhältnis von ca. 1,8 (MAS/ ZR) eine nahezu vollständige Komplexierung stattfindet. Bei einem äquivalenten Molverhältnis ist die MAS entweder am ZR chelatisiert (s. Bild 2) oder zwischen zwei ZR-Molekülen verbrückt.

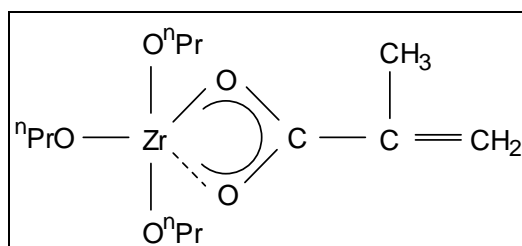
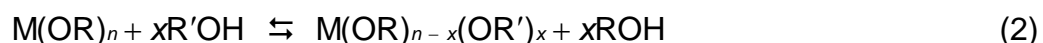


Bild 2: Chelatkomplex von Methacrylsäure und Zirkonium-*n*-propylat [36].

Ungebundene MAS oder Veresterungen von MAS und 1-Propanol unter Wasserabspaltung bilden sich erst nach längerer Reaktionszeit oder einem Überschuss an MAS (MAS / ZR Verhältnis > 1,8) [36].

Ein Teil der Oberflächen der aus polykondensierten ZR / MAS Komplexen aufgebauten ZrO₂-Partikel sind mit funktionellen Liganden besetzt. Die polymerisierbaren Doppelbindungen auf den Partikeloberflächen können dann nach der Nanokompositherstellung (s. Abschn. 5.2.3) über eine photochemisch initiierte Polymerisation die Vernetzung zwischen Partikeloberfläche und acrylatbasierter Matrix übernehmen. Weitere funktionelle Oberflächenmodifikatoren wie z. B. MPTS können eingesetzt werden und als Haftvermittler zwischen Partikel und Matrix fungieren, wodurch eine bessere mechanische Beständigkeit der Nanokomposite erreicht werden kann [31].

Metallalkoxide reagieren auch mit primären, sekundären und tertiären Alkoholen, wobei die Reaktivität und die Struktur der Metallalkoxide durch Austausch des Lösungsmittels modifiziert werden kann [25].



Die Wahrscheinlichkeit einer Alkoholyse bzw. Alkoholaustausch-Reaktion nimmt zu, wenn die sterische Hinderung der Alkoxy-Gruppen abnimmt: MeO > EtO > PrⁱO > Bu^tO [20, 23].

Zirkonium(IV)-Verbindungen mit einer d^0 -Elektronenkonfiguration sind bestrebt, ihre Koordinationszahl entweder über Solvatation (z. B. Anlagerung von Lösemittelmolekülen), Komplexbildung mit nukleophilen Liganden oder Oligomerisation (Verbrückung zwischen Metallalkoxiden) zu erhöhen [8]. Sie besitzen Koordinationszahlen zwischen vier und acht. Als Folge dieser *coordination expansion* bilden sich in Lösungen aus Zr(OPrⁿ)₄ in 1-Propanol oligomere Spezies, zumeist Dimere der Form (Zr₂(OPrⁿ)₈ × 2HOPrⁿ) aus, wobei das Zirkoniumatom sechsfach koordiniert ist [14, 16 - 18].

2.2.2 Stabilisierung von Organosolen

Im vorherigen Abschnitt wurden die Möglichkeiten zur Stabilisierung von Metallalkoxiden im Vorfeld einer Partikelsynthese beschrieben. In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Stabilisierungsarten von kolloidalen Partikeln in organischen Lösungsmitteln (Organosole) gegen Agglomeration (bzw. Koagulation) erläutert.

Der Begriff der Koagulation wird synonym zu Agglomeration gebraucht und beschreibt die Zusammenlagerung kleiner Partikel zu größeren Teilchen, da hierdurch ein Zustand niedrigerer Energie erreicht wird. Begünstigt wird eine Agglomeration durch Temperaturerhöhung oder durch eine mechanische Behandlung wie z. B. Rühren. In diesen Fällen erhöht sich die Stoßfrequenz zwischen den Partikeln und die Wahrscheinlichkeit steigt, dass sich zwei Partikel treffen und damit agglomerieren können.

Kolloidale Suspensionen sind ohne geeignete Stabilisatoren thermodynamisch instabil. Die Stabilität von Solen im Allgemeinen wird durch das Zusammenspiel von anziehenden (attraktiven) und abstoßenden (repulsiven) Kräften zwischen den Partikeln

bestimmt. Im Folgenden werden die wichtigsten Einflussfaktoren bei der Stabilisierung von Organosolen aufgezeigt und der jeweiligen Kraftwirkung zugeordnet [39].

Attraktive Kräfte:

- Van-der-Waals-Kräfte
- molekulare Verbrückung durch chemische und physikalische Adsorption zwischen kolloidalen Partikeln

Die in allen kolloidalen Systemen auftretenden Van-der-Waals–Kräfte resultieren aus Fluktuationen in der Ladungsverteilung der Elektronenhüllen der Moleküle. Infolge dieser Schwankungen in der Elektronenanordnung bilden die Moleküle temporäre Dipolmomente aus, die in der Nähe befindliche Moleküle polarisieren und somit ein momentanes Dipolmoment induzieren können. Die Folge ist eine Anziehung der beiden polarisierten Moleküle. Bei dieser sogenannten Dispersionswechselwirkung handelt es sich um eine kurzreichweitige Wechselwirkung, deren Wechselwirkungsenergie nach *London* proportional zur sechsten Potenz des reziproken Abstands R zwischen den Molekülen ist.

Die Wirkungen der einzelnen atomaren und molekularen Dipolmomente addieren sich in einem aus vielen Molekülen zusammengesetzten kolloidalen Teilchen zu einem Gesamtdipolmoment. Die Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit vom Abstand R zwischen den Zentren zweier Teilchen ist in diesem Fall proportional zu $1 / R^2$ (weitreichende Wechselwirkung).

Neben den Van-der-Waals-Kräften kann der sogenannte Verbrückungseffekt ebenfalls zu einer Sol-Agglomeration führen. Sind in einem Sol polyfunktionelle Moleküle enthalten, deren reaktive Gruppen auf den Oberflächen verschiedener Feststoffteilchen Bindungen eingehen können, kann es zu einer molekularen Verbrückung zwischen den kolloidalen Teilchen kommen. Die Anlagerung der reaktiven Gruppen kann entweder über chemische oder physikalische Adsorption erfolgen.

Der Effekt der Coulombschen Anziehung zwischen Kolloiden mit ungleichnamigen Oberflächenladungen sei hier nur am Rande erwähnt, da dieser Effekt bei Solen selten auftritt und für die in dieser Arbeit eingesetzten Sole nicht von Relevanz ist.

Repulsive Kräfte:

- elektrostatische Abstoßung zwischen gleichnamig aufgeladenen kolloidalen Partikeln
- entropische (sterische) Abstoßung
- Lyosphärenabstoßung

Eine kurzreichweitige repulsive Kraft entsteht in nicht-wässrigen Medien durch die sogenannte Lyosphärenabstoßung (bzw. Hydratationsabstoßung bei wässrigen Systemen). Zwei Kolloidteilchen können demnach erst dann ein Aggregat bilden, wenn die sie umgebenden Dispersionsmittelschichten desorbiert worden sind. Um die weitreichenden Van-der-Waals-Kräfte auszugleichen und ein Agglomerieren der Partikel im Sol zu verhindern, werden zwei unterschiedliche Stabilisierungsmethoden eingesetzt, die elektrostatische und die entropische Abstoßung.

Der Effekt der entropischen (sterischen) Stabilisierung entsteht durch chemische oder physikalische Adsorption von ungeladenen Molekülen oder Polymeren auf den Oberflächen der Partikel. Die adsorbierten Moleküle besitzen neben den auf der Oberfläche festhaftenden Stellen bewegliche Molekülsegmente, die innerhalb des Dispersionsmittels verschiedene Konformationen haben können. Bei Annäherung zweier Partikel wird der Bewegungsraum der Moleküle eingeschränkt und es kommt zu einem Entropieverlust. Die Folge ist eine Abstoßung der Partikel. Die entropische Stabilisierung ist besonders bei kleinen Partikeln von Interesse, da bei großen Partikeln die attraktiven Van-der-Waals-Kräfte überwiegen.

Der Effekt der elektrostatischen Stabilisierung beruht vordergründig auf einem Ladungsträgerüberschuss an den Partikeloberflächen, der entweder durch Adsorption geladener Ionen oder Moleküle oder über Dissoziation von funktionellen Oberflächengruppen (z. B. Carboxyl- oder Hydroxylgruppen) hervorgerufen wird [97].

Derjaguin, Landau, Verweg und *Overbeek* verknüpften die beiden wichtigsten Kräfte, die Van-der-Waals- und die elektrostatische Kraft in einer einfachen Modellrechnung zu der nach den Autoren benannten DLVO-Theorie [40]. Sie berechneten die Wechselwirkung zwischen geladenen Kügelchen bei hoher Verdünnung, wobei sie auf die Abschirmidee von *Gouy* und *Chapman* und die Elektrolyttheorie von *Debye* und *Hückel*

ckel zurückgriffen. Neuere theoretische Modellrechnungen erweitern die DLVO-Theorie auch auf hochkonzentrierte und stark wechselwirkende Systeme [41 - 43].

In der vorliegenden Arbeit sollte die im Hinblick auf den späteren Elektrophoreseprozess benötigte Oberflächenladung der ZrO₂-Nanopartikel über eine Protonierung der Zr-OH-Gruppen im sauren pH*-Bereich (s. Abschn. 4.3.10) erreicht werden (Gleichung 3).



Die gleichnamig aufgeladenen Partikel mit ihrer fest haftenden (starrten) Ladungsträgerschicht umgeben eine größtenteils aus Gegenionen bestehende Ladungswolke bzw. diffuse Schicht, die zusammen als elektrische Doppelschicht [92, 97] bezeichnet werden. Stern entwickelte 1924 ein noch heute oft verwendetes Modell zur Beschreibung des Potenzialverlaufs in der elektrischen Doppelschicht. Im Gegensatz zu älteren Modellen (Helmholz-Modell, Gouy-Chapman-Modell) bezog er die endlichen Abmessungen der Gegenionen sowie die in unmittelbarer Umgebung zur Partikeloberfläche veränderte Dielektrizitätskonstante der dort befindlichen Lösung mit in seine Modellrechnung ein. Hiernach bildet sich zuerst eine festhaftende Schicht aus solvatisierten Gegenionen an der Partikeloberfläche aus, die Stern- oder Helmholz-Schicht genannt wird. Innerhalb der Stern-Schicht fällt die Potentialdifferenz linear vom Oberflächenpotenzial ϕ_0 bis zum sogenannten Stern-Potenzial ϕ_δ ab. In der diffusen Schicht, außerhalb der Stern-Schicht, fällt das Potenzial hingegen exponentiell ab. Die Dicke d ($d = 1 / \kappa$ mit κ : Debye-Hückel-Parameter) der diffusen Schicht (Debye-Hückel-Länge) entspricht dem Abstand zwischen der starren Ladungsträgerschicht mit dem Oberflächenpotenzial ϕ_0 und einer Schicht, bei der ϕ_0 auf den e -ten Teil abgefallen ist.

In Anlehnung an den Abschnitt 5.1.2 zeigt das folgende Bild 3 schematisch einen positiv geladenen, methacrylsäure-stabilisierten ZrO₂-Nanopartikel in 1-Propanol unter sauren Bedingungen sowie die ihn umgebende Ladungswolke.

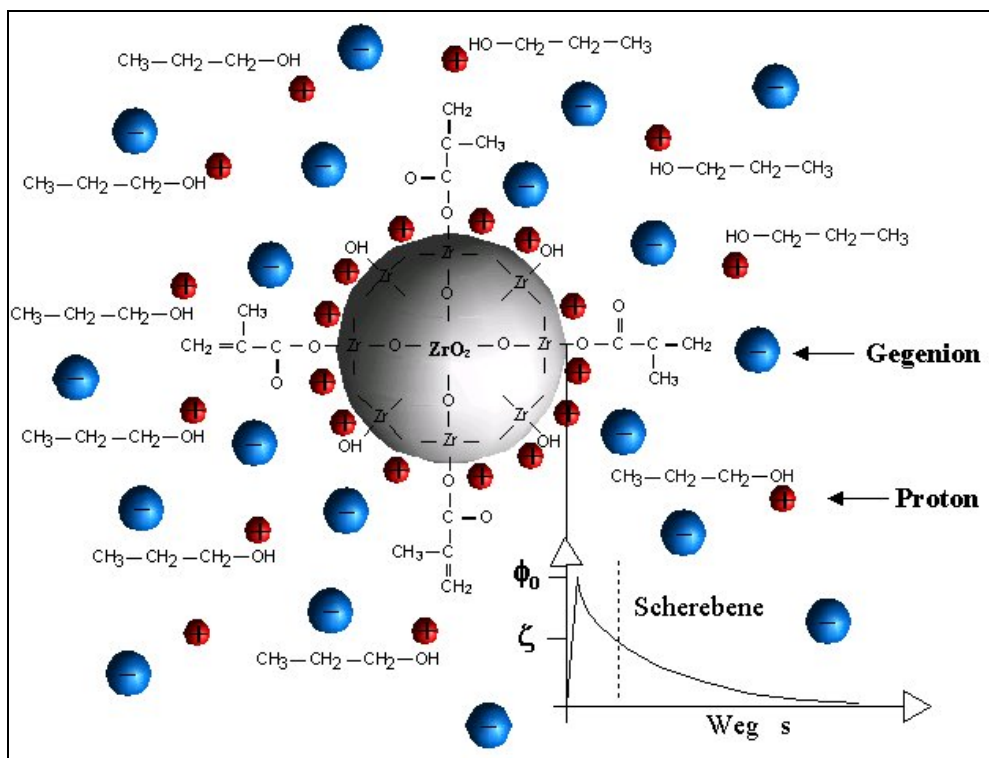


Bild 3: Schematische Darstellung eines MAS-stabilisierten ZrO_2 -Partikels (in 1-Propanol) mit umgebender Ladungswolke bzw. elektrischer Doppelschicht unter sauren Bedingungen.

Das Bild 3 veranschaulicht modellhaft die an der Oberfläche eines MAS-stabilisierten ZrO_2 -Partikels adsorbierten Protonen sowie die unter anderem aus Gegenionen bestehende Ladungswolke (bzw. diffuse Doppelschicht). Des Weiteren ist schematisch der zu erwartende Potenzialverlauf ϕ zwischen der Partikeloberfläche mit dem Oberflächenpotenzial ϕ_0 und dem reinen Lösungsmittel dargestellt. Partikelbewegungen im umgebenden Medium führen dazu, dass Teile der diffusen Doppelschicht abgestreift bzw. abgeschert werden. Die Potentialdifferenz zwischen der Scherebene und dem Lösungsmittel wird Zeta-Potenzial (ζ) genannt. Eine elektrostatische Stabilisierung entsteht bei Annäherung zweier gleichnamig aufgeladener Partikel durch die Coulombsche Abstoßung der sie umgebenden Doppelschichten ($\zeta \neq 0$). Der sogenannte isoelektrische Punkt ist ein vom jeweiligem Sol abhängiger pH^* -Wert, an dem das Zeta-Potenzial der Partikel gleich null ist und die Sole elektrostatisch instabil werden. Die Kombination aus elektrostatischer und sterischer Stabilisation wird elektrosterische Stabilisation genannt. Nähere Untersuchungen zu elektrischen Dop-

pelschichten und Zeta-Potenzialen kolloidaler Systeme speziell in nicht-wässrigen Medien finden sich in [92, 94, 97 - 99].

2.3 Grundlagen der Elektrophorese

Die Elektrophorese gehört neben der Elektroosmose, dem Strömungs- und Sedimentationspotenzial zu den sogenannten elektrokinetischen Erscheinungen, die bei Systemen unterschiedlicher Phasen (hier: fest/ flüssig) als Wechselwirkung zwischen mechanischer Relativbewegung und elektrischer Potenzialdifferenz zu beobachten sind. Relativbewegungen zwischen fester und flüssiger Phase bewirken beim Strömungspotenzial (fest \leftrightarrow mobile Komponente; flüssig \leftrightarrow stationäre Komponente) sowie beim Sedimentationspotenzial (flüssig \leftrightarrow mobile Komponente; fest \leftrightarrow stationäre Komponente) eine elektrische Potenzialdifferenz. Hingegen bewirkt eine elektrische Potenzialdifferenz bei der Elektroosmose (flüssig \leftrightarrow mobile Komponente; fest \leftrightarrow stationäre Komponente) und der Elektrophorese (fest \leftrightarrow mobile Komponente; flüssig \leftrightarrow stationäre Komponente) eine mechanische Bewegung. Ursache für die elektrokinetischen Erscheinungen sind die im letzten Abschnitt beschriebenen elektrokinetischen Doppelschichten.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, über einen Elektrophoreseprozess durch Wanderung von geladenen Nanopartikeln in einer flüssigen Matrix (Nanokomposit) einen Nanopartikel-Konzentrationsgradienten (bzw. Brechwertgradienten) in einer hierfür geeigneten Elektrophoresezelle (EZ, s. Abschn. 4.1.1) zu generieren. Die als Folge von Entladungsreaktionen an den Elektroden der luftdicht verschlossenen EZ auftretende (unerwünschte) Wärme- und Gasentwicklung (H_2 , O_2 etc.) wird durch Isolieren der Elektroden mit Tesa-Film (Fa. Beiersdorf) verhindert. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung an die gleichdimensionierten Elektroden (Edelstahl) wird in der EZ ein homogenes elektrisches Feld der Feldstärke E erzeugt. Die geladenen Nanopartikel mit der effektiven Ladung Q (Ladung, die nach Abstreifen eines Teils der diffu-

sen Doppelschicht wirkt) werden hierdurch mit der Kraft F_e in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode beschleunigt.

$$F_e = Q \cdot E \quad (4)$$

Infolge der Beschleunigung bzw. steigenden Wanderungsgeschwindigkeit v wird ein Teil der diffusen Doppelschicht der Partikel abgestreift. Die Dicke d der verbleibenden Doppelschicht plus der Radius a des Partikels ergibt den effektiv wirkenden Radius r . Eine konstante Wanderungsgeschwindigkeit v der Partikel in der Matrix mit der Viskosität η wird erreicht, wenn die elektrische Kraft F_e gleich der entgegengerichteten Reibungskraft F_R (Stokes-Reibung, gültig für sphärische Partikel) ist.

$$F_R = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot v \cdot r \quad (5)$$

Die Isolierung der Elektroden führt bei Wanderung von geladenen Nanopartikeln in Richtung der „Zielelektrode“ sowie der entsprechenden Anhäufung von Gegenionen an der entgegengesetzten Elektrode zum Aufbau eines elektrischen Gegenfeldes. Da in der vorliegenden Arbeit mit nicht-wässrigen Systemen gearbeitet wird, muss im Vergleich zu wässrigen Systemen mit einer insgesamt geringeren Anzahl von Ladungsträgern und folglich einem weniger stark ausgeprägten Gegenfeld gerechnet werden. Zudem wird bei den folgenden Elektrophorese-Untersuchungen mit relativ hohen elektrischen Feldstärken (ca. 2 kV / cm) gearbeitet, so dass im Verhältnis dazu die Auswirkungen eines Gegenfeldes zu vernachlässigen sind [98]. Weiterführende Literatur zu diesem Themengebiet unter annähernd gleichen Versuchsbedingungen bzw. einem näheren Bezug zur vorliegenden Arbeit konnte nicht gefunden werden.

Die elektrophoretische Mobilität μ_e beschreibt die Wanderungsgeschwindigkeit v der Partikel bei einer elektrischen Feldstärke E .

$$\mu_e = \frac{v}{E} \quad (6)$$

Bei $F_e = F_R$ (bzw. $v = \text{konstant}$) ergibt sich dementsprechend aus den Gleichungen 4, 5 und 6 die Gleichung 7:

$$\mu_e = \frac{Q}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (7)$$

Das Potenzial einer geladenen Kugel mit der (effektiven) Ladung Q und dem (effektiven) Radius r führt dann zu dem im letzten Abschnitt beschriebenen Zeta-Potenzial ζ , wobei ε_0 die elektrische Feldkonstante und ε_r die Permittivitätszahl bzw. Dielektrizitätszahl (Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$) der Matrix ist.

$$\zeta = \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot r} \quad (8)$$

Aus den Gleichungen 7 und 8 resultiert die sogenannte Hückel-Gleichung (Gleichung 9 ohne Korrekturfaktor $f(a\kappa)$, vorgeschlagen 1924 von *Hückel* [94]). 1931 erweiterte *Henry* [95] die Hückel-Gleichung um einen Korrekturfaktor $f(a\kappa)$, der die Partikelform und den Partikelradius a sowie die Dicke d der elektrokinetischen Doppelschicht berücksichtigt (Gleichung 9) [92].

$$\mu_e = \frac{2 \cdot \zeta \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r}{3 \cdot \eta} \cdot f(a\kappa) \quad (9)$$

mit: $f(a\kappa) = 1$ $1 / \kappa \gg a$ (nicht-wässrige Systeme)

$f(a\kappa) = 1,5$ $1 / \kappa \ll a$ (wässrige Systeme).

Die angegebenen Werte für $f(a\kappa)$ gelten für kleine ($0,01 \text{ nm} < a \cdot \kappa < 10 \text{ nm}$, [93]), kugelförmige Partikel. Anzumerken bleibt, dass die Gleichung 9 in dieser Form nur für (die nicht mehr gebräuchlichen) CGS-Einheiten gilt.

3 Zielsetzung und allgemeines Vorgehen

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, grundlegende Untersuchungen zur Herstellung optischer GRIN-Komponenten über einen Elektrophoreseprozess durchzuführen. Die benötigte Brechwertdifferenz soll über Wanderung geladener metall-oxidischer Nanopartikel in einer flüssigen organischen oder organisch-anorganischen Matrix erfolgen, initiiert durch ein von außen an eine Elektrophoresezelle (EZ) angelegtes elektrisches Feld. Am Schluss der Elektrophorese soll die Fixierung des Konzentrationsprofils der Nanopartikel und die Aushärtung des Nanokomposits durch Photopolymerisation erreicht werden.

Prinzipiell erscheinen zwei Varianten zur Erzeugung eines Brechwertgradienten über einen elektrophoretischen Prozess realisierbar. Denkbar ist zum Einen die elektrophoretisch bedingte Wanderung von geladenen, niedrigbrechenden Nanopartikeln in einer hochbrechenden Matrix, zum Anderen die in dieser Arbeit untersuchte Wanderung von hochbrechenden Partikeln in einer niedrigbrechenden Matrix.

Die Anforderungen an die Matrices sind in Abschnitt 5.2.1 beschrieben. Optische Transparenz, niedriger Brechwert, photochemische Aushärtbarkeit sowie gute Verträglichkeit mit den Nanopartikeln sind hierbei hervorzuheben. Untersucht werden deshalb sowohl organische als auch organisch-anorganische Matrices, deren Hauptbestandteile aus mono- oder bifunktionellen Methacrylaten sowie Alkoxysilanen bestehen.

In einer vorangegangenen Arbeit wurde die Herstellung von GRIN-Komponenten über Diffusionsprozesse von Titanalkoxid-Methacrylsäure-Komplexen in MMA (Methylmethacrylat) Matrices untersucht [32]. Die hergestellten Bulks zeigten starke Gelbverfärbungen. Aus diesem Grund sollen in der vorliegenden Arbeit oberflächenmodifizierte ZrO_2 -Nanopartikel-Systeme als hochbrechende Komponente synthetisiert und in eine niedrigbrechende organische oder organisch-anorganische Matrix eingesetzt werden.

Die Nanopartikel müssen in der (nahezu) lösungsmittelfreien Matrix eine möglichst hohe (elektrophoretische) Mobilität und Oberflächenladungsdichte aufweisen, damit bei angelegtem elektrischen Feld eine Partikelwanderung erfolgen kann. Die Synthe-

seführung zur Herstellung des Nanokomposits wird im Gegensatz zu früheren Elektrophoreseversuchen [35] dahingehend geändert, dass die Nanopartikel separat in einem alkoholischen Medium über einen Sol-Gel-Prozess synthetisiert werden und erst in einem Folgeprozess der Matrix zugegeben werden. Versuche mit gleicher Zielsetzung schlugen in der Vergangenheit fehl. Vorteil dieser Syntheseführung ist die Vermeidung oxidischer Heterometallverbindungen Zr-O-Si [9, 81, 87] während der ZrO₂-Nanopartikel- bzw. Nanokomposit-Synthese, die zu einer Immobilisierung der Partikel über eine Partikel-Matrix-Vernetzung führen kann. Zudem wird eine angepasste Oberflächenmodifizierung der ZrO₂-Partikel und die Bestimmung des Zeta-Potenzials (Zetasizer) der Nanopartikel im alkoholischen Medium im Gegensatz zu organisch-anorganischen Medien (Matrices) aufgrund der höheren Dielektrizitätszahlen und geringeren Viskositäten über diese Syntheseführung erst möglich. Das vielfältige und hohe Anforderungsprofil (s. Abschn. 5.1.1), welches das ZrO₂-Nanopartikel-Sol (Zr-Sol) erfüllen muss, sowie die Möglichkeit zur individuellen Einstellung einzelner Syntheseparameter machen eine Neuentwicklung von Zr-Solen erforderlich. Kommerziell erhältliche oder in der Literatur beschriebene ZrO₂-Dispersionen sind nur bedingt für diese spezielle (optische) Anwendung geeignet. Sie sind entweder wasserbasiert, haben eine zu breite Partikelgrößenverteilung bzw. zu große Partikeldurchmesser oder die verwendeten Oberflächenmodifikatoren (Stabilisatoren) sind unbekannt bzw. für die hiesige Anwendung nicht geeignet. Nähere Informationen sind dem Abschnitt 5.1.1 zu entnehmen.

In Abschnitt 2.1.2 wurden bereits Probleme angesprochen, die bei früheren Versuchen zur GRIN-Komponenten-Herstellung über elektrophoretische Prozesse entstanden sind. Um die hohe Feldstärke in der Umgebung einer Punktelektrode in einem Ringelektrodensystem zu vermeiden, müssen für die elektrophoretischen Untersuchungen lineare EZ mit einem homogenen elektrischen Feldverlauf konstruiert werden (s. Abschn. 4.1.1). Ein direkter Kontakt zwischen Nanokomposit und Elektroden sollte mittels isolierter Elektroden vermieden werden, da Entladungsreaktionen in der EZ zu Blasenbildung (Gasentwicklung z. B. H₂) führen und den Aufbau eines Nanopartikel-Konzentrationsgradienten verhindern würde.

Nach Beendigung der Untersuchungen an der linearen Elektrophoresezelle ist als weiterführende Zielsetzung die Herstellung von zylindrischen GRIN-Komponenten

mit Durchmessern von 4 ... 6 cm sowie radialen parabolischen Brechzahlgradienten angedacht. Sie könnten als Ausgangsbasis für künftige opthalmische Anwendungen genutzt werden mit der Option, GRIN-Komponenten mit einem individuellen, den jeweiligen Augenbedürfnissen angepassten Brechzahlprofil herzustellen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Versuchsaufbau

4.1.1 Die Elektrophoresezelle

Die Elektrophoresezelle (EZ) soll einfach mit einem Nanokomposit zu befüllen und luftdicht zu verschließen sein. Die EZ muss zudem so konstruiert sein, dass eine photochemische Aushärtung des Nanokomposits noch während der Elektrophorese (bei angelegtem elektrischen Feld) möglich wird, so dass ein Nanopartikel-Konzentrationsprofil in der EZ fixiert werden kann. Des Weiteren soll ein Ladungsaustausch an den Elektroden vermieden werden. Mit diesen Vorgaben wurde eine EZ mit einem Elektrodenabstand von 1 cm entwickelt (Bild 4).

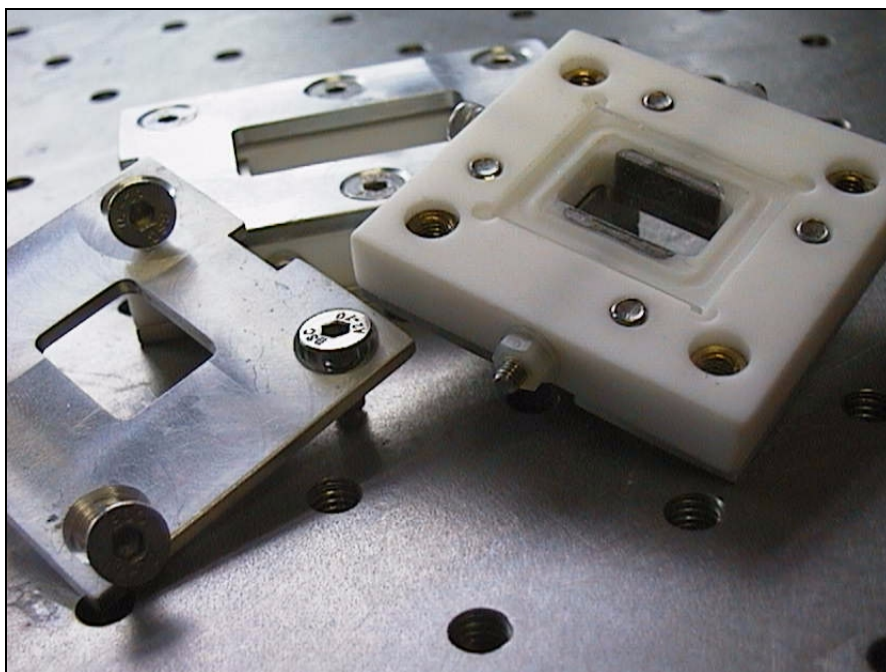


Bild 4: Fotografische Abbildung der in der vorliegenden Arbeit entwickelten Elektrophoresezelle.

Die Basis der EZ bildete ein aus Teflon bestehender, gefräster Grundkörper, der gute Verarbeitungs- und Isolatoreigenschaften aufwies. Über eine spezielle Fräsung konnten die beiden offenen Seiten der Reaktionskammer (H x B x L: 0,6 cm x 1,7 cm x 1 cm) durch Auflegen von zugeschnittenem Objektträgerglas (Belichtungsfenster, mit dem eine photochemische Aushärtung des Nanokomposits ermöglicht wird) geschlossen werden. Anschließend wurde der Grundkörper von beiden Seiten mit speziell zugeschnittene Metallplatten zur endgültigen Fixierung der Belichtungsfenster verschraubt. Die Metallplatten waren an ihrer Unterseite mit einem O-Ring (dessen Länge etwas kleiner als der Umfang des Belichtungsfensters war) versehen, der eine schonende Verbindung zwischen Metallplatte und Glas sowie einen gleichmäßigen Anpressdruck zwischen Glas und Grundkörper gewährleistete.

Die in den Grundkörper eingesetzten und austauschbaren Elektroden gleicher Größe bestanden aus Edelstahl. Sie waren mit einem Edelstahlstift (mit Gewinde) verschweißt, der aus dem Grundkörper über eine Bohrung hinausführte und die Verbindung zwischen Elektrophoresenetzgerät und Elektroden darstellte. Das Isolieren der Elektroden (zur Verhinderung eines Ladungsausgleichs) mit Kunststoffolie (Tesa-Film) wurde bei dieser Konstruktion dadurch vereinfacht, dass die Elektroden in den Teflonkörper eingelassen sind und mit ihm abschlossen. Die Folie konnte dadurch großflächig auf einer planen Fläche (Elektrode und Grundkörper) aufgeklebt werden, so dass ein direkter Kontakt zwischen Nanokomposit und Elektroden vermieden werden konnte.

Eine weitere Bohrung (mit Gewinde) durch den Grundkörper in den Reaktionsraum diente als Einfüllstutzen (2 mm \varnothing) für das zu untersuchende Medium, welches mittels einer Glaspipette eingefüllt werden konnte. Von außen konnte die EZ über eine Verschraubung des Einfüllstutzens luftdicht verschlossen werden.

4.1.2 Versuchsanordnung

Die für die Durchführung der Elektrophorese-Experimente gewählte Versuchsanordnung ist schematisch in Bild 5 anhand einer Modellzeichnung dargestellt.

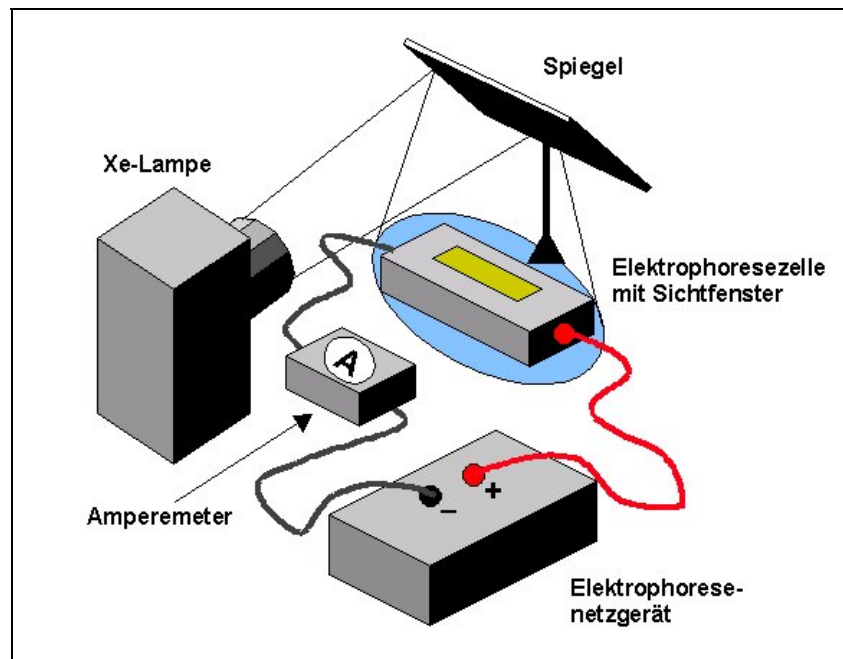


Bild 5: Versuchsaufbau zur Herstellung von GRIN-Komponenten über Elektrophorese

Während der Elektrophorese und der anschließenden photochemischen Aushärtung des Mediums blieb der Versuchsaufbau unverändert. Die im letzten Abschnitt vorgestellte und während des Versuchs mit einem Nanokomposit gefüllte Elektrophoresezelle (s. Bild 4) wurde waagrecht auf einem erschütterungsfreien Messtisch platziert, so dass die elektrischen Feldlinien in der Reaktionskammer parallel zur Unterlage verliefen. Die für die Elektrophorese benötigte Hochspannung (ca. 2 kV / cm) wurde von einem Elektrophoresegerät der Fa. Consort (Modell: E862) geliefert. Der Strom konnte optional entweder über ein in den Stromkreislauf integriertes Amperemeter gemessen oder mit einem rechnergestützten Meßsystem kontinuierlich aufgezeichnet und kontrolliert werden.

Die photochemische Aushärtung des Mediums in der EZ erfolgte über eine Xe-Lampe (Fa. Osram; Modell: XBO 450W; Leistung: 450 Watt) am Schluss der Elektrophorese. Das anfangs parallel zur Unterlage verlaufende, (nahezu) kollimierte Lichtstrahlbündel wurde hierbei an einem 45° zum Strahlengang gekippten, Al(SiO)-beschichteten Spiegel senkrecht auf das obere Belichtungs-fenster der EZ reflektiert. Der Abstand zwischen Lichtquelle und Belichtungs-fenster der EZ betrug ca. 60 cm.

4.2 Versuchsablauf

4.2.1 Synthese der Basis-Sole

Bevor elektrophoretische Untersuchungen an Nanokompositen durchgeführt werden konnten, mussten in einem ersten Prozessschritt geeignete ZrO_2 -Sole synthetisiert werden. Im Folgenden wird die Syntheseführung der vier wichtigsten Sole beschrieben, die in den nachfolgenden Abschnitten als Basis-Sol 1A, 1B, 2A und 2B benannt werden. Alle weiteren im Ergebnisteil dieser Arbeit beschriebenen Sole leiten sich von diesen Basis-Solen ab und sind im Anhang 8.5 aufgeführt. Deren Probenbezeichnung setzt sich aus der Basis-Sol-Bezeichnung (1A, 1B, 2A oder 2B) und einer laufenden Modifikationsnummerierung zusammen.

1. Methacrylsäure-stabilisierte ZrO_2 -Systeme:

Basis-Sol 1A: Zr/ MAS/ H_2O (1: 1,25: 2) in 1-PrOH:

Ansatz : 4,304 g (0,05 mol) Methacrylsäure
 18,7 g (0,04 mol) Zirkonium-n-propylat (70 %-MA in 1-Propanol)
 85 g (1,414 mol) 1-Propanol
 1,44 g (0,08 mol) Wasser (bidest.)

Durchführung:

In einer 200 ml Schottflasche werden 18,7 g (0,04 mol) Zirkonium-n-propylat (ZR) vorgelegt, anschließend 4,304 g (0,05 mol) Methacrylsäure (MAS) zuge-
tropft und 1 Stunde gerührt. Nach Zugabe von 80 g (1,33 mol) 1-Propanol wird die Lösung nochmals 2 Stunden gerührt. Mit einer Pipette wird langsam eine zuvor hergestellte Lösung aus 5 g (0,083 mol) 1-Propanol und 1,44 g (0,08 mol) bidestilliertem Wasser in die Lösung aus ZR, MAS und 1-Propanol getropft.

Basis-Sol 1B: Zr/ MAS/ H₂O (1: 1,5: 2) in 1-PrOH:

Ansatz : 5,164 g (0,06 mol) Methacrylsäure
 18,7 g (0,04 mol) Zirkonium-n-propylat (70 %-MA in 1-Propanol)
 85 g (1,414 mol) 1-Propanol
 1,44 g (0,08 mol) Wasser (bidest.)

Durchführung:

In einer 200 ml Schottflasche werden 18,7 g (0,04 mol) ZR vorgelegt, anschließend 5,164 g (0,06 mol) MAS zugetropft und 1 Stunde gerührt. Nach Zugabe von 80 g (1,33 mol) 1-Propanol wird die Lösung nochmals 2 Stunden gerührt. Mit einer Pipette wird langsam eine zuvor hergestellte Lösung aus 5 g (0,083 mol) 1-Propanol und 1,44 g (0,08 mol) bidestilliertem Wasser in die Lösung aus ZR, MAS und 1-Propanol getropft.

2. Propionsäure-stabilisierte ZrO₂-Systeme:

Basis-Sol 2A: Iso-BuOH/ Zr/ PS/ H₂O (10: 1: 2: 2,5):

Ansatz : 29,648 g (0,4 mol) Isobutanol
 5,926 g (0,08 mol) Propionsäure
 18,7 g (0,04 mol) Zirkonium-n-propylat (70 %-MA in 1-Propanol)
 1,8 g (0,1 mol) Wasser (bidest.)

Durchführung:

In einer 200 ml Schottflasche werden 29,648 g (0,4 mol) Isobutanol und 5,926 g Propionsäure (PS) für 30 min verrührt und anschließend 1,8 g (0,1 mol) bidestilliertes Wasser zugegeben. Nach 6 Stunden Rühren wird langsam über einen Tropftrichter 18,7 g (0,04 mol) Zirkonium-n-propylat zugetropft und verrührt.

Basis-Sol 2B: Iso-BuOH/ Zr/ PS/ H₂O (20: 1: 2: 2,5):

Ansatz : 59,296 g (0,8 mol) Isobutanol
 5,926 g (0,08 mol) Propionsäure
 18,7 g (0,04 mol) Zirkonium-n-propylat (70 %-MA in 1-Propanol)
 1,8 g (0,1 mol) Wasser (bidest.)

Durchführung:

In einer 200 ml Schottflasche werden 59,296 g (0,8 mol) Isobutanol und 5,926 g Propionsäure (PS) für 30 min verrührt und anschließend 1,8 g (0,1 mol) bidestilliertes Wasser zugegeben. Nach 6 Stunden Rühren wird langsam über einen Tropftrichter 18,7 g (0,04 mol) Zirkonium-n-propylat zugetropft und verrührt.

4.2.2 Nanokomposit-Sol-Synthese

Begriffserklärend sei angemerkt, dass mit Nanokomposit-Solen eine Kombination aus ZrO₂-Nanopartikel-Solen (Zr-Sole) mit organischen oder organisch-anorganischen Matrices inklusive der Lösungsmittel bzw. Alkohole gemeint ist. Bevor die Nanokomposit-Sole für die Elektrophorese verwendet werden konnten, mussten die Alkohole über einen Rotationsverdampfer (4 Stunden bei 30 °C und 25 mbar) abdestilliert werden. Nach dieser Prozedur wurden die Sole in dieser Arbeit als Nanokomposit bezeichnet.

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit synthetisierten Nanokomposit-Sole aufgezeigt. Des Weiteren werden die Synthesen zweier Referenz-Sole mit unterschiedlichem Zr-Gehalt beschrieben, die in Abschn. 5.2.4 zu Vergleichszwecken herangezogen werden.

1. MPTS-modifiziertes Basis-Sol 1B mit organischer Matrix:

Nanokomposit-Sol: DDDMA/ HEMA/ Zr/ MAS/ H₂O (1: 3: 1: 1,5: 2)

Ansatz : 27,82 g MPTS-modifiziertes Basis-Sol 1B (0,01 mol ZR)
 3,90 g (0,03 mol) 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)
 3,39 g (0,01 mol) Dodekandioldimethacrylat (DDDMA)
 0,052 mg ($2,55 \cdot 10^{-4}$ mol) Irgacure 184 (\triangleq 0,5 Mol-% / mol DB)

Durchführung:

In einem ersten Prozessschritt wird das Basis-Sol 1B (s. vorherigen Abschnitt) hergestellt, wobei 4 Stunden nach der Wasserzugabe (zwecks Oberflächenmodifizierung der Partikel) Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) im Molverhältnis ZR/ MPTS 10: 1 zugetropft wird; anschließend 24 Stunden rühren.

Parallel werden in einem zweiten Prozessschritt 3,90 g (0,03 mol) HEMA mit 3,39 g (0,01 mol) DDDMA vermengt und 24 Stunden verrührt.

In einem dritten Prozessschritt wird 27,82 g (\triangleq 0,01 mol Zr) des im ersten Prozessschritt hergestellten Zr-Sols (Zr/ MAS/ H₂O/ MPTS im MV 1: 1,5: 2: 0,1) der DDDMA/ HEMA Matrix zugegeben und verrührt. Es folgt die Zugabe von 0,052 mg ($2,55 \cdot 10^{-4}$ mol) des Photostarters Irgacure 184, wobei eine Konzentration von 0,5 Mol-% Irgacure 184 pro mol Doppelbindung (DB) gewählt wird.

2. MPTS-modifiziertes Basis-Sol 1B mit organisch-anorganischer Matrix:

Nanokomposit-Sol: DDDMA/ MPTS/ Zr/ MAS/ H₂O (4: 4,1: 1: 1,5: 8)

Nanokomposit-Sol: DDDMA/ MPTS/ Zr/ MAS/ H₂O (2: 2,1: 1: 1,5: 5)

Nanokomposit-Sol: DDDMA/ MPTS/ Zr/ MAS/ H₂O (1: 1,1: 1: 1,5: 3,5)

Ansatz : 27,82 g MPTS-modifiziertes Basis-Sol 1B (0,01 mol ZR)
 9,93 g (0,04 mol) Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS)

bzw. 4,97 g (0,02 mol) MPTS

bzw. 2,48 g (0,01 mol) MPTS

1,08 g (\triangleq 0,06 mol Wasser) 0,1 M HCl

bzw. 0,54 g (\triangleq 0,03 mol Wasser) 0,1 M HCl

bzw. 0,27 g (\triangleq 0,015 mol Wasser) 0,1 M HCl

13,54 g (0,04 mol) Dodekandioldimethacrylat (DDDMA)

bzw. 6,77 g (0,02 mol) DDDMA

bzw. 3,39 g (0,01 mol) DDDMA

0,124 mg ($6,05 \cdot 10^{-4}$ mol) Irgacure 184 (\triangleq 0,5 Mol-% / mol DB)

bzw. 0,062 mg ($3,05 \cdot 10^{-4}$ mol) Irgacure 184

bzw. 0,032 mg ($1,55 \cdot 10^{-4}$ mol) Irgacure 184

Durchführung:

In einem ersten Prozessschritt werden 9,93 g (0,04 mol) MPTS [bzw. 4,97 g (0,02 mol); 2,48 g (0,01 mol)] halbstöchiometrisch mit 1,08 g (\triangleq 0,06 mol Wasser) 0,1 M HCl [bzw. 0,54 g (\triangleq 0,03 mol Wasser); 0,27 g (\triangleq 0,015 mol Wasser)] vorhydrolysiert. Nach 24 Stunden wird 13,54 g (0,04 mol) DDDMA [bzw. 6,77 g (0,02 mol); 3,39 g (0,01 mol)] dem Hydrolysat zugegeben und nochmals 24 Stunden verrührt. Anschließend wird das entstandene Methanol dieser DDDMA/ MPTS Matrix für 90 Minuten in einem Rotationsverdampfer bei 30 °C und 25 mbar abdestilliert.

Parallel wird in einem zweiten Prozessschritt das Basis-Sol 1B (s. vorherigen Abschnitt) hergestellt, wobei 4 Stunden nach der Wasserzugabe (zwecks Oberflächenmodifizierung der Partikel) MPTS im Molverhältnis Zr/ MPTS 10: 1 zugegeben wird; anschließend 24 Stunden rühren.

In einem dritten Prozessschritt wird 27,82 g (\triangleq 0,01 mol Zr) dieses Zr-Sols (Zr/ MAS/ H₂O/ MPTS im MV 1: 1,5: 2: 0,1) der im ersten Prozessschritt hergestellten DDDMA/ MPTS Matrix zugegeben und verrührt. Es folgt die Zugabe von 0,124 mg ($6,05 \cdot 10^{-4}$ mol) des Photostarters Irgacure 184 [bzw. 0,062 mg

($3,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$); $0,032 \text{ mg}$ ($1,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$)], wobei jeweils eine Konzentration von 0,5 Mol-% Irgacure 184 pro mol Doppelbindung (DB) gewählt wird.

3. Methacrylsäure-stabilisiertes ZrO₂-Referenz-Sol:

Referenz-Sol 1: DDDMA/ MPTS/ MAS/ Zr/ H₂O (5: 5: 1: 1: 9)

Referenz-Sol 2: DDDMA/ MPTS/ MAS/ Zr/ H₂O (2: 2: 1: 1: 4,5)

Ansatz : 18,7 g (0,04 mol) Zirkonium-n-propylat (ZR)
 3,444 g (0,04 mol) Methacrylsäure (MAS)
 49,67 g (0,2 mol) Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS)
 bzw. 19,8 g (0,08 mol) MPTS
 5,4 g (\triangleq 0,3 mol Wasser) 0,1 M HCl
 bzw. 2,16 g (\triangleq 0,12 mol Wasser) 0,1 M HCl
 1,08 g (0,06 mol) Wasser (bidest)
 67,7 g (0,2 mol) Dodekandioldimethacrylat (DDDMA)
 bzw. 27,08 g (0,08 mol) DDDMA

Durchführung:

In einer 50 ml Schottflasche (gekühlt in einem Eisbad) werden 18,7 g (0,04 mol) ZR mit 5,926 g (0,04 mol) MAS versetzt und für insgesamt 15 min verrührt. In einem Parallelansatz werden in einer 200 ml Schottflasche (ebenfalls in einem Eisbad gekühlt) 49,67 g (0,2 mol) MPTS [*bzw. 19,8 g (0,08 mol)*] halbstöchiometrisch mit 5,4 g (\triangleq 0,3 mol Wasser) 0,1 M HCl [*bzw. 2,16 g (\triangleq 0,12 mol Wasser)*] für 5 min vorhydrolysiert. Im Anschluss wird die Lösung aus ZR und MAS über einen Tropftrichter langsam in das vorhydrolysierte MPTS getropft und 4 Stunden verrührt. Danach wird dem Sol langsam über eine Pipette 1,08 g (0,06 mol) bidestilliertes Wasser zugegeben. Nach 12 Stunden Rühren wird dem Sol 67,7 g (0,2 mol) DDDMA [*bzw. 27,08 g (0,08 mol)*] zugegeben.

4.2.3 Elektrophoresevorbereitung

Der nahezu lösemittelfreie Nanokomposit wurde im abschließenden dritten Prozessschritt mittels einer Glaspipette in die Einfüllbohrung der zuvor für das Experiment präparierten Elektrophoresezelle (EZ, s. Bild 4) eingetropt. Nachdem die EZ blasenfrei mit dem Nanokomposit aufgefüllt worden war, wurde die Einfüllbohrung mit einer geeigneten Schraube luftdicht verschlossen. Nachdem die EZ für die spätere Belichtung in Position gebracht wurde, werden die Elektroden der EZ mit dem Elektrophoresenetzgerät verbunden. Es folgte die Einstellung der Elektrophoreseparameter (Spannung zwischen den Elektroden, maximale Leistung, Elektrophoresedauer) am Elektrophoresenetzgerät (Fa. Consort; Modell: E862).

4.2.4 Aushärtung

Die Aushärtung des Nanokomposits erfolgte am Ende der Elektrophorese bei noch angelegtem elektrischen Feld mittels einer Xe-Lampe (Fa. Osram; Modell: XBO 450W; Leistung: 450 Watt). Der IR-Anteil des aus dem Lampengehäuse (Fa. Müller; Modell: LAX 1450) austretenden, nahezu parallelen Lichtbündels wurde mittels eines wasserbefüllten Aufsatzrohrs (Länge: 6 cm; Durchmesser: 4 cm) reduziert. Die austretenden Lichtstrahlen wurden über einen im UV-Bereich reflektierenden, Al(SiO)-beschichteten Spiegel (Winkel zwischen Lichtstrahl und Spiegel: 45 °) senkrecht auf das obere Belichtungsfenster der Elektrophoresezelle (EZ) geleitet (s. Bild 5), wobei das Licht insgesamt (Lampe \leftrightarrow EZ) eine Strecke von ca. 60 cm zurückzulegen hatte. Die Bestrahlungsdauer war abhängig vom verwendeten Nanokomposit und lag üblicherweise in einem Bereich zwischen 1 und 3 min, wobei der verwendete Photostarter Irgacure 184 (Ciba) im UV-Bereich bis ca. 320 nm [bei 0,05 % MA in Acetonitrile (Herstellerangaben)] sensitiv war. Das Ende der Bestrahlung war erreicht, sobald eine sichtbare Ablösung des ausgehärteten und infolgedessen geschrumpften Nanokompo-

sits von einer oder mehreren Wänden der EZ stattgefunden hatte. Abschließend wurde das Elektrophoresenetzgerät ausgeschaltet, die EZ aufgeschraubt und der ausgehärtete Nanokomposit entnommen.

4.3 Analytische Methoden und Geräte zur Charakterisierung

4.3.1 HR-TEM

Untersuchungen zur Morphologie und Größe der in Abschnitt 5.1.3.2 hergestellten ZrO_2 -Partikel wurden mittels hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie (HR-TEM - High Resolution Transmission Electron Microscopy) durchgeführt (s. Abschn. 5.1.2.5) (Fa. Philips; Typ CM200 FEG). Die zu analysierenden Sole wurden vor der Präparation mit 10 Masseanteilen des jeweiligen Hauptlösungsmittels (1-PrOH bzw. Isobutanol) verdünnt. Die Probenpräparation erfolgte über einen Eintauch- und Abscheidungsprozess eines mit einem C-Film überzogenen Cu-Objektträger-Netzes in das zu untersuchende ZrO_2 -Sol.

Die HR-TEM ist primär eine Methode zur mikroskopischen Abbildung der inneren Struktur von Materialien. Durch Verwendung einer Feldemissions-Kathode erzeugt dieses Gerät einen zeitlich und räumlich hochkohärenten Elektronenstrahl. Dieser gestattet sowohl die Abbildung atomarer Gitterstrukturen als auch chemische Analysen in Regionen mit lateralen Abmessungen von einigen Nanometern.

TEM-Abbildungen werden unter anderem über den sogenannten Hellfeld- und Dunkelfeld-Mode erzeugt. Beim Hellfeld-Mode werden die nicht bzw. die lediglich um relativ kleine Winkel gestreuten Elektronen zur Abbildung herangezogen. Der Kontrast wird durch Ausblendung der stärker abgelenkten Elektronen mittels Kontrastblende erzielt. Dieser Mode eignet sich insbesondere zur Charakterisierung der Objekt-Morphologie. Im Dunkelfeld-Mode wird die Kontrast-

blende derart positioniert, dass das Bild durch Elektronen aufgebaut wird, die eine relativ große Ablenkung erlitten haben. Wird ein kristallines Objekt untersucht, so können durch gezielte Auswahl gebeugter Elektronenstrahlen Informationen über die Kristallit-Struktur des Objekts erhalten werden.

4.3.2 H-REM

Die nach erfolgter Elektrophorese ausgehärteten Nanokomposite (Bulks) wurden mit einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (H-REM) der Fa. Jeol (Typ: JSM 6400 F; Germanium-Detektor mit Novar-Fenster) mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDXS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV untersucht. Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung des Zr-Profiles bzw. der Zr-Verteilung der Bulks zwischen Kathode und Anode.

Vor der Charakterisierung wurden die Proben derart präpariert, dass lediglich die Zr-Verteilung in den Bulks und nicht die durch Randeffekte verursachten Materialinhomogenitäten auf der Oberfläche der Bulks gemessen wurden. Hierzu wurde jeweils eine 2 mm tiefe Deckschicht (Schicht unter dem oberen Belichtungsfenster der EZ) der Bulks auf einer Schleifscheibe abgeschliffen, wobei die Bulks in einem speziell angefertigten Schleifblock aus Glas und Metall mit einer Tiefe von 4 mm (Bulkdicke: 6 mm) fixiert waren. Da der Wechselwirkungsbereich des Elektronenstrahls im Mikrometerbereich liegt, wurden die Bulks nach dem Schleifprozess mit einer Polierscheibe poliert. Danach wurden die Messpunkte auf dem polierten Bulk markiert und anschließend die Proben mit einer leitfähigen C-Schicht besputtert.

In der Raster-Elektronenmikroskopie wird das zu untersuchende Objekt von einem fein gebündelten Elektronenstrahl gescannt. Infolge der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Probe werden unterschiedliche Signalträger generiert. Die in das Objekt eindringenden Primärelektronen (PE - Primary Electrons) lösen bei ihrer Wechselwirkung mit den Atomhüllen Sekundärelektronen (SE -

Secondary Electrons) aus, deren vakante Plätze durch äußere Hüllenelektronen aufgefüllt werden. Die dabei freiwerdende Energie wird als charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Die Röntgenquanten, die je nach Ursprungselement charakteristische Energien aufweisen, werden einer spektroskopischen EDX-Analyse unterzogen, welche eine Aussage über die in der Objekt-Oberfläche enthaltenen Elemente erlaubt.

4.3.3 Flüssig-¹³C-NMR

Um Aussagen über den Reaktionsverlauf der Sol-Gel-Synthesen in Abschnitt 5.1 treffen zu können, werden die flüssigen Proben mittels Flüssig-¹³C-NMR-Spektroskopie mit einem Kernresonanzspektrometer AC 200 (Fa. Bruker) bei einem Magnetfeld von 4,7 T analysiert (s. Abschn. 5.1.2.1).

4.3.4 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) ist eine Methode zur Bestimmung von hydrodynamischen, mittleren Partikelgrößen in einem Bereich von ca. 1 – 1000 nm, wobei das Messprinzip auch als Dynamische Lichtstreuung (DLS) bezeichnet wird. Gemessen wird an einem Laser Goniometer Modell ALV-125 (Laser Vertriebsgesellschaft) mit einem Photomultiplier Thorn EMI Modell RFI-QL-30F.

Zum Messaufbau gehört ein He-Ne-Laser, dessen monochromatisches, kohärentes und vertikal polarisiertes Licht ($\lambda = 633 \text{ nm}$) auf eine Glasküvette (temperierbar über ein Toluol-Bad) mit dem zu untersuchenden Sol trifft. Das auf die Probe fallende Licht wird an den Nanopartikeln der Probe gleichmäßig in alle Richtungen in der Beobachtungsebene (senkrecht zur Polarisationsrichtung des

Laserlichts) gestreut (Rayleigh-Streuung). Die Intensität des Streulichts unterliegt zeitlichen Schwankungen (Intensitätsfluktuationen) und wird von einem Photomultiplier in Abhängigkeit von der Zeit erfasst. Der Photomultiplier ist an einem schwenkbaren Arm montiert, so dass in einer Ebene senkrecht zur Polarisationsrichtung des Laserlichts winkelabhängig gemessen werden kann.

Aus der mittleren kinetischen Energie der Partikel (abhängig von der Temperatur) ergibt sich die Geschwindigkeit der Partikel (Brownsche Bewegung), die wiederum von der Größe der Partikel abhängig ist [73]. Große Partikel haben eine geringere mittlere Geschwindigkeit als kleine Partikel. Die Frequenz des Streulichts ist abhängig von der Geschwindigkeit der einzelnen Partikel (Doppler-Verschiebung) und führt am Detektor zu einem zeitabhängigen Interferenzmuster (Intensitätsfluktuationen), resultierend aus der Überlagerung der einzelnen Streulichtanteile.

Aus der zeitabhängigen Intensitäts-Funktion wird über eine sogenannte Autokorrelationsfunktion der mittlere Diffusionskoeffizient D gewonnen. Bei entsprechend hoher Verdünnung (keine Mehrfachstreuung) und unter der Annahme von sphärischen, monodispersen Partikeln lässt sich über die Stokes-Einstein-Beziehung (Gleichung 10) direkt der hydrodynamische Partikelradius r_p über den Diffusionskoeffizienten bestimmen (k_B = Boltzmannkonstante, T = absolute Temperatur, η = dynamische Viskosität des Mediums):

$$r_p = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (10)$$

In der Praxis treten jedoch eher polydisperse als streng monodisperse Systeme auf, so dass andere Auswertemethoden verwendet werden müssen. Für die Auswertung dieser Korrelationsfunktionen kommen verschiedene Verfahren in Frage, wobei in dieser Arbeit zu Vergleichszwecken jeweils die CONTIN- (Continuous Inversion) [74] und die Cum-Methode (Kumulanten) [75] angewendet wird. Die zu untersuchenden Proben wurden vor der Messung durch das sie umgebende Toluol-Bad auf 20 °C temperiert.

4.3.5 Spektralellipsometrie

Die spektralellipsometrischen Messungen wurden an einem Spektralellipsometer der Fa. Sopra (Typ ES4G) durchgeführt. Ziel war die Bestimmung des spektralen Brechwertverlaufs der in Abschnitt 5.1 hergestellten ZrO₂-Nanopartikel. Die Sole wurden auf Objektträger appliziert, 12 Stunden bei 180 °C in einem Ofen gelagert und anschließend vermessen (s. Abschn. 5.1.2.5 und 5.1.3.6).

Die spektrale Ellipsometrie ist eine optische Methode zur Untersuchung von massiven Materialien, dünnen Schichten oder komplexen Schichtsystemen und deren physikalischer Charakterisierung. Das Prinzip der Ellipsometrie ist die Messung der Änderung des Polarisationszustandes von Licht nach Wechselwirkung mit einer Probe. Hierbei wird eine zu untersuchende Probe unter einem bestimmten Einfallswinkel mit linear polarisiertem, monochromatischem Licht bestrahlt. Auf der Probenoberfläche wird das Licht in seinen Polarisations-eigenschaften dahingehend verändert, dass die senkrechten und parallelen Anteile des elektrischen Feldvektors in Bezug zur Einfallsebene an der Probenoberfläche unterschiedlich reflektiert werden. Detektiert wird dabei die Veränderung der Intensität verschiedener Polarisationsrichtungen gegenüber dem Polarisationszustand des einfallenden Lichts. Mit Hilfe der Fresnel'schen Formeln können die optischen Konstanten für eine bestimmte Wellenlänge bestimmt werden.

Die Spektralellipsometrie hat gegenüber der herkömmlichen Ellipsometrie den Vorteil, dass nicht nur bei einer Wellenlänge sondern über einen Wellenlängenbereich gemessen wird. Mittels eines Monochromators wird die Intensität des reflektierten Lichts in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Das Spektralellipsometer misst in 5 nm Schritten über einen Wellenlängenbereich von 300 bis 900 nm die Werte für $\tan \psi$ und $\cos \delta$. Aus den Messwerten wird die Schichtdicke und der spektrale Brechwertverlauf $n(\lambda)$ bestimmt. Eine Fit-Funktion vierter Ordnung führt zu der sogenannten Cauchyschen Dispersionsformel mit den Cauchy-Parameter A, B und C.

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (11)$$

Wie in der Gleichung 11 angegeben, sind die Cauchy-Parameter A, B und C die Koeffizienten einer Reihenentwicklung zur Berechnung von $n(\lambda)$. Die Cauchy-Gleichung ist nur gültig für den sichtbaren Spektralbereich.

4.3.6 Zetasizer

Das Zetapotenzial der in Abschnitt 5.1 synthetisierten amorphen ZrO_2 -Partikel wurde mit einem Zetasizer der Fa. Malvern Instruments (Zetasizer 2000 HS) über Laser-Doppler-Anemometrie (LDA) in einer Messzelle für nichtwässrige Medien bestimmt (s. Abschn. 5.1.2.5 und 5.1.3.4).

4.3.7 Abbe-Refraktometer

Die Brechwertbestimmung der in Abschnitt 5.1 synthetisierten Sole wird mit einem digitalen Abbe-Refraktometer der Fa. Reichert Jung (Abbe Mark II) durchgeführt. Voraussetzung für diese Untersuchung ist ein transparentes Sol.

4.3.8 Pulfrich-Refraktometer

Die Brechwertbestimmung der ausgehärteten Nanokomposite (s. Abschn. 5.2.4) ohne Brechwertgradient erfolgte mit einem Pulfrich-Refraktometer der Fa.

Carl Zeiss Jena (PR 2). Ziel der Messungen war einerseits die Brechwertbestimmung der Nanokomposite mit unterschiedlichen ZrO_2 -Gehalt. Andererseits ließe sich bei einem durch Elektrophorese ausgebildeten Brechwertgradienten über die räumliche Zr-Konzentration (mittels EDXS im H-REM s. Abschn. 4.3.2) eine Abschätzung über den Brechwertverlauf im Bulk machen, da die direkte Bestimmung eines Brechwertgradienten mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Die zu untersuchenden Bulks mussten vor der Messung auf einer Schleifscheibe mit einem geeigneten Schleifblock so geschliffen werden, dass zwei plane, genau senkrecht zueinander stehende Flächen entstanden. Die so präparierten Proben wurden in die Messvorrichtung des Pulfrich-Refraktometers eingesetzt, wobei die Kontaktierung zwischen Messprisma und Probe über ein Immersionsöl ($n_E = 1,5176$) erreicht wurde. Voraussetzung für diese Messung ist ein räumlich homogener Brechwert im Bulk.

4.3.9 Headspace-Gas Chromatography (HS-GC)

Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung des Restlösemittelgehalts (1-Propanol) von ausgehärteten Nanokompositen (s. Abschnitt 5.2) mit unterschiedlichem Zr-Gehalt. Der Restlösemittelgehalt wurde über Multiple Headspace Extraction Gas Chromatography (MHE GC) bestimmt [108], wobei die Messungen mit einem Gaschromatographen (GC-FID) der Firma Shimadzu (Modell: 14AH) und einer Headspace-Apparatur der Firma Perkin Elmer (Modell: Turbo Matrix HS40) durchgeführt wurden. Die Multiple Headspace Extraction Methode ist eine Arbeitstechnik zur matrixunabhängigen Ermittlung der Gesamtanalytkonzentration.

Bei der Probenpräparation wurde darauf geachtet, dass der Verdampfungsprozess der in den Proben enthaltenen Lösungsmittel möglichst erst nach dem Befüllen und luftdichten Verschließen der Headspace-Probengefäße einsetzte. Aus diesem Grund wurde jeweils eine innerhalb des zu untersuchenden Bulks liegende, scheibenförmige Probe (ca. 100 mg) herausgesägt, die anschließend

mit flüssigem Stickstoff gekühlt, mit einem Mörser zerkleinert und in einem Headspace-Probengefäß luftdicht verschlossen wurde.

Während der MHE wurden die Proben auf 100 °C aufgeheizt. Nach 10-minütiger Thermostatisierung wurde eine definierte Menge an Probe (Probena-liquot) aus dem Dampfraum über der Probe entnommen, in den GC überführt (Injektortemperatur: 150 °C), analytisch getrennt (GC-Programm: 50 °C → 150 °C mit 20 °C / min) und detektiert (Detektortemperatur: 200 °C). Dieser Vorgang wurde 4 mal wiederholt. Die ermittelten Peakflächen von 1-PrOH, die proportional zur Konzentration sind, nahmen dabei kontinuierlich ab. Aus der logarithmischen Auftragung der Peakflächen gegen die Anzahl der Injektionen ergab sich eine Gerade, aus der man über Vergleich mit einem 1-Propanol-Standard den Restlösemittelgehalt im jeweiligen Bulk berechnen konnte.

4.3.10 FTIR-Spektroskopie

Der Reaktionsverlauf während der ZrO_2 -Partikel-Synthese wurde mittels FTIR-Spektroskopie an einem IFS25-Spektrometer der Firma Bruker untersucht. Die flüssigen Proben wurden hierbei zwischen zwei NaCl-Fenster (Fa. Korth Kristalle; 32 Ø x 2 mm) aufgetragen und in Transmission vermessen.

4.3.11 Karl-Fischer-Titration

Der Wassergehalt der Sole wurde über Karl-Fischer-Titration (KFT) mittels eines Titrators MKA-210 (Fa. Kyoto Electronic) bestimmt. Hierbei wurden 20 ml eines vortitrierten Hydranal-Arbeitsmediums K vorgelegt und anschließend das zu untersuchende Sol hinzugegeben. Der Endpunkt der mit Hydranal Composite 5K titrierten Probe wurde potentiometrisch über eine I_2 / I^- - Redoxelektrode

ermittelt. Es wurden jeweils drei KFT-Untersuchung durchgeführt und der mittlere Wassergehalt berechnet.

4.3.12 pH*-Wert

Der pH*-Wert der verschieden hergestellten Sole in Abschnitt 5.1 wurde mit pH-Indikatorstäbchen (pH 0 bis 7) der Fa. Merck gemessen. Das hochgestellte Sternchen soll zum Ausdruck bringen, dass die angegebenen Werte nur Richtwerte sein können („apparent pH-value“), da der eigentliche pH-Wert nur für wässrige Medien definiert ist, in der vorliegenden Arbeit aber ausschließlich alkoholische Sole vermessen wurden [100]. Der von der Synthese der ZrO₂-Nanopartikel herrührende saure Charakter der Sole sowie die pH-Wert-Abhängigkeit des Zeta-Potenzials erforderten zumindest qualitative Aussagen über den pH*-Bereich (sauer, neutral, basisch) der Sole nach der Modifikation der Partikel mit sauren und/oder basischen Oberflächenmodifikatoren. Die pH-Indikatorstäbchen wurden deshalb vor der Messung mit bidestilliertem Wasser befeuchtet.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird schrittweise der für die vorliegende Arbeit gewählte Vorgehensweg zur Erfüllung der in Kapitel 2 gesetzten Zielvorgaben beschrieben sowie die Charakterisierungsergebnisse der einzelnen Synthese- und Prozessschritte aufgezeigt und diskutiert. In dem folgenden Flussdiagramm (Bild 6) wird dieser Vorgehensweg von der Synthese der Nanopartikel bis zur Aushärtung der Bulks nach der Elektrophorese vorgestellt.

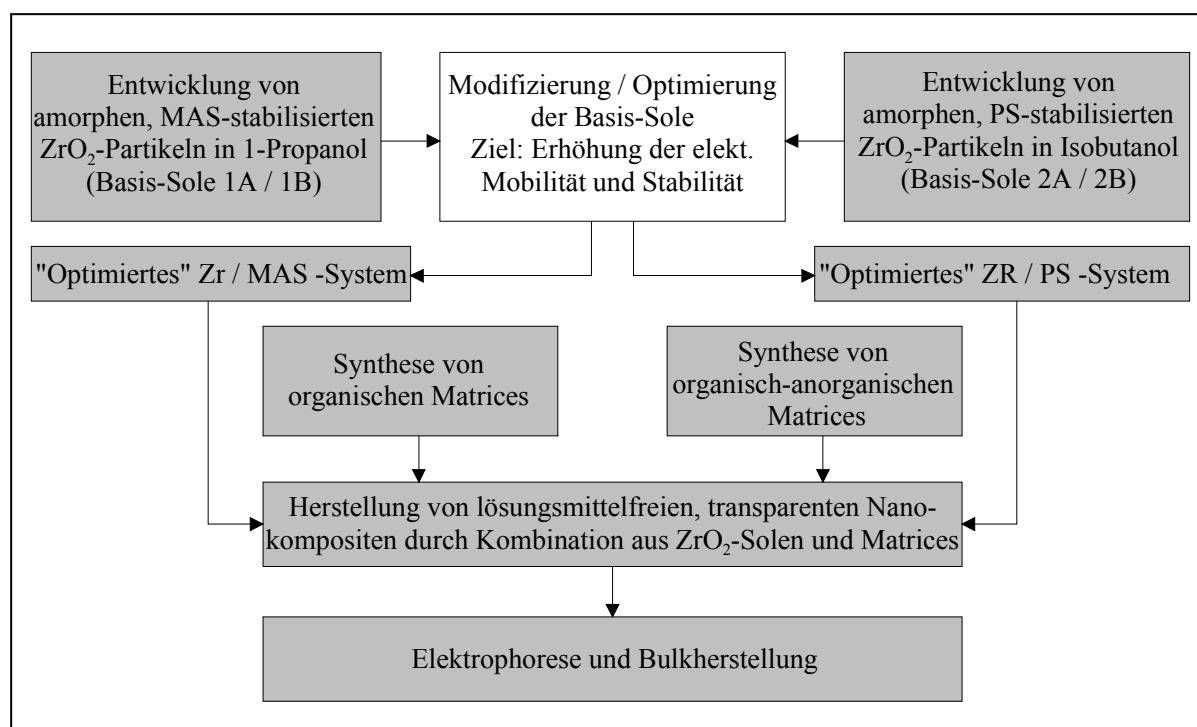


Bild 6: Allgemeines Vorgehen

Die Synthese, Modifizierung und Charakterisierung der verschiedenen ZrO₂-Partikel-Sole werden in Abschnitt 5.1 beschrieben. In Abschnitt 5.2 werden die Synthesen der organischen und organisch-anorganischen Matrices sowie deren Kombination mit den ZrO₂-Partikel-Solen zu sogenannten Nanokompositen behandelt. Der an diesen flüssigen Nanokompositen durchgeführte Elektrophorese- und Aushärteprozess sowie die anschließende Bulk-Charakterisierung werden in Abschnitt 5.3 erläutert.

5.1 Synthese nanoskaliger ZrO₂-Partikel-Sole

In diesem Abschnitt werden die Synthese-Entwicklungen (Sol-Gel-Verfahren) zweier nanoskaliger ZrO₂-Partikel-Sole (Zr-Sole) beschrieben, die sich in der Zusammensetzung der Precursor sowie der Syntheseführung voneinander unterscheiden. Diese unterschiedlich stabilisierten und funktionalisierten Partikel-Systeme gestatteten bei der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Nanokompositherstellung vermehrte Variationsmöglichkeiten. Zudem werden in dem vorliegenden Abschnitt alle im Rahmen der Zr-Sol-Synthesen durchgeführten analytischen Untersuchungen erläutert werden.

5.1.1 Anforderungen an die zu synthetisierenden Zr-Sole und möglicher Lösungsweg

Die Synthese geeigneter Zr-Sole war ein wichtiger Teilprozess bei der Umsetzung der in Kapitel 3 formulierten Zielvorgaben. Für eine optimale Einbindung in den Gesamtprozess (s. Bild 6) mussten die zu synthetisierenden Zr-Sole bestimmte Kriterien erfüllen. Im Folgenden werden die Sol-Anforderungen beschrieben und mögliche Lösungswege aufgezeigt.

- Die Zr-Sole müssen vollständig mit den in Abschnitt 5.2 beschriebenen organischen und organisch-anorganischen Matrices mischbar sein.
 - ⇒ Es müssen Zr-Sole auf Basis von alkoholischen Lösungsmitteln synthetisiert werden, da bei wässrigen Systemen aufgrund der zu unterschiedlichen Polarität von Matrix und Wasser eine Phasenseparation auftreten würde.

- Da die Zr-Sole in einem zweiten Prozessschritt mit organisch-anorganischen Co-Monomer-Matrices vermengt und anschließend (möglichst) alle Lösungsmittel über einen Rotationsverdampfer destillativ entfernt werden sollen, dürfen die Sie-

depunkte der verwendeten Lösungsmittel nicht höher als die der Matrixmonomere und der Metallalkoxid-Stabilisatoren sein.

⇒ Bei der Zr-Sol-Synthese dürfen nur Lösungsmittel eingesetzt werden, die einen Siedepunkt von ca. 110 °C (z. B. 1-Propanol, Isobutanol etc.) nicht überschreiten, da ansonsten Matrixkomponenten oder Stabilisatoren mit aus dem System entfernt werden.

- Die ZrO₂-Nanopartikel müssen eine möglichst hohe Oberflächenladung bzw. ein hohes Zeta-Potenzial besitzen, da hierdurch die elektrophoretische Mobilität der Partikel in der Matrix bei angelegtem elektrischen Feld erhöht und die Ausbildung eines Brechwertgradienten im Bulk beschleunigt bzw. überhaupt erst ermöglicht wird.
 - ⇒ An der Partikeloberfläche sollten unter sauren Bedingungen entweder genügend protonierbare OH-Gruppen vorhanden oder protonierbare funktionelle Gruppen adsorbiert oder gebunden sein. Die Oberflächenladung der Partikel ist für die Stabilisierung der Sole (s. Abschn. 2.2.2) und für die Wanderung der Partikel während der Elektrophorese notwendig.

- Die Partikel sollen nicht größer als ca. 10 nm im Durchmesser sein.
 - ⇒ Die Partikel sind in diesem Größenbereich (bei einem nicht zu hohen Brechwertunterschied zwischen Partikel und Matrix) für das menschliche Auge nicht sichtbar, demzufolge erscheinen optische Komponenten aus Nanokomposit-Materialien transparent. Ursache hierfür sind die im Vergleich zum Wellenlängenbereich des eingestrahnten sichtbaren Licht-Spektrums wesentlich kleineren Durchmesser der Partikel (ca. 1/100). Die Streuung an Partikeln, deren Durchmesser kleiner als ca. 1/10 der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes ist, wird Rayleigh-Streuung genannt.

- Die Nanopartikel sollen, im Gegensatz zur Matrix, einen möglichst hohen Brechwert besitzen, da der maximal über Elektrophorese erzielbare Zr-Konzentrationsgradient im Bulk durch verschiedene innere und äußere Systempa-

parameter begrenzt ist und dementsprechend ein hoher Brechwert nur durch einen hohen Brechwert der Partikel erreicht werden kann.

⇒ Als hochbrechende Komponenten bieten sich kristalline TiO_2 - oder ZrO_2 -Nanopartikel an. Frühere Untersuchungen mit TiO_2 -Partikeln gefüllten Nanokompositen zeigten jedoch starke Gelbverfärbungen [32], weshalb in der vorliegenden Arbeit ZrO_2 -Nanopartikel für die Untersuchungen verwendet werden sollen. Derzeit sind kommerziell allerdings keine geeigneten kristallinen und den Anforderungen genügenden ZrO_2 -Partikel-Systeme erhältlich (s. u.). Alternativ bietet der Sol-Gel-Prozess die Möglichkeit, maßgeschneiderte und den Anforderungen angepasste ZrO_2 -Nanopartikel zu synthetisieren. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit diese Herstellungsmethode ausgewählt, obwohl ein geringerer Brechwert aufgrund der amorphen Struktur der Partikel, resultierend aus dem Herstellungsverfahren, zu erwarten ist.

- Die Topfzeit der Zr-Sole [Zeitdauer nach der Synthese, in der die Sole transparent (stabil) und verarbeitbar sind] sollte mindestens 2 Tage betragen, um eine Charakterisierung der Sole sowie die anschließende Kombination mit organischen oder organisch-anorganischen Matrices zu transparenten Nanokompositen gewährleisten zu können.
 - ⇒ Eine längere Topfzeit der Zr-Sole kann dadurch erreicht werden, dass die Partikel elektrostatisch, sterisch oder elektrosterisch daran gehindert werden zu agglomerieren und einen für das Gesamtsystem energetisch günstigeren Zustand zu besetzen (s. Abschn. 2.2.2) [6, 7].

- Die ZrO_2 -Nanopartikel müssen bei der im späteren beschriebenen Nanokomposit-Synthese (s. Abschnitt 5.2) kompatibel mit den jeweiligen organischen bzw. organisch-anorganischen Matrices sein.
 - ⇒ Sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Partikeloberfläche (Phase I) und umgebener Matrix (Phase II) zu verschieden, kommt es aus energetischen Gründen zu einer Phasenseparation. Um eine Anpassung der Phasen zu erreichen, muss die Oberfläche der ZrO_2 -Nanopartikel mit einem geeigneten Phasenvermittler modifiziert werden.

Das sehr spezielle Anforderungsprofil verhinderte die Verwendung kommerziell erhältlicher ZrO₂-Dispersionen, da sie jeweils nur einen Teil der oben aufgeführten Eigenschaftskriterien erfüllten. Die Forderung nach geringen mittleren Partikeldurchmessern (ca. 5 ... 10 nm) sowie hohen Brechwerten erfüllten (nach eigenen Angaben) lediglich die Sole der drei im Folgenden genannten Hersteller. Die Nachteile des ZrO₂-Sols der Fa. „Advanced Nano Technologies“ waren unzureichende Angaben über deren verwendeten Lösungsmittel und Oberflächenmodifikatoren bzw. Stabilisatoren. Die Fa. „Nyacol Nano Technologies“ liefert nur acetat- und nitrat-stabilisierte, wässrige ZrO₂-Dispersionen, die mit den in dieser Arbeit verwendeten organisch-anorganischen Matrices nicht mischbar waren. Die Fa. „Fuel Cell Materials“ stellt ebenfalls nur wässrige ZrO₂-Dispersionen (8 Mol-% Y₂O₃-stabilisiert) her.

Aus den genannten Gründen war die Entwicklung und Herstellung eigener Zr-Sole unverzichtbar. Eine technisch relativ einfach zu realisierende Methode zur Herstellung solcher ZrO₂-Partikel-Systeme stellte hierbei der Sol-Gel-Prozess dar.

5.1.2 Methacrylsäure-stabilisiertes ZrO₂-Partikel-System

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Anforderungen an die zu entwickelnden Zr-Sole aufgezeigt wurden, wird in diesem Abschnitt die praktische Umsetzung der Vorgaben beschrieben. Die Optimierung der einzelnen Syntheseschritte wurde durch Variation der Precursor sowie deren Konzentration erreicht und über verschiedene Messverfahren charakterisiert. Basis des ersten über einen Sol-Gel-Prozess neu zu synthetisierenden Sols war MAS-stabilisiertes Zirkonium-n-propylat.

5.1.2.1 *Entwicklung des ZR / MAS Basis-Systems*

Die Sol-Gel-Synthese amorpher nanoskaliger ZrO_2 -Partikel unter Verwendung von Zirkoniumalkoxiden erfordert nach den Ausführungen in Abschnitt 2.2.1 aufgrund deren hoher Reaktivität geeignete Stabilisatoren. Ein in der Literatur oft beschriebenes und untersuchtes System bildet hierbei der Chelatkomplex aus Methacrylsäure (MAS) und Zirkonium-n-propylat (ZR) [28, 34]. Eine gute Kompatibilität zwischen ZR/MAS-Komplexen und methacrylat-basierten Matrices konnte bereits in [34, 35] nachgewiesen werden. Da im späteren Verlauf der vorliegenden Arbeit ebenfalls Matrixkomponenten dieser Spezies Verwendung finden werden, wurde dieser Chelatkomplex als Basis für die im Folgenden beschriebene Sol-Entwicklung gewählt.

Das Optimieren des Zr/ MAS Molverhältnisses im Hinblick auf die im Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Anforderungen war Gegenstand erster Voruntersuchungen. Das Ziel bestand darin, gerade nur so viel MAS zur Komplexierung zu verwenden, dass bei Zugabe von Wasser bzw. einsetzenden Hydrolyse-Kondensations-Reaktionen keine Ausfällung hochkondensierter $ZrO(OH)_x$ Gele erfolgte. Zudem ist aus sterischen Gründen bei einem kleinen MAS-Anteil nach den Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen mit einem kompakteren, dichteren Netzwerk und einem dementsprechend höheren Brechwert der Partikel zu rechnen. Auf der anderen Seite steigt bei einem sinkenden MAS-Anteil der pH*-Wert, wodurch weniger Ladungsträger zur Protonierung der Partikeloberflächen zur Verfügung stehen und dementsprechend ein niedrigeres Zeta-Potenzial resultiert. Ist hingegen der Anteil an Methacrylsäure im System zu hoch, verarmt die Partikeloberfläche an protonierbaren Zr-OH Gruppen, was wiederum zu einer niedrigeren Oberflächenladungsdichte führt.

Um die Reaktivität des Zirkonium-n-propylats weiter zu verringern, wurden die Systeme zusätzlich mit 1-Propanol (Zr/ 1-Propanol Molverhältnis: 1 zu 37,5) verdünnt, da es später nach der Synthese des Nanokomposit-Sols leicht destillativ entfernt werden konnte; zudem lag das eingesetzte ZR bereits in einer 1-Propanol-Lösung (70 %-MA ZR) vor. Den Lösungen mit variierendem MAS-Anteil wurden anschließend Wasser (verdünnt in 1-Propanol) zugetropft. Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass unter den gegebenen Umständen ein MAS/ ZR Molverhältnis kleiner als 1,25 für die Sol-Entwicklung nicht geeignet war, da die Zugabe kleinster

Mengen Wasser zum sofortigen Ausfall von ZrO(OH)_x Gelen führte. Ein Molverhältnis größer als 1,5 erschien aus sterischen Gründen (s.o.) nicht mehr sinnvoll, so dass als Ausgangsbasis für die weiteren Syntheseschritte die MAS / ZR Molverhältnisse 1,5 zu 1 sowie 1,25 zu 1 gewählt wurden.

Eine Flüssig-¹³C-NMR-Untersuchung (s. auch Abschn. 4.3.3) sollte grundlegende Kenntnisse über den Reaktionsverlauf bei der Komplexierung von ZR mit MAS (unter den gegebenen Bedingungen) erbringen. Das Ziel dieser Arbeit, positiv geladene Nanopartikel zu synthetisieren, die in einer organischen oder organisch-anorganischen Matrix infolge eines äußeren elektrischen Felds in einer Elektrophoresezelle in Richtung der Kathode migrieren sollten, konnte nur zum Erfolg führen, wenn auch genügend Ladungen (Protonen) für eine Aufladung der Partikeloberflächen zur Verfügung standen. Die Ladungsdichte auf der Oberfläche kann zum Beispiel durch Dissoziation freier Methacrylsäure erhöht werden. Da bei der Komplexierung von ZR mit Methacrylsäure keine Protonen generiert werden sondern Propanol abgespalten wird, war der Anteil an freier und am Zr-Atom komplexierter MAS (MV: ZR / MAS = 1 : 1,5; Reaktionszeit: 1 h) sowie der Methacrylsäurepropylester-Anteil im Sol für das zu erwartende Zeta-Potenzial von Interesse. Näheres zu Zirkoniumalkoxid-Komplexen sowie bisherige Veröffentlichungen und Ergebnisse zu diesem System sind in Abschnitt 2.2.1 nachzulesen. Flüssig-¹³C-NMR-Untersuchungen an Zr / MAS Chelatkomplexen im Molverhältnis 1 : 1,5 nach einer Stunde Reaktionszeit und Angaben über deren Reaktionsprodukte waren in der Literatur nicht zu finden und wurden deshalb in dieser Arbeit durchgeführt.

Das folgende Bild 7 zeigt einen Ausschnitt des ¹³C-NMR-Spektrums von Zirkonium-n-propylat (70 %-MA in 1-Propanol) nach der Komplexierung mit Methacrylsäure (Molverhältnis ZR / MAS = 1 : 1,5) nach einer Stunde Reaktionszeit im Resonanzbereich von 5 bis 80 ppm (Teilspektrum B).

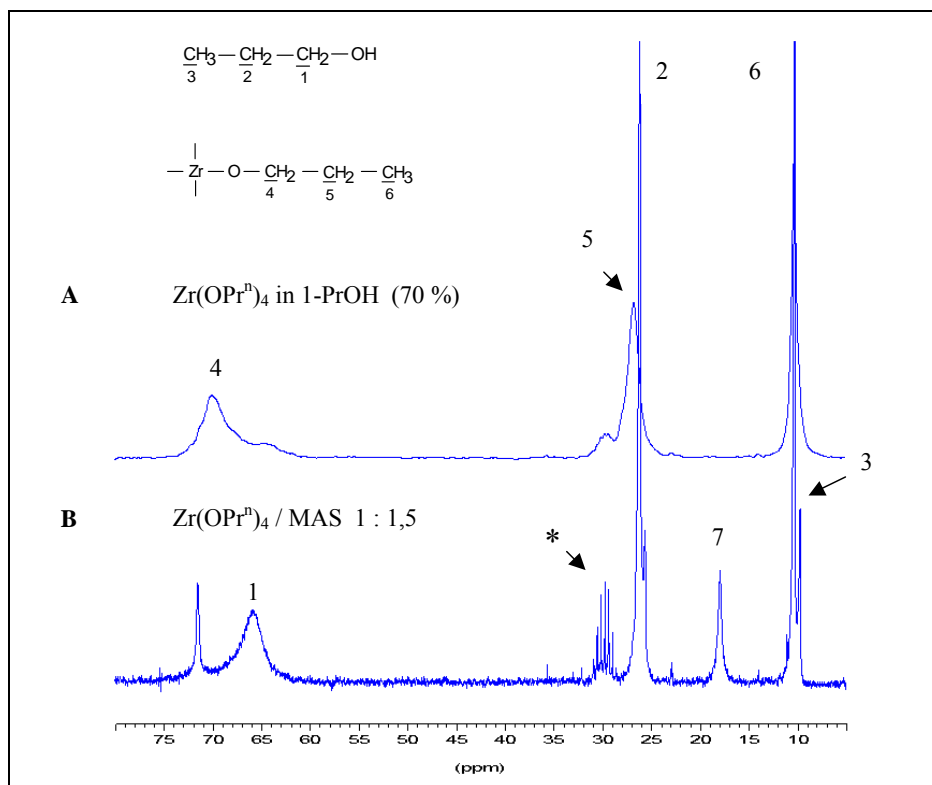


Bild 7: ^{13}C -NMR-Spektren (Ausschnitt) von Zirkonium-n-propylat (ZR) in 1-Propanol (70 %-MA) und einer Lösung aus ZR und MAS im Molverhältnis 1 zu 1,5 nach 1 Stunde Reaktionszeit (mit * = Aceton- D_6 als Lock).

Zu Vergleichszwecken enthält das Bild 7 ein ^{13}C -NMR-Spektrum der Ausgangslösung Zirkonium-n-propylat in 1 Propanol (70 %-MA). Das Signal 4 im Spektrum A ist dem unterstrichenen C-Atom der $\text{Zr-O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Gruppe zuzuordnen, wobei das Signal 1 die rechte Flanke des Signals 4 bildet und dem C-Atom der $\text{CH}_3\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ -Gruppe zugeordnet werden kann [89]. Nach der Komplexierung (Spektrum B) sieht man eine deutliche Intensitätszunahme des Signals 1 infolge einer Ligandenaustausch-Reaktion unter Abspaltung von Propanol und gleichzeitiger Abnahme der Intensität des Signals 4. Die beschriebenen Unterschiede zwischen freiem 1-Propanol und am Zr gebundenen Propoxy-Gruppen zeigen sich im NMR-Spektrum am deutlichsten an dem C-Atom, welches am brückenbildenden O-Atom gebunden ist. Die Signale der weiter entfernten C-Atome zeigen nur kleine Veränderungen in ihrer chemischen Verschiebung. Sie werden in Bild 7 verdeutlicht durch die Signale 2 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe) und 3 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe) sowie 5 (Zr-O-

CH₂CH₂CH₃-Gruppe) und 6 (Zr-O-CH₂CH₂CH₃-Gruppe). Das Signal 7 ist der Methylgruppe der Methacrylsäure zuzuordnen.

Das folgende Bild 8 zeigt im Gegensatz zu Bild 7 einen anderen Ausschnitt (120 bis 190 ppm) des ¹³C-NMR-Spektrum von Zirkonium-n-propylat (70 %-MA ZR in 1-Propanol) nach der Komplexierung mit Methacrylsäure (Molverhältnis ZR / MAS = 1 : 1,5) nach einer Stunde Reaktionszeit (Spektrum B).

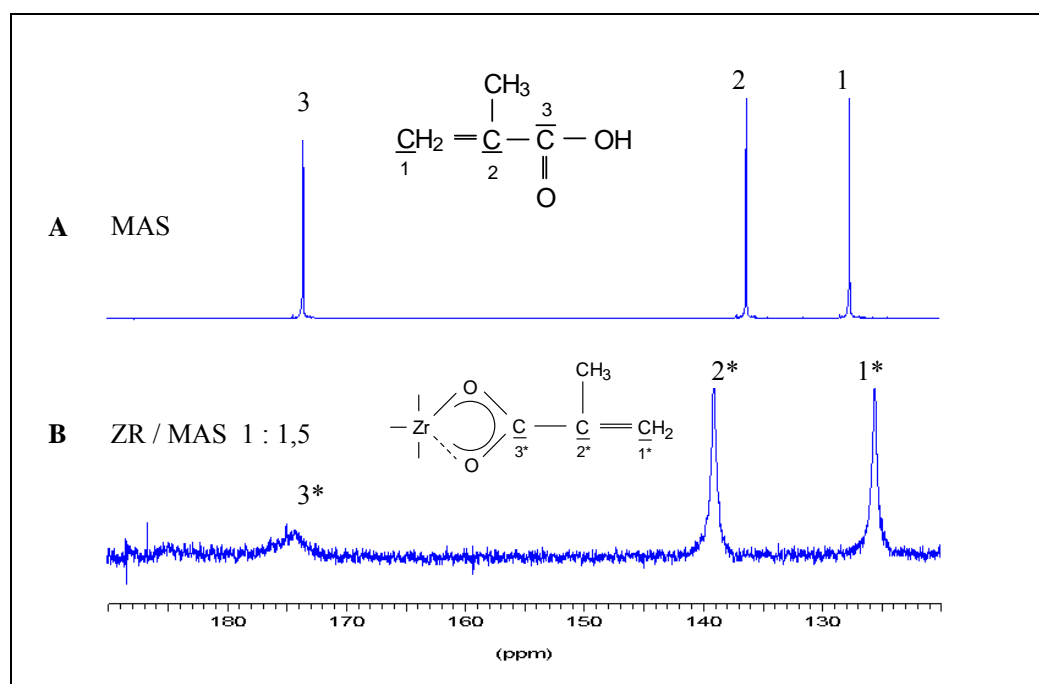


Bild 8: ¹³C-NMR-Spektrum (Ausschnitt) der Methacrylsäure (MAS) und einer Lösung aus Zirkonium-n-propylat und MAS im Molverhältnis 1 zu 1,5 nach 1 h Reaktionszeit.

Das Bild 8 enthält zu Vergleichszwecken das ¹³C-NMR-Spektrum reiner Methacrylsäure (Spektrum A). Es macht deutlich, dass nach der Komplexierung nahezu keine freie Methacrylsäure mehr im System vorhanden ist, da die Signale 1 und 2 (C-Atome der Doppelbindung der MAS) aus dem Spektrum A nach der Komplexierung nicht mehr nachzuweisen sind und anstelle dessen ein tieffeldverschobenes Signal 1* und ein hochfeldverschobenes Signal 2* detektiert werden. Weiterhin charakteristisch für diese Komplexierungsreaktion ist die starke Signalverbreiterung der Carboxylgruppe (Signal 3*) infolge der Fixierung im Komplex.

Die Messergebnisse decken sich mit den Ergebnissen von *U. Schubert, E. Apac et al* [28] (s. Abschn. 2.2.1), die bis zu einem Molverhältnis Zr/ MAS von 1 zu 1,8 eine vollständige Umsetzung der MAS zum Komplexligenanden beschrieben haben.

Als nächster Syntheseschritt folgte nach der Verdünnung der ZR-MAS-Lösungen (ZR/ MAS Molverhältnis: 1 zu 1,25 bzw. 1,5) mit 1-Propanol die Zugabe von Wasser zur Initiierung der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Formal müsste für die vollständige Hydrolyse von einem Mol ZR vier Mol Wasser (d. h. ein Mol H₂O pro Alkoxidgruppe) zugegeben werden. Da aber Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen überwiegend parallel ablaufen und ein H₂O-Molekül durch die Kondensationsreaktion zweier Zr-OH Gruppen zu einer Zr-O-Zr Bindung wieder freigesetzt wird, reicht die Hälfte der theoretischen Wassermenge bzw. ein halbstöchiometrisches Hydrolyseverhältnis (zwei Mol H₂O pro Mol ZR) für die vollständige Kondensation aus [88,89]. Insgesamt verbleiben zudem nach der Komplexierung mit Methacrylsäure höchstens drei hydrolysierbare Propoxygruppe am Zirkonium-n-propylat, da hierbei Propoxygruppen durch Carboxylatgruppen unter Abspaltung von 1-Propanol substituiert werden. Um eine schonende Hydrolyse zu gewährleisten, wurde dem System bidestilliertes Wasser verdünnt in 1-Propanol (H₂O/ 1-Propanol Molverhältnis: 1 zu 10) zugegeben. In der folgenden Tabelle 1 werden die gemessenen pH*-Werte (= pH-Wert in nicht-wässrigen Medien s. Abschn. 4.3.10) und beobachteten Topfzeiten [= Zeitdauer nach der H₂O-Zugabe, in der die Sole transparent (stabil) und verarbeitbar sind] der beiden Sole zusammengefasst.

Tabelle 1: Vergleich der Topfzeiten und pH-Werte zweier Basis-Sole (1A und 1B), die sich im MAS/ ZR Molverhältnis unterscheiden (bei konstantem ZR-, H₂O- und Propanol-Gehalt und gleicher Syntheseführung). Basis-Sol-Synthesen s. Abschn. 4.2.1.*

Sol-Bezeichnung	Edukte Molverhältnis	pH*-Wert	Beobachtung
Basis-Sol 1A	ZR/ MAS/ H ₂ O/ 1-PrOH 1: 1,25: 2: 37,5	5	Sol bleibt nach der Zugabe von Wasser ca. 12 h transparent; danach agglomeriert das Sol
Basis-Sol 1B	ZR/ MAS/ H ₂ O/ 1-PrOH 1: 1,5: 2: 37,5	4,5	Sol bleibt nach der Zugabe von Wasser ca. 27 h transparent; danach agglomeriert das Sol

Im Vergleich zum Basis-Sol 1A hatte der höhere Methacrylsäure-Anteil im Basis-Sol 1B erwartungsgemäß einen niedrigeren pH*-Wert sowie höchstwahrscheinlich aus elektrostatischen (s. Abschnitt 2.2.2) und sterischen Gründen eine verlängerte Topfzeit zur Folge.

Eine anschließende IR-spektroskopische Untersuchung sollte Aufschluss über die Hydrolysestabilität der Zr/ MAS Komplexe bzw. den Anteil an freier Methacrylsäure nach der Initiierung der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen liefern. Das folgende Bild 9 zeigt die IR-Spektren (Ausschnitt) des Zr/ MAS/ 1-Propanol Systems kurz vor und 4 h nach der Wasserzugabe (Basis-Sol 1B Synthese) sowie eine als Referenz dienende MAS / 1-Propanol Lösung.

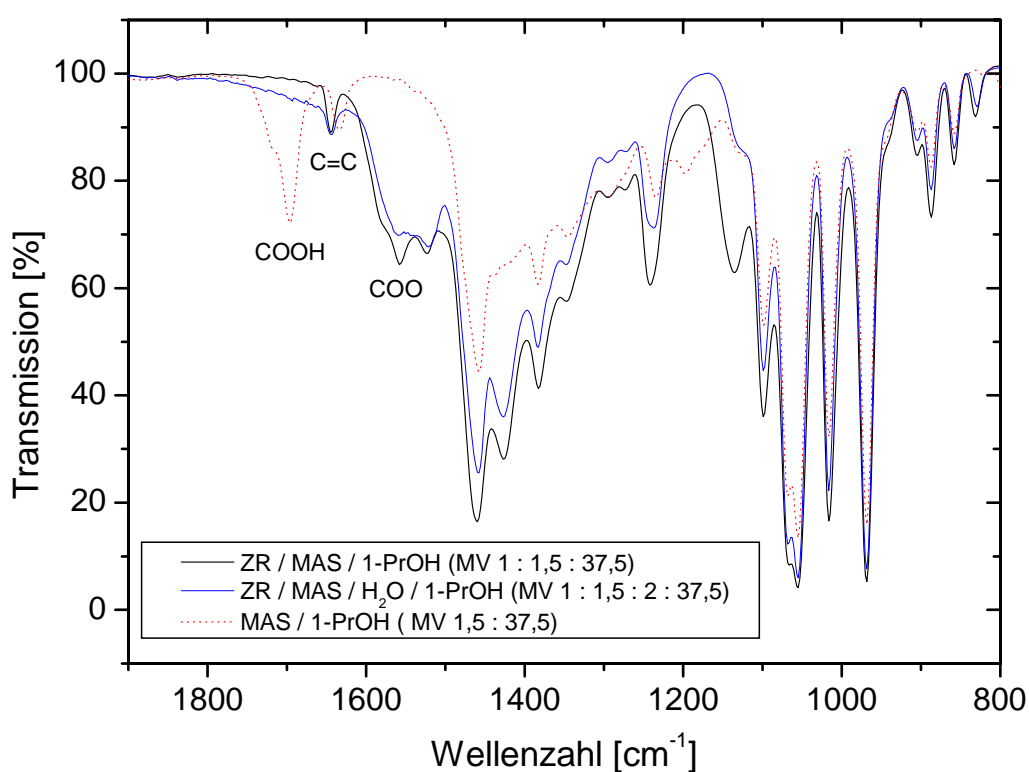


Bild 9: IR-Spektren (Ausschnitt) vom Zr/ MAS/ 1-Propanol System [(MV 1 : 1,5 : 37,5) schwarz] nach 1 h Reaktionszeit, Basis-Sol 1B [(Zr/ MAS/ H₂O/ 1-Propanol; MV 1 : 1,5 : 2 : 37,5; 4 h nach der H₂O-Zugabe) blau] sowie einer als Referenz dienenden MAS/ 1-Propanol Lösung [(MV 1,5 : 37,5) rot]. Die flüssigen Proben wurden zwischen zwei NaCl-Fenstern in Transmission gemessen.

Das in Bild 9 schwarz dargestellte IR-Spektrum wurde ca. 1 Stunde nach Zugabe der MAS zum Zirkonium-n-propylat (70 %-MA in 1-Propanol), kurz nach der Verdünnung mit 1-Propanol, aufgenommen. Im Gegensatz zum IR-Spektrum (rot) einer Lösung aus MAS und 1-Propanol (MV 1,5: 37,5) ist die bei 1695 cm^{-1} charakteristisch auftretende COOH-Schwingungsbande der freien Säure nicht mehr nachweisbar. Das Fehlen dieser Schwingungsbande ist neben dem Erscheinen der Carboxylatbande bei 1556 cm^{-1} ein Indiz für eine nahezu vollständige Komplexierung der MAS am Zr, was auch schon bei der ^{13}C -NMR-Untersuchung (s. Bild 8) in unverdünnter Form nachgewiesen werden konnte. Ein weiteres IR-Spektrum (blau) wurde vom Basis-Sol 1B (ZR/ MAS/ H_2O / 1-PrOH im MV 1: 1,5: 2: 37,5) aufgenommen. Die Synthese dieses Sols unterschied sich von der ersten untersuchten Probe durch Zugabe von bidestilliertem Wasser (halbstöchiometrisch; verdünnt in 1-Propanol). Die Messung wurde 4 h nach der Wasserzugabe durchgeführt, da zu diesem Zeitpunkt aufgrund der hochreaktiven Eigenschaften von ZR ein Großteil der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen stattgefunden haben sollten. In Übereinstimmung mit der ersten Probe war auch beim Basis-Sol 1B keine freie Methacrylsäure bzw. Schwingungsbande bei 1695 cm^{-1} nachweisbar. Die Ergebnisse ließen den Schluss zu, dass der Chelatkomplex aus Zirkonium-n-propylat und Methacrylsäure unter den gegebenen Bedingungen hydrolysestabil ist und die Methacrylsäure während des Wachstums (Kondensationsreaktion) der Partikel bzw. Cluster nicht „herausgedrückt“ wird sondern am ZR verbleibt. *D. Höbbel et al* [9,10] konnten ebenfalls hohe Hydrolysestabilitäten bei Chelatkomplexen aus Zirkoniumalkoxiden und β -Diketonen (z. B. Acetylaceton) feststellen. Die Größenbestimmung dieser Partikel (Cluster) wird im nächsten Abschnitt mittels Photonenkorrelationsspektroskopie untersucht werden.

Der erläuterte Syntheseprozess der Basis-Sole 1A und 1B ist zur Übersicht in dem folgenden Flussdiagramm (Bild 10) dargestellt. Die einzelnen Sol-Synthesen sind in Abschnitt 4.2.1 beschrieben.

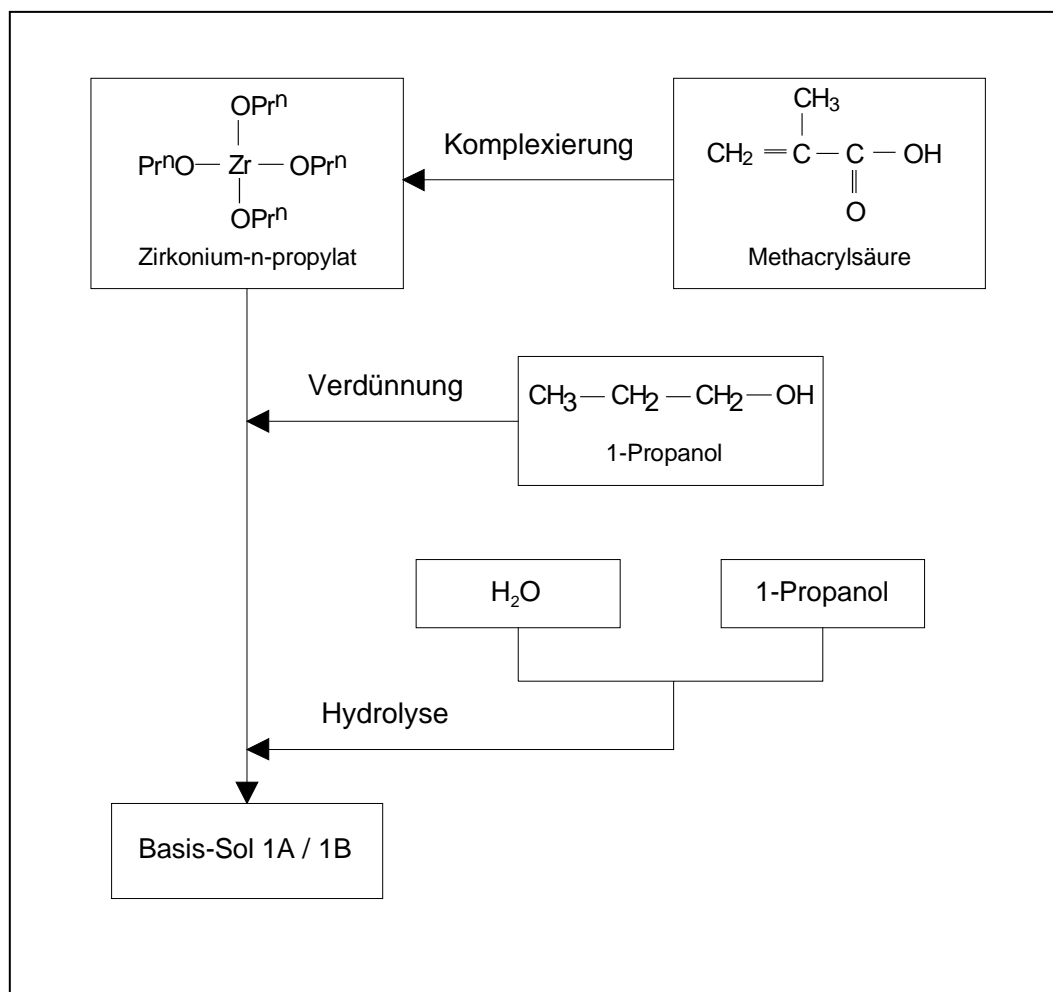


Bild 10: Flussdiagramm zur Synthese der Basis-Sole 1A und 1B (s. auch Abschnitt 4.2.1).

Die im Flussdiagramm (Bild 10) dargestellte Synthese führte, wie bereits in der Tabelle 1 erwähnt, zu transparenten Solen mit Topzeiten (Zeitdauer zwischen Wasserzugabe und Eintrübung) von 12 h (Basis-Sol 1A) bzw. 27 h (Basis-Sol 1B). In nachfolgenden Untersuchungen wurde mittels Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) eine Partikelgrößenbestimmung der Basis-Sole 1A und 1B durchgeführt, deren Ergebnisse im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

5.1.2.2 Partikelgrößenbestimmung über PCS

Die Partikelgrößen der im letzten Abschnitt beschriebenen Basis-Sole waren im Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit, d. h. der elektrophoretischen Herstellung von transparenten GRIN-Komponenten, von großem Interesse. Eine Möglichkeit zur Partikelgrößenbestimmung bot die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS, s. Abschn. 4.3.4).

Die Basis-Sole eigneten sich zur Partikelgrößenbestimmung mittels PCS (Messmethode: dynamische Lichtstreuung), da die Voraussetzung einer geringen Partikelkonzentration bei den Solen (3,3 %-MA Zr) gegeben war und Mehrfachstreuungen deshalb unwahrscheinlich waren. Aufgrund der Transparenz der Sole wurde des Weiteren von einer mittleren Partikelgröße kleiner als 1 μm (Obergrenze bei der PCS-Partikelgrößenbestimmung) ausgegangen, unter Voraussetzung eines relativ deutlichen Brechwertunterschieds Δn zwischen Lösungsmittel (1-Propanol) und den Partikeln. Sphärische Gestalt der Partikel, wie sie die Stokes-Einstein-Gleichung fordert, wurde bei den Messungen ebenfalls als gegeben angenommen. Auf eine experimentelle Überprüfung der sphärischen Gestalt der Partikel [72] wurde verzichtet, da die Form der Partikel für die folgenden Anwendungen nicht von Relevanz war.

Rayleigh-Streuung tritt auf, wenn die Streuzentren, d. h. die zu untersuchenden Partikel (Cluster), wesentlich kleiner sind als die Wellenlänge des eingestrahnten Laserlichts (He-Ne-Laser: 632,9 nm). Die Intensitätsverteilung des Streulichts ist unter diesen Voraussetzungen bei parallel polarisiert einfallendem Licht winkelunabhängig. Die zu untersuchenden Proben wurden bei Streuwinkeln von 60° und 90° untersucht. Eine Messung bei kleineren Streuwinkeln war nicht ratsam, da geringste Mengen an größeren, stark vorwärtsstreuenden Staubpartikeln (Mie-Streuung) im umgebenden Toluolbad zu unerwünschten Streulicht am Detektor geführt hätten. Des Weiteren ist bei der PCS-Messung zu beachten, dass bei der Bestimmung der mittleren hydrodynamischen Partikelradien generell die an den Partikeloberflächen adsorbierten Lösemittelschichten mitgemessen werden.

In der folgenden Tabelle 2 sind die über PCS bestimmten, mittleren Diffusionskoeffizienten D sowie die hieraus mittels mathematischer Modelle (Cum- und Contin-Methode) berechneten, mittleren Partikelradien r_p der Basis-Sole 1A und 1B (Streu-

winkel: 90° und 60°; Start der Messung: 4 h nach der H₂O-Zugabe) angegeben. Sol-Synthesen s. Abschn. 4.2.1.

Tabelle 2: PCS-Untersuchungsergebnisse (Auswertemethoden: Cum- und Contin-Methode s. Abschn. 4.3.4) vom Basis-Sol 1A (ZR/ MAS/ H₂O/ 1-Propanol im MV von 1: 1,25: 2: 37,5) und Basis-Sol 1B (ZR/ MAS/ H₂O/ 1-Propanol im MV 1: 1,5: 2: 37,5) jeweils 4 h nach der H₂O-Zugabe bei Streuwinkeln von 90° und 60° und einer Temperatur von 20 °C. Angegeben sind die mittleren Diffusionskoeffizienten D und die daraus resultierenden, mittleren Partikelradien r_p . Sol-Synthesen s. Abschn. 4.2.1.

Probenbezeichnung (Modifizierung)	Streuwinkel θ [Grad]	Cum-Methode		Contin-Methode	
		D [$\mu\text{m}^2 / \text{s}$]	r_p [nm]	D [$\mu\text{m}^2 / \text{s}$]	r_p [nm]
Basis-Sol 1A	90	—	—	19,1 / 0,09	5,3 / 1114
	60	—	—	19,1 / 0,11	5,3 / 878
Basis-Sol 1B	90	29,9	3,3	33,7	2,9
	60	25,8	3,85	32,0	3,1

Eine Probe des Basis-Sols 1A wurde mittels der PCS-Methode 4 Stunden nach der H₂O-Zugabe (s. Sol-Synthese 4.2.1) untersucht. Aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten konnte mittels der Contin-Methode und Streuwinkeln von 60° und 90° gleichermaßen ein mittlerer Partikelradius r_p von 5,3 nm bestimmt werden. Neben diesen nanopartikulären Strukturen wurden bei dieser Probe auch größere Cluster von 1114 nm (Streuwinkel: 90°) und 878 nm (60°) detektiert. Die Autokorrelationsfunktion des Basis-Sols 1A konnte mittels der Cum-Methode nur ungenügend angefitet werden, so dass über dieses Rechenmodell keine Messwerte angegeben werden können.

Die über die Contin-Methode bestimmten mittleren Partikelradien r_p des Basis-Sols 1B (Tabelle 2) waren mit 2,9 nm bei einem Streuwinkel von 90° und 3,1 nm bei 60° nahezu gleich. Die mittels Cum-Methode ermittelten r_p differierten ebenfalls mit 3,3 nm (90°) bzw. 3,85 nm (60°) nur unwesentlich. Die unterschiedlichen Rechenmodelle führten also zumindest beim Basis-Sol 1B zu vergleichbaren Messergebnissen. Die Unabhängigkeit der Messergebnisse vom Streuwinkel konnte bei diesen Untersuchungen unter den oben beschriebenen Bedingungen im Rahmen der Messgenauigkeit verifiziert werden.

Beim Vergleich der ermittelten Partikelradien r_p von Basis-Sol 1A und 1B wurde deren unterschiedlicher Methacrylsäure-Anteil deutlich. Während sich beim Basis-Sol 1B aufgrund des relativ hohen MAS-Anteils (MV von MAS / ZR: 1,5 zu 1) nur relativ kleine Partikel (hydrodynamischer Radius: ca. 3 nm) bilden konnten, zeigte das vergleichsweise niedrigere MAS / Zr Molverhältnis (1,25 : 1) beim Basis-Sol 1A erwartungsgemäß größere Partikel sowie teilweise Agglomeratbildung. Ursache hierfür war die größere Anzahl an hydrolysierbaren Propoxygruppen des ZR im Basis-Sol 1A und die dadurch erhöhten Kondensationsmöglichkeiten zwischen teilkondensierten, partikulären Einheiten.

Insgesamt lassen die PCS-Messergebnisse den Schluss zu, dass sich durch den im letzten Abschnitt beschriebenen Syntheseweg nanopartikuläre Strukturen in den Basis-Solen gebildet haben. Zur Verifizierung dieser Messergebnisse wurden die Basis-Sole sowie modifizierte Spezies mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im übernächsten Abschnitt (5.1.2.5) vorgestellt. Um eine längere Verarbeitbarkeit (Topfzeit) der Sole und eine im Hinblick auf den späteren Elektrophoreseprozess (s. Abschn. 5.3) höhere elektrophoretische Mobilität der Partikel zu erreichen, wurden den Basis-Solen verschiedene Oberflächenmodifikatoren zugegeben. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

5.1.2.3 Oberflächenmodifikation der Basis-Sol-Partikel

In den vorherigen Abschnitten wurde die neuentwickelte Synthese der Basis-Sole 1A und 1B erläutert, der Reaktionsverlauf einzelner Syntheseschritte mittels IR- und Flüssig- ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht sowie eine PCS-Partikelgrößenbestimmung durchgeführt. In diesem Abschnitt werden die Basis-Sole mit verschiedenen Oberflächenmodifikatoren kombiniert und auf Kompatibilität untersucht. Das Ziel dieser gezielten Oberflächenmodifizierung war die Erhöhung der Oberflächenladungsdichte bzw. elektrophoretischen Mobilität der Partikel im Hinblick auf den spä-

ter folgenden Elektrophoreseprozess (Abschnitt 5.3). Neben dem elektrophoretischen Aspekt wäre aufgrund einer verbesserten elektrostatischen (oder elektrosterischen) Stabilisierung (s. Abschnitt 2.2.2) der Sole eine längere Topfzeit bzw. Verarbeitbarkeit die Folge.

Eine Erhöhung der Oberflächenladungsdichte kann durch gezielte Oberflächenfunktionalisierung der Sol-Partikel infolge einer physikalischen und/oder chemischen Anbindung von protonierbaren Gruppen sowie durch Verringerung des pH*-Werts (= pH-Wert in nicht-wässrigen Medien) erreicht werden. Die für die Oberflächenmodifizierung der Partikel gesuchten Oberflächenmodifikatoren (OM) mussten bestimmte Eigenschaften aufweisen. Sie sollten:

- kompatibel mit den Basis-Solen sein
- über Hydrolyse-Kondensations-Reaktionen mit der Partikeloberfläche vernetzbar sein oder eine Anbindung über Adsorption (dipolare oder elektrostatische Wechselwirkungen) ermöglichen
- die Basis-Sole über elektrostatische oder elektrosterische Eigenschaften (s. Abschn. 2.2.2) stabilisieren können
- wenn möglich protonierbare reaktive Gruppen zur Erhöhung des Zeta-Potenzials bzw. der elektrophoretischen Mobilität der Partikel enthalten
- mit den organischen / organisch-anorganischen Matrices (s. Nanokomposit-Synthese in Abschnitt 5.2) kompatibel sein.

Erfolgversprechend erschien hinsichtlich einer Erhöhung der Oberflächenladungsdichte die Verwendung von aminofunktionellen Alkoxysilanen zu sein, da deren Amino-Gruppe nach einer Protonierung als potenzielle Ladungsträger fungieren könnten. In dem folgenden Bild 11 sind mögliche Reaktionen zwischen Alkoxysilanen und den Basis-Solen aufgezeigt.

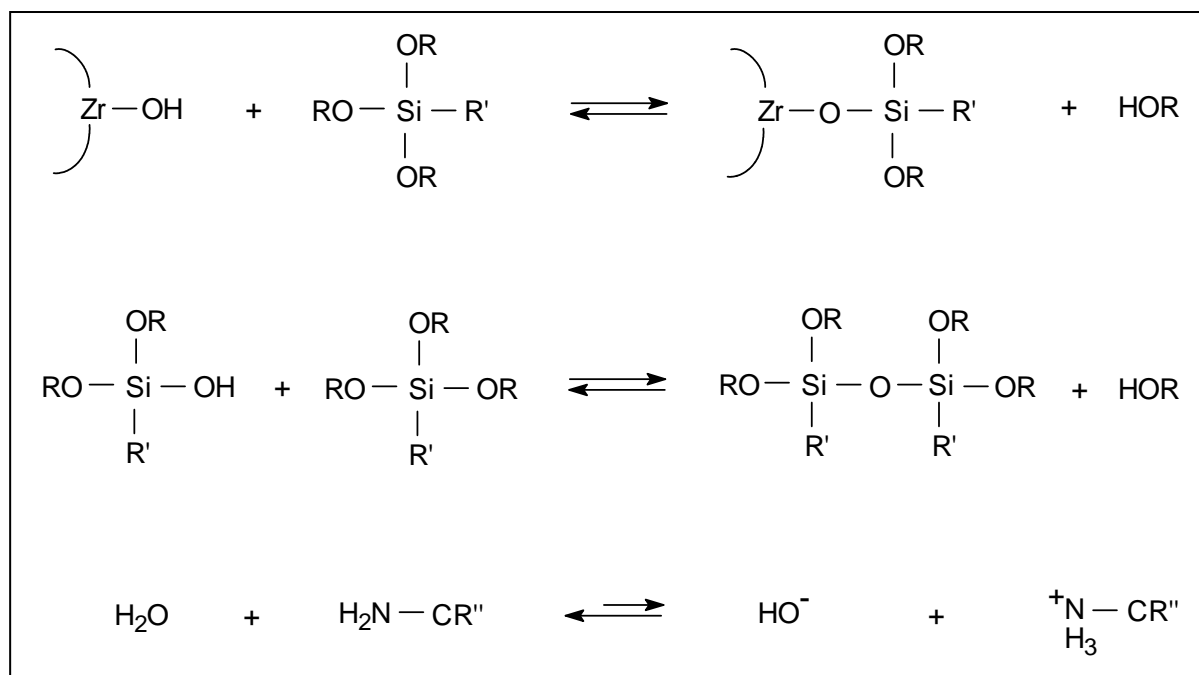


Bild 11: Mögliche Reaktionen zwischen aminofunktionellen Alkoxysilanen ($R = \text{H}$, Alkyl; $R' =$ aminofunktionalisierter organischer Rest; $R'' =$ organisch / anorganischer Rest) und den Basis-Solen 1A und 1B.

Die Anbindung zwischen OM bzw. Aminoalkoxysilan und Partikeloberfläche kann, wie in der ersten Reaktionsgleichung in Bild 11 dargestellt, über eine sogenannte Heterokondensation erfolgen. Die Reaktion zwischen den reaktiven Alkoxygruppen des Aminoalkoxysilans ($R = \text{H}$, Alkyl) und den Zr-OH-Gruppen der Partikeloberfläche führt unter Abspaltung von Wasser oder Alkohol zu einer sauerstoffverbrückten Heterometallbindung Zr-O-Si. Der messtechnische Nachweis kovalenter Si-O-Zr-Verbindungen ist schwierig, könnte aber mit einigem Aufwand über ^{17}O -NMR-Spektroskopie [81,89,110-113] untersucht werden. Die IR-Spektroskopie hingegen liefert in den meisten Fällen keinen eindeutigen Nachweis, da sich die charakteristische Streckschwingung der Si-O-Zr-Bindungen ebenso wie die der Si-OH-Bindungen bei ca. 950 cm^{-1} befindet [114-117].

Die nicht auszuschließende Homokondensation zwischen Oberflächenmodifikator-Molekülen wird durch die zweite Reaktionsgleichung verdeutlicht. Eine Oberflächenmodifizierung der ZrO_2 -Partikel würde hierdurch jedoch nicht grundsätzlich verhin-

dert, da sich die teilkondensierten Aminoalkoxysilane „hüllenartig“ um die Partikel legen können. Gründe hierfür sind ionische und elektrostatische Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OM und der Partikeloberfläche. In sauren Medien und unter Anwesenheit von Restwasser (KFT-Messung s. S. 66) sollten die Aminogruppen der Aminoalkoxysilane entsprechend ihrer Basizität größtenteils protoniert als Ammonium-Gruppen (s. 3. Reaktionsgleichung in Bild 11) vorliegen. Bei erfolgreicher Anbindung an die Partikeloberfläche hätte die Protonierung eine erhöhte elektrophoretische Mobilität (bzw. Zeta-Potenzial) und verbesserte elektrostatische Abschirmung (Erhöhung des Zeta-Potenzials) der Partikel im Sol zur Folge (s. Abschn. 2.2.2). Die organischen Reste der Aminoalkoxysilane würden hingegen eine sterische Stabilisierung der Sole bewirken. Ein messtechnischer Nachweis einer Anbindung der Oberflächenmodifikatoren an die Partikeloberflächen wird in Abschnitt 5.1.2.5 durch Messung (Laser-Doppler-Anemometrie) und Vergleich der elektrophoretischen Mobilität unterschiedlich modifizierter Sol-Systeme erbracht werden.

In einer ersten Screeningphase wurden vier unterschiedliche Aminoalkoxysilane sowie 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) als potenzielle Oberflächenmodifikatoren der Basis-Sole 1A / 1B (ZR / OM Molverhältnis: 10 zu 1) untersucht. MPTS wurde in diese Versuchsreihe mitaufgenommen, da bei der später beschriebenen Nanokomposit-Synthese (s. Abschnitt 5.2) auch MPTS-basierte Matrices untersucht werden. Die folgende Tabelle 3 enthält die Namen, Strukturformeln und Abkürzungen der eingesetzten Oberflächenmodifikatoren.

Tabelle 3: Name, Strukturformel und Abkürzung der verwendeten Oberflächenmodifikatoren.

Name	Strukturformel	Abkürzung
3-Aminopropyltrimethoxysilan	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	APT MOS
3-Aminopropyltriethoxysilan	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{CO}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	APTEOS
N-Methylaminopropyltrimethoxysilan	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	MAPT MOS
3-Aminopropylmethyldiethoxysilan	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	APMDEOS
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Si} - \text{O} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$	MPTS

Die dargestellten OM unterscheiden sich unter anderem durch ihre Alkoxygruppen; hierbei zeichnen sich Ethoxy-Gruppen im Vergleich zu Methoxy-Gruppen durch eine niedrigere Hydrolysegeschwindigkeit ($\text{APT MOS} \approx \text{MAPT MOS} > \text{APTEOS}$) aus. Neben einer unterschiedlichen Anzahl an reaktiven Ethoxy-Gruppen (APMDEOS im Vergleich zu APTEOS) unterschieden sich die untersuchten OM zudem in ihrer Basizität ($\text{MAPT MOS} > \text{APTEOS} \approx \text{APMDEOS} \approx \text{APT MOS}$).

Neben den OM wurde die Zeitdauer zwischen dem Beginn der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen (Basis-Sol-Synthese) bzw. des Partikelwachstums und der Zugabe des OM variiert. Die OM wurden hierbei in einem relativ frühen (nach 3 h) und einem relativ späten (nach 21 h bzw. ca. 6 h vor der Agglomeration des Basis-Sols

1B) Wachstumsstadium der Partikel zugegeben. Insgesamt bestand das Ziel der Versuchsreihe (s. Tabelle 4) darin, anhand der beobachteten Topfzeiten (= Zeitdauer zwischen Wasserzugabe und Eintrübung der Sole) stabile bzw. kompatible Sol-Systeme (Basis-Sol + OM) für die nachfolgenden Untersuchungen (Zugabe von Säuren, Bestimmung der elektro-phoretischen Mobilität) zu bestimmen.

Tabelle 4: Vergleich der beiden Basis-Sole 1A und 1B nach Zugabe verschiedener Oberflächenmodifikatoren (Aminoalkoxysilane und MPTS) nach 3 bzw. 21 h Reaktionszeit zwischen H₂O- und Oberflächenmodifikatorzugabe. Zr-Sol-Synthesen s. Abschn. 8.5.

Ansatz-Nr.	Precursor Molverhältnis Lösungsmittel	Zeit (h) zwischen H ₂ O- und OM- Zugabe	Beobachtung (Topfzeit) nach Zugabe des OMs
BasisMod1A-1	ZR/ MAS/ H ₂ O/ APTMOS 1: 1,25: 2: 0,1 1-Propanol	3	Eintrübung nach 2 min
—		—	—
BasisMod1A-2	ZR/ MAS/ H ₂ O/ MAPTMOS 1: 1,25: 2: 0,1 1-Propanol	3	Transluzent nach ca. 9 Std.
—		—	—
BasisMod1A-3	ZR/ MAS/ H ₂ O/ APTEOS 1: 1,25: 2: 0,1 1-Propanol	3	Sofort agglomeriert
—		—	—
BasisMod1A-4	ZR/ MAS/ H ₂ O/ APMDEOS 1: 1,25: 2: 0,1 1-Propanol	3	Eintrübung nach ca. 9 Std.
—		—	—
BasisMod1B-1	ZR/ MAS/ H ₂ O/ APTMOS 1: 1,5: 2: 0,1 1-Propanol	3	Eintrübung nach ca. 5,5 Tagen
BasisMod1B-2		21	Eintrübung nach 2 min
BasisMod1B-3	ZR/ MAS/ H ₂ O/ MAPTMOS 1: 1,5: 2: 0,1 1-Propanol	3	Eintrübung nach ca. 4,5 Tagen
BasisMod1B-4		21	Eintrübung nach 10 min
BasisMod1B-5	ZR/ MAS/ H ₂ O/ APTEOS 1: 1,5: 2: 0,1 1-Propanol	3	Sofort agglomeriert
BasisMod1B-6		21	Sofort agglomeriert
BasisMod1B-7	ZR/ MAS/ H ₂ O/ APMDEOS 1: 1,5: 2: 0,1 1-Propanol	3	Eintrübung nach ca. 24 Std.
BasisMod1B-8		21	Eintrübung nach 6 Std.
BasisMod1B-9	ZR/ MAS/ H ₂ O/ MPTS 1: 1,5: 2: 0,1 1-Propanol	3	Eintrübung erst nach ca. 1 Monat

Im Rahmen der Ablesegenauigkeit konnten bei pH*-Wert-Messungen keine signifikanten Unterschiede zu den Basis-Solen ohne OM festgestellt werden und sind deshalb nicht explizit angegeben. Die Zugabe von Aminoalkoxysilanen zu Basis-Solen 1A führte in allen Fällen zu einer Verschlechterung der Topfzeit, so dass diese Systeme im Folgenden nicht weiter verwendet werden.

Die verschiedenen Modifizierungen der Basis-Sole 1B zeigten sehr unterschiedliche Ergebnisse. Im Vergleich zum unmodifizierten Basis-Sol 1B mit einer Topfzeit: von ca. 27 h führte die OM-Zugabe nach 21 h (im Gegensatz zu der Versuchsreihe mit 3 h) Reaktionszeit mit einer Ausnahme (APMDEOS) zu insgesamt geringeren Topfzeiten. Das im Vergleich zu den anderen OM reaktionsträge APMDEOS hatte scheinbar keinen Einfluss auf die Topfzeit des Basis-Sols 1B, da sie in der Summe gleich der ohne Zugabe von OM war. Im Vergleich der Topfzeiten von MAPTMOS, APTMOS und APTEOS (nach 3 h Reaktionszeit) verlängerten die schnell hydrolysierenden MAPTMOS und APTMOS die Topfzeiten im Vergleich zum reinen Basis-Sol 1B um das ca. fünffache (APTMO) bzw. vierfache (MAPTMOS), während das Sol mit dem langsam hydrolysierenden APTEOS sofort ausfiel. Letztere Reaktion ist schwer zu interpretieren. Beim APTMOS und MAPTMOS kann hingegen aufgrund deren verlängerten Topfzeiten auf eine Partikelanbindung geschlossen werden. Die unterschiedliche Basizität zwischen APTMOS und MAPTMOS schien keinen gravierenden Einfluss auf die Reaktion im untersuchten pH*-Bereich zu haben, obwohl die Topfzeit bei dem etwas weniger sauren System (MAPTMOS) im Vergleich zum APTMOS-modifizierten System um ca. 24 h verkürzt war, was eventuell durch eine geringere elektrostatische Stabilisierung erklärt werden könnte.

Im Gegensatz zu den Zr-Solen mit Aminoalkoxysilanen als OM sowie den reinen Basis-Solen wird die Topfzeit durch Zugabe von MPTS (> 1 Monat) deutlich erhöht. Ursache hierfür wird höchstwahrscheinlich eine verbesserte sterische Abschirmung zwischen den Partikeln infolge einer Oberflächenbelegung mit MPTS gewesen sein. In Abschnitt 5.1.2.1 konnte bereits mittels IR-Spektroskopie gezeigt werden, dass auch 4 Stunden nach dem Beginn der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen sich (im Rahmen der Messgenauigkeit) keine freie Methacrylsäure im Basis-Sol 1B gebildet hatte. Eine weitere IR-spektroskopische Untersuchung sollte darüber Aufschluss geben, ob die MPTS-Oberflächenmodifizierung zu einer Verdrängung von Methacryl-

säure an der Partikeloberfläche geführt hat. Das folgende Bild 12 enthält die IR-Spektren (Ausschnitt) von einem MPTS-modifizierten und einem reinen Basis-Sol 1B. Als Referenz dient eine MPTS / 1-Propanol Lösung, deren Molverhältnis identisch ist mit dem im MPTS-modifizierten Basis-Sol 1B.

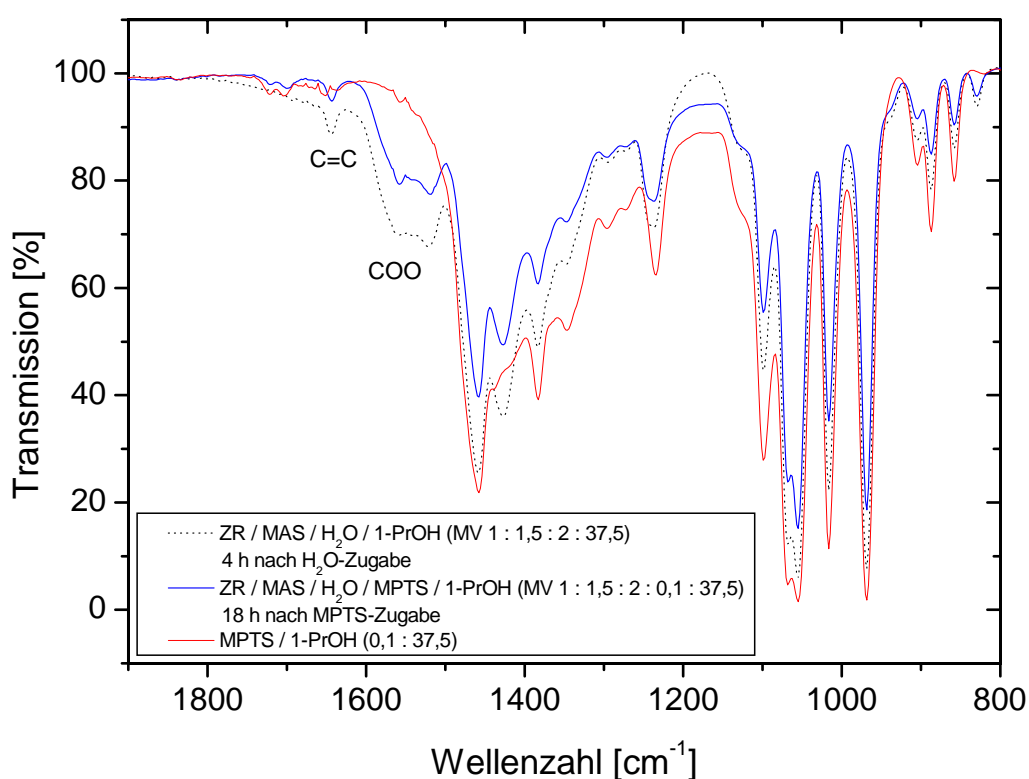


Bild 12: IR-Spektren (Ausschnitt) vom Basis-Sol 1B [(Zr/ MAS/ H₂O/ 1-Propanol; MV 1: 1,5: 2: 37,5; 4 h nach der H₂O-Zugabe) gestrichelt], vom MPTS-modifizierten Basis-Sol 1B [(Zr/ MAS/ H₂O/ MPTS/ 1-Propanol; MV 1: 1,5: 2: 0,1: 37,5; 18 h nach der MPTS-Zugabe) blau] sowie einer als Referenz dienenden MPTS/ 1-Propanol Lösung [(MV 0,1: 37,5) rot]. Die flüssigen Proben wurden zwischen zwei NaCl-Fenstern in Transmission vermessen.

In Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum (gestrichelt) des unmodifizierten Basis-Sols 1B (s. auch Abschnitt 5.1.2.1) kann auch im IR-Spektrum (blau) des MPTS-modifizierten Basis-Sols 1B (ZR/ MAS/ H₂O/ MPTS/ 1-PrOH; MV 1 : 1,5 : 2 : 0,1 : 37,5) 18 h nach der Zugabe des Oberflächenmodifikators keine charakteristische Säurebande bei 1695 cm⁻¹ bzw. frei vorliegende Methacrylsäure nachgewiesen werden. Die beiden im IR-Spektrum (blau) des MPTS-modifizierten Basis-Sols auftre-

tenden Schwingungsbanden bei 1705 und 1720 cm^{-1} sind ebenfalls im IR-Spektrum (rot) der MPTS / 1-PrOH Vergleichslösung (gleiches MV wie im MPTS-modifizierten Basis-Sol 1B) nachzuweisen und gehören damit nicht zur Methacrylsäure sondern zum MPTS. Eine weitere, im Anhang 8.6 (Bild 29) aufgeführte IR-Untersuchung wurde 7 Tage nach Zugabe von MPTS zum Basis-Sol 1B durchgeführt. In Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum (Bild 12) des MPTS-modifizierten Basis-Sols 1B, welches 18 h nach der MPTS-Zugabe aufgenommen wurde, ist auch nach 7 Tagen keine freie Methacrylsäure nachweisbar.

Zudem wurde 2 Stunden nach der MPTS-Zugabe (bzw. 6 h nach der H_2O -Zugabe) zum Basis-Sol eine Karl-Fischer-Titration (s. auch Abschn. 4.3.11) durchgeführt. Der Restwassergehalt in diesem Sol wurde hierbei auf ca. 46 % der ursprünglich zugegebenen Wassermenge bestimmt. Der effektive Wasserverbrauch lässt sich aus dieser Größe allerdings nicht genau berechnen, da die während der Basis-Sol-Synthese durch Kondensation freiwerdende Wassermenge unbekannt ist. Aufgrund dieses relativ hohen Restwassergehalts (ursprüngliches H_2O / OM Molverhältnis im Sol: 20 zu 1) sollten auch die Aminogruppen der aminofunktionalisierten Sol-Systeme größtenteils protoniert als Ammonium-Gruppen vorliegen (s. auch Bild 11).

Zusammenfassend haben die Untersuchungen gezeigt, dass das Basis-Sol 1A auch durch Zugabe von Aminoalkoxysilanen nicht hinreichend stabilisiert werden konnte und infolgedessen für weitere Untersuchungen nicht weiterverwendet wurde. Im Gegensatz dazu konnte die Topfzeit des Basis-Sols 1B nach 3 Stunden Reaktionszeit zwischen H_2O - und APTMOS-Zugabe fast verfünffacht und mit Zugabe von MAPTMOS vervierfacht werden. Keine nachweisbare Veränderung zeigte sich bei Zugabe von APMDEOS. Eine Topfzeit von mindestens 1 Monat und damit die beste stabilisierende Wirkung wurde mit einer MPTS-Modifizierung erreicht. Über IR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die Methacrylsäure auch nach der MPTS-Oberflächenmodifizierung im Komplex verbleibt und nicht abgespalten wird.

Die aus diesem Abschnitt als kompatibel hervorgegangenen Sol-Systeme werden, im Hinblick auf pH^* -Wert-abhängige Untersuchungen zur elektrophoretischen Mobilität (Abschnitt 5.1.2.5), im folgenden Abschnitt mit verschiedenen starken Säuren kombiniert und auf Kompatibilität untersucht werden.

5.1.2.4 Untersuchungen zur Kompatibilität zwischen Basis-Sol und starken Säuren

Neben einer guten Sol-Stabilität war eine hohe Oberflächenladungsdichte bzw. elektrophoretische Mobilität der Partikel erforderlich, damit in den relativ unpolaren organischen bzw. organisch-anorganischen Matrices (s. Nanokomposit-Herstellung in Abschnitt 5.2) während der Elektrophorese (Abschnitt 5.3) eine elektrophoretisch bedingte Wanderung der Nanopartikel einsetzen konnte. Da die Oberflächenladungsdichte der Partikel abhängig vom pH*-Wert des Mediums ist, wurde ein niedrigerer pH*-Wert (→ Erhöhung des positiven Zeta-Potenzials der Partikel) im Sol durch Zugabe starker Säuren angestrebt. Ausgewählt wurden hierfür Trichloressig- und Schwefelsäure, da sie auch in unpolaren Medien einen hohen Dissoziationsgrad aufweisen. Eine Protonierung der Partikeloberflächen könnte in diesem Fall entweder am Sauerstoffatom der Zr-OR-Gruppen (mit R: H, SiR', Propyl- sowie Methacrylat-Gruppen) oder, bei einer Oberflächenbelegung mit Aminoalkoxysilanen, am Stickstoff erfolgen.

Aus allen im vorherigen Abschnitt als stabil und kompatibel eingestuften Sol-Systemen wurden die MPTS- und APMDEOS-modifizierte Basis-Sole 1B für die folgenden Untersuchungen ausgewählt, da diese in Vorversuchen die beste Kompatibilität mit anderen Säuren und die besten elektrophoretischen Eigenschaften aufwiesen. In einem weiteren Screening (s. folgende Tabelle 5) wurde die Kompatibilität bzw. die Reaktion von unmodifizierten sowie MPTS-, APMDEOS- und MPTS-APMDEOS-modifizierten Basis-Solen 1B auf die Zugabe von in 1-Propanol verdünnter Schwefelsäure (1. Versuchsreihe) bzw. in 1-Propanol gelöster Trichloressigsäure (2. Versuchsreihe) untersucht und die sich ergebenden Topfzeiten verglichen.

Tabelle 5: Vergleich der Topfzeiten unterschiedlich modifizierter Partikel-Systeme des Basis-Sols 1B (Zr/ MAS/ H₂O im MV 1: 1,5: 2) nach Zugabe starker Säuren (Trichloressigsäure, Schwefelsäure). Zr-Sol-Synthesen s. Abschn. 8.5.

Proben-Bez.	Modifikator (OM) MV von Zr / OM / Säure	H ₂ SO ₄	Beobachtung und Topfzeit	CCl ₃ COOH
Basis-Mod1B-10	1: — : 0,5	✓	Transparentes Sol ⇒ Topfzeit > 1 Jahr (MV von 1: 1,5 ⇒ Topfzeit ca. 3 Wo)	✗ Sol flockt aus!
Basis-Mod1B-24	APMDEOS 1 : 0,1 : 0,5	✓	Transparentes Sol ⇒ Topfzeit > 3 Wo	✗ Sol flockt aus!
Basis-Mod1B-17	MPTS 1 : 0,1: 0,5	✓	Transparentes Sol ⇒ Topfzeit > 3 Wo	✗ Sol flockt aus!
Basis-Mod1B-31	APMDEOS / MPTS 1 : (0,1 : 0,1) : 0,5	✓	Transparentes Sol ⇒ Topfzeit > 3 Wo	✗ Sol flockt aus!

Die Zugabe von in 1-Propanol gelöster Trichloressigsäure (MV von CCl₃COOH/ 1-PrOH: 1 zu 25) führte bei allen untersuchten Systemen zu einem sofortigen Agglomerieren der Sole und wurde deshalb nicht weiter untersucht. Eine gute Kompatibilität zeigten hingegen alle untersuchten Systeme bei Zugabe einer konz. Schwefelsäure / 1-Propanol Lösung (MV 1 zu 25) bei einem Zr / H₂SO₄ Molverhältnis von 1 zu 0,5. Das zuvor unmodifizierte Basis-Sol 1B zeigte bei dieser Säurekonzentration die längste Topfzeit mit über einem Jahr. Bei gleicher Säurekonzentration kamen die modifizierten Basis-Sole 1B immerhin noch auf Topfzeiten von über 3 Wochen. Das folgende Bild 13 zeigt mögliche Reaktionen der (modifizierten) Basis-Sole auf die Säure-Zugabe.

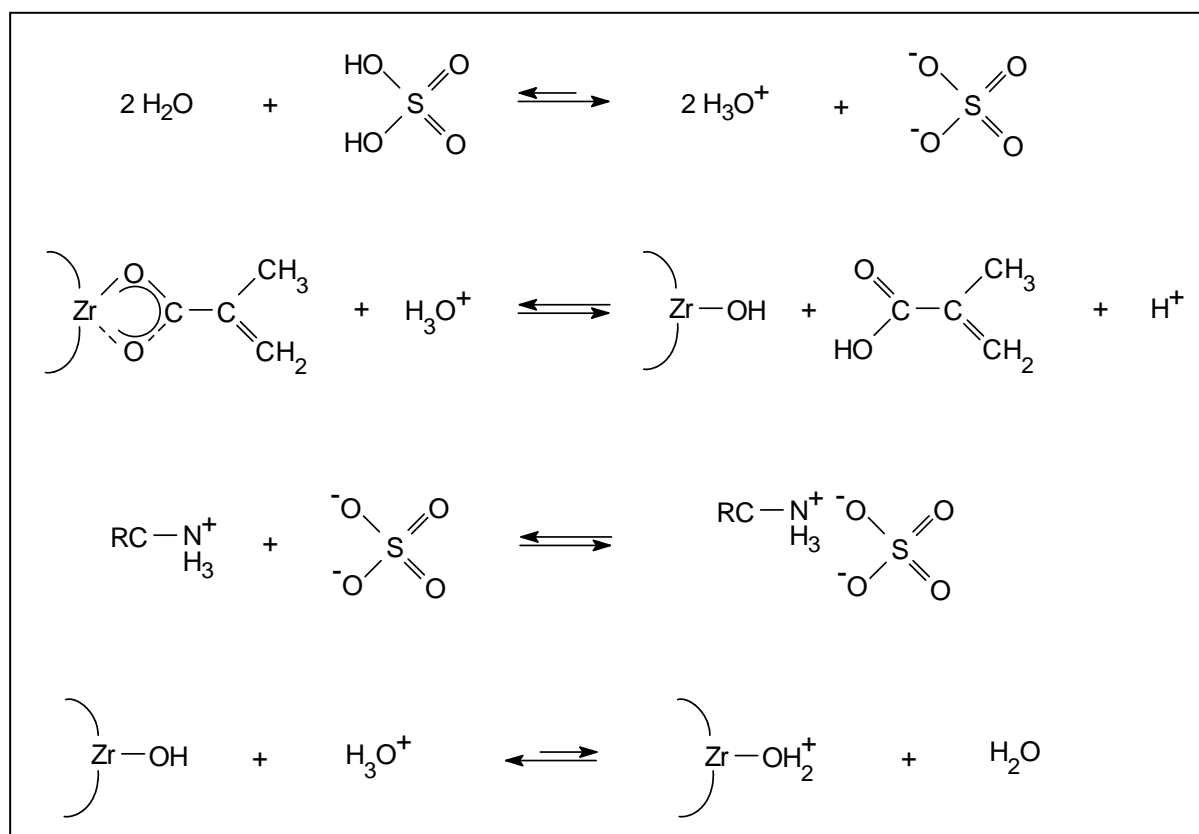


Bild 13: Mögliche Reaktionen bei der Zugabe von in 1-Propanol verdünnter Schwefelsäure (MV 25 : 1) zu unmodifizierten und aminoalkoxysilan-modifizierten Basis-Solen 1B.

Die erste Gleichung in Bild 13 beschreibt die Dissoziation der Schwefelsäure unter Mitwirkung des im letzten Abschnitt bestimmten Restwassers (ca. 46 % der ursprünglich hinzugegebenen Wassermenge) im Basis-Sol 1B unter Bildung von Sulfat- und Oxonium-Ionen. Die Sulfat-Ionen können ihrerseits mit Ammonium-Gruppen des APMDEOS zu Ammoniumsulfat reagieren (s. 3. Reaktionsgleichung). Die Oxonium-Ionen können entweder, wie es die 4. Reaktionsgleichung zeigt, ein Proton auf die Zr-OH-Gruppe übertragen oder (s. 2. Reaktionsgleichung) über einen elektrophilen Angriff den Zr / MAS Komplex unter Bildung freier Methacrylsäure spalten. Zum Nachweis dieser Reaktion wurde dem Basis-Sol 1B eine 1-Propanol / H₂SO₄ Lösung (MV 25 : 1) bei einem ZR / H₂SO₄ Molverhältnis von 1 zu 0,5 (BasisMod1B-10) zugegeben und 18 h nach der H₂SO₄-Zugabe IR-spektroskopisch untersucht. In dem folgenden Bild 14 werden die IR-Spektren von BasisMod1B-10 und dem Basis-Sol 1B mit dem einer MAS / 1-PrOH Vergleichslösung verglichen.

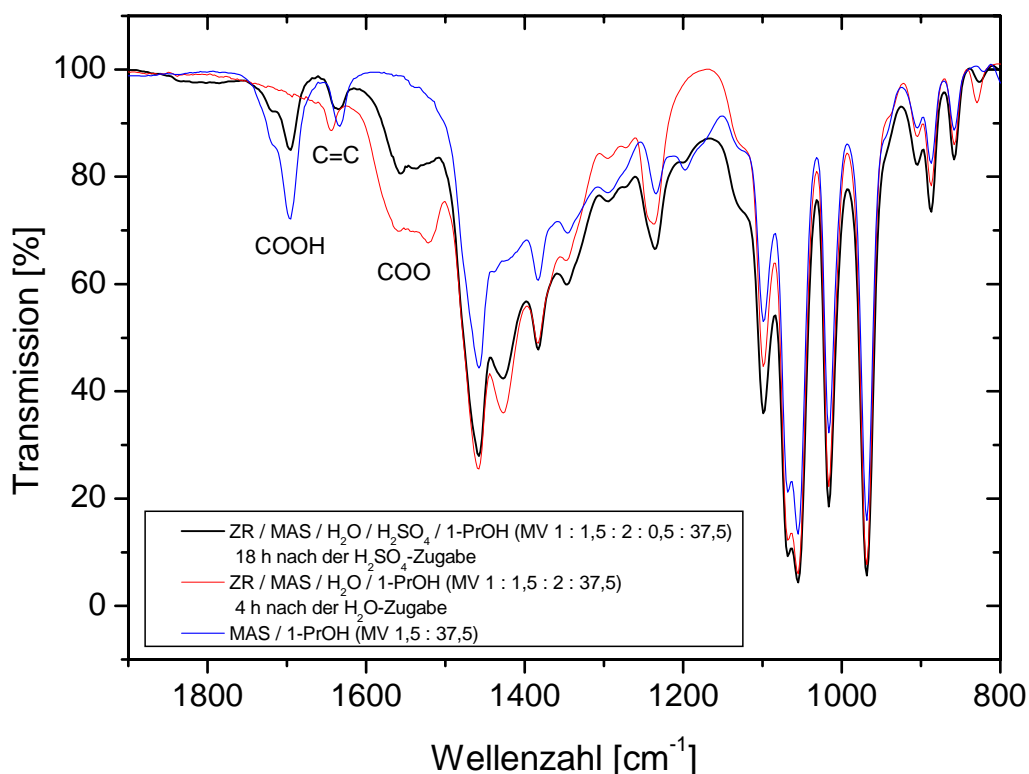


Bild 14: IR-Spektren (Ausschnitt) vom Basis-Sol 1B [(Zr/ MAS/ H₂O/ 1-Propanol; MV 1: 1,5: 2: 37,5; 4 h nach der H₂O-Zugabe) rot], BasisMod1B-10 [(Zr/ MAS/ H₂O/ H₂SO₄/ 1-Propanol; MV 1: 1,5: 2: 0,5: 37,5; 18 h nach der H₂SO₄-Zugabe) schwarz] sowie einer als Referenz dienenden MAS/ 1-Propanol Lösung [(MV 1,5: 37,5) blau]. Die flüssigen Proben wurden zwischen zwei NaCl-Fenstern in Transmission vermessen.

In dem IR-Spektrum (schwarz) von BasisMod1B-10 ist, im Gegensatz zum IR-Spektrum (rot) des reinen Basis-Sols 1B, eindeutig die für die freie Methacrylsäure charakteristische Säurebande bei 1695 cm⁻¹ nachzuweisen. Als Referenz dient hierbei das IR-Spektrum (blau) einer MAS / 1-Propanol Vergleichslösung [gleiches Molverhältnis (1,5 : 37,5) wie im BasisMod1B-10]. Die für die komplexierte Säure charakteristische Carboxylat-Schwingungsbande bei 1556 cm⁻¹ ist im IR-Spektrum von BasisMod1B-10 noch immer nachzuweisen, wenn auch im Vergleich zum IR-Spektrum des reinen Basis-Sols 1B mit weniger Intensität. Quantitativ lässt sich die Abnahme in der Intensität mit dem MAS / H₂SO₄ Molverhältnisses von 3 zu 1 (BasisMod1B-10) erklären. Insgesamt führt also die Zugabe von H₂SO₄ zu einer Dekomplexierung des

ZR / MAS Komplexes bzw. Freisetzung von Methacrylsäure. Dass es hierbei zu keiner Auflösung der partikulären Strukturen gekommen ist, sollte zuerst anhand der nachfolgenden PCS-Messung gezeigt werden.

In der folgenden Tabelle 6 sind die über Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) bestimmten mittleren Diffusionskoeffizienten D und die mittels mathematischer Modelle (Cum- und Contin-Methode) berechneten mittleren (hydrodynamischen) Partikelradien r_p von BasisMod1B-9 (MPTS-modifiziertes Basis-Sol 1B) und BasisMod1B-10 (Basis-Sol 1B + H₂SO₄) bei Streuwinkeln von 90° und 60° angegeben. Nähere Informationen zur Messmethode befinden sich in den Abschnitten 4.3.4 und 5.1.2.2. Die Sol-Synthesen sind im Abschn. 8.5 aufgeführt.

Tabelle 6: PCS-Untersuchungsergebnisse (Auswertemethoden: Cum- und Contin-Methode s. Abschn. 4.3.4) von einem MPTS-modifizierten [BasisMod1B-9: ZR/ MAS/ H₂O/ MPTS in 1-Propanol (MV von 1: 1,5: 2: 0,1)] und einem H₂SO₄-modifizierten Basis-Sol 1B [BasisMod1B-10: ZR/ MAS/ H₂O/ H₂SO₄ in 1-Propanol (MV von 1: 1,5: 2: 0,5)] bei Streuwinkeln von 90° und 60° und einer Temperatur von 20 °C. Angegeben ist der mittlere Diffusionskoeffizient D und der daraus resultierende mittlere Partikelradius r_p . Sol-Synthesen s. Abschn. 8.5.

Probenbezeichnung (Modifizierung)	Streuwinkel θ [Grad]	Cum-Methode		Contin-Methode	
		D [$\mu\text{m}^2 / \text{s}$]	r_p [nm]	D [$\mu\text{m}^2 / \text{s}$]	r_p [nm]
BasisMod1B-9 (MPTS)	90	28,6	3,4	31,6	3,1
	60	—	—	32,1	3,0
BasisMod1B-10 (H ₂ SO ₄)	90	—	—	23,2 / 0,8	3,4 / 103
	60	—	—	24,6 / 0,6	3,2 / 136

Zumindest im unteren Nanometerbereich differierten die über die Contin-Methode bestimmten mittleren Partikelradien von 3,1 nm und 3,0 nm (BasiMod1B-9) bzw. 3,4 nm und 3,2 nm (BasisMod1B-10) bei Streuwinkeln von jeweils 90° und 60° nur unwesentlich (s. Tabelle 6). Eine bimodale Größenverteilung wurde bei BasisMod1B-10 festgestellt, wobei neben den oben beschriebenen Werten noch ein mittlerer Partikelradius von 103 nm (Streuwinkel: 90°) bzw. 136 nm (Streuwinkel: 60°) gemessen wurde. Die unterschiedlichen Größen bei verschiedenen Streuwinkeln könnten auf nicht-sphärische Agglomerate hinweisen. Der über die Kumulanten (Cum)-Methode

bestimmte mittlere Partikelradius r_p von 3,4 nm (BasisMod1B-9; Streuwinkel: 90°) lag in der gleichen Größenordnung wie der über die Contin-Methode ermittelte Radius. Die bei den restlichen Untersuchungen erhaltenen Autokorrelationsfunktionen konnten über die Cum-Methode nur ungenügend angefitet werden und wurden deshalb in der Tabelle 6 nicht aufgeführt.

Der in Abschnitt 5.1.2.2 (Tabelle 2) bestimmte mittlere Partikelradius r_p des unmodifizierten Basis-Sols 1B (ca. 3,2 nm) war im Vergleich zu dem r_p der MPTS- und H_2SO_4 -modifizierten Basis-Sole 1B (ca. 3,1 und 3,3 nm) unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit dieser Untersuchungsmethode nahezu gleich. Die PCS-Messergebnisse von BasisMod1B-10 deuten daraufhin, dass sich die Nanopartikel durch die H_2SO_4 -Zugabe nicht aufgelöst haben. Um diese Annahme verifizieren zu können, wurde dieses Sol (neben anderen Sol-Spezies) mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Die Messergebnisse dieser Charakterisierungsmethode werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

5.1.2.5 TEM-Untersuchungen

Die in den letzten Abschnitten mittels der Photonenkorrelationsspektroskopie durchgeführten Partikelgrößenbestimmungen können aufgrund des verwendeten Messprinzips nur vage Vorstellungen über die tatsächlichen Größenverhältnisse der im Sol befindlichen nanopartikulären Strukturen liefern. Im Gegensatz dazu können mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, s. Abschn. 4.3.1) wesentlich detailliertere Aussagen über Größe und Morphologie der Partikel erhalten werden. Im Vorfeld der in der folgenden Tabelle 7 vorgestellten Versuchsreihe wurde eine TEM-Untersuchung an einem unmodifizierten Basis-Sol 1B durchgeführt. Partikuläre Strukturen konnten bei dieser Probe nicht nachgewiesen werden. Ursache hierfür war mangelnder Streuabsorptions-Kontrast aufgrund der grobvernetzten bzw. amorphen Struktur der Partikel, die wiederum aus der in Abschnitt 5.1.2.1 bewiesenen Hydrolysestabilität des Zr/ MAS Komplexes resultierte. Des Weiteren können Zusammenlagerungen und Kondensationsprozesse dieser amorphen Strukturen nach dem Abdampfen der Lösungsmittel während der Probenpräparation (s. Abschn.

4.3.1) nicht ausgeschlossen werden, so dass keine separaten, nanopartikulären Strukturen aufgelöst werden konnten. Um die Bildung partikulärer Strukturen zu katalysieren, wurden daraufhin Proben aus unmodifizierten und MPTS-modifizierten Basis-Solen 1B mit jeweils unterschiedlichem pH*-Wert bzw. H₂SO₄-Gehalt synthetisiert und für mindestens 4 Stunden bei 95 °C unter Rückfluss gekocht (Synthesen s. Abschnitt 8.5). In der folgenden Tabelle 7 werden die untersuchten Proben vorgestellt sowie kurze Bemerkungen zu deren Syntheseverlauf und TEM-Aufnahmen gegeben.

Tabelle 7: Molare Zusammensetzung der mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersuchten Proben sowie Bemerkungen zu deren Syntheseverlauf und TEM-Ergebnissen. Sol-Synthesen Abschnitt 8.5.

Sol-Zusammensetzung Molverhältnis Sol-Bezeichnung	Bemerkungen zum Syntheseverlauf	Bemerkungen zur TEM-Untersuchung
Zr / MAS / H ₂ O 1 : 1,5 : 2 Basis-Sol 1B*	Nach der H ₂ O-Zugabe wurde bei 95 °C unter Rückfluss gekocht ⇒ nach 1 h wurde das Sol trübe	Ohne Kochen konnten keine partikulären Strukturen nachgewiesen werden
Zr / MAS / H ₂ O / H ₂ SO ₄ 1 : 1,5 : 2 : 0,5 BasisMod1B-10*	Nach der H ₂ SO ₄ -Zugabe wurde 4 h bei 95 °C unter Rückfluss gekocht ⇒ Sol blieb transparent	Nachweis partikulärer Strukturen, s. Bild 16
Zr / MAS / H ₂ O / H ₂ SO ₄ 1 : 1,5 : 2 : 1 BasisMod1B-32	Nach der H ₂ SO ₄ -Zugabe wurde bei 95 °C unter Rückfluss gekocht ⇒ nach 1 h wurde das Sol trübe	—
Zr / MAS / H ₂ O / MPTS 1 : 1,5 : 2 : 0,1 BasisMod1B-9*	Nach der MPTS-Zugabe wurde 16 h bei 95 °C unter Rückfluss gekocht ⇒ Sol blieb transparent	Nachweis partikulärer Strukturen, s. Bild 15
Zr / MAS / H ₂ O / MPTS / H ₂ SO ₄ 1 : 1,5 : 2 : 0,1 : 0,5 BasisMod1B-17*	Nach der H ₂ SO ₄ -Zugabe wurde 4 h bei 95 °C unter Rückfluss gekocht ⇒ Sol blieb transparent	Keine eindeutige Aussage bzgl. Partikelbildung möglich
Zr / MAS / H ₂ O / MPTS / H ₂ SO ₄ 1 : 1,5 : 2 : 0,1 : 1 BasisMod1B-33	Nach der H ₂ SO ₄ -Zugabe wurde bei 95 °C unter Rückfluss gekocht ⇒ nach 2 h wurde das Sol trübe	—

Die in Folge der veränderten Syntheseführung (Kochen unter Rückfluss nach der Wasserzugabe) katalysierten Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen führten beim Basis-Sol 1B nach 1 Stunde Kochen zu einer milchigen Eintrübung, so dass auf eine TEM-Untersuchung verzichtet wurde. Ebenfalls trübe und nicht untersucht wurden die Sol-Spezies mit hohem H₂SO₄-Gehalt (BasisMod1B-32 und –33, Synthesen s. Abschnitt 8.5). Alle anderen in der Tabelle 7 vorgestellten Sol-Systeme blieben transparent und wurden mittels TEM untersucht.

Das folgende Bild 15 zeigt eine Hellfeld-TEM-Aufnahme vom MPTS-modifizierten Basis-Sol 1B (BasisMod1B-9*) im Streuabsorptions-Kontrast.

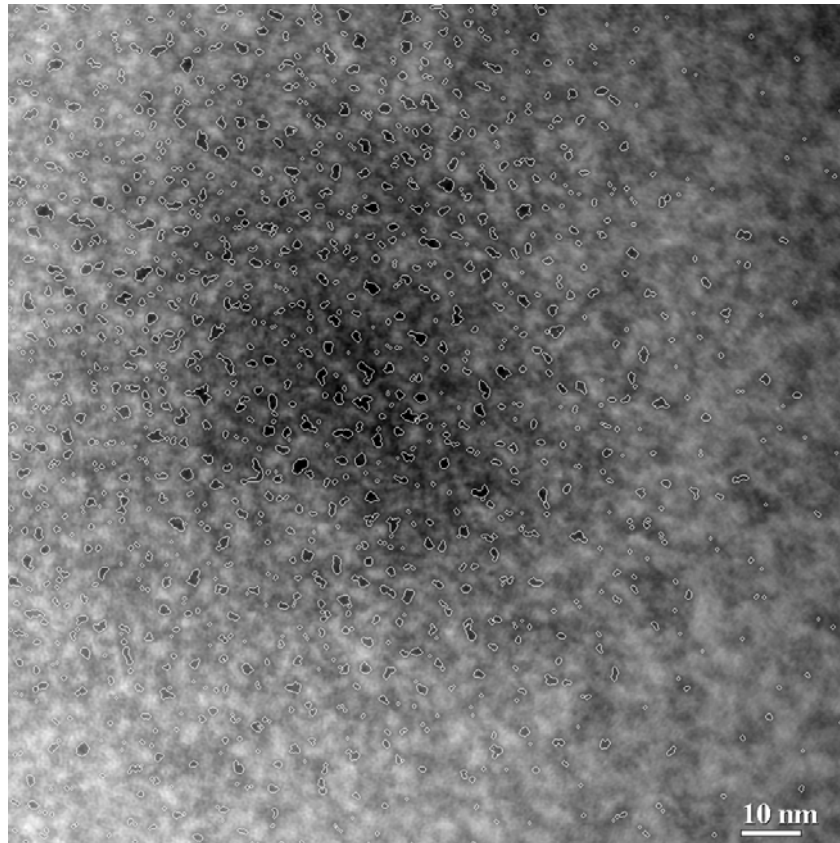


Bild 15: Bildbearbeitete (Tiefpass-Filterung, Kontrastverstärkung, Markierung der Partikelumrisse) Hellfeld-TEM-Aufnahme im Streuabsorptions-Kontrast vom MPTS-modifizierten Basis-Sol 1B (BasisMod1B-9; Zr / MAS / H₂O / MPTS / 1-PrOH im MV 1 : 1,5 : 2 : 0,1 : 37,5). Sol-Synthese s. Abschnitt 8.5.*

Die TEM-Aufnahme zeigt eine Anhäufung amorph partikulärer ZrO₂-Strukturen mit Partikelgrößen bis 4 nm im Durchmesser bei größtenteils unregelmäßiger Form. Zur Verdeutlichung wurden die Partikelumrisse mit Hilfe einer Bildbearbeitungsroutine markiert. Im Vergleich zum unmodifizierten Basis-Sol 1B verhindert die MPTS-Oberflächenmodifizierung offensichtlich während der Synthese und bei der Probenpräparation eine Zusammenlagerung der partikulären Strukturen. Der im letzten Abschnitt über PCS bestimmte, mittlere hydrodynamische Partikeldurchmesser von ca.

6 nm liegt unter Berücksichtigung der mitgemessenen Lösungsmittelschicht in der gleichen Größenordnung wie der mittels TEM ermittelte.

In einem nächsten Schritt wurde dem MPTS-modifizierten Basis-Sol 1B eine H₂SO₄ / 1-Propanol Lösung im Zr / H₂SO₄ Molverhältnis 1 zu 0,5 zugegeben. Bei einer anschließenden TEM-Untersuchung konnten keine partikulären Strukturen nachgewiesen werden. Zum Abschluss wurde das mit H₂SO₄ angesäuerte Basis-Sol 1B (BasisMod1B-10*: Zr / MAS / H₂O / H₂SO₄ / 1-PrOH im MV 1 : 1,5 : 2 : 0,5 : 37,5) mittels TEM untersucht. Das folgende Bild 16 zeigt eine Hellfeldaufnahme dieser Probe in Streuabsorptions-Kontrast.

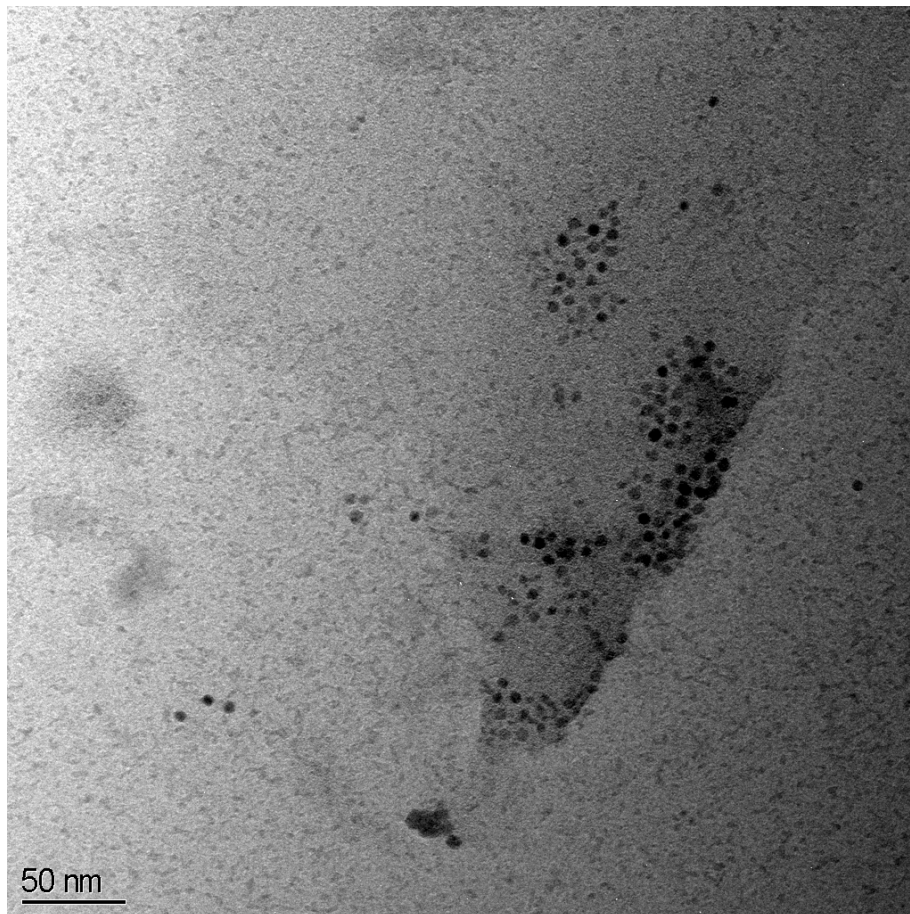


Bild 16: Hellfeld-TEM-Aufnahme in Streuabsorptions-Kontrast einer H₂SO₄-modifizierten Basis-Sol 1B Probe (BasisMod1B-10; Zr / MAS / H₂O / H₂SO₄ / 1-PrOH im MV 1 : 1,5 : 2 : 0,5 : 37,5). Sol-Synthese s. Abschnitt 8.5.*

Die TEM-Aufnahme zeigt nahezu monomodal verteilte, kugelförmige Partikel von ca. 4 nm Durchmesser. Mit den Ergebnissen dieser Untersuchung und unter Berücksichtigung der IR-Messergebnisse aus Abschnitt 5.1.2.4 (Bild 14), in denen die Freisetzung von zuvor gebundener Methacrylsäure durch Schwefelsäure bewiesen werden konnte, kann ein Auflösungsprozess der amorphen Strukturen infolge der Säurezugabe ausgeschlossen werden. Die Messergebnisse lassen viel mehr den Schluss zu, dass die hinzugegebene Schwefelsäure und die dadurch bedingte Freisetzung von Methacrylsäure zumindest in den äußeren Sphären der ursprünglich aus grobvernetzten Zr / MAS Einheiten zusammengesetzten, partikulären Strukturen zu einem Verdichtungsprozess geführt hat. Auch der mittels PCS in Abschnitt 5.1.2.2 auf ca. 6 nm bestimmte mittlere hydrodynamische Durchmesser der Partikel des Basis-Sols 1B stimmt mit den Ergebnissen der TEM-Untersuchung gut überein.

Bemerkenswert an diesem System ist des Weiteren die räumliche Verteilung der ZrO₂-Nanopartikel in Bild 16, da nahezu alle Partikel separat vorliegen und keine Tendenz zur Agglomeration zu erkennen ist. Die Ursache hierfür könnte eine elektrostatische Abschirmung der Partikel und eine hierdurch bewirkte Abstoßung untereinander aufgrund einer säurebedingten Oberflächenprotonierung der Partikel sein. Die im Vergleich zu den anderen untersuchten Solen mit Abstand längste Topfzeit von über einem Jahr ist ein weiteres Indiz hierfür. Eine Überprüfung dieser Vermutung ist Gegenstand der Untersuchungen im nächsten Abschnitt.

In den vorherigen Abschnitten konnten für das in Abschnitt 5.1.2.1 entwickelte Basis-Sol 1B kompatible Oberflächenmodifikatoren (Abschnitt 5.1.2.3) und zu den Sol-Systemen kompatible Säuren zur pH*-Variation (Abschnitt 5.1.2.4) bestimmt werden. Im nächsten Abschnitt wird die Anbindung dieser Oberflächenmodifikatoren an die Partikeloberfläche und deren Wirkung auf die elektrophoretische Mobilität der Sol-Partikel (in Abhängigkeit vom pH*-Wert) überprüft werden.

5.1.2.6 Untersuchungen zur elektrophoretischen Mobilität

Im Hinblick auf die spätere Elektrophoreseanwendung war eine hohe Oberflächenladungsdichte bzw. ein hohes Zeta-Potenzial der amorphen ZrO₂-Partikel erforderlich. Ein hohes Zeta-Potenzial führt bei konstantem elektrischen Feld zu einer hohen elektrophoretischen Mobilität der Partikel in der Matrix, verlängert dadurch die zurückgelegte Wegstrecke pro Zeit und verkürzt die Elektrophoresedauer pro Wegstrecke.

Die Untersuchungen zur elektrophoretischen Mobilität der Sol-Partikel wurden in der vorliegenden Arbeit mit einem Zetasizer (Fa. Malvern; s. Abschnitt 4.3.6) durchgeführt. Der Zetasizer bestimmt über Laser-Doppler-Anemometrie bzw. Streulichtmessungen als direkte Messgröße die elektrophoretische Mobilität. Das Zeta-Potenzial wird hingegen über ein Software-Programm (s. auch Abschn. 2.3) aus diesem Messwert und weiteren System-Parametern [Brechungsindex, Viskosität und Dielektrizitätskonstante (DK) des Mediums] berechnet. Die benötigten System-Parameter konnten analytisch mit den zur Verfügung stehenden Messmethoden nicht bestimmt werden, da eine Separation von Nanopartikeln und Medium bei den zu untersuchenden Zr-Solen unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich war. Aus diesem Grund wurden die Daten des reinen Lösungsmittels (1-Propanol) verwendet, was demzufolge nur zu einem angenäherten bzw. fehlerbehafteten Wert für das Zeta-Potenzial führen konnte. Dementsprechend wird im Folgenden nicht das Zeta-Potenzial sondern die elektrophoretische Mobilität μ_e als relevante Messgröße verwendet.

Für die folgenden Zetasizer-Untersuchungen wurden Sol-Systeme ausgewählt, die in den letzten Abschnitten gute Ergebnisse hinsichtlich Topfzeit und/oder Kompatibilität mit speziellen Oberflächenmodifikatoren sowie starken Säuren (Schwefelsäure) gezeigt haben. Ausgewählt wurden deshalb das MPTS-modifizierte (BasisMod1B-9), das APMDEOS-modifizierte (BasisMod1B-7) sowie das unmodifizierte Basis-Sol 1B. Um die Abhängigkeit der elektrophoretischen Mobilität der Partikel vom pH*-Wert der Sole untersuchen zu können, wurden von jedem Sol-System 8 Proben mit unterschiedlichem pH*-Wert hergestellt und jeweils in einer speziellen Dipzelle für nicht-wässrige Medien im Zetasizer untersucht. Der pH*-Wert der Proben wurde durch Zu-

gabe von in 1-Propanol verdünnter H_2SO_4 (MV 25 zu 1) sowie in 1-Propanol gelöster NaOH (MV 35 : 1) variiert. Es wurden 5 Proben mit H_2SO_4 / Zr Molverhältnissen zwischen 0,1 und 0,5 sowie 2 Proben mit NaOH / Zr Molverhältnissen von 0,1 und 0,3 hergestellt. Alle Synthesen sind in Abschnitt 8.5 mit den Probenbezeichnungen BasisMod1B-10 bis -16 für die Modifikationen des reinen Basis-Sols 1B, BasisMod1B-17 bis -23 für die Modifikationen der MPTS-modifizierten Spezies sowie Basis-Mod1B-24 bis -30 für die Modifikationen des APMDEOS-modifizierten Basis-Sols 1B aufgeführt. Um nahezu gleiche Messbedingungen gewährleisten zu können sowie ausreichend Zeit für die unterschiedlichen Sol-Synthesen zu haben, wurden alle Proben ca. 48 h nach Beginn der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen im Basis-Sol 1B (Synthese s. Abschnitt 4.2.1) mit dem Zetasizer untersucht.

In dem folgenden Bild 17 sind aus Skalierungsgründen und zur besseren Übersicht die Zetasizer-Messergebnisse der drei oben beschriebenen Probenreihen in separaten Funktionsgraphen (a, b, c) dargestellt. Aufgetragen wurde jeweils die elektrophoretische Mobilität der Sol-Partikel in Abhängigkeit vom pH^* -Wert der Proben. Der beim Ablesen des pH^* -Werts auf den pH-Indikatorstäbchen (s. auch Abschnitt 4.3.12) auftretende (absolute) Fehler wurde auf $\pm 0,5$ pH-Wert-Einheiten abgeschätzt. Die angegebenen Messwerte für die elektrophoretische Mobilität entsprechen dem Mittelwert von 10 hintereinander durchgeführten Messungen, wobei die eingezeichneten Fehlerbalken den absoluten Fehler dieser Messreihe repräsentieren. Der Funktionsgraph (d) setzt die Messergebnisse (elektrophoretische Mobilität) der drei untersuchten Systeme in Beziehung zum jeweiligen H_2SO_4 - bzw. NaOH-Gehalt der Proben.

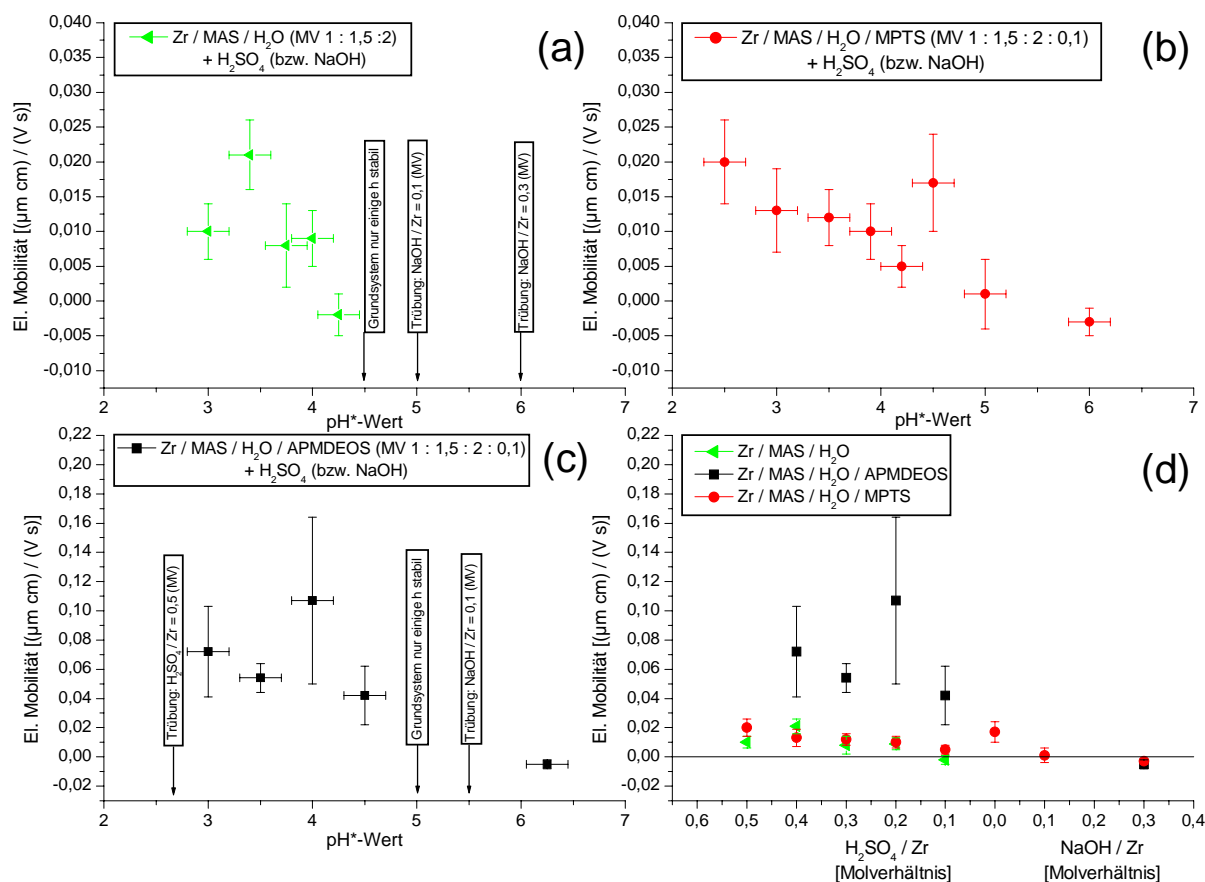


Bild 17: Abhängigkeit der elektrophoretischen Mobilität der Partikel vom pH*-Wert der mit H₂SO₄ / 1-PrOH bzw. NaOH / 1-PrOH Lösungen kombinierten Sol-Systemen [Graph (a): Basis-Sol 1B, Graph (b): MPTS-modifiziertes Basis-Sol 1B, Graph (c): APMDEOS-modifiziertes Basis-Sol 1B]. Funktionsgraph (d) enthält den zu den Messpunkten aus den Funktionsgraphen (a), (b) und (c) entsprechenden H₂SO₄- bzw. NaOH-Gehalt. Sol-Synthesen s. Abschn. 8.5 und Auflistung der Messwerte s. Abschnitt 8.6.

In dem Funktionsgraphen (a) ist die elektrophoretische Mobilität in Abhängigkeit vom pH*-Wert der mit H₂SO₄ bzw. NaOH versetzten Basis-Sole 1B aufgetragen. Es wurden nur die Proben mit dem Zetasizer untersucht, die bis zum Zeitpunkt der Messung (s. o.) stabil bzw. transparent geblieben waren. Das reine (ohne Zusatz von H₂SO₄ bzw. NaOH) Basis-Sol 1B konnte deshalb ebenso wenig vermessen werden wie die mit NaOH versetzten Proben. Die zuletzt genannten Proben wurden ca. 12 h

nach der NaOH-Zugabe trübe. Eine im Anhang 8.6 (Bild 30) aufgeführte IR-Messung hat ergeben, dass die Zugabe von NaOH zum unmodifizierten sowie zum MPTS-modifizierten Basis-Sol 1B zu einer, im Vergleich zum reinen Basis-Sol 1B, erhöhten Intensität der COO-Schwingungsbande bei 1650 cm^{-1} und zu keiner freien MAS geführt hat. Die Bildung von Natriummethacrylat ist hierbei wahrscheinlich, konnte allerdings IR-spektroskopisch nicht eindeutig nachgewiesen werden, da Referenzproben aus MAS / NaOH / 1-PrOH noch während der Synthese gelig und trübe wurden (Löslichkeitsprodukt von Natriummethacrylat in 1-PrOH wahrscheinlich zu gering). Eine Unterscheidung zwischen der COO-Schwingungsbande des Natriummethacrylats und der aus dem Zr / MAS Chelatkomplex resultierenden war deshalb schwierig.

Die mit Schwefelsäure versetzten Basis-Sol 1B Proben zeigten bei steigendem Schwefelsäure-Gehalt zumindest tendenziell einen Anstieg der elektrophoretischen Mobilität, wobei der Maximalwert von $0,021 (\pm 0,005) [(\mu\text{m}\cdot\text{cm}) / (\text{V}\cdot\text{s})]$ bei Basis-Mod1B-11 (H_2SO_4 / Zr Molverhältnis: 0,4) gemessen wurde. Der isoelektrische Punkt (IEP) dieses Systems lag ungefähr im pH^* -Bereich des reinen Basis-Sols 1B bei $\text{pH}^* 4,5$.

In dem Funktionsgraphen (b) ist die elektrophoretische Mobilität in Abhängigkeit vom pH^* -Wert der mit H_2SO_4 bzw. NaOH versetzten MPTS-modifizierten Basis-Sole 1B aufgetragen. Im Vergleich zur Messreihe des unmodifizierten Basis-Sols 1B [Funktionsgraph (a)] wurde beim MPTS-modifizierten Sol-System ein etwas höherer IEP (zwischen 5 und 5,5) beobachtet. Da alle Proben im untersuchten pH^* -Bereich (2,5 – 6) im Gegensatz zu den unmodifizierten Proben zum Zeitpunkt der Messung stabil (transparent) waren, konnte von einer erfolgreichen Anbindung von MPTS an die Partikeloberfläche und einer darauffolgenden sterischen Stabilisierung ausgegangen werden. Die lange Topfzeit von über einem Monat sowie die TEM-Aufnahmen (Abschnitt 5.1.2.5) von BasisMod1B-9 bekräftigten diese Behauptung. Der Wertebereich der gemessenen elektrophoretischen Mobilität stimmte mit dem vom Basis-Sol 1B nahezu überein. Die Werte stiegen hierbei nahezu kontinuierlich in Richtung kleinerer pH^* -Werte an, wobei ein maximaler Wert von $0,02 (\pm 0,006) [(\mu\text{m}\cdot\text{cm}) / (\text{V}\cdot\text{s})]$ bei einem H_2SO_4 / Zr Molverhältnis von 0,5 erreicht wurde. Eine Ausnahme bildete hierbei mit einem unerwartet hohen Wert von $0,017 (\pm 0,007) [(\mu\text{m}\cdot\text{cm}) / (\text{V}\cdot\text{s})]$ die ohne H_2SO_4 bzw. NaOH versetzte Probe (BasisMod1B-9).

In dem Funktionsgraphen (c) in Bild 17 ist die elektroforetische Mobilität in Abhängigkeit vom pH*-Wert der mit H₂SO₄ bzw. NaOH versetzten APMDEOS-modifizierten Basis-Sole 1B aufgetragen. Neben dem reinen APMDEOS-modifizierten Basis-Sol 1B (BasisMod1B-7) blieben auch die Proben mit einem H₂SO₄ / Zr Molverhältnis von 0,5 (BasisMod1B-24) sowie die mit einem NaOH / Zr Molverhältnis von 0,1 (BasisMod1B-28) bis zur Messung nicht stabil bzw. transparent und konnten deshalb im Zetasizer nicht untersucht werden. Die Eintrübungen der erst- und letztgenannten Proben können unter anderem dadurch erklärt werden, dass deren pH*-Werte genau im Bereich des IEP zwischen pH* 5 und 6 [s. auch Nulllinie im Funktionsgraph (d)] gelegen haben. Zudem hat die APMDEOS-Oberflächenmodifizierung der Sol-Partikel im Gegensatz zu den MPTS-modifizierten Partikeln [s. Funktionsgraph (b)] offensichtlich zu keiner höheren sterischen Stabilisierung der Systeme verglichen mit den unmodifizierten Partikeln [s. Funktionsgraph (a)] geführt.

Dass trotzdem eine Anbindung von APMDEOS an die Partikeloberflächen stattgefunden hat, belegen die gemessenen Werte der elektroforetische Mobilität dieses Sol-Systems. Sie liegen zum Teil um fast eine Größenordnung höher als die der beiden anderen Sol-Systeme. Auch hier ist die Tendenz zu steigenden el. Mobilitäts-Werten bei sinkendem pH*-Wert deutlich zu erkennen. Einen Maximalwert von 0,107 ($\pm 0,057$) [($\mu\text{m}\cdot\text{cm}$) / (V·s)] erreichte die BasisMod1B-27 Probe (H₂SO₄ / Zr Molverhältnis: 0,2). Die Messergebnisse lassen zudem den Schluss zu, dass die Zugabe von Schwefelsäure zu einer Protonierung der Aminogruppe des APMDEOS auf der Partikeloberfläche geführt hat und hierdurch eine wesentlich höhere elektroforetische Mobilität verglichen mit den anderen untersuchten Sol-Systemen erreicht werden konnte.

In dem später folgenden Abschnitt 5.2 wird die Kompatibilität zwischen den in diesem Abschnitt untersuchten Sol-Spezies und organischen bzw. organisch-anorganischen Matrices untersucht werden. Zetasizer-Untersuchungen konnten an diesen sogenannten Nanokompositen jedoch nicht mehr durchgeführt werden, da die Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze des Zetasizers liegen. Ursache ist die wesentlich höhere Viskosität und niedrigere Dielektrizitätskonstante der Matrices im Vergleich zu den alkoholischen Solen (s. auch 2.3).

Neben einer ausreichend langen Verarbeitungszeit (Topfzeit) der Sole und einer möglichst hohen elektroforetischen Mobilität der Nanopartikel ist deren Brechwert ein weiterer wichtiger Parameter im Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit. Aus diesem Grund wird im nächsten Abschnitt eine am Basis-Sol 1B (BasisMod1B-9) durchgeführte Spektrellellipsometer-Untersuchung beschrieben.

5.1.2.7 Spektrellellipsometer-Untersuchung

Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung eines Brechwertgradienten in einem Nanokomposit-Bulk durch Verschiebung von ZrO_2 -Nanopartikeln aufgrund eines extern angelegten elektrischen Feldes. Der ortsabhängige Brechwert in einem GRIN-Formkörper ist, neben dem Brechwert der Matrix, abhängig von der Konzentration und dem Brechwert der einzelnen ZrO_2 -Partikel. Sind die Brechwerte der Partikel und der reinen Matrix bekannt, ist eine Abschätzung des maximal erreichbaren Brechwertunterschiedes möglich. Die direkte Bestimmung eines Brechwertgradienten ist aus messtechnischen Gründen schwierig.

Aus diesem Grund wurden die amorphen ZrO_2 -Nanopartikel mittels Spektrellellipsometrie (s. Abschn. 4.3.5) untersucht. Hierfür wurde eine (transparente) Schicht des zu untersuchenden Zr-Sols auf einem Glasobjektträger appliziert. Verblieben Lösungsmittel und sonstige unerwünschten Reaktionsprodukte während der Messung in der Schicht, wäre der gemessene Brechwert in diesem Fall kleiner als der tatsächliche Brechwert der reinen Partikel. Aus diesem Grund wurde das beschichtete Substrat vor der Messung für 12 Stunden bei 180 °C in einem Ofen gelagert. Bei dieser Vorgehensweise handelt es sich um einen Kompromiss, da in diesem Temperaturbereich eine Verdichtung der Partikel (d. h. Erhöhung des Kondensationsgrades und Messung eines erhöhten Brechwerts) nicht ausgeschlossen werden kann. Luft-einschlüsse in der Schicht können bei dieser Messmethode allerdings nicht ausgeschlossen werden, so dass die gemessene Dispersionskurve (s. Bild 18) nur eine Annäherung (bzw. ein Minimalwert) sein kann und der tatsächliche Brechwert der Partikel höher ist.

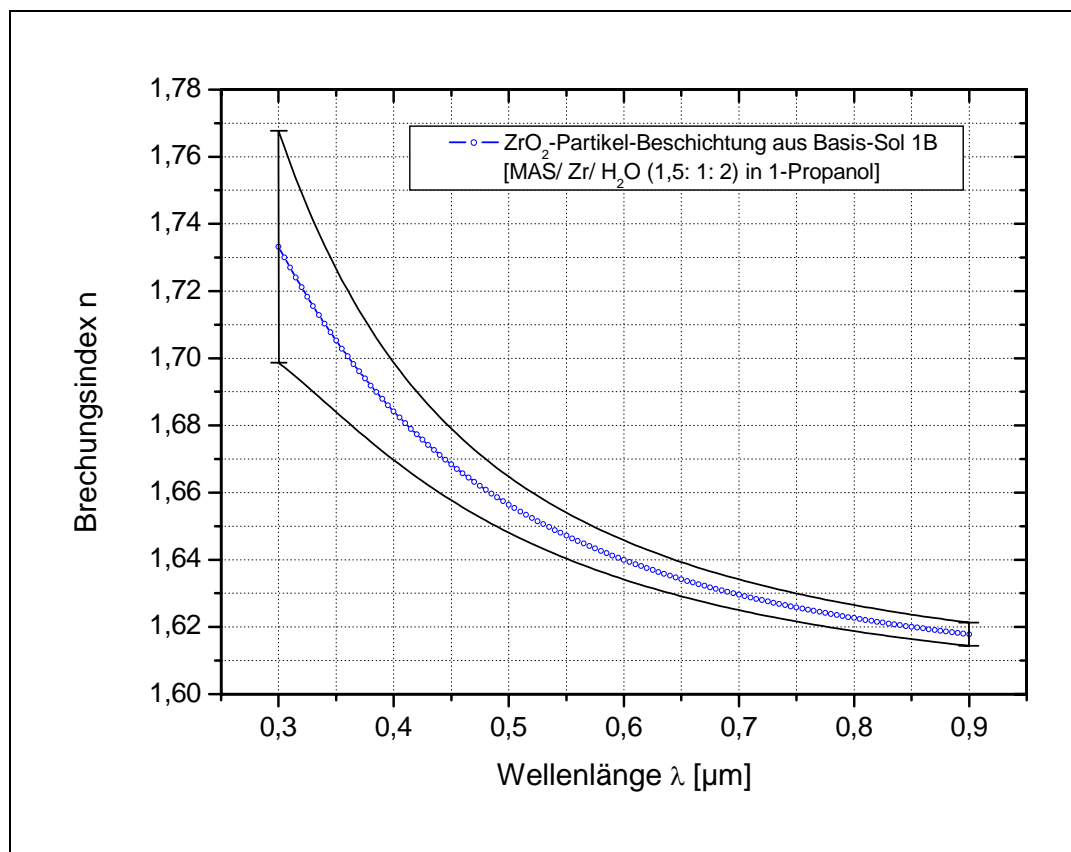


Bild 18: Spektralellipsometrische Brechwertbestimmung einer Basis-Sol 1B (Sol-Synthese s. Abschn. 4.2.1) Schicht (18 h bei 180 °C gehärtet) auf einem Glasobjektträger-Substrat in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Das Bild 18 zeigt die spektralellipsometrisch bestimmte Dispersionskurve einer MAS-stabilisierten ZrO₂-Partikel-Beschichtungen [Schichtdicke: (502 ± 2) nm] aus dem Basis-Sol 1B. Die eingezeichneten Fehlerbereiche wurden über die vom Hersteller des Messgerätes angegebenen prozentualen Messfehler der einzelnen Cauchy-Parameter (s. Abschn. 4.3.5) berechnet und gelten unter der Annahme einer reinen ZrO₂-Beschichtung (100 Vol.-%) ohne Lufteinschlüsse. Der tatsächliche Brechwert n_D ($\hat{=} n(589,29 \text{ nm})$) der Partikel betrug somit, unter Einbeziehung der Lufteinschlüsse in der Schicht, mindestens $1,641 \pm 0,006$ $\{n_e [\hat{=} n(546,1 \text{ nm})] > 1,648 \pm 0,007\}$.

5.1.2.8 Zusammenfassung

Im Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit konnte durch Zusammenstellung geeigneter Precursor und einer den Anforderungen angepassten Syntheseführung ein transparentes ZrO₂-Partikel-Sol (Basis-Sol 1B) mit einer Topfzeit von ca. 27 h entwickelt werden. Die Synthese basiert auf Kondensationsreaktionen von hydrolysierten Zr / MAS Chelatkomplexen, deren Hydrolysestabilität mittels FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Die Bildung nanopartikulärer Strukturen konnte an einem MPTS-modifizierten Basis-Sol 1B (Basis-Mod1B-9: Zr / MAS / H₂O / MPTS im MV 1 : 1,5 : 2 : 0,1; Topfzeit: ca. 1 Monat) über Photonenkorrelationsspektroskopie (hydrodynamischer Durchmesser: ca. 6 nm) sowie über Transmissionselektronenmikroskopie (Ø: bis 4 nm) nachgewiesen werden.

Eine hohe Partikeloberflächenladungsdichte bzw. elektrophoretische Mobilität (Zetapotenzial) der Partikel zu generieren war das Ziel weiterer Sol-Synthesen unter Variation der Oberflächenmodifikatoren und des pH*-Werts. Stabile bzw. kompatible Sol-Systeme ließen sich hierbei neben dem unmodifizierten und dem MPTS-modifizierten Basis-Sol 1B auch mit einem APMDEOS-modifizierten System in einem pH*-Wertbereich zwischen 2 und 6 durch Zugabe von H₂SO₄ bzw. NaOH erreichen. Anschließend konnte durch Messung der el. Mobilität dieser Sol-Systeme mittels Laser-Doppler-Anemometrie (Gerät: Zetasizer) einerseits die Anbindung von MPTS und APMDEOS an die Partikeloberfläche gezeigt werden. Da die APMDEOS-modifizierten Sol-Systeme im Vergleich zu den anderen Sol-Systemen eine bis zu 10fach höhere el. Mobilität aufwiesen, konnte andererseits auch auf eine durch die H₂SO₄-Zugabe erfolgte Protonierung der Aminogruppe der APMDEOS-Oberflächenmodifikatoren geschlossen werden. Die höchste gemessene el. Mobilität von 0,107 (± 0,057) [(µm·cm) / (V·s)] erreichte hierbei die Probe BasisMod1B-27 (Zr / MAS / H₂O / APMDEOS / H₂SO₄ im MV 1 : 1,5 : 2 : 0,1 : 0,4). Das MPTS-modifizierte Basis-Sol 1B (BasisMod1B-9) wies eine el. Mobilität von 0,017 (± 0,007) [(µm·cm) / (V·s)] auf.

Der Nachweis, dass die H₂SO₄-Zugabe zum Basis-Sol1B nicht zu einer Auflösung der partikulären Strukturen geführt hat, wurde mittels einer TEM-Untersuchung an einer BasisMod1B-10* Probe (Zr / MAS / H₂O / H₂SO₄ im MV 1 : 1,5 : 2 : 0,5) er-

bracht. Die TEM-Aufnahmen zeigen nicht-agglomerierte, monomodal-verteilte, kugelförmige ZrO₂-Partikel mit einem Partikeldurchmesser von ca. 4 nm. Eine FT-IR-Untersuchung an diesem Sol hat gezeigt, dass die Zugabe von Schwefelsäure zu einer Freisetzung von Methacrylsäure geführt hat. Der mittels Spektralellipsometrie bestimmte Brechwert n_D der Partikel des Basis-Sols 1B wurde auf (mindestens) 1,641 ($\pm 0,006$) bestimmt und genügte somit weitestgehend den in Abschn. 5.1.1 beschriebenen Anforderungen.

5.1.3 Propionsäure-stabilisiertes ZrO₂-Partikel-System

Neben den in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten MAS-stabilisierten Zr-Solen werden im folgenden Abschnitt Propionsäure (PS)-stabilisierte Zr-Sol-Systeme beschrieben, die sich in der Auswahl der Precursor sowie der Syntheseführung von den MAS-stabilisierten Systemen unterscheiden. Das Fehlen von reaktiven Doppelbindungen (Methacrylat-Gruppen) auf der Oberfläche dieser Spezies von Nanopartikeln sollte eventuell stattfindende Reaktionen mit den methacrylat-basierten Matrices bei der späteren Nanokomposit-Synthese verhindern und zugleich weitere Vergleichs- und Variationsmöglichkeiten bei der anschließenden Elektrophoreseanwendung eröffnen.

5.1.3.1 Entwicklung des ZR / PS Basis-Systems

Die Grundlage zu dieser ZrO₂-Partikel-Synthese stammte aus einer am INM angefertigten Dissertation von *B. Braune* (s. Abschn. 2.2.1 und [22]). Bei diesem Ansatz wurde 2-Isopropoxyethanol (IPE) als Lösungsmittel, Propionsäure (PS) als Stabilisator des Zirkonium-n-propylats (ZR) und Wasser für die Hydrolysereaktion vorgelegt. Anschließend wurde das ZR dieser Lösung zugetropft (s. Abschn. 4.2.1).

IPE schied für die Synthese-Entwicklung als Lösungsmittel aus, da der Siedepunkt von IPE (141 °C bis 143 °C bei 1013 hPa) mit dem der PS (140 °C bis 142 °C bei 1013 hPa) nahezu identisch ist. Die Siedetemperatur des Lösungsmittels durfte einen Wert von ca. 110 °C nicht überschreiten, da ansonsten am Ende des zweiten Prozessschritts (Abdestillieren der Lösungsmittel aus dem Nanokomposit-Sol) neben dem Lösungsmittel auch der Stabilisator und niedrigsiedende Matrixkomponenten aus dem System mitentfernt würden. Neben dem relativ hohen Siedepunkt (s. o.) bot sich PS auch aus sterischen Gründen als Komplexligand für das ZR an. Das relativ kleine und unverzweigt vorliegende PS-Molekül sollte aus sterischen Gründen die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen zwischen den ZR/ PS-Komplexen nur wenig behindern und somit zu relativ kompakten bzw. hochbrechenden Nanopartikeln führen. Anstelle von IPE wurden in Voruntersuchungen 2-Butanol, 1-Propanol und Isobutanol als Lösungsmittel untersucht sowie die molaren Verhältnisse von ZR / PS und ZR / H₂O variiert. Umfangreiche Vorversuche zeigten, dass ein Molverhältnis von ZR / PS größer als 0,5 nach Zugabe des Wassers zum sofortigen Ausfällen der Sole führte. Dies wird darauf zurückgeführt, dass eine geringere Säurezugabe zu einer ungenügenden Komplexierung des Zirkonium-n-propylats und damit zu einer verstärkten Hydrolyse und Kondensationsreaktion führte. Die in der Tabelle 8 dargestellten Basis-Sole 2A und 2B zeigten im Vergleich zu Solen mit anderen molaren Verhältnissen (Lösungsmittel / Zr / PS / H₂O) bezüglich Stabilität (bzw. Topfzeit) und Partikelgröße (untersucht über PCS) die besten Resultate.

Tabelle 8: Zusammensetzung und Vergleich der Topfzeiten zweier Basis-Sole (2A und 2B) mit unterschiedlichem Lösemittel-Gehalt (bei konstantem ZR-, H₂O- und PS-Gehalt sowie gleicher Syntheseführung). Synthese der Basis-Sole s. Abschnitt 4.2.1.

Sol- Bezeichnung	Precursor in mol				Beobachtung und Topfzeiten
	ZR	PS	H ₂ O	Isobutanol / 1-PrOH	
Basis-Sol 2A	1	2	2,5	10 / 5	Sol blieb ca. 10 d transparent, dann transluzent und Viskositätsanstieg
Basis-Sol 2B	1	2	2,5	20 / 5	Sol besitzt eine Topfzeit > 10 Wochen!

Der Anteil an 1-Propanol in den Zr-Solen (s. Tabelle 8) stammte aus der Precursor-Lösung des Zirkonium-n-propylats. Insbesondere das Basis-Sol 2B schien für die weitere Verwendung mit einer Topfzeit von ca. 10 Wochen (Wo) geeignet zu sein. Der erläuterte Syntheseprozess der Basis-Sole 2A und 2B ist zur Übersicht in dem folgenden Flussdiagramm (Bild 19) dargestellt. Die einzelnen Sol-Synthesen sind in Abschnitt 4.2.1 beschrieben.

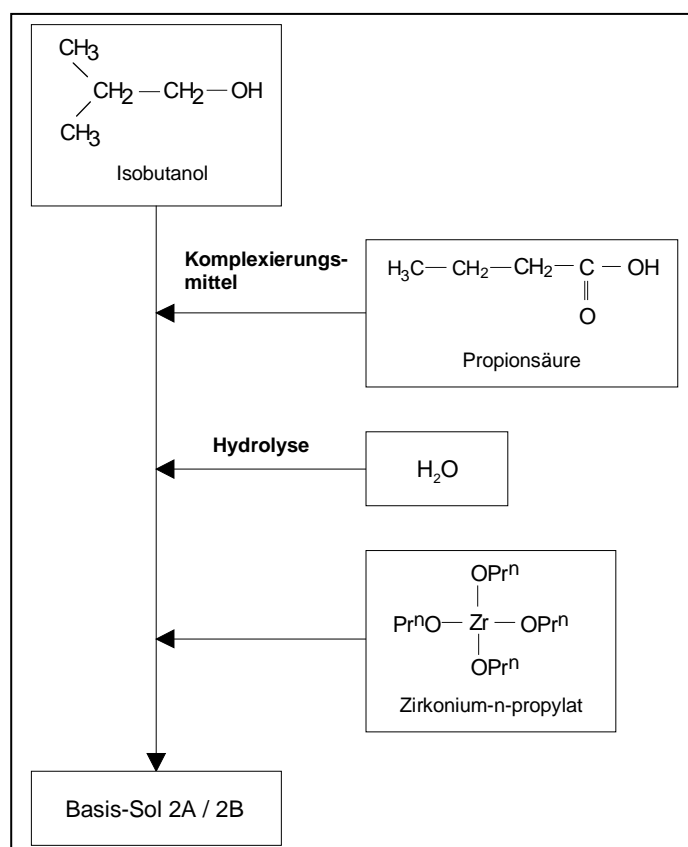


Bild 19: Flussdiagramm zur Synthese der Basis-Sole 2A und 2B (s. auch Abschnitt 4.2.1).

Die im Flussdiagramm dargestellte Synthese führte, wie bereits in der Tabelle 8 erwähnt, zu transparenten Solen mit Topfzeiten (Zeitdauer zwischen Wasserzugabe und Eintrübung) von ca. 10 Tagen (Basis-Sol 2A) bzw. 10 Wochen (Basis-Sol 2B).

Eine nachfolgende Untersuchung mittels Flüssig-¹³C-NMR-Spektroskopie sollte Aufschluss über die Reaktionsprodukte nach Zugabe des Zirkonium-n-propylats (ZR) zur vorgelegten Lösung aus Isobutanol, Wasser und Propionsäure geben. Aus denselben Gründen wie bei der Flüssig-¹³C-NMR-Untersuchung des MAS-stabilisierten

Zr-Sols in Abschn. 5.1.2.1 war das Ziel der Untersuchung, Aussagen über den Anteil an komplexierter und freier Propionsäure sowie dem Anteil an Propionsäurepropylester und Propionsäureisobutylester zu erhalten.

Probleme bereitete bei dieser Charakterisierungsmethode die im Gegensatz zum MAS-stabilisierten Zr-Sol veränderte Syntheseführung. Die Messung wurde erschwert durch die relativ starke Verdünnung des Sols, die einsetzenden Hydrolyse-Kondensationsreaktionen des ZR und die vielen unterschiedlichen Sol-Komponenten. Dies führte in den gemessenen Spektren zu einer Vielzahl an Signalen, die nicht mehr eindeutig zuzuordnen waren und deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurden. Die präparativen Ergebnisse wiesen jedoch auf einen relativ hohen Komplexierungsgrad der Propionsäure am Zirkonium hin, da ein nicht-stabilisiertes System aus Isobutanol, Zirkoniumalkoxid und Wasser im Molverhältnis 20: 1: 2,5 ein sofortiges Agglomerieren des Zr-Sols zur Folge hatte.

Nachdem in diesem Abschnitt die Synthese-Entwicklung der PS-stabilisierten Basis-Sole (2A / 2B) erläutert wurde, werden im folgenden Abschnitt zum Nachweis partikulärer Strukturen die Ergebnisse von TEM-Untersuchungen beschrieben.

5.1.3.2 HR-TEM-Untersuchung

Ziel der nachfolgend beschriebenen HR-TEM-Untersuchungen an den Basis-Solen 2A und 2B war der Nachweis von nanopartikulären Strukturen sowie deren Größen- und Strukturbestimmung. Im Laufe der im letzten Abschnitt beschriebenen Syntheseentwicklung wurden eine Vielzahl von HR-TEM-Untersuchungen an den Basis-Solen und deren Spezies durchgeführt. Aufgrund der gewählten Synthesebedingungen (Synthese unter Raumtemperatur) wurden erwartungsgemäß bei fast allen Untersuchungen nur amorphe, molekular disperse Strukturen festgestellt. Lediglich bei einer Untersuchung an einer Basis-Sol 2A Probe konnten überraschenderweise kristalline ZrO_2 -Partikel detektiert werden. Dieses Ergebnis konnte allerdings bei gleicher Sol-Spezies nicht reproduziert werden, so dass als Ursache für das Kristallwachstum die Elektronenstrahl-Exposition der Probe in Erwägung gezogen wurde.

Zur Verifizierung dieser Annahme wurde eine unter gleichen Synthesebedingungen hergestellte Basis-Sol 2A Probe (verdünnt mit Isobutanol im MV 1: 25) präpariert und in einem Elektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV für 210 Minuten einem Elektronenstrahl ausgesetzt. Bild 20 zeigt die Beugungsaufnahmen nach a) einer Minute, b) 30, c) 90 und d) 210 Minuten Elektronenstrahl-Exposition bei einer Kameralänge von 470 mm bei unterschiedlicher Vergrößerung.

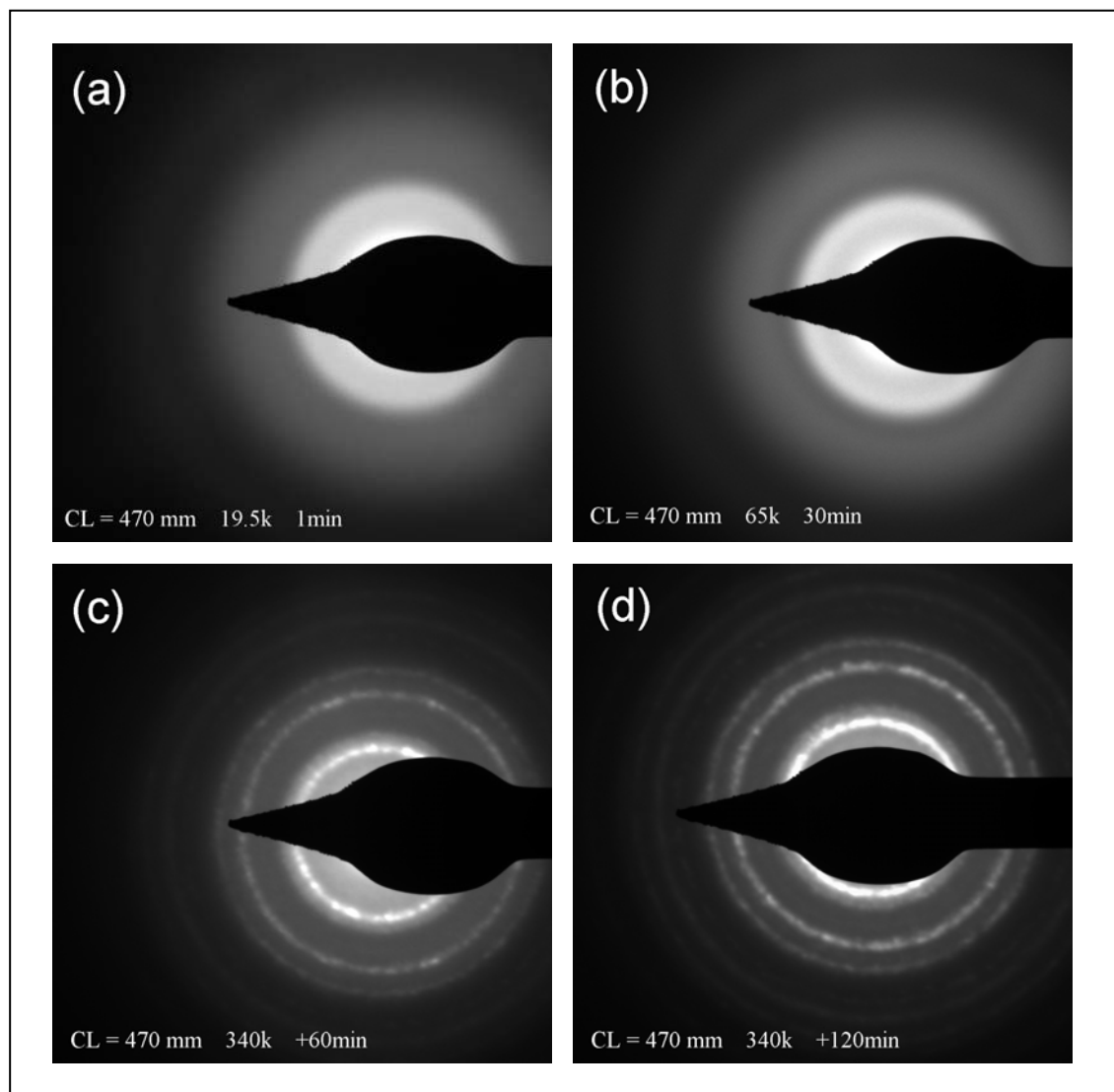


Bild 20: TEM-Beugungsaufnahmen [E_0 : 200 keV; Kameralänge: 470 mm; Vergrößerung: a) 19500 b) 65000 c) 340000 d) 340000] von einer Basis-Sol 2A / Isobutanol Probe (MV 1 : 50) nach (a) einer Minute, (b) 30 Minuten, (c) 90 Minuten und (d) 210 Minuten Belastung unter dem Elektronenstrahl.

Weisen die diffusen Beugungsbilder in (a) und (b), d. h. nach 1- und 30-minütiger Elektronenstrahl-Exposition noch auf amorphe, molekular disperse Strukturen hin, so hat nach 90 Minuten (c) eindeutig ein Kristallwachstum respektive eine Kristallisation dieser partikulären Vorstufen zu nanokristallinen ZrO_2 -Partikeln stattgefunden. Nach weiteren zwei Stunden Elektronenstrahl-Exposition (d) ist die Kristallisation der Basis-Sol 2A Probe sogar noch weiter vorangeschritten. Bild 21 zeigt die entsprechenden im Beugungskontrast aufgenommenen TEM-Aufnahmen nach 210 Minuten Elektronenstrahl-Exposition bei variierender Vergrößerung [(b), (c), (d)] sowie nach einer 1-minütigen Elektronenstrahl-Exposition (a).

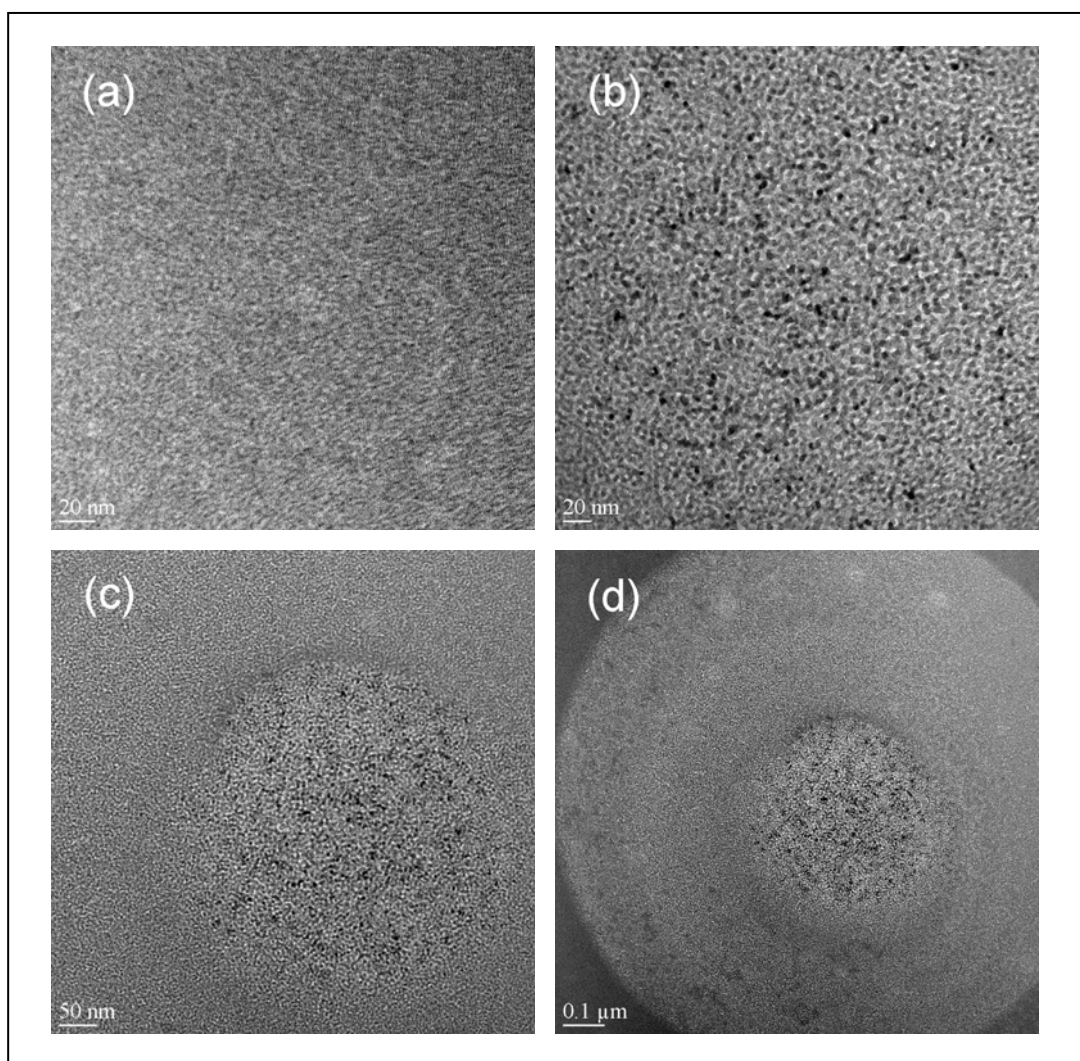


Bild 21: TEM-Aufnahmen (Beugungskontrast) einer Basis-Sol 2A / Isobutanol Probe (MV 1 : 50) nach einer Minute Elektronenstrahl-Exposition bei hoher Auflösung (a) sowie nach 210 Minuten bei hoher (b), mittlerer (c) und geringer Auflösung (d).

In Übereinstimmung mit dem Beugungsbild 20 (a) weist auch die TEM-Aufnahme in Bild 21 (a) auf molekular disperse, grobvernetzte Strukturen bzw. Cluster hin, wobei vereinzelt amorphe Keime von partikulären Strukturen erkennbar sind. Im Vergleich hierzu zeigt das nach 210-minütiger Elektronenstrahl-Exposition aufgenommene Bild 21 (b) bei gleicher Vergrößerung klar voneinander abgegrenzte, teilweise übereinander liegende ZrO₂-Nanopartikel bei relativ homogener Größenverteilung. Die bei dieser Probe zu beobachtende Korrelation zwischen Partikelwachstum und Bestrahlungsintensität verdeutlichen nochmals die TEM-Aufnahmen (c) und (d), die ebenfalls nach (nahezu) 210 Minuten aufgenommen wurden. (c) stellt hierbei einen größeren Probenausschnitt als (b), die Aufnahme (d) wiederum einen größeren Probenausschnitt als (c) dar. Der äußere Rand von (d) zeigt einen Probenbereich, der nicht mit dem Elektronenstrahl wechselwirkte und dessen Probenzustand ähnlich dem in (a) ist. Einen höheren Strukturierungsgrad weist hingegen der mittlere Ring in (d) in Folge einer mittleren Elektronenstrahl-Belastung auf, gefolgt von einem mittig gelegenen, inneren Probenbereich mit hoher Elektronenstrahl-Belastung und dem gleichzeitig höchsten Strukturierungsgrad [s. a. (b)]. Bild 22 beinhaltet zwei HR-TEM-Aufnahmen im Strukturkontrast nach 90- und 210-minütiger Elektronenstrahl-Exposition.

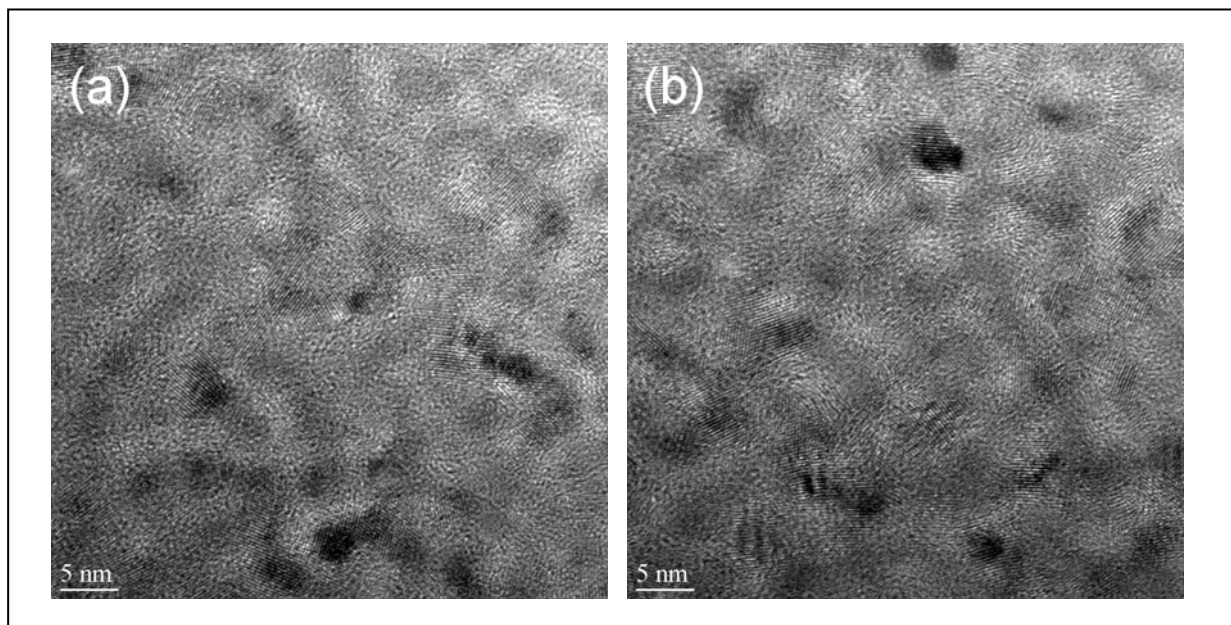


Bild 22: HR-TEM-Strukturaufnahmen einer Basis-Sol 2A / Isobutanol Probe (MV 1 : 50) nach 90 (a) und 210 Minuten (b) Elektronenstrahl-Exposition.

Sowohl die HR-TEM-Strukturaufnahme nach 90-minütiger (a) als auch die nach 210-minütiger Elektronenstrahl-Exposition (b) belegen eindeutig den durch die wiedergegebenen Netzebenen kristallinen Charakter der Nanopartikel. Sie zeigen kristalline, teilweise übereinanderliegende ZrO_2 -Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von ca. 4 nm. Beim Vergleich der beiden Proben zeigt die letztgenannte Probe, in Übereinstimmung mit den Beugungsaufnahmen 20 (c) und (d), einen etwas höheren Kristallisationsgrad. Parallel wurde auch eine Basis-Sol 2B / Isobutanol Probe (MV: 1 : 25) unter gleichen Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse entsprachen im Wesentlichen denen vom Basis-Sol 2A, so dass hier auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet wurde.

Eine mögliche Erklärung für das elektronenstrahl-induzierte Kristallwachstum könnte eine durch den Energieeintrag verursachte Abspaltung des an den $\text{ZrO}(\text{OH})_x$ Spezies chelatisierten Propionats sein. Der freigewordene Raum innerhalb der teilhydrolysierten und -kondensierten Strukturen könnte bei weiterer Energiezufuhr zur Keimbildung bzw. Kristallisation genutzt werden. Insgesamt kann durch die aufgeführten TEM-Aufnahmen in Bild 20, 21 und 22 eindeutig die am Anfang dieses Abschnitts beschriebene Vermutung verifiziert werden, dass der Elektronenbeschuss im Transmissionselektronenmikroskop Ursache für das beobachtete Kristall- bzw. Partikelwachstum war. Zudem kann aufgrund der Messergebnisse mit relativ hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass die Basis-Sole 2A und 2B bereits vor der TEM-Untersuchung nanopartikuläre Strukturen in der Größenordnung von 5 Nanometern enthalten haben.

In Nachuntersuchungen wurde weiterhin noch überprüft, ob auch über eine thermische Behandlung ein vergleichbares Kristallwachstum in den Basis-Solen initiiert werden kann. Hierfür wurde ein Basis-Sol 2A insgesamt für 8 Stunden bei 95 °C unter Rückfluss gekocht, wobei stündlich eine Probe entnommen wurde. Das Ergebnis der HR-TEM-Untersuchungen war, dass bei keiner der Proben kristalline Strukturen nachgewiesen werden konnten und somit die zur Verfügung gestellte Energie nicht ausreichend für eine Kristallisation war.

Die Bildung nanokristalliner Partikel, insbesondere von ZrO_2 -Nanopartikeln aus zuvor amorphen Strukturen bzw. partikulären Vorstufen durch einen Elektronenstrahl ist bisher in der Literatur nicht beschrieben. Die vorgestellten Versuchsergebnisse las-

sen genügend Raum für weitergehende Forschung, waren jedoch nicht mehr Thema dieser Arbeit.

Weitere Partikelgrößenbestimmungen wurden mittels Photonenkorrelationsspektroskopie durchgeführt und werden im übernächsten Abschnitt beschrieben. Die in einem späteren Abschnitt (5.2.2) beschriebene Kombination aus Solen und organisch-anorganischen Matrices zu sogenannten Nanokompositen führten bei den Basis-Solen 2A / 2B nicht zum Erfolg. Entweder fielen die Nanokomposit-Sole schon während des Abdestillierens (ab einem bestimmten Restlösemittelgehalt) weißlich aus oder wurden beim anschließenden photochemischen Aushärten des Nanokomposits stark transluzent. Die Eintrübung der Nanokomposite bzw. der Bulks bei geringen Restlösemittelgehalten ließ sich durch Phasenseparation von Matrix und Partikeloberfläche aufgrund deren unterschiedlicher Polarität erklären. Daraufhin wurden Untersuchungen zur Kombination verschiedener Oberflächenmodifikatoren und den partikulären Strukturen der Basis-Sole 2A und 2B durchgeführt, die als Phasenvermittler bei der Nanokomposit-Synthese fungieren könnten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

5.1.3.3 Oberflächenmodifikation der Basis-Sol-Partikel

In Anlehnung an die Erläuterungen und Untersuchungen zur Modifikation der MAS-stabilisierten Basis-Sole (1A / 1B) wurden auch die Basis-Sole 2A und 2B mit den gleichen in Abschnitt 5.1.2.3 beschriebenen und dargestellten Oberflächenmodifikatoren versetzt. Die nach der Zugabe der verschiedenen Aminoalkoxysilane und MPTS beobachteten Topfzeiten sind in der folgenden Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Vergleich der beiden Basis-Sole 2A und 2B nach Zugabe verschiedener Oberflächenmodifikatoren (Aminoalkoxysilane, MPTS) nach 16 h Reaktionszeit zwischen ZR- und Oberflächenmodifikator-Zugabe. Zr-Sol-Synthesen s. Abschn. 8.5.

Ansatz-Nr.	Basis-Sol-Bez.	Aminoalkoxysilan (OM) Verhältnis: ZR / OM	Beobachtung
BasisMod2A-1	2A	APTAMOS 1 / 0,1	Sol blieb 10 d transparent, dann transluzent und nach 20 d war das Sol geliert
BasisMod2A-2	2A	MAPTMOS 1 / 0,1	Sol blieb ca. 8 Wochen transparent
BasisMod2A-3	2A	APTEOS 1 / 0,1	Sol blieb 10 d transparent, dann transluzent und nach 20 d war das Sol geliert!
BasisMod2A-4	2A	APMDEOS 1 / 0,1	Sol blieb ca. 20 d transparent, dann weißliche Eintrübung
BasisMod2A-5	2A	MPTS 1 / 0,1	Sol blieb ca. 4 Wochen transparent, danach Anstieg der Viskosität
BasisMod2B-1	2B	APTAMOS 1 / 0,1	Sol blieb ca. 20 d transparent, dann weißliche Eintrübung
BasisMod2B-2	2B	MAPTMOS 1 / 0,1	Sol blieb ca. 10 Wochen transparent
BasisMod2B-3	2B	APTEOS 1 / 0,1	Sol blieb ca. 12 d transparent, dann weißliche Eintrübung
BasisMod2B-4	2B	APMDEOS 1 / 0,1	Sol blieb ca. 12 d transparent, dann weißliche Eintrübung
BasisMod2B-5	2B	MPTS 1 / 0,1	Sol blieb ca. 10 Wochen transparent, anschließend Anstieg der Viskosität

Als Oberflächenmodifikatoren (OM) wurden die Aminoalkoxysilane APTAMOS, MAPTMOS, APTEOS und APMDEOS sowie MPTS (Strukturformeln s. Abschnitt 5.1.2.3) untersucht. Eine eindeutige Aufklärung des Reaktionsverlaufs war wie schon bei den Untersuchungen mit den MAS-stabilisierten Systemen (s. Abschn. 5.1.2.3) aufgrund der hohen System-Komplexität ohne großen messtechnischen Aufwand nicht möglich.

Erwartungsgemäß zeigten die Basis-Sole 2A und 2B einen ähnlichen Reaktionsverlauf nach Zugabe der Oberflächenmodifikatoren, da lediglich deren Isobutanol-Anteil unterschiedlich war. Im Vergleich zum reinen Basis-Sol 2A erhöhte sich bei Zugabe von APMDEOS, MPTS und MAPTMOS die Topfzeit von ca. 10 d auf 20 d,

4 Wo bzw. 8 Wo. Bei Zugabe von APTMOS und APTEOS war hingegen kein Unterschied zum unmodifizierten Basis-Sol auszumachen. Die relativ deutliche Erhöhung der Topfzeit bei Zugabe von MPTS bzw. MAPTMOS ließ die Schlussfolgerung zu, dass bei diesen Sol-Systemen eine Anbindung zwischen Oberflächenmodifikatoren und Partikeloberflächen stattgefunden hat und hierdurch eine sterische Stabilisierung bewirkt wurde. Untersuchungen hierzu werden im Abschnitt 5.1.3.5 vorgestellt.

Die Topfzeiten des unmodifizierten Basis-Sols 2B waren im Vergleich zu den MPTS- und MAPTMOS-modifizierten Basis-Solen mit ca. 10 Wo nahezu gleich. Die Zugabe von APTMOS, APMDEOS und APTEOS führten im Vergleich zum unmodifizierten Basis-Sol hingegen zu verkürzten Topfzeiten.

Im Gegensatz zu den modifizierten MAS-stabilisierten Solen (s. Tabelle 4) kam es bei keinem der modifizierten PS-stabilisierten Solen nach Zugabe der Aminoalkoxysilane zu einem kurzfristigen (innerhalb weniger Stunden) Agglomerieren. Alle in der Tabelle 9 dargestellten Systeme zeigten Topfzeiten von mindestens 10 Tagen, wären also zumindest im Hinblick auf die in Abschnitt 5.1.1 geforderte Topfzeit (> 2 Tage) für spätere Nanokomposit-Synthesen geeignet.

Eine mögliche Erklärung für das träge Reaktionsverhalten könnte der relativ hohe Anteil an PS im System bzw. eine dadurch resultierende hohe Partikeloberflächenbelegung mit PS sein. Die Oberflächenmodifikatoren hätten somit nur sehr eingeschränkte Möglichkeiten zur Partikelanbindung. Eine Oberflächenbelegung mit PS und eine hierdurch bewirkte sterische Stabilisierung der Sole würde (abgesehen von elektrostatischen Phänomenen, s. nächster Abschnitt) zudem die relativ langen Topfzeiten erklären. Ursache für die Topfzeit-Unterschiede bei gleichem Basis-Sol aber variierendem OM könnten unter anderem die unterschiedlichen Basizitäten der zugesetzten Aminoalkoxysilanen (APTMOS und MAPTMOS), die unterschiedlich reaktiven Alkoxy-Gruppen (MAPTMOS und APTEOS) sowie eine Kombination aus beiden gewesen sein.

Neben der Topfzeit der Sole war für die spätere Elektrophoreseanwendung ein hohes Zetapotenzial bzw. eine hohe elektrophoretische Mobilität der Partikel erforderlich. Da die MPTS- MAPTMOS- und APMDEOS- Modifikatoren in Kombination mit den Basis-Solen die besten Ergebnisse im Hinblick auf die Topfzeit geliefert haben, werden sie im Folgenden, in Anlehnung an die Untersuchungen und Erläuterungen in

Abschnitt 5.1.2.4, mit starken Säuren (Trichloressigsäure, Schwefelsäure) kombiniert und auf Verträglichkeit untersucht (s. Tabelle 10).

Tabelle 10: Vergleich der Topfzeiten unterschiedlich modifizierter Partikel-Systeme der Basis-Sole 2A und 2B nach Zugabe starker Säuren (Trichloressigsäure, Schwefelsäure). Zr-Sol-Synthesen s. Abschn. 8.5.

Proben-Bez.	Edukte Molverhältnis MV von ZR / Säure	CCl ₃ COOH	→ Beobachtung und Topfzeit	H ₂ SO ₄
Basis-Mod2A-6	IsoBuOH/ ZR/ PS/ H ₂ O 10: 1: 2: 2,5 —	✗	Beim Eintropfen der Lösung wurde das Sol milchig weiß	✗
Basis-Mod2A-7	IsoBuOH/ ZR/ PS/ H ₂ O/ APMDEOS 10: 1: 2: 2,5: 0,1 1 : 0,5	✓	Sol blieb ca. 14 d transparent, dann Eintrübung	✗
Basis-Mod2B-6	IsoBuOH/ ZR/ PS /H ₂ O/ APMDEOS/MPTS 28: 1: 2: 2,5: 0,1: 0,1 1 : 0,2	✓	Sol blieb ca. 10 d transparent, dann Eintrübung	✗
Basis-Mod2B-7	IsoBuOH/ ZR/ PS/ H ₂ O/ MPTS 20: 1: 2: 2,5: 0,1 1 : 0,2	✓	Sol blieb ca. 10 d transparent, dann Eintrübung	✗
Basis-Mod2B-23	IsoBuOH/ ZR/ PS /H ₂ O/ MAPTMOS 25: 1: 2: 2,5: 0,1 1 : 0,2	✓	Sol blieb ca. 14 d transparent, dann Eintrübung	✗

Untersucht wurden Kombinationen aus Trichloressigsäure bzw. Schwefelsäure und unterschiedlich modifizierten (APMDEOS; APMDEOS / MPTS; MAPTMOS; MPTS) Basis-Solen 2A und 2B. Bei Zugabe einer Lösung aus konzentrierter Schwefelsäure (97 %-MA) und Isobutanol (Molverhältnis 1 : 25) reagierten alle untersuchten Systeme im Gegensatz zu den MAS-stabilisierten Systemen (s. Tabelle 5) mit einem sofortigen Agglomerieren. Wurde dem Basis-Sol 2A eine Lösung aus Trichloressigsäure gelöst in Isobutanol (Molverhältnis 1 : 25) zugetropft, agglomerierte das System ebenfalls. Die restlichen Zr-Sole blieben nach Zugabe verdünnter Trichloressigsäure für ca. 10 bis 14 d stabil. Insgesamt wurde aber die Topfzeit der PS-stabilisierten Zr-Sole durch Zugabe starker Säuren verringert. Im übernächsten Abschnitt wird der Einfluss der Säurezugabe auf das Zeta-Potenzial bzw. die e-

lektrophoretische Mobilität dieser Sol-Systeme untersucht und erörtert werden. Zuvor werden als Ergänzung zu den TEM-Untersuchungen aus Abschnitt 5.1.3.2 im nächsten Abschnitt die Ergebnisse der mittels Photonenkorrelationsspektroskopie durchgeführten Partikelgrößenbestimmungen an einem unmodifizierten sowie einem MPTS-modifizierten Partikel-System erläutert werden.

5.1.3.4 PCS-Untersuchung

In Anlehnung an die Erläuterungen in Abschnitt 5.1.2.2 wurde auch bei den PS-stabilisierten Sol-Systemen Untersuchungen zur Partikelgröße mittels Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS, s. Abschn. 4.3.4) durchgeführt. Auch bei diesen Solen wurden sphärische Partikel sowie eine vernachlässigbare Wechselwirkung zwischen den Partikeln angenommen. In der folgenden Tabelle 11 sind die über dynamische Lichtstreuung gemessenen mittleren Diffusionskoeffizienten D sowie mithilfe mathematischer Modelle (Cum- und Contin-Methode) berechneten mittleren Partikelradien r_p des Basis-Sols 2A (Synthese s. Abschn. 4.2.1) und des MPTS-modifizierten Basis-Sols 2B (BasisMod2B-5: Synthese s. Abschn. 8.5) bei Streuwinkeln von 90° und 60° angegeben.

Tabelle 11: Resultate der PCS-Untersuchungen (Cum- und Contin-Methode s. Abschn. 4.3.4) vom Basis-Sol 2A und einer MPTS-modifizierten Spezies des Basis-Sols 2B (Basis-Mod2B-5: Synthese s. Abschn. 8.5) bei Streuwinkeln von 90° und 60° sowie einer Temperatur von 20 °C. Angegeben sind die mittleren Diffusionskoeffizienten D und die daraus resultierenden mittleren Partikelradien r_p .

Ansatz-Bezeichnung (Ansatz-Nr.)	Streuwinkel θ [Grad]	Cum-Methode		Contin-Methode	
		D [$\mu\text{m}^2 / \text{s}$]	r_p [nm]	D [$\mu\text{m}^2 / \text{s}$]	r_p [nm]
Basis-Sol 2A	90	11,4	2,5	12,2	2,3
	60	—	—	12,4	2,3
MPTS-modifiziertes Basis-Sol 2B (BasisMod2B-5)	90	13,7	2,3	12,3	2,6
	60	11,7	2,7	13,8	2,3

Die PCS-Untersuchung am Basis-Sol 2A ergab bei Streuwinkeln von 60° und 90° mithilfe der Contin-Methode jeweils einen mittleren, hydrodynamischen Partikelradius r_P von 2,3 nm. Die bei der TEM-Untersuchung (Abschnitt 5.1.3.2) ermittelten durchschnittlichen Partikelradien des Basis-Sols 2A von ca. 2 nm stimmen somit nahezu exakt überein. Die entsprechenden mittleren Partikelradien des MPTS-modifizierten Basis-Sols 2B hatten mit 2,6 nm bzw. 2,3 nm (nahezu) die gleiche Größe. Die über die Cum-Methode berechneten Partikelradien lagen ebenfalls in der gleichen Größenordnung. Insgesamt ließen die Messergebnisse der PCS- sowie der TEM-Untersuchungen die Schlussfolgerung zu, dass sich in den Basis-Solen 2A und 2B amorphe, partikuläre Strukturen bzw. Partikel mit mittleren Radien von ca. 2 nm gebildet haben und somit den Größenanforderungen aus Abschnitt 5.1.1 genügten.

In Abschnitt 5.1.3.3 wurden Kombinationen aus Basis-Solen 2A / 2B und verschiedenen Oberflächenmodifikatoren sowie deren Verträglichkeit mit Trichloressigsäure untersucht, wobei bei diesen Untersuchungen die Stabilität der Sol-Systeme bzw. eine Topfzeitverlängerung im Vordergrund stand. Im nächsten Abschnitt wird mittels Laser-Doppler-Anemometrie untersucht werden, wie die elektrophoretische Mobilität der Partikel vom gewählten Oberflächenmodifikator und vom Säure-Gehalt abhängt.

5.1.3.5 Untersuchungen zur elektrophoretischen Mobilität

In Anlehnung an die Erläuterungen in Abschn. 5.1.2.6 beschreibt dieser Abschnitt die mittels Laser-Doppler-Anemometrie bzw. eines Zetasizers (Firma Malvern) durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität von unterschiedlich modifizierten Basis-Solen 2B bei variierendem pH*-Wert bzw. Säure-Gehalt. Aufgrund guter Ergebnisse im Hinblick auf Verarbeitungszeit (Topfzeit) sowie Kompatibilität mit speziellen Oberflächenmodifikatoren und Trichloressigsäure (Abschnitt 5.1.3.3) wurden das MPTS-modifizierte (BasisMod2B-9), das APMDEOS-

modifizierte (BasisMod2B-14) sowie das MAPTMOS-modifizierte Basis-Sol 2B (BasisMod2B-19) für die folgenden Zetasizer-Untersuchungen ausgewählt. Von jeder Sol-Spezies wurden 5 Sol-Modifikationen durch Zugabe von in Isobutanol gelöster Trichloressigsäure (MV 25 zu 1; CCl₃COOH / Zr Molverhältnis: 0; 0,05; 0,1; 0,015; 0,2) synthetisiert, wobei die Messungen ca. 48 h nach Beginn der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen im Basis-Sol 2B (Synthese s. Abschnitt 4.2.1) in einer speziellen Dipzelle für nicht-wässrige Medien im Zetasizer durchgeführt wurden. Alle Synthesen sind in Abschnitt 8.5 mit den Probenbezeichnungen BasisMod2B-9 bis -13 für die Modifikationen des MPTS-modifizierten Basis-Sols 2B, BasisMod2B-14 bis -18 für die Modifikationen der APMDEOS-modifizierten Spezies sowie BasisMod2B-19 bis -23 für die Modifikationen des MAPTMOS-modifizierten Basis-Sols 2B aufgeführt. Die Zugabe von in Isobutanol gelöster NaOH (MV 1 : 35) sowie höhere CCl₃COOH / Zr Molverhältnisse als 0,2 führten bei den drei untersuchten Sol-Systemen zu einer sofortigen Eintrübung und wurden deshalb nicht weiter untersucht.

In dem folgenden Bild 23 sind aus Skalierungsgründen und zur besseren Übersicht die Zetasizer-Messergebnisse der drei oben beschriebenen Probenreihen in separaten Funktionsgraphen (a, b, c) dargestellt. Aufgetragen wurde jeweils die elektrophoretische Mobilität der Sol-Partikel in Abhängigkeit vom pH*-Wert der Proben. Der beim Ablesen des pH*-Werts auf den pH-Indikatorstäbchen (s. auch Abschnitt 4.3.12) auftretende (absolute) Fehler wurde auf $\pm 0,5$ pH-Wert-Einheiten abgeschätzt. Die angegebenen Messwerte für die elektrophoretische Mobilität entsprechen dem Mittelwert von 10 hintereinander durchgeführten Messungen, wobei die eingezeichneten Fehlerbalken den absoluten Fehler dieser Messreihe repräsentieren. Der Funktionsgraph (d) setzt die Messergebnisse (elektrophoretische Mobilität) der drei untersuchten Sol-Systeme in Beziehung zum jeweiligen CCl₃COOH-Gehalt der Proben.

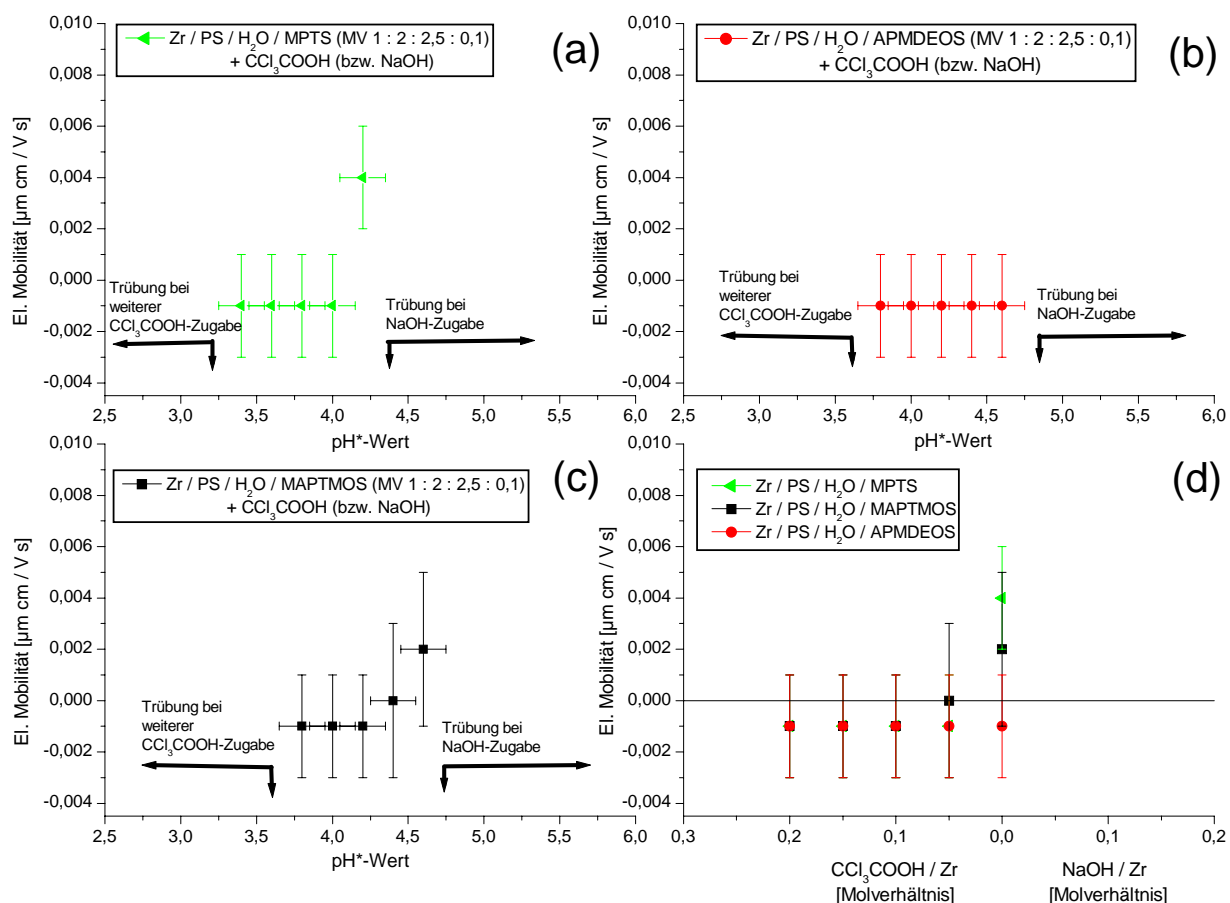


Bild 23: Abhängigkeit der elektrophoretischen Mobilität vom pH*-Wert der mit CCl₃COOH / Isobutanol Lösungen kombinierten Sol-Systeme [Graph (a) MPTS-modifiziertes Basis-Sol 2B, Graph (b): APMDEOS-modifiziertes Basis-Sol 2B, Graph (c): MAPTMOS-modifiziertes Basis-Sol 2B]. Funktionsgraph (d) enthält den zu den Messpunkten aus den Funktionsgraphen (a), (b) und (c) entsprechenden CCl₃COOH-Gehalt. Sol-Synthesen s. Abschn. 8.5 und Auflistung der Messwerte s. Abschnitt 8.6.

Der Funktionsgraph (a) in Bild 23 zeigt die elektrophoretische Mobilität der MPTS-modifizierten Partikel in Abhängigkeit vom pH*-Wert bzw. CCl₃COOH-Gehalt. Der höchste Wert von $0,004 (\pm 0,002) [(\mu\text{m}\cdot\text{cm}) / (\text{V}\cdot\text{s})]$ wurde hierbei beim reinen MPTS-modifizierten Basis-Sol 2B (BasisMod2B-9) gemessen. Die durch Zugabe von CCl₃COOH modifizierten Proben zeigten, im Gegensatz zu den Messergebnissen

der MAS-stabilisierten Sol-Systeme (Abschnitt 5.1.2.6, Bild 17) nach Zugabe von Schwefelsäure, durchgehend eine elektrophoretische Mobilität von nahezu null.

Auch bei den Probenreihen der APMDEOS- und MAPTMOS-modifizierten Sol-Systeme [Funktionsgraph (b) bzw. (c)] zeigten die Säure-Zugaben keine Wirkung bezüglich deren elektr. Mobilität. Außer beim reinen MAPTMOS-modifizierten Basis-Sol 2B (BasisMod2B-19) mit einer geringfügig positiven elektrophoretischen Mobilität von $0,002 (\pm 0,002) [(\mu\text{m}\cdot\text{cm}) / \text{V}\cdot\text{s}]$ konnte bei allen anderen Proben keine nennenswerte Partikel-Mobilität festgestellt werden.

Eine Ursache für die insgesamt geringe Mobilität der Sol-Partikel kann der hohe molare PS-Anteil (Faktor 2 im Vergleich zum Zirkonium) in den Solen sein. In Abschn. 5.1.3.2 wurde hinsichtlich der relativ hohen Topfzeiten der Basis-Sole bereits die Vermutung geäußert, dass durch die hohe Oberflächenbelegung mit Propionsäure eine gute sterische Abschirmung bzw. Stabilisierung der Partikel hervorgerufen worden ist. Ein hoher PS-Anteil an der Partikeloberfläche führte aber gleichermaßen zu einer „Verarmung“ an protonierbaren Hydroxyl-Gruppen und damit zu einer Immobilisierung der Partikel. Vorstellbar wären hierbei Partikel bzw. nanopartikelartige Strukturen mit nach außen gerichteten, unpolaren Propylketten. Eine weitere Folge dieser Modell-Vorstellung wäre, dass den zugesetzten Oberflächenmodifikatoren potentielle „Andockstellen“ (OH-Gruppen) an den Partikeloberflächen fehlten und/oder durch sterische Effekte eine Anbindung verhindert wurde.

Weiterhin ist zu beachten, dass die Viskosität von Isobutanol (6,68 mPa·s) im Vergleich zum 1-Propanol (MAS-stabilisierte Sol-Systeme) um den Faktor 3 höher ist. Des Weiteren ist die Dielektrizitätskonstante (DK) von 1-Propanol (19) im Vergleich zu der vom Isobutanol (17,7) höher. Da sich die elektrophoretische Mobilität reziprok zur Viskosität und proportional zur DK (und dem Zetapotenzial) verhält (s. Gleichung 9 auf S. 18), könnte bei diesen Messungen die Nachweisgrenze des Zetasizers erreicht worden sein.

Eine Erklärung, weshalb beim MPTS-modifizierten Basis-Sol die höchste elektrophoretische Mobilität gemessen wurde, bleibt hierbei ungeklärt. Insgesamt können bei den PS-stabilisierten Sol-Systemen nur spekulative Aussagen über die einzelnen Versuchsergebnisse getroffen werden, da auf nähere Charakterisierungen weitestgehend verzichtet wurde. Gründe hierfür sind zum einen der zeitliche Rahmen

der vorliegenden Arbeit sowie zum anderen die insgesamt bessere Performance der MAS-stabilisierten Sol-Spezies. Letztere wurde deshalb auch in den nachfolgenden Abschnitten im Gegensatz zu den PS-stabilisierten Sol-Systemen weitestgehend eingesetzt.

Zum Abschluss der Untersuchungen wurde mittels Spektrellellipsometrie eine Brechwertbestimmung der partikulären Strukturen des Basis-Sols 2B durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

5.1.3.6 Spektrellellipsometer-Untersuchung

Die Motivation zur Brechwertbestimmung der ZrO_2 -Partikel bzw. partikulären Strukturen sowie die Probenpräparation für die im Folgenden beschriebenen Spektrellellipsometer-Untersuchung war die gleiche wie beim MAS-stabilisierten Sol-System in Abschnitt 5.1.2.5. Das folgende Bild 24 zeigt die spektrellellipsometrisch bestimmte Dispersionskurve einer amorphen PS-stabilisierten ZrO_2 -Partikel-Beschichtung [Schichtdicke: (645 ± 2) nm] aus dem Basis-Sol 2B (Sol-Synthese s. Abschn. 4.2.1) auf einem Glasobjektträger-Substrat.

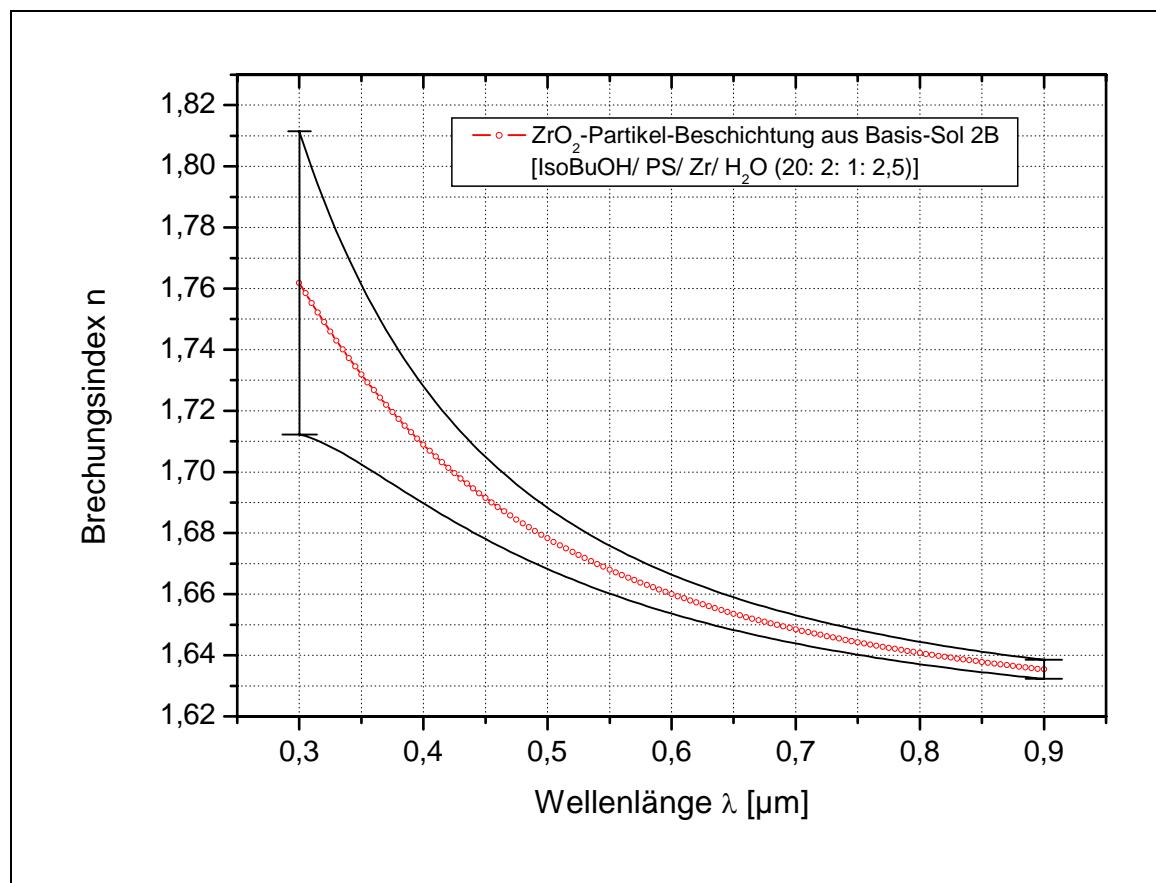


Bild 24: Spektralellipsometrische Brechwertbestimmung einer amorphen ZrO₂-Partikel-Schicht (12 h bei 180 °C gehärtet) des Basis-Sols 2B auf einem Glasobjektträger-Substrat in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Sol-Synthese s. Abschn. 4.2.1.

Aus der spektralellipsometrisch bestimmten Dispersionskurve der PS-stabilisierten ZrO₂-Partikel-Schicht (Annahme: keine Lufteinschlüsse) konnte der Brechwert n_D der ZrO₂-Partikel auf $1,662 \pm 0,007$ ($n_e = 1,669 \pm 0,008$) bestimmt werden. Die eingezeichneten Fehlerbereiche wurden wiederum über die vom Hersteller des Messgerätes angegebenen prozentualen Messfehler der einzelnen Cauchy-Parameter (s. Abschn. 4.3.5) berechnet und gelten unter der Annahme einer reinen ZrO₂-Beschichtung ohne Lufteinschlüsse. Wie schon bei der Beschichtung mit dem Basis-Sol 1B (s. Abschn. 5.1.2.5) musste unter Einbeziehung eventuell vorhandener Lufteinschlüsse in der Schicht allerdings damit gerechnet werden, dass der tatsächliche Brechwert n_D der ZrO₂-Partikel höher als der angegebene Wert ist.

5.1.3.7 Zusammenfassung

Um bei der späteren Nanokompositherstellung vermehrte Variationsmöglichkeiten bei der Kombination von Zr-Solen und Matrices zu haben, wurden neben den MAS-stabilisierten noch PS-stabilisierte Zr-Sole synthetisiert. Hierfür wurden geeignete Precursor ausgewählt, die molare Zusammensetzung sowie die Syntheseführung variiert und optimiert, so dass zwei Basis-Sole mit Topfzeiten von 10 Tagen (Basis-Sol 2A) und > 10 Wochen (Basis-Sol 2B) synthetisiert werden konnten. Anhand von TEM-Untersuchungen an den Basis-Solen konnten amorphe, partikuläre Strukturen mit einem mittleren Radius von ca. 2 nm nachgewiesen werden. Bei längerer Elektronenstrahl-Exposition konnte sogar eine (bis jetzt in der Literatur nicht beschriebene) elektronenstrahl-induzierte Kristallisation dieser amorphen Strukturen erreicht werden. Der mittels PCS bestimmte, mittlere hydrodynamische Partikelradius eines MPTS-modifizierten Basis-Sols 2B lag mit 2,4 nm in der gleichen Größenordnung. Durch Zugabe verschiedener Oberflächenmodifikatoren (Aminoalkoxysilane, MPTS) in Kombination mit Trichloressigsäure konnten zwar stabile Modifikationen der Basis-Sole synthetisiert werden, eine nennenswerte elektrophoretische Mobilität konnte allerdings nicht nachgewiesen werden. Der höchste gemessene Wert von 0,004 (\pm 0,002) [$\mu\text{m}\cdot\text{cm}$] / (V·s)] wurde bei einem MPTS-modifizierten Basis-Sol 2B (Basis-Mod2B-9) erreicht. Eine spektralellipsometrische Untersuchung der partikulären Strukturen des Basis-Sols 2B ergab einen Brechwert n_D von mindestens $1,662 \pm 0,007$. Insgesamt konnten die in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Anforderungen somit nur zum Teil erfüllt werden.

5.1.4 Zusammenfassende Diskussion

Ziel der Untersuchungen in Abschnitt 5.1 war die Herstellung von ZrO₂-Nanopartikel-Solen mit einem für die nachfolgenden Anwendungen [Nanokomposit-Synthese (Abschnitt 5.2) mit anschließender Elektrophorese (Abschnitt 5.3)] angepassten Anforderungsprofil (Abschnitt 5.1.1). Hierbei konnten über grundlegend unterschiedliche Synthesen (Sol-Gel-Verfahren) jeweils zwei transparente MAS-stabilisierte- (Basis-Sol 1A und 1B) sowie PS-stabilisierte Zr-Sol-Systeme (Basis-Sol 2A und 2B) synthetisiert werden. Die Topfzeiten der PS-stabilisierten Sol-Systeme waren mit 10 Tagen (Basis-Sol 2A) bzw. ca. 10 Wochen (Basis-Sol 2B) im Hinblick auf das Anforderungsprofil (Topfzeit ≥ 2 Tage) ausreichend, wohingegen die Topfzeiten der MAS-stabilisierten Sol-Systeme den Anforderungen mit 12 h (Basis-Sol 1A) bzw. 27 h (Basis-Sol 1B) nicht genügten. Nach Zugabe von MPTS zum Basis-Sol 1B (Zr/ MPTS im MV 10: 1) konnte die Topfzeit auf über 4 Wochen verlängert werden. Aufgrund der wesentlich verbesserten Topfzeit konnte hierbei auf eine sterische Stabilisierung des Sol-Systems infolge der MPTS-Anbindung an die Partikeloberflächen geschlossen werden konnte. Mittels einer TEM-Untersuchung konnten bei dieser Sol-Spezies nanopartikuläre Strukturen mit Durchmessern von bis zu ca. 4 nm nachgewiesen werden. Bei den Basis-Solen 2A und 2B konnten erst nach längerer Elektronenstrahl-Exposition durch eine elektronenstrahl-induzierte Kristallisation der zuvor amorphen Strukturen ein mittlerer Partikeldurchmesser von ca. 4 nm nachgewiesen werden. Aufgrund der besseren Sol-Eigenschaften (Topfzeit, Partikelgrößen) wurden für die weiterführenden Untersuchungen nur noch die Basis-Sole 1B und 2B weiter untersucht. Eine möglichst hohe elektrophoretische Mobilität der Sol-Partikel sollte durch Zugabe von Schwefelsäure (Basis-Sol 1B) bzw. Trichloressigsäure (Basis-Sol 2B) sowie durch Variation des Oberflächenmodifikators erreicht werden. Bei den PS-stabilisierten Sol-Spezies konnte hierbei nahezu keine el. Mobilität gemessen werden. Die Ausnahme bildete ein MPTS-modifiziertes Basis-Sol 2B (Zr/ MPTS im MV 10: 1) mit einem etwas erhöhten Wert von 0,004 ($\pm 0,002$) [$\mu\text{m}\cdot\text{cm}$] / (V·s)]. Wesentlich bessere Ergebnisse wurden mit den MAS-stabilisierten Sol-Spezies erzielt, bei denen eine eindeutige Tendenz zu höheren el. Mobilitäten bei niedrigen pH*-Werten (eingestellt durch hohe H₂SO₄-Konzentration) festgestellt werden konnte. Die mit ei-

nem Aminoalkoxysilan (APMDEOS) oberflächenmodifizierten Basis-Sole 1B zeigten im Vergleich zu den unmodifizierten und MPTS-oberflächenmodifizierten Sol-Systemen eine bis zu 10fach höhere el. Mobilität, was auf eine Partikelanbindung sowie eine erfolgte Protonierung der Amino-Gruppen hinwies. Der höchste Wert von $0,107 (\pm 0,057) [(\mu\text{m}\cdot\text{cm}) / (\text{V}\cdot\text{s})]$ wurde hierbei mit einem $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Zr}$ - Molverhältnis von 0,2 erreicht. Die MPTS-oberflächenmodifizierten Nanopartikel des Basis-Sols 1B (ohne Säure-Zugabe) zeigten eine el. Mobilität von $0,017 (\pm 0,007) [(\mu\text{m}\cdot\text{cm}) / (\text{V}\cdot\text{s})]$. Mittels FT-IR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die Schwefelsäure-Zugabe zum Basis-Sol 1B (Topfzeit: > 1 Jahr) zu einer Freisetzung von Methacrylsäure geführt hat. Dass es hierbei zu keiner Auflösung der partikulären Strukturen im Sol gekommen ist, konnte mittels TEM bewiesen werden. TEM-Aufnahmen zeigten nicht-agglomerierte, kugelförmige und nahezu monomodal verteilte ZrO_2 -Partikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 4 nm.

Voruntersuchungen haben jedoch gezeigt, dass lediglich die MPTS-modifizierten Basis-Sole 1B und 2B mit den im nächsten Abschnitt beschriebenen Matrices verträglich waren. Alle anderen Modifikationen, hierzu zählen die mit H_2SO_4 bzw. CCl_3COOH angesäuerten sowie die mit Aminoalkoxysilanen modifizierten Sole, fielen spätestens während des anschließenden Abdestillierens der Lösemittel weißlich aus. Die folgende Tabelle 12 fasst die mit den MPTS-modifizierten und den unmodifizierten Basis-Solen 1B und 2B erzielten Ergebnisse zusammen.

Tabelle 12: Zusammenfassung der wichtigsten in Abschnitt 5.1 erzielten Messergebnisse der MPTS-modifizierten und unmodifizierten Basis-Sole 1B (Abschn. 5.1.2) und 2B (s. Abschn. 5.1.3).

Solbezeichnung	Topfzeit	El. Mobilität [[$\mu\text{m}\cdot\text{cm}$] / (V·s)]	Brechwert der Partikel [n_D]	Partikelgröße (\varnothing) [nm]
Basis-Sol 1B	27 h	—	$\geq 1,641$ ($\pm 0,006$)	ca. 6 (PCS)
MPTS-modifiziertes Basis-Sol 1B (BasisMod1B-9)	> 4 Wo	0,017 ($\pm 0,007$)	—	ca. 6 / bis 4 (PCS / TEM)
Basis-Sol 2B	ca. 10 Wo	ca. 0	$\geq 1,662$ ($\pm 0,007$)	ca. 4 (PCS)
MPTS-modifiziertes Basis-Sol 2B (BasisMod2B-5)	ca. 10 Wo	0,004 ($\pm 0,002$)	—	ca. 5 (PCS)

Die im Anforderungsprofil (Abschnitt 5.1.1) geforderte Topfzeit von mindestens 2 Tagen wird von beiden MPTS-modifizierten Sol-Spezies erfüllt, wobei BasisMod2B-5 mit ca. 10 Wochen im Vergleich zu BasisMod1B-9 mit ca. 4 Wochen die beste Sol-Stabilität aufwies. Die über Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) gemessenen, mittleren hydrodynamischen Partikeldurchmesser waren mit ca. 4 nm (BasisMod1B-9) und ca. 5 nm (BasisMod2B-5) ähnlich. Die über TEM ermittelten Partikelgrößen von ≤ 4 nm beim BasisMod1B-9 Sol stimmten unter Berücksichtigung der bei der PCS mitgemessenen Solvathülle gut überein, so dass auch dieser Anforderungspunkt (≤ 10 nm) von beiden Solen erfüllt wurde.

Der über Spektrellopsometrie ermittelte Partikelbrechwert n_D des PS-stabilisierten Sol-Systems war mit $\geq 1,662 \pm 0,007$ im Vergleich zu $\geq 1,641 (\pm 0,006)$ beim MAS-stabilisierten Sol-Systems höher. Ungewiss bleibt jedoch der Anteil an Lufteinschlüssen sowie der Restlösemittel-Gehalt in den Schichten, so dass ein direkter Vergleich nicht ratsam ist. Höhere Brechwerte wären wünschenswert gewesen, lagen aber unter Berücksichtigung des Herstellungsverfahrens im Rahmen der Erwartungen.

Im Vergleich zu BasisMod2B-5 wurde bei den MPTS-modifizierten Partikeln des MAS-stabilisierten Sol-Systems eine höhere elektrophoretische Mobilität (s.o.) festgestellt. Da insbesondere diese Messgröße für den weiteren Verlauf dieser Arbeit von hoher Bedeutung war, wurde das MAS-stabilisierte Sol-System bei den folgenden Untersuchungen bevorzugt verwendet. Im folgenden Abschnitt 5.2 werden zunächst die Synthesen der organischen bzw. organisch-anorganischen Matrices, dann deren Kombination mit den Zr-Solen zu sogenannten Nanokompositen beschrieben.

5.2 Herstellung der Nanokomposit-Materialien

In dem vorliegenden Abschnitt werden zunächst die Synthesen verschiedener organischer bzw. organisch-anorganischer Matrices beschrieben, die einem bestimmten Anforderungsprofil sowie den in Abschnitt 3 gesetzten Zielvorgaben genügen mussten. Die in einem zweiten Schritt durchgeführte Kombination von Matrices und den in Abschnitt 5.1 optimierten Zr-Solen zu sogenannten Nanokompositen [34, 37, 38, 86] wird anschließend erläutert werden. Die Präparation (Zugabe von Photostartern, Abdestillieren der Lösemittel) der für die nachfolgende Elektrophoreseanwendung (s. Abschnitt 5.3) benötigten Nanokomposite und deren Charakterisierung wird am Schluss dieses Abschnitts beschrieben.

5.2.1 Anforderungen an die Nanokomposite und möglicher Lösungsweg

Die synthetisierten Nanokomposite mussten im Hinblick auf den nachfolgenden Elektrophoreseprozess (Abschn. 5.3) einem bestimmten Anforderungsprofil genügen. Im Folgenden werden die an die Nanokomposite gestellten Anforderungen aufgelistet und mögliche Lösungswege aufgezeigt.

- Die einzelnen Matrix-Komponenten müssen verträglich und kompatibel mit dem Zr-Sol sein.
 - ⇒ Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Co-Monomer-Matrix müssen ähnlich denen der oberflächenmodifizierten Partikel sein. Liegt eine zu hohe Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen Matrix / Partikel vor, kommt es während des Abdestillierens der Lösungsmittel oder spätestens beim Aushärten des Nanokomposits zu einer Agglomeration (bzw. Koagulation) der Partikel und somit zu einer Eintrübung des Bulks.

- Der Brechwert der Matrix sollte möglichst niedrig sein, da in dieser Arbeit die elektrophoretisch bedingte Wanderung von hochbrechenden ZrO_2 -Partikeln unter-

sucht wird und dementsprechend ein hoher Brechwert nur bei einer niedrigbrechenden Matrix erreicht werden kann.

⇒ In diesem Zusammenhang bieten sich aliphatische mono- bzw. bifunktionelle Methacrylate (HEMA, DDDMA) sowie Alkoxysilane mit Methacryloxy-Funktion (MPTS) an.

- Die Siedepunkte der einzelnen Matrix-Komponenten sollten möglichst hoch sein, so dass sie nach Zugabe des Zr-Sols und dem anschließendem destillativen Entfernen der Lösungsmittel (größtenteils) im System verbleiben.
- Es sollten möglichst niedrigviskose Matrices verwendet werden, da die Matrix-Viskosität umgekehrt proportional zur elektrophoretischen Mobilität der Nanopartikel ist (s. Abschn. 2.3).
- Die Matrix des Nanokomposits sollte eine möglichst hohe Dielektrizitätskonstante (DK) aufweisen, da die elektrophoretische Mobilität der eingesetzten Nanopartikel proportional der DK der Matrix ist (s. Abschn. 2.3).
- Die Zr-Konzentration in den Nanokompositen sollte so gewählt werden, dass bei der späteren Elektrophoreseanwendung ein optimaler ZrO_2 -Nanopartikel-Konzentrationsgradient bzw. Brechwertgradient im Bulk erzielt werden kann.
- Die Nanokomposite müssen relativ schnell aushärtbar sein, so dass nach erfolgter Elektrophorese (bei noch angelegtem elektrischen Feld) in möglichst kurzer Zeit das räumliche Konzentrationsprofil der Partikel bzw. der Gradient der Teilchenzahldichte innerhalb der Elektrophoresezelle fixiert werden kann.
 - ⇒ Eine photochemisch initiierte Polymerisation ist anderen Startermechanismen zum Einen aus kinetischen Gründen [2, 5, 77], zum Anderen aus apparativen Gesichtspunkten vorzuziehen.

Eine relativ schnelle Aushärtung ist notwendig, da bei einer exothermen Polymerisationsreaktion die einsetzende Temperaturerhöhung des Systems gleichzeitig zu einem Anstieg des Diffusionskoeffizienten der ZrO_2 -Partikel führt. Je größer

der Diffusionskoeffizient der Partikel ist, um so mehr ist das System bestrebt, das durch den Teilchenzahldichte-Gradienten resultierende chemische Potenzial zu minimieren bzw. die Entropie des Systems zu maximieren. Ein schneller Aushärtprozess reduziert folglich diesen Prozess der Rückwanderung der Partikel in Bereiche niedrigerer Teilchenzahldichte.

- Der Absorptionsbereich des Photostarters sollte möglichst in einem Spektralbereich liegen, in dem herkömmliche Xe-Lampen emittieren.
 - ⇒ Der Photostarter Irgacure 184 (Ciba) absorbiert im UV-Bereich bis zu einer Wellenlänge von ca. 320 nm [bei 0,05 %-MA in Acetonitrile (Herstellerangaben)] und liegt somit in diesem Spektralbereich. Des Weiteren lässt er sich gut und schnell in den zu untersuchenden Nanokompositen lösen.

- Die Copolymerisationsparameter [77, 96] (r-Parameter) der Matrix-Monomere sollten ähnliche Werte haben, damit es während der Polymerisation zu keiner Blockbildung durch Homopolymerisation gleicher Monomere im Copolymer kommt.

- Nach der Aushärtung sollte der Volumenschwund des Polymers möglichst gering sein.
 - ⇒ Neben dem Restlösemittelgehalt im Nanokomposit ist für den Schrumpfprozess eine Annäherung der Monomere während des Aushärtens von einem Van-der-Waals-Abstand zum Abstand einer kovalenten Bindung verantwortlich. Weiterhin ist die Packungsdichte der Polymerketten höher als die der Monomereinheiten. Aus diesem Grund sollten möglichst voluminöse Monomere verwendet werden [1]; unter Berücksichtigung weiterer Aspekte (s. o.) bietet sich z. B. Dodekandiolmethacrylat (DDDMA) als eine Matrixkomponente an.

- Die Nanokomposite sollten auch nach dem Aushärten transparent sein, um eine Anwendung im optischen Bereich zu gewährleisten.

5.2.2 Synthese von Nanokompositen auf Basis organischer Matrices

Die Auswahl geeigneter Matrices für die nachfolgenden Nanokomposit-Sol-Synthesen wurden bestimmt durch das im letzten Abschnitt beschriebene Anforderungsprofil. Im Laufe dieser Arbeit wurden die verschiedensten Matrices und Zr-Sole kombiniert. Da Voruntersuchungen gezeigt haben, dass lediglich die MPTS-modifizierten Basis-Sole 1B und 2B aus Abschnitt 5.1 mit den in dieser Arbeit untersuchten Matrices verträglich waren, dienten sie als Basis aller im Folgenden untersuchten Nanokomposite. Alle anderen Sol-Modifikationen aus Abschnitt 5.1, hierzu zählen die mit H_2SO_4 bzw. CCl_3COOH angesäuerten sowie die mit Aminoalkoxysilanen modifizierten Sole, fielen spätestens während des anschließenden Abdestillierens der Lösemittel weißlich aus. Hauptursache für die schlechte Mischbarkeit werden zu große Polaritätsunterschiede zwischen den modifizierten Partikeloberflächen und den Matrices sowie säurekatalysierte Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen gewesen sein. Nähere Charakterisierungen wurden in der vorliegenden Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt.

Zu Beginn der Untersuchungen wurden die MPTS-modifizierten Zr-Sole mit rein organischen Matrices auf Basis von photochemisch-aushärtbaren methacrylatfunktionellen Monomeren kombiniert. Die Methacryloxy-Funktionen des an den Partikeloberflächen befindlichen MPTS könnten bei der späteren Aushärtung eine Phasenbindung zwischen Partikel und Methacrylat-Matrix ermöglichen.

Die folgende Tabelle 13 gibt einen Überblick über die spezifischen Eigenschaften der synthetisierten organischen Co-Monomere (Matrices) sowie deren Verhalten im Verbund mit den MPTS-modifizierten PS- bzw. MAS-stabilisierten Zr-Solen aus Abschnitt 5.1 unter Berücksichtigung der nachfolgenden Elektrophoreseanwendung.

Tabelle 13: Auflistung von positiven und negativen Eigenschaften verschieden zusammengesetzter Matrices und Nanokomposite in Bezug auf die nachfolgende Elektrophoreseanwendung (s. Abschn. 5.3).

Matrix (Molverhältnis)	Positive Eigenschaften	Negative Eigenschaften
MMA / DDDMA (3: 1)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Relativ niedriger Brechwert 2. Geringe Viskosität 3. DK von MMA (6,32 bei 30 °C) relativ hoch 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Geruchsintensiv (hoher Dampfdruck; niedriges Molekulargewicht) 2. Siedepunkt von MMA (100,3 °C bei 1013 mbar) zu niedrig 3. Lange Aushärtezeiten 4. Hohe Schrumpfung 5. Relativ unpolare Matrix 6. Nach Zugabe der MPTS-modifizierten PS- oder MAS-stabilisierten Sole (MMA/ DDDMA/ Zr im Molverhältnis 3: 1: 1) und anschließendem Abdestillieren der Lösemittel werden die Nanokomposite milchig weiß
EMA / DDDMA (3: 1)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Relativ niedriger Brechwert 2. Geringe Viskosität 3. DK von EMA (5,68 bei 30 °C) relativ hoch 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Geruchsintensiv 2. Siedepunkt von EMA (118,8 °C bei 1013 mbar) zu niedrig 3. Lange Aushärtezeiten 4. Relativ unpolare Matrix 5. Nach Zugabe der MPTS-modifizierten PS- oder MAS-stabilisierten Sole (EMA/ DDDMA/ Zr im Molverhältnis 3: 1: 1) und anschließendem Abdestillieren der Lösemittel werden die Nanokomposite milchig weiß
n-BMA / DDDMA (3: 1); (6: 1)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Relativ niedriger Brechwert 2. Geringe Viskosität 3. Siedepunkt von n-BMA (155 °C bei 1013 mbar) relativ hoch 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Geruchsintensiv 2. Lange Aushärtezeiten 3. Relativ unpolare Matrix 4. Nach Zugabe der MPTS-modifizierten PS- oder MAS-stabilisierten Sole (n-BMA/ DDDMA/ Zr im Molverhältnis 3: 1: 1 bzw. 6: 1: 1) und anschließendem Abdestillieren der Lösemittel werden die Nanokomposite milchig weiß
HEMA / DDDMA (3: 1)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Relativ niedriger Brechwert 2. Siedepunkt von HEMA (250 °C bei 1013 mbar) relativ hoch 3. DK von HEMA relativ hoch 4. Gute und schnelle Aushärtung 5. Matrix ist aufgrund des HEMAs relativ polar 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Nach Zugabe der MPTS-modifizierten PS- oder MAS-stabilisierten Sole (HEMA/ DDDMA/ Zr im Molverhältnis 3: 1: 1) und anschließendem Abdestillieren der Lösemittel ist der Nanokomposit zwar transparent aber zu hochviskos 2. Eintrübung der Bulks nach dem Aushärten der Nanokomposite

Die verwendeten Matrices wurden immer aus einem monofunktionellen [Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat (EMA), 2-Hydroxyethylmethacrylat (2-HEMA), n-Butylmethacrylat (n-BMA)] und einem bifunktionellen Methacrylat [Dodekandiodimethacrylat (DDDMA)] zusammengestellt. Im Hinblick auf eine maximale elektrophoretische Mobilität (s. Abschn. 2.3) der Nanopartikel im Nanokomposit haben die meisten monofunktionellen im Gegensatz zu bifunktionellen Methacrylaten den Vorteil, niedrigviskos zu sein (außer 2-HEMA) und eine relativ hohe DK [MMA: 6,32 (30 °C); EMA: 5,68 (30 °C); 2-HEMA: keine Information] zu besitzen [109]. Die bifunktionellen Methacrylate hingegen erhöhen den Vernetzungsgrad und die Aushärtgeschwindigkeit [76].

Das gewählte Molverhältnis zwischen den mono- und bifunktionellen Monomeren (Tabelle 13) bei der Matrix-Synthese richtete sich danach, eine möglichst hohe Übereinstimmung mit dem in Abschn. 5.2.1 beschriebenen Anforderungsprofil zu erreichen. Eine Matrix aus rein organischen Monomeren hat gegenüber einer vorhydrolysierten organisch-anorganischen Matrix den Vorteil, dass sich noch keine Netzwerkstrukturen gebildet haben und somit eine höhere Beweglichkeit der geladenen Nanopartikel im Nanokomposit zu erwarten war. Folglich kann es auch zu keiner direkten Anbindung der Nanopartikel an die Matrix kommen, wohingegen ein vorhydrolysiertes anorganisch oxidisches Netzwerk über Kondensationsreaktionen und Wasserstoffbrückenbindungen Anbindungsmöglichkeiten für die Nanopartikel bietet.

Vor der Elektrophorese mussten den Nanokomposit-Solen die Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers destillativ entfernt werden, da ansonsten keine (rissfreie) photochemisch initiierte Aushärtung (Polymerisation) der Nanokomposite (nach der Elektrophorese) möglich gewesen wäre. Die Destillation erfolgte unter Vakuum bei niedrigen Temperaturen (30 °C) zur Vorbeugung einer frühzeitigen thermischen Polymerisation der Matrix. Der Druck im Rotationsverdampfer wurde so eingestellt, dass möglichst nur 1-Propanol bzw. Isobutanol aus dem System entweichen konnte und nicht die zur Stabilisierung der Sole eingesetzte Methacrylsäure bzw. Propionsäure. Näheres zu den Bedingungen der einzelnen Destillationen s. Abschn. 4.2.2.

Nach Zugabe der Matrices zu den MPTS-modifizierten Zr-Solen aus Abschnitt 5.1 blieben zunächst alle Nanokomposite stabil (transparent). Die Transparenz konnte auch nach Beginn der Destillation zunächst aufrechterhalten werden, ab einem be-

stimmten Restlösemittelgehalt (abhängig vom jeweiligen Nanokomposit) jedoch wurden alle untersuchten Systeme (außer dem HEMA/ DDDMA/ Zr-System s. u.) milchig weiß. Ursache für die Eintrübung war wahrscheinlich eine zwischen der unpolaren organischen Matrix und den relativ polaren Nanopartikeln auftretende Phasenseparation, die bei unterschreiten eines vom jeweiligen Nanokomposit abhängigen spezifischen Restlösemittelgehalts eintrat. Eine Phasenanpassung zwischen Partikeloberfläche und Matrix gelang mit diesen Systemen also nicht.

Entgegengesetztes Verhalten zeigten lediglich die Nanokomposite HEMA-DDDMA-Zr-MAS (PS) [MV 3: 1: 1: 1,5 (2)]. Ein Grund könnte der im Vergleich zu den anderen Systemen geringere Polaritätsunterschied zwischen Partikeloberfläche und der relativ polaren Matrix gewesen sein, was nach Abzug der Lösungsmittel zu einem zumindest temporären transparenten System führte. Die Stabilisierung der Partikel erfolgte höchstwahrscheinlich durch Anlagerung von polaren Hydroxyl-Gruppen des HEMA an die Partikeloberflächen. Während des Aushärteprozesses (photochemische Polymerisation) kam es jedoch zu einer Eintrübung bzw. Transluzens der Bulks. Ursache könnte eine Fixierung der HEMA-Moleküle im Methacrylat-Netzwerk sein, wodurch die Stabilisierung der Partikel aufgehoben wurde und eine Phasenseparation von Partikeln und Matrix einsetzte. Die relativ hohe Viskosität dieses Nanokomposits nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel, wahrscheinlich größtenteils verursacht durch Wasserstoffbrückenbindungen, war im Hinblick auf eine dementsprechend geringere elektrophoretische Mobilität der Partikel (s. Abschn. 2.3) ein weiteres Problem.

Aufgrund der beschriebenen Schwierigkeiten bei der Einbringung der polaren Nanopartikel in unpolare organische Matrices wurde in einem nächsten Schritt die Einbindung der MPTS-modifizierten Nanopartikel aus Abschnitt 5.1 in organisch-anorganische Netzwerke untersucht.

5.2.3 Synthese von Nanokompositen auf Basis organisch-anorganischer Matrices

Als anorganische Matrix-Komponente in einer organisch-anorganischen Matrix bot sich 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) aus vielerlei Hinsicht an. In Verbindung mit geeigneten, den jeweiligen Anforderungen angepassten Methacrylaten kann MPTS zur Herstellung von sogenannten Hybridmaterialien [34, 37, 38, 78-85] eingesetzt werden. Hierbei wird ein anorganisch oxidisches Netzwerk über sauer katalysierte Hydrolyse-Kondensations-Reaktionen der Methoxy-Funktionen des MPTS erreicht. Ein interpenetrierendes organisches Netzwerk kann z. B. über Photopolymerisation zwischen der Methacryloxy-Funktion des MPTS und den jeweiligen Methacrylaten aufgebaut werden. Zudem ist bei einer Matrix mit MPTS-Anteil im Vergleich zu den organischen Matrices eine bessere Kompatibilität (Phasenanbindung) mit den MPTS-modifizierten Nanopartikeln (Abschn. 5.1) zu erwarten.

Als organische Matrix-Komponente wurde, wie schon bei den reinen organischen Matrices (Abschn. 5.2.2), das quervernetzende Dodekandioldimethacrylat (DDDMA) verwendet. Die beiden Komponenten sind beliebig mischbar. Um später vergleichende Untersuchungen mit den Referenz-Solen (Synthese s. Abschn. 4.2.2) durchführen zu können, wurde bei allen im Folgenden eingesetzten Matrices ebenfalls ein molares Verhältnis von 1 zu 1 (MPTS / DDDMA) gewählt.

Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes wurde das MPTS halbstöchiometrisch mit 0,1 M HCl für 24 Stunden unter Raumtemperatur vorhydrolysiert. Formal werden zur vollständigen Hydrolyse von 1 mol MPTS insgesamt 3 mol H₂O benötigt. Da durch Kondensation zweier Silanolgruppen zu einer Si-O-Si Bindung 1 H₂O Molekül wieder freigesetzt wird, reicht theoretisch die Hälfte der Wassermenge für eine vollständige Kondensation aus [88]. In der Praxis wird jedoch aus unterschiedlichen Ursachen bei der halbstöchiometrischen Hydrolyse keine vollständige Kondensation erreicht. Messungen haben bei den oben angegebenen Hydrolysebedingungen einen Kondensationsgrad (KG) von ca. 47 % ($KG_T [\%] = 0,33 \cdot T^1 + 0,67 \cdot T^2 + 1,0 \cdot T^3$) ergeben [89]. Ein höherer Kondensationsgrad war im Hinblick auf den nachfolgenden Elektrophoreseprozess auch nicht erwünscht, da die (elektrophoretische) Mobilität der Nanopartikel bei steigendem Kondensationsgrad herabgesetzt werden würde.

Anschließend wurde dem vorhydrolysierten MPTS eine äquivalente Molmenge DDDMA (Inhibitoren zuvor durch Ausschütteln mit einer NaSO₄-Lösung entfernt) zugegeben.

Anschließend (nach 24 h Rühren) wurde der Matrix das MPTS-funktionalisierte MAS- bzw. PS-stabilisierte Zr-Sol aus Abschnitt 5.1 zugeführt. Nach kurzer Zeit wurden die Sole milchig trübe. Das in der Matrix enthaltene Restwasser oder eine Alkoholaustauschreaktion an der Partikeloberfläche (1-Propanol \leftrightarrow Methanol) kann hierbei zu einer Agglomeration der Partikel geführt haben. In darauffolgenden Nanokomposit-Sol-Synthesen wurde die vorhydrolysierte MPTS/ DDDMA Matrix vor der Zugabe des Zr-Sols in einem Rotationsverdampfer (90 min; 30 °C; 25 mbar) abdestilliert. Bei dieser Syntheseführung blieben die Nanokomposit-Sole transparent.

Daraufhin wurde den Nanokompositen Irgacure 184 als Photostarter zugegeben (Gründe siehe in Abschn. 5.2.1). Hierbei wurde eine Konzentration von 0,5 Mol-% Irgacure 184 pro mol Doppelbindung gewählt, da in vergleichenden Untersuchungen mit dieser Konzentration die besten Aushärteresultate erzielt wurden. Die in den Nanokompositen noch enthaltenen Alkohole (1-Propanol bzw. Isobutanol/ 1-Propanol aus den Zr-Solen) wurden nochmals mithilfe eines Rotationsverdampfers (4 Stunden bei 30 °C und 25 mbar) nahezu vollständig destillativ entfernt.

Neben der Zusammensetzung der untersuchten, (nahezu) lösungsmittelfreien Nanokomposite (flüssig) ist in der folgenden Tabelle 14 deren Zr-Gehalt in Mol-% und %-MA angegeben.

Tabelle 14: Beurteilung der Elektrophorese-Tauglichkeit von unterschiedlich zusammengesetzten Nanokompositen (flüssig) unter Angabe des jeweiligen Zr-Gehalts (%-MA und Mol-%), die auch nach (nahezu) vollständigem Abdestillieren der Lösemittel stabil bzw. transparent geblieben sind. Nanokomposit-Synthesen s. Abschn. 4.2.2.

Komposit Nr.	Nanokomposit (Molverhältnis)	Zr-Gehalt		Bemerkung
		%-MA	Mol-%	
1	MPTS/ DDDMA/ ZrO ₂ / MAS (4: 4: 1: 1,5)	ca. 3,8	7,9	Für Elektrophoreseanwendung geeignet
2	MPTS/ DDDMA/ ZrO ₂ / MAS (3,3: 3,3: 1: 1,5)	ca. 4,5	8,9	Für Elektrophoreseanwendung geeignet
3	MPTS/ DDDMA/ ZrO ₂ / MAS (2: 2: 1: 1,5)	ca. 6,8	11,6	Zu hochviskos für eine Elektrophoreseanwendung
4	MPTS/ DDDMA/ ZrO ₂ / MAS (1: 1: 1: 1,5)	ca. 11,3	15,2	Zu hochviskos für eine Elektrophoreseanwendung
5	MPTS/ DDDMA/ ZrO ₂ / MAS (0,5: 0,5: 1: 1,5)	ca. 16,9	17,9	Zu hochviskos für eine Elektrophoreseanwendung
6	MPTS/ DDDMA/ HEMA/ ZrO ₂ / MAS (4: 4: 4: 1: 1,5)	ca. 3,1	6,0	Relativ geringer Zr-Gehalt, dafür relativ hohe DK
7	MPTS/ HEMA/ ZrO ₂ / MAS (2: 2: 1: 1,5)	ca. 9,9	11,6	Zu hochviskos für eine Elektrophoreseanwendung
8	MPTS/ DDDMA/ ZrO ₂ / PS (3,3: 3,3: 1: 2)	ca. 4,5	8,5	Für Elektrophoreseanwendung geeignet

Alle in der Tabelle 14 beschriebenen Sole waren auch nach dem zweiten Abdestillieren der Alkohole noch transparent. Die genaue Syntheseführung der beschriebenen Nanokomposite ist dem Abschnitt 4.2.2 zu entnehmen. Die berechneten Werte basieren auf der Annahme, dass die Lösungsmittel (Alkohole sowie Restwasser) vollständig aus dem Nanokomposit entfernt worden sind, ZrO₂-Partikel mit MPTS-Funktionalisierung vorlagen und der Kondensationsgrad des MPTS 50 % betrug (s. o.). Hieraus ergibt sich rechnerisch für das MPTS eine molare Masse von 192,6 g. Die Nanokomposite 1, 2, 6 und 8 eigneten sich am besten für die spätere Elektrophoreseanwendung, da sie eine relativ hohe DK (Nanokomposit 6) und geringe Viskosität (im Gegensatz zu den Nanokompositen 3, 4, 5 und 7) aufwiesen. Die genannten Parameter waren für die folgende Elektrophoreseanwendung wichtig, da die elektrophoretische Mobilität proportional mit der DK und antiproportional zur Viskosität

der Matrix ansteigt (s. Abschn. 2.3). Da bei diesen Voruntersuchungen qualitative Eigenschaften im Vordergrund standen, wurde auf Viskositäts- und Dielektrizitätskonstanten-Bestimmungen verzichtet, zumal bei der Berechnung der elektrophoretischen Mobilität nur die Viskosität der Matrix und nicht die des Nanokomposits von Bedeutung wäre.

Des Weiteren sollte der Zr-Gehalt des Nanokomposits möglichst hoch sein (unter Berücksichtigung einer mit hoher Wahrscheinlichkeit existierenden optimalen Zr-Konzentration in Abhängigkeit der elektrophoretischen Mobilität), da hierdurch theoretisch ein hoher Zr-Gradient und ein dementsprechend hoher Brechwertgradient im Bulk generiert werden könnte. Das in den Nanokompositen 6 und 7 enthaltene HEMA wurde als Matrixkomponente unter anderem (wie schon bei den rein organischen Matrices in Abschn. 5.2.2) wegen der relativ hohen DK eingesetzt. Der Nanokomposit 7 erwies sich allerdings als zu hochviskos und konnte für die folgende Elektrophoreseanwendung nicht verwendet werden.

Um die Aushärteeigenschaften und die Brechwerte der beschriebenen Nanokomposite untersuchen zu können, wurden die (nahezu) lösungsmittelfreien Nanokomposite in 5 ml Einwegspritzen aufgezogen und unter einer Xe-Lampe (450 Watt; Abstand Lichtquelle \leftrightarrow Probe: ca. 50 cm) für ca. 2 min belichtet und ausgehärtet. Das Bild 25 zeigt die ausgehärteten Nanokomposite 1 – 5 aus der Tabelle 14 sowie einen als Referenz dienenden Bulk aus DDDMA/ MPTS (Molverhältnis: 1: 1) ohne Nanopartikel.

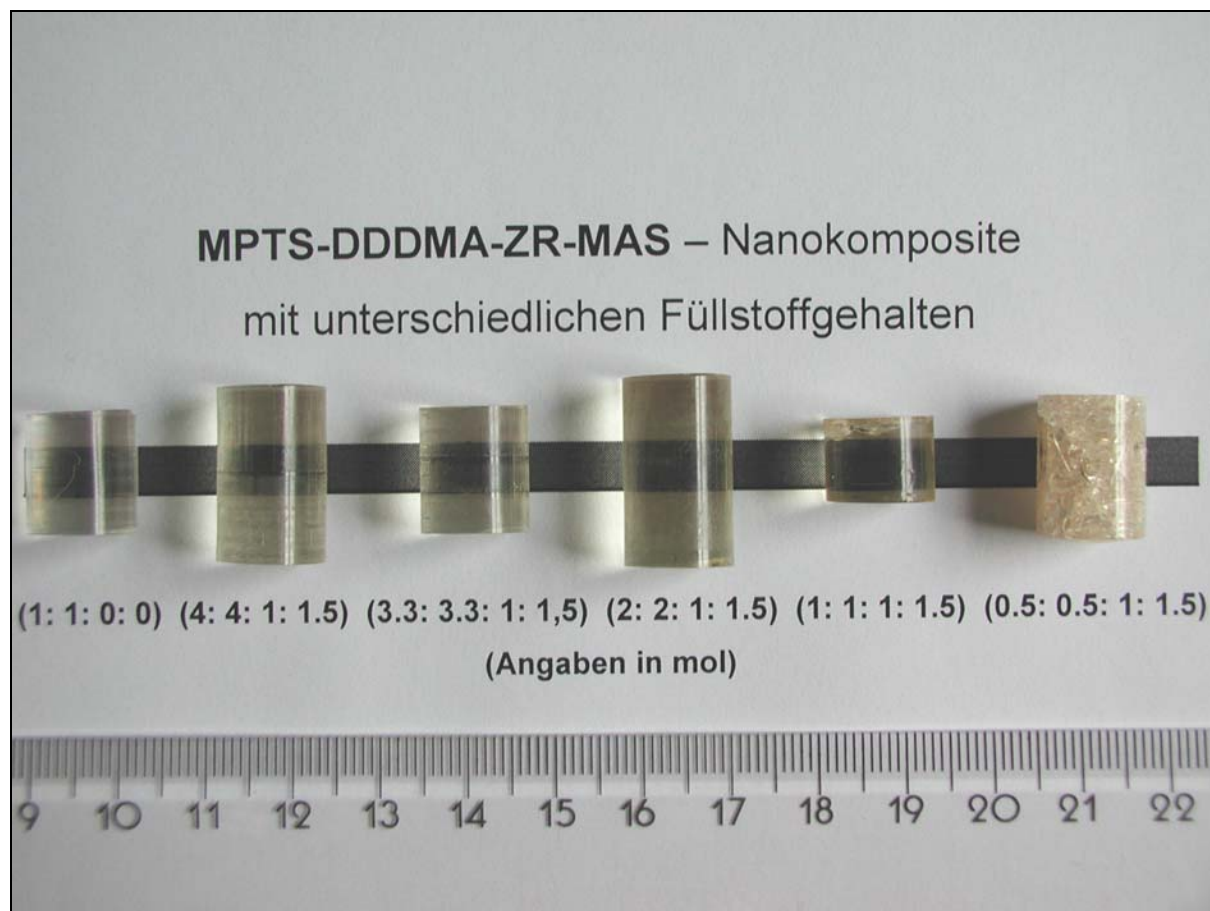


Bild 25: Fotografische Abbildung ausgehärteter Nanokomposite aus DDDMA/ MPTS/ Zr/ MAS mit unterschiedlichen Zr/ MAS-Gehalten bei Molverhältnissen von $x: x: 1: 1,5$ ($x = 0,5; 1; 2; 3,3; 4$) und einer Referenzprobe aus DDDMA/ MPTS (MV 1: 1), die zuvor in transparenten 5 ml Einwegspritzen (Durchmesser 12 mm) aufgezogen und anschließend unter einer Xe-Lampe ausgehärtet wurden. Nanokomposit-Synthesen s. Abschn. 4.2.2.

Alle untersuchten Bulks ließen sich rissfrei aushärten und problemlos aus der Einwegspritze entnehmen. Allerdings zeigte der Bulk mit dem höchsten untersuchten Zr-Gehalt von 17,9 Mol-% (DDDMA/ MPTS/ ZrO_2 / MAS im Molverhältnis 0,5: 0,5: 1: 1,5) nach einigen Stunden und der Bulk mit dem MV 1: 1: 1: 1,5 nach ca. 1 Woche verstärkte Rissbildung. Auch die restlichen in der Tabelle 14 aufgeführten Nanokomposite, die nicht explizit im Bild 25 dargestellt sind, konnten rissfrei und nahezu transparent (leicht gelblich) ausgehärtet werden. So auch der Nanokomposit 8, der im Gegensatz zu den anderen aufgeführten Nanokompositen PS-stabilisierte Nanopartikel (MPTS-modifiziertes Basis-Sol 2B) enthielt.

Nachdem in diesem Abschnitt die Synthese und Aushärtung verschiedener Nanokomposite unterschiedlichen Zr-Gehalts beschrieben wurde, werden im nächsten Abschnitt die mittels Pulfrich-Refraktometer bestimmten Brechwerte sowie die über Headspace-Gas Chromatographie ermittelten Restlösemittelgehalte dieser Bulks diskutiert.

5.2.4 Bestimmung des Brechwerts und Restlösemittelgehalts der Bulks

Es folgte eine Brechwertbestimmung der im letzten Abschnitt beschriebenen, unter einer Xe-Lampe ausgehärteten Nanokomposite (Bulks) unterschiedlichen Zr-Gehalts mittels eines Pulfrich-Refraktometers. Die Probenpräparation der Bulks ist dem Abschnitt 4.3.8 zu entnehmen. Die Untersuchungen sollten Kenntnis darüber bringen, in welchem Maß die ZrO_2 -Nanopartikel-Konzentration mit dem Brechwert der Bulks korreliert. Sind die Brechwerte des Bulks mit dem höchsten Zr-Gehalt (bei dem noch eine rissfreie Aushärtung möglich ist) und der reinen Matrix bekannt, könnte eine Abschätzung über den maximal über Elektrophorese erreichbaren Brechwerthub durchgeführt werden.

Das folgende Bild 26 beinhaltet eine graphische Auftragung des Brechwerts n gegen den Zr-Gehalt in DDDMA/ MPTS/ Zr Nanokompositen bei Molverhältnissen zwischen 1: 1: 0 und 1: 1: 1, gemessen bei 546,1 nm (n_e) und bei 643,8 nm (n_c). Jeder Messpunkt (bei gleicher Messwellenlänge) symbolisiert einen eigenen, von den anderen Bulks unabhängigen Synthese- und Aushärteprozess. Formal unterschieden sich die in dieser Arbeit entwickelten Nanokomposite lediglich im Zr/ MAS Gehalt; bei der umfangreichen Syntheseführung konnten allerdings nur annähernd gleiche Synthesebedingungen gewährleistet werden. Aus diesem Grund sind die Messpunkte mit einer gestrichelten Linie verbunden. Zu Vergleichszwecken sind in der Graphik neben den Brechwerten der in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Bulks auch die Brechwerte der ausgehärteten Referenz-Bulks (Syntheseführung s. Abschn. 4.2.2) enthalten. Bei beiden Nanokomposit-Spezies wurden die gleichen Precursor sowie MPTS/ DDDMA Matrices mit gleichem Molverhältnis verwendet. Unterschiede lagen

in der Syntheseführung und dem MAS-Gehalt. Bei allen untersuchten Bulks wurde eine homogene Aushärtung und ein räumlich konstanter Brechwert vorausgesetzt. Die vom Hersteller des Pulfrich-Refraktometers angegebenen Fehlergrenzen von $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ sind in der folgenden Graphik aus Maßstabsgründen nicht mehr darstellbar.

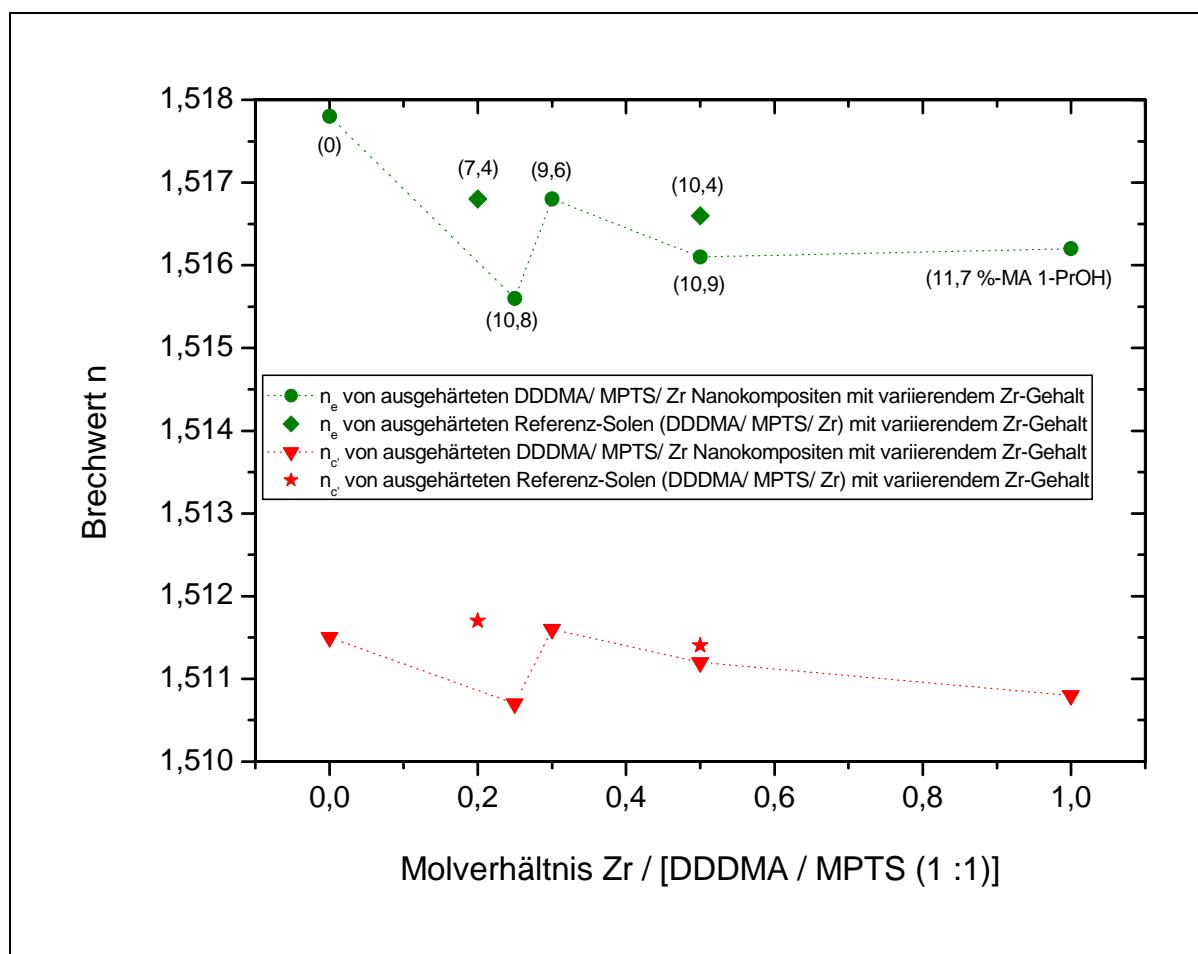


Bild 26: Brechwerte n [gemessen bei Wellenlängen von 546,1 nm (n_e) und 643,8 nm (n_c)] in Abhängigkeit des Zr-Gehalts von ausgehärteten Referenz-Solen (DDDMA/ MPTS/ Zr/ MAS bei Molverhältnis von 1: 1: 0,2: 0,2 und 1: 1: 0,5: 0,5) und von den in dieser Arbeit entwickelten Bulks aus DDDMA/ MPTS/ Zr/ MAS (s. Abschn. 5.2.3) bei Molverhältnissen von 1: 1: 0: 0 bis 1: 1: 1: 1,5). Die in Klammern gesetzten Werte sind die über Headspace–Gas Chromatography (HS–GC, s. Abschn. 4.3.9) ermittelten Restlösemittelgehalte der Bulks. Nanokomposit-Synthesen s. Abschn. 4.2.2.

Entgegen des erwarteten Anstiegs der Brechwerte n_e und n_c bei steigendem Zr-Gehalt der ausgehärteten Bulks, hergestellt aus den Referenz-Solen und den in dieser Arbeit entwickelten Nanokompositen, liegen die Messergebnisse (s. Bild 26) in einem relativ schmalen Brechwertbereich Δn_e von 0,0022. Der höchste Brechwert von 1,5178 (n_e) wurde widererwartend mit dem ungefüllten Nanokomposit DDDMA / MPTS (Molverhältnis 1 zu 1) gemessen. Im direkten Vergleich der ermittelten Brechwerte n_e bzw. n_c zwischen dem aus dem Referenz-Sol 2 hergestellten und dem in dieser Arbeit entwickelten Nanokomposit-Bulk ist bei gleichem MPTS / DDDMA / ZR Molverhältnis (2: 2: 1) ein geringfügig höherer Wert bei dem Ersteren feststellbar.

Die Messergebnisse standen bei erster Betrachtung im Widerspruch zu dem in Abschnitt 5.1.2.5 näherungsweise spektralellipsometrisch bestimmten Brechwert der reinen MAS-stabilisierten ZrO_2 -Partikel ($n_D \geq 1,641 \pm 0,006$). Zudem bestand eine Diskrepanz zwischen dem in der vorliegenden Arbeit ermittelten Brechwertverlauf und den von *F. Tiefensee* [90] durchgeführten Messungen an Schichten (ca. 10 μm) bestehend aus Referenz-Solen verschiedenen Zr-Gehalts. Bei diesen Messungen konnte ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem Brechwert (bei $\lambda = 633$ nm) und dem Zr-Gehalt der Referenz-Sole gefunden werden. Durch Variation des Zr-Gehalts von 1: 1: 0 bis 1: 1: 1 (MPTS/ DDDMA/ Zr) wurde ein Brechwerthub von 1,5 bis 1,54 gemessen.

Die unterschiedlichen Messergebnisse ließen sich nur durch den unausweichlich im abdestillierten (Rotationsverdampfer) Nanokomposit verbliebenden Restlösemittelgehalt (s. u.) erklären. Während die Lösungsmittel bei der Schichtherstellung zu einem Großteil nach der Applikation verdampfen können, befindet sich im Gegensatz dazu der Nanokomposit bei der Bulkherstellung in einem nahezu abgeschlossenen System, was folglich ein Abdampfen der Lösungsmittel verhindert.

Um quantitative Aussagen über den Restlösemittelgehalt zu erhalten, wurden die ausgehärteten Bulks mittels „Multiple Headspace Extraction Gas Chromatography“ (MHE GC) untersucht. Informationen zur Probenpräparation und zum Messverfahren sind dem Abschnitt 4.3.9 zu entnehmen. Die gemessenen Restlösemittelgehalte (Einheit: %-MA 1-Propanol) wurden den einzelnen Brechwertmesspunkten in Bild 26 als Klammerterm hinzugefügt. Beim Vergleich der Messwerte wird die Tendenz zu höheren Restlösemittelgehalten bei steigendem Zr-Gehalt deutlich. Ursache hierfür

ist der proportional mit dem Zr-Gehalt steigende und abzudestillierende Lösemittelanteil im Nanokomposit sowie vermehrte Adsorptionsmöglichkeiten von Lösemittelmolekülen an den Partikeloberflächen. Im Vergleich von Brechwert und Restlösemittelgehalt bei steigendem Zr-Gehalt wird der brechwertsenkende Effekt des niedrigbrechenden Lösemittels (n_D von 1-Propanol = 1,3853 bei 20 °C) deutlich. Die Messwerte bestätigten die oben beschriebene Vermutung, dass der niedrigbrechende Alkohol in den Bulks (im Gegensatz zu Schichten) die Ursache für den sinkenden Brechwert trotz steigendem Zr-Gehalt war.

Ein vollständiges Abdestillieren der in den Nanokompositen befindlichen Lösungsmittel war unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich, da sich im Rotationsverdampfer ein Gleichgewicht in den Dampfdrücken einstellt und die Differenz in den Siedepunkten zwischen den Stabilisatoren [Methacrylsäure (Sd.: 162 °C); Propionsäure (Sd.: 142 °C)] und den zu entfernenden Lösungsmitteln [1-Propanol (Sd.: 97 °C), Isobutanol (Sd.: 108 °C)] zu gering war. Zur Vermeidung einer thermisch initiierten Polymerisation wurde bei einer relativ niedrigen Temperatur (30 °C) und einem Druck von 25 mbar destilliert. Unter Atmosphärendruck entsprachen diese eingestellten Werte einer Siedetemperatur von ca. 120 °C. Zudem erhöht sich bei steigendem ZrO_2 -Nanopartikel-Anteil in den Nanokompositen aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen der an den Partikeloberflächen adsorbierte und verbleibende Lösungsmittelanteil. Die Destillation wurde aus verfahrenstechnischen Gründen und zur Vermeidung einer Viskositätszunahme (Abdestillieren des durch Hydrolyse vom MPTS freigesetzten Methanol \Rightarrow Verschiebung des chemischen Gleichgewichts \Rightarrow Erhöhung des Kondensationsgrades der Matrix \Rightarrow geringere elektrophoretische Mobilität) zeitlich auf 4 Stunden begrenzt.

Für den folgenden Elektrophoreseprozess wären Informationen über die elektrophoretische Mobilität (μ_e) der in Abschnitt 5.1 hergestellten Nanopartikel im Nanokomposit von weiterem Interesse gewesen. Eine direkte Messung von μ_e mittels Zetasizer konnte aus messtechnischen Gründen im Gegensatz zu den Messungen der Nanopartikel in den Zr-Solen (s. Abschnitt 5.1.2.6 und 5.1.3.5) nicht durchgeführt werden. Selbst unter der nicht realistischen Annahme, dass die Oberflächenladungsdichte der Zr-Sol Partikel sich im Nanokomposit-Sol nicht änderte, verhinderte die relativ hohe Viskosität η (entgegengesetzt proportional zu μ_e) und niedrige DK (proportional zu μ_e)

s. Abschn. 2.3) der organisch-anorganischen Matrices der Nanokomposit-Sole im Gegensatz zur DK und η der alkoholischen Lösungsmittel in den Zr-Solen eine messtechnische Erfassung von μ_e . Folge hiervon war, dass die el. Mobilität der Nanokomposit-Partikel unterhalb der Nachweisgrenze des Zetasizers lag und nicht gemessen werden konnte.

5.2.5 Zusammenfassende Diskussion

Ziel der Untersuchungen in Abschnitt 5.2 war die Herstellung lösungsmittelfreier Nanokomposite, die einem bestimmten, der Zielsetzung dieser Arbeit angepasstem Anforderungsprofil (Abschnitt 5.2.1) entsprechen sollten. Auf Grundlage dieses Anforderungsprofils wurden verschiedene organische und organisch-anorganische Matrices mit den unterschiedlich modifizierten Zr-Solen aus Abschnitt 5.1 kombiniert. Ein erstes Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass lediglich das MPTS-modifizierte PS-stabilisierte (BasisMod2B-9) sowie das MPTS-modifizierte MAS-stabilisierte Zr-Sol (BasisMod1B-9) im Verbund mit den Matrices eine ausreichende Kompatibilität bzw. Stabilität zeigten.

Durch Kombination dieser Zr-Sole mit unterschiedlich zusammengesetzten organischen Matrices (DDDMA jeweils mit MMA, EMA, n-BMA, HEMA) konnten transparente Nanokomposit-Sole (Zr-Sol + Matrix; inklusive Lösungsmittel) synthetisiert werden. Während des Abdestillierens der Lösungsmittel kam es allerdings bei den meisten der untersuchten Nanokomposite zu einer weißlichen Eintrübung. Nanokomposite basierend auf HEMA/ DDDMA Matrices (MV von HEMA/ DDDMA/ Zr = 3: 1: 1) bildeten hierbei die Ausnahme. Grund hierfür könnte eine Abschirmung bzw. Stabilisierung der Partikel infolge von Anlagerungen polarer HEMA-Moleküle bzw. derer Hydroxyl-Gruppen an den Partikeloberflächen sein. Die anschließende photochemisch initiierte Polymerisation führte jedoch zu einer Eintrübung bzw. Transluzens der Bulks, möglicherweise verursacht durch die Fixierung von Hydroxyl-Gruppen der

HEMA-Moleküle im Bulk und einer daraus resultierenden Phasenseparation (polare ZrO_2 -Partikel \leftrightarrow unpolare Matrix).

Daraufhin wurden die oben beschriebenen Zr-Sole mit einer zuvor halbstöchiometrisch hydrolysierten und abdestillierten MPTS/ DDDMA Matrix (MV = 1: 1) kombiniert. Mit der in dieser Arbeit entwickelten Syntheseführung gelang erstmals (im Gegensatz zu früheren Nanokomposit-Synthesen ähnlicher Zusammensetzung) die Synthese eines transparenten DDDMA/ MPTS/ ZR – Nanokomposits durch Kombination von zuvor separat über den Sol-Gel-Prozess synthetisierten Nanopartikeln und Matrices. Hierbei konnten transparente Nanokomposit-Sole mit Zr-Gehalten bis 17,9 Mol-% (DDDMA/ MPTS/ ZrO_2 / MAS im MV = 0,5: 0,5: 1: 1,5 ohne Lösungsmittel) hergestellt werden.

Nach Zugabe des Photostarters (Irgacure 184) und dem Abdestillieren der Lösungsmittel (bis auf einen unvermeidbaren Lösemittelrestgehalt) blieben die Nanokomposite transparent und ließen sich bis zu einem Zr-Gehalt von 15,2 Mol-% (DDDMA/ MPTS/ ZrO_2 / MAS im MV = 1: 1: 1: 1,5) rissfrei unter einer Xe-Lampe aushärten. Eine anschließende Brechwertbestimmung (Pulfrich-Refraktometer) der Nanokomposite bei Zr-Gehalten von 0 bis 15,2 Mol-% zeigte widererwartend keinen (proportionalen) Anstieg des Brechwerts. Hingegen zeigte die reine Matrix im Vergleich zu den untersuchten Nanokompositen den höchsten gemessene Brechwert ($n_e = 1,5178$), so dass die Vermutung nahe lag, dass ein proportionales Ansteigen des Brechwerts mit dem Zr-Gehalt (Brechwert der Partikel: $n_D \geq 1,641 \pm 0,006$ bzw. $n_e \geq 1,648 \pm 0,007$) durch das niedrigbrechende Restlösemittel (1-Propanol) im Bulk (im Gegensatz zur Schichtherstellung) verhindert wurde. Eine anschließende Restlösemittelbestimmung mittels Headspace – Gas Chromatography (HS – GC) konnte diese Vermutung bestätigen. Die elektrophoretische Mobilität der Nanopartikel in den organisch-anorganischen Matrices konnte nicht bestimmt werden, da sie unterhalb der Nachweisgrenze des Zetasizers lag. Gründe hierfür sind die im Vergleich zu wässrigen bzw. alkoholischen Medien hohe Viskosität und niedrige Dielektrizitätszahl der organisch-anorganischen Matrices. Im Gegensatz zum Zetasizer (Wechselfeld; max. Feldstärke: ca. 235 V / cm) konnten allerdings mit dem in dieser Arbeit verwendeten Elektrophoresengerät wesentlich höhere Feldstärken (Gleichfeld; 6 kV) erzeugt und an die Elektrophoresenzelle bzw. den Nanokomposit angelegt werden. Aus diesen

Gründen erschien eine elektrophoretisch-bedingte Migration der Partikel im Nanokomposit trotz deren niedrigen el. Mobilität weiterhin für möglich, so dass insgesamt das in Abschnitt 5.2.1 beschriebene Anforderungsprofil weitestgehend erfüllt wurde. Die an diesen Nanokompositen durchgeführten Elektrophorese-Untersuchungen werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

5.3 Elektrophorese

In den letzten Abschnitten wurde mit dem Ziel der elektrophoretischen Herstellung von GRIN-Komponenten die Entwicklung und Optimierung geeigneter Nanokomposite beschrieben. Im folgenden Abschnitt werden die an diesen Nanokompositen durchgeführten Elektrophorese-Experimente sowie die Charakterisierungsergebnisse (H-REM) der nach der Elektrophorese ausgehärteten Nanokomposite vorgestellt. Die grundsätzlich bei der Herstellung von GRIN-Komponenten über einen Elektrophoreseprozess auftretenden Schwierigkeiten werden in Abschnitt 5.3.2 erörtert.

5.3.1 Ergebnis der Elektrophorese-Experimente

Im Folgenden werden die durchgeführten Elektrophorese-Experimente beschrieben. Für die Elektrophorese wurden die in Bild 4 (Abschnitt 4.1.1) dargestellten Elektrophoresezellen (EZ) mit den in Abschnitt 5.2.3 synthetisierten Nanokompositen gefüllt. Bei allen Experimenten wurden die Elektrodenflächen mit einer Schutzfolie (Tesa-Film) abisoliert, hierdurch konnten unkontrollierte Entladungsreaktionen und Blasenbildung verhindert werden. Unter diesen Bedingungen wirkte die EZ wie ein Plattenkondensator (s. Abschnitt 2.3). Form und Größe der Elektroden waren ebenfalls bei allen Elektrophorese-Experimenten gleich. Außer an den Rändern konnten

hierdurch zwischen den Elektroden homogene elektrische Felder generiert werden. Näheres zum Aufbau der Elektrophoresezellen s. Abschnitt 4.1.1. Untersuchungen zur elektrophoretischen Mobilität der Nanopartikel in der Matrix in Abhängigkeit vom pH*-Wert konnten aus den in Abschnitt 5.2.4 genannten Gründen nicht durchgeführt werden. Die folgende Tabelle 15 enthält eine Zusammenstellung der durchgeführten Elektrophorese-Experimente mit Angabe der Elektrophoreseparameter (Feldstärke, Dauer der Elektrophorese) und Bemerkungen zum Zustand der Bulks.

Tabelle 15: Darstellung der Elektrophorese-Experimente mit Angabe des verwendeten Nanokomposits (Synthesen s. Abschn. 4.2.2), der Elektrophoresedauer, der Feldstärke des elektrischen Feldes und Bemerkungen zum Zustand der Bulks.

Nr.	Nanokomposit Molverhältnis	Elektrophoreseparameter		Bemerkungen
		E-Feld [kV / cm]	Dauer der E. [h]	
1	DDDMA/ MPTS/ Zr/ MAS 4: 4: 1: 1,5	1,75	96	Bulk blieb nach der Aushärtung transparent und für einige Tage rissfrei
2	DDDMA/ HEMA/ MPTS/ Zr/ MAS 4: 4: 4: 1: 1,5	1,75	96	Bulk blieb nach der Aushärtung transparent und für einige Tage rissfrei
3	DDDMA/ MPTS/ Zr/ MAS 3,3: 3,3: 1: 1,5	2	96	Bulk blieb nach der Aushärtung transparent und für einige Tage rissfrei
4	DDDMA/ MPTS/ Zr/ PS 3,3: 3,3: 1: 2	1,5	96	Bulk blieb nach der Aushärtung transparent und für einige Tage rissfrei
5	DDDMA/ MPTS/ Zr/ MAS 5: 5: 1: 1 (Referenz-Sol 1)	1,75	96	Bulk blieb nach der Aushärtung transparent und für einige Tage rissfrei

Für die Elektrophorese-Untersuchungen kamen nur die Nanokomposite (s. Tabelle 15; Bulks 1 – 4) als Elektrophoresemedium in Betracht, die bezüglich der Aufgabenstellung bestimmte (relativ niedrige Viskosität und hohe DK; Transparenz auch nach dem Abdestillieren der Nanokomposite; möglichst hoher Zr-Gehalt) Anforderungen erfüllt hatten (s. Abschnit 5.2.3; Tabelle 14). Zu Vergleichszwecken wurde zudem

das in Abschn. 4.2.2 beschriebene Referenz-Sol (MPTS/ DDDMA/ Zr/ MAS im MV 5: 5: 1: 1) elektrophoretisch untersucht (Bulk 5). Die Elektrophoresedauer betrug bei allen durchgeführten Experimenten 96 Stunden. Da sich das Elektrophoresenetzgerät bei überschreiten einer bestimmten Leistung (300 W) automatisch abschaltete, konnten an die Elektrophoresezelle nur elektrische Felder mit Feldstärken kleiner gleich 2 kV / cm (abhängig von der DK des Nanokomposits) angelegt werden.

Ein messtechnischer Nachweis eines GRIN-Profiles ist mit optischen Methoden nur sehr begrenzt möglich und wurde in der vorliegenden Arbeit nicht als Charakterisierungsmethode herangezogen. Speziell bei dem in der vorliegenden Arbeit angewandten GRIN-Herstellungsverfahren sind verschiedene Ursachen für räumliche Brechwertänderungen im Bulk möglich, die über optische Charakterisierungsmethoden nicht unterschieden werden können. Neben einer elektrophoretisch bedingten Wanderung geladener Nanopartikel im Nanokomposit entstehen Brechwertänderungen z. B. durch einen inhomogenen Schrumpfprozess (\Rightarrow Spannungen, Deformationen), insbesondere an den Rändern der quaderförmigen Bulks sowie durch den Elektrophoreseprozess verursachte Materialinhomogenitäten.

Eine weitere und in dieser Arbeit eingesetzte Methode der Bulk-Charakterisierung bot die Messung der Zr-Verteilung zwischen Kathode und Anode mittels EDXS (s. Abschn. 4.3.2) in einem H-REM. Vorteil dieser Methode war die Vermeidung der oben angesprochenen Artefakte bei der direkten Brechwertbestimmung über optische Messverfahren. Zudem kann ein direkter Nachweis darüber erbracht werden, ob nach dem Elektrophorese- und Aushärteprozess ein Nanopartikel-Konzentrationsgradient unter den gegebenen Herstellungsbedingungen erzielt werden konnte. Bei Kenntnis der räumlichen Zr-Verteilung im elektrophoretisch behandelten Bulk könnte über eine Referenz-Brechwertbestimmung (Pulfrich-Refraktometer) an vergleichbar zusammengesetzten, homogen verteilten Bulks unterschiedlichen Zr-Gehalts (s. Abschn. 5.2.4) das Brechwertprofil indirekt bestimmt werden.

In Bild 27 ist der zu charakterisierende Bulk sowie die Verbindungslinie (Länge: 10 mm) zwischen Kathode und Anode skizziert, auf der im Abstand von 1 mm analytische Untersuchungen mittels REM (EDXS) durchgeführt wurden.

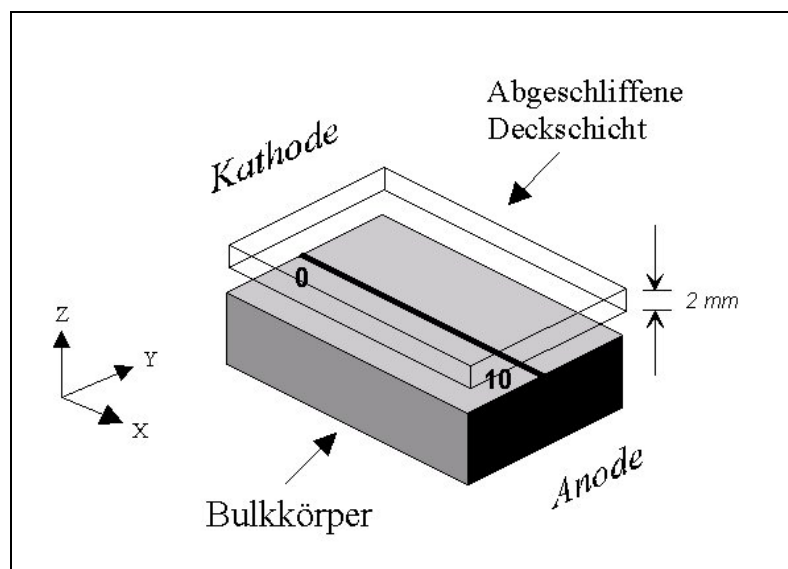


Bild 27: Probenpräparation der Bulks vor der EDXS-Untersuchung.

Aufgrund der inhomogenen elektrischen Feldverteilung an den Rändern der EZ sowie unkontrollierbaren Randeffekten an der Kontaktfläche Belichtungsfenster / Nanokomposit wurde vor der Charakterisierung bei allen untersuchten Bulks eine zwei Millimeter tiefe (unterhalb des oberen Belichtungsfensters der EZ gelegene) Deckschicht mittels einer Schleifscheibe abgeschliffen. Da der Wechselwirkungsbereich des Elektronenstrahls (H-REM) im Mikrometerbereich liegt ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m} \times \text{ca. } 8\ \mu\text{m}$), wurden die Bulks nach dem Schleifprozess mit einer Polierscheibe poliert. In dem folgenden Bild 28 sind die ermittelten Zr-Gehalte (%-MA) der in Tabelle 15 vorgestellten Bulks in Abhängigkeit des Kathodenabstands (mm) der Messpunkte dargestellt. Die einzelnen Messwerte (Massenanteil von C, O, Si, Zr) der verschiedenen Bulks sind dem Anhang (Abschnitt 8.6) zu entnehmen.

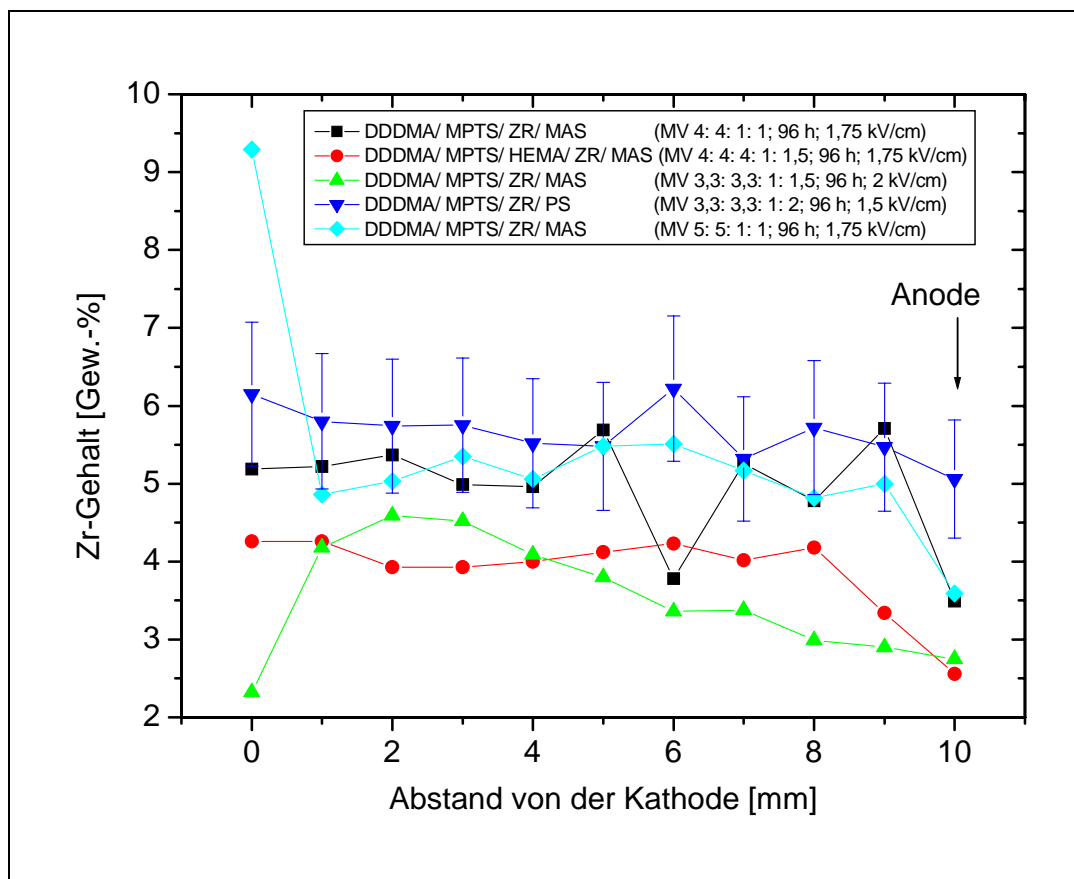


Bild 28: Mittels EDXS im H-REM bestimmte Zr-Verteilung (%-MA) verschiedener ausgehärteter Nanokomposite (Bulks) nach einer Elektrophoresebehandlung (96 Std.; 1,5 bis 2 kV/cm). Die Messpunkte lagen mittig auf einer geraden Verbindungslinie zwischen Kathode (0 mm) und Anode (10 mm) (s. Bild 27).

Alle im Bild 28 dargestellten Funktionsgraphen zeigen tendenziell eine mehr oder weniger stark ausgeprägte negative Steigung bzw. im Bereich der Kathode einen höheren Zr-Gehalt als an der Anode. Der aus der Messmethode resultierende relative Fehler der ermittelten Zr-Gehalte wurde aufgrund der geringen Intensität bzw. Zr-Konzentration auf $\pm 15\%$ abgeschätzt, wobei aus Übersichtsgründen nur die vierte Messkurve (DDDMA/ MPTS/ ZR/ PS-System) mit Fehlerbalken versehen ist. Die direkt am Rand der Bulks ermittelten Messwerte sollten aus messtechnischen Gründen nur unter Vorbehalt zur Diskussion herangezogen werden, da ein senkrechter Einfall des Elektronenstrahls in diesem Bereich der Proben nicht immer gewährleistet werden kann. Aus diesem Grund werden die direkt an der Kathodenseite gemessene Messwerte der dritten und fünften Messkurve als Ausreißer betrachtet.

Der für einen signifikanten Brechwertgradienten notwendige Zr-Konzentrations-Gradient zwischen den Elektroden konnte (unter Einbeziehung der Fehlergrenzen) bei keinem der untersuchten Bulks festgestellt werden. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Bulks zeigte die grüne Messkurve bzw. der Bulk aus DDDMA/ MPTS/ ZR/ MAS (MV: 3,3: 3,3: 1: 1,5) zwischen dem Messpunkt bei 2 mm und der Anode den glättesten Kurvenverlauf mit der zugleich negativsten Steigung bzw. dem größten Zr-Konzentrations-Gradienten. Zwischen diesen Messpunkten erhöhte sich der Zr-Gehalt (%-MA) um 67 %, wobei unter Einbeziehung der Fehlergrenzen (± 15 %) eine minimale Erhöhung von 23 % bzw. eine maximale Erhöhung von 126 % erreicht wurde. Ein direkter Vergleich mit den anderen Bulks ist allerdings nicht möglich, da die elektrische Feldstärke während der Elektrophoresebehandlung mit 2 kV / cm um 12,5 bzw. 25 % höher war als bei den anderen untersuchten Bulks. Innerhalb der Fehlergrenzen blieben die Si- und C-Gehalte über die 10 mm lange Messstrecke nahezu konstant. Die O-Verteilung variiert ebenfalls nur tendenziell, zeigt allerdings im Bereich der Anode einen gegenüber der Kathode leicht erhöhten O-Anteil.

Die gemessenen Zr-Gehalte (%-MA) sind im Vergleich zu den berechneten aus der Tabelle 14 im Durchschnitt um bis zu 25 % höher. Unter Einbeziehung der geringen Zr-Gehalte bzw. hohen Fehlergrenzen sowie der geringen Anzahl an Messpunkte auf einer lediglich 1-dimensionalen Messlinie (Verbindungsline zwischen Kathode und Anode) stimmen die berechneten und gemessenen Messwerte zufriedenstellend überein.

Nach dem Aushärteprozess (s. Abschn. 4.2.4) blieben alle untersuchten Bulks transparent und konnten rissfrei aus der EZ entnommen werden. Im Gegensatz zu den (zylindrischen) Bulks ohne Elektrophorese-Behandlung (s. Bild 25, S. 92), die auch Monate später keine Rissbildungen aufwiesen, blieben die in der Tabelle 15 vorgestellten (quaderförmigen) Bulks gleicher Zusammensetzung nur einige Tage rissfrei. Mögliche Ursache für dieses unterschiedliche Materialverhalten kann die um 96 Stunden spätere Belichtung (bzw. Aushärtung) und dementsprechend lange Standzeit der elektrophoresebehandelten Bulks sein. Die für einen relativ langen Zeitraum (96 h) angelegte, hohe elektrische Feldstärke in der EZ kann zu veränderten Materialeigenschaften geführt und Rissbildungen verursacht haben. Zudem konnten die zylindrischen Bulks durch konstantes Drehen gleichmäßiger unter der Xe-Lampe

ausgehärtet werden als die elektroforesebehandelten, quaderförmigen Bulks (einseitige Belichtung durch das obere Belichtungsfenster der EZ).

Es kann allerdings nicht verifiziert werden, ob und in welchem Maß ein in der EZ bereits ausgebildeter Zr-Konzentrations-Gradient durch den photochemischen Aushärtprozess (Temperaturgradient in der EZ \Rightarrow Verwirbelung durch Wärmeströme) wieder zerstört worden ist. Grundsätzliche Schwierigkeiten bei der Herstellung von GRIN-Komponenten über Elektroforese werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

5.3.2 Grundsätzliche Schwierigkeiten bei der Herstellung von GRIN-Komponenten aus Nanokomposit-Materialien über Elektroforese

Die im letzten Abschnitt erörterten Ergebnisse der Elektroforese-Experimente haben gezeigt, dass unter den gegebenen Elektroforesebedingungen tendenziell eine Wanderung von Nanopartikeln in den synthetisierten Nanokompositen stattgefunden hat. Ein signifikanter Brechwerthub (GRIN) konnte jedoch mit dem erzielten Zr-Konzentrationsunterschied nicht erreicht werden (s. auch Bild 26). In diesem Abschnitt werden grundsätzliche Schwierigkeiten bei der elektroforetischen Herstellung von GRIN-Komponenten auf Basis von Nanokompositen beschrieben und gegebenenfalls Alternativen und Lösungsvorschläge unterbreitet.

- Das größte Problem stellt die geringe Wanderungsgeschwindigkeit der Nanopartikel im Nanokomposit bei konstantem äußeren elektrischen Feld (\Rightarrow geringe elektroforetische Mobilität μ_E) im Vergleich zu wässrigen Systemen dar (s. u.). Verantwortlich für die geringe μ_E sind die drei im Folgenden aufgeführten physikalischen Größen:

- ⇒ Die Dielektrizitätszahlen der organischen-anorganischen Matrices sind im Vergleich zu Wasser zu gering. In späteren Untersuchungen sollten Monomere mit höherer DK verwendet werden. Gleichzeitig darf die Verwendung solcher Monomere nicht wie im Fall von HEMA zu einem Anstieg der Viskosität führen.
- ⇒ Die Viskositäten η der organischen-anorganischen Matrices sind im Vergleich zu wässrigen Systemen zu hoch. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit zuerst rein organische Matrices eingesetzt, da deren Viskosität im Vergleich zu den vorhydrolysierten organisch-anorganischen Matrices geringer ist. Speziell bei den in dieser Arbeit untersuchten Nanokompositen mit MPTS/DDDMA Matrices kam erschwerend hinzu, dass langes und intensives Abdestillieren (Rotationsverdampfer) der Lösungsmittel zu einer erhöhten Viskosität der Matrix führt. Neben dem geringeren 1-Propanol- bzw. Isobutanol-Gehalt führt auch das Abdestillieren des Methanols zu einer höheren Viskosität, da hierbei das chemische Gleichgewicht verschoben und der Kondensationsgrad erhöht wird.
- ⇒ Das Zeta-Potenzial (s. Abschn. 2.2.2) der Partikel und somit die Oberflächenladungsdichte ist in nicht-wässrigen Medien im Vergleich zu wässrigen Systemen geringer. Neben dem pH*-Wert und der Art der Ionen besteht eine direkte Abhängigkeit mit der DK des Mediums. Eine hohe DK führt hierbei zu einem hohen Dissoziationsgrad der eingesetzten Säuren und dementsprechend zu einer hohen Oberflächenladungsdichte der Partikel im Nanokomposit.

Der eklatante Unterschied in den zu erwartenden elektrophoretischen Mobilitäten zwischen wässrigen- und nicht-wässrigen Partikel-Systemen soll anhand zweier Modellsysteme verdeutlicht werden. Zum Vergleich dieser beiden Systeme wird die Gleichung 9 herangezogen. Die Bestimmung des Zeta-Potenzials der Nanopartikel sowie die Messung von DK und Viskosität des Nanokomposits ohne Nanopartikel ist aus messtechnischen Gründen und aufgrund der Vielzahl an abhängigen Parametern (Restlösemittel-Gehalt, Kondensationsgrad, Matrixkomponenten, Füllgrad usw.) nicht ohne weiteres möglich. Aus diesem Grund werden die Werte der benötigten

Parameter abgeschätzt. Angegeben wird der dimensionslose Faktor aus $\mu_E(\text{Wasser}) / \mu_E(\text{Nanokomposit})$.

Beim nicht-wässrigen Modellsystem (Nanokomposit) wurde für die Viskosität ein Wert von 300 mPa s (Wasser: 1 mPa s), für die Dielektrizitätszahl der vorhydrolysierten MPTS/ DDDMA-Matrix ein Wert von 4 (Wasser: 81 bei 20 °C) und für die Nanopartikel ein Zeta-Potenzial von 10 mV (Partikel in Wasser ca. 40 mV) angenommen. Unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors $f(\alpha\kappa)$ ergibt sich aus den angegebenen (bzw. abgeschätzten) Werten über die Gleichung 9 für das nicht-wässrige System eine 36450fach kleinere elektrophoretische Mobilität als für das wässrige System. Dementsprechend benötigen die Partikel des nicht-wässrigen Modellsystems (unter diesen Bedingungen) für eine bestimmte zurückzulegende Strecke bei gleicher Feldstärke die 36450fache Zeit (Elektrophoresedauer) als Partikel des wässrigen Modellsystems.

- Die unvermeidlich geringere elektrophoretische Mobilität der Nanopartikel im Nanokomposit gegenüber wässrigen Systemen könnte theoretisch durch zwei im Folgenden beschriebenen Parameter kompensiert werden:
 - ⇒ Sollen die Nanopartikel eine bestimmte Wegstrecke im Nanokomposit bei einem konstanten äußeren elektrischen Feld durchwandern, muss die Elektrophoresedauer um den Faktor $\mu_E(\text{wässriges System}) / \mu_E(\text{nicht-wässriges System})$ verlängert werden (s. o.). Die benötigte Elektrophoresedauer ist allerdings mit den hier untersuchten Systemen und unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich, da die Nanokomposite nur begrenzt haltbar (einige Tage) sind und eine unkontrollierbare Viskositätszunahme in Abhängigkeit von der Zeit (Teilpolymerisation, Erhöhung des Kondensationsgrads der Matrix) nicht zu vermeiden ist.
 - ⇒ Eine Alternative zur Verlängerung der Elektrophoresedauer wäre die Erhöhung der elektrischen Feldstärke, die jedoch ebenfalls nicht beliebig hoch gewählt werden kann, da ansonsten unkontrollierbare Zersetzungsreaktionen im System und an den Elektroden stattfinden würden.

- Probleme ergeben sich durch die weitestgehend unbekanntesten Reaktionsabläufe der vielen unterschiedlichen Komponenten des Nanokomposits in der EZ während der Elektrophorese. Käme es während der Elektrophorese in einem hochkonzentrierten Nanokomposit zu einer Wanderung geladener Nanopartikel bzw. der entgegengesetzt geladenen Komponenten in Richtung der jeweiligen Elektroden, würden die sich ausbildenden, entgegengesetzt zu den Elektroden geladenen Ladungswolken ein elektrisches Gegenfeld generieren und das elektrische Feld in der EZ dementsprechend schwächen. Dieser Effekt wird vernachlässigbar bei hohen elektrischen Feldstärken und geringer Partikel- bzw. Ionenkonzentration [91].
- Die Brechwertdifferenz zwischen Matrix und Nanopartikeln müsste wesentlich höher sein. Ein ausreichend hoher Brechwertgradient im Bulk könnte dann mit einem wesentlich niedrigerem Nanopartikel-Konzentrationsgradienten erzeugt werden, wodurch große Inhomogenitäten und resultierende Rissbildungen im Material vermieden werden könnten. Speziell bei den in dieser Arbeit verwendeten Nanokompositen führte ein Zr-Gehalt von 17,9 Mol-% in einem homogen verteilten Bulk zu starker Rissbildung (s. Bild 25 und Tabelle 14) und zu keinem signifikanten Brechwerthub im Vergleich zur reinen Matrix.
- Würden die geladenen Nanopartikel aufgrund des Spannungsgefälles in der EZ in Richtung einer Elektrode wandern, käme es aufgrund des Massenausgleichs parallel zu einer gegenläufigen Massenbewegung. Dieser Gegenstrom würde in diesem Fall positiv geladene Nanopartikel in Richtung der Anode treiben. Verstärkt wird dieser Effekt durch das negative Zeta-Potenzial (in einem schwach sauren Medium) der als Belichtungsfenster der EZ dienenden Glasobjektträger. Um die feststehende positive Helmholzschicht sammelt sich eine Schicht aus überwiegend negativ geladenen Ionen, die einen Massenstrom in Richtung der Anode bewirken. Resultat ist ein inhomogenes Geschwindigkeitsprofil in der EZ und eine dementsprechend inhomogene Zr-Verteilung auf den Ebenen parallel zu den Elektrodenflächen.

- Die hohen elektrischen Feldstärken können im Nanokomposit zu Molekülausrichtungen und Inhomogenitäten führen, die während und nach dem Aushärteprozess (neben dem unvermeidlichen Schrumpfprozess) Spannungen und zum Teil Rissbildungen im Bulk zur Folge haben können.
- Eine möglicherweise ablaufende Nebenreaktion während der Elektrophorese ist die der elektrolytischen oder elektrochemischen Polymerisation [2 - 5]. Bei dieser Reaktion entsteht durch Elektrolyse von fettsauren Salzen ein Alkylradikal, welches eine radikalische Polymerisation initiieren kann. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Precursoren sind solche Reaktionen nicht zu erwarten.
- Ein direkter Kontakt zwischen Nanokomposit und Elektroden ist unbedingt zu vermeiden, da ansonsten in der EZ an den Elektrodenflächen unkontrollierbare Entladungen mit Blasenbildung (z. B. H_2) stattfinden würden. Verhindert werden solche Reaktionen durch vollständiges Abisolieren der Elektrodenflächen mit geeigneten Schutzfolien.

5.3.3 Zusammenfassende Diskussion

Zur Durchführung der Elektrophorese-Experimente wurde eine den Zielen dieser Arbeit angepasste Elektrophoresezelle (EZ) konzipiert und in eine geeignete Elektrophoreseanordnung integriert. Für die Elektrophorese-Experimente wurden die Nanokomposite ausgewählt, die dem in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Anforderungsprofil (hohe DK, geringe Viskosität, Transparenz usw.) am besten entsprachen. An die EZ wurden jeweils für 96 Stunden elektrische Felder mit Feldstärken von 1,5...2 kV / cm angelegt. Anschließend wurden die Nanokomposite photochemisch bei noch angelegtem elektrischen Feld ausgehärtet. Die Bulks ließen sich rissfrei und transparent aus der EZ entnehmen. Im Gegensatz zu den Bulks ohne vorherige Elektrophoresebehandlung aber gleicher Zusammensetzung zeigten die elektrophoresebehandelten Bulks nach einigen Tagen verstärkt Rissbildung.

Anschließend wurde die Zr-Verteilung der Bulks mittels EDXS im H-REM zwischen Kathode und Anode bestimmt. Tendenziell zeigte sich bei allen untersuchten Proben im Bereich der Kathode ein höherer Zr-Gehalt als im Bereich der Anode. Demzufolge hat eine elektrophoretisch bedingte Wanderung von positiv geladenen (amorphen) ZrO₂-Nanopartikeln in den Matrices stattgefunden. Speziell der Bulk aus DDDMA/ MPTS / ZR/ MAS mit einem MV von 3,3: 3,3: 1: 1,5 (Elektrophorese: 96 h bei 2 kV / cm) zeigte auf einer 8 mm langen Strecke zwischen der Anode und einem 2 mm vor der Kathode gelegenen Messpunkt einen stetigen Anstieg des Zr-Gehalts um 67 % auf 4,59 %-MA. Ein signifikanter Brechwertgradient konnte allerdings, neben der relativ hohen Viskosität und niedrigen DK der Matrix, aufgrund des relativ geringen Brechwertunterschiedes zwischen Partikeln und Matrix, des relativ geringen Zr-Gehalts im Nanokomposit sowie des relativ niedrigen über Elektrophorese erreichten Zr-Konzentrationsgradienten nicht erzielt werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden grundlegende Untersuchungen zur Herstellung optischer GRIN-Komponenten über einen Elektrophoreseprozess durchgeführt. Der Brechwertgradient sollte hierbei durch elektrophoretische Migration von geladenen (hochbrechenden) ZrO_2 -Nanopartikeln in einer flüssigen, photochemisch aushärtbaren (niedrigbrechenden) Matrix erzeugt werden. Im Vorfeld der chemischen und physikalischen Untersuchungen wurde eine den Anforderungen angepasste lineare Elektrophoresezelle (EZ) mit isolierbaren Elektroden konzipiert und in einen geeigneten Versuchsaufbau integriert. Die zur Umsetzung der Zielvorgaben durchgeführten Untersuchungen lassen sich in drei Prozessabschnitte unterteilen.

Im ersten Prozessabschnitt wurde das Ziel verfolgt, unterschiedlich stabilisierte und modifizierte ZrO_2 -Nanopartikel-Sole (Zr-Sole) mit einem bestimmten, den Anforderungen dieser Arbeit angepassten Eigenschaftsprofil zu synthetisieren. Es konnten hierbei MAS-stabilisierte ZrO_2 -Nanopartikel-Systeme mit MPTS-Modifizierung in 1-Propanol synthetisiert werden, die einen Brechwert (n_D) von mindestens $1,641 \pm 0,006$, eine elektrophoretische Mobilität von $0,017 (\pm 0,007) [(\mu\text{m}\cdot\text{cm}) / (\text{V}\cdot\text{s})]$ sowie Partikeldurchmesser bis ca. 4 nm aufwiesen. Die höchste el. Mobilität von $0,107 (\pm 0,057) [(\mu\text{m}\cdot\text{cm}) / (\text{V}\cdot\text{s})]$ wurde mit einer Aminoalkoxysilan-Modifizierung (APMDEOS) unter Zugabe von H_2SO_4 erreicht. Nahezu monodispers-verteilte, nicht-agglomerierte, kugelförmige ZrO_2 -Partikel mit einem Durchmesser von ca. 4 nm konnten in einem Zr/ MAS/ H_2O / H_2SO_4 Sol-System mittels TEM nachgewiesen werden. Stabile Nanokomposite konnten allerdings nur mit den MPTS-modifizierten Systemen synthetisiert werden. Im Vergleich dazu wurde ein PS-stabilisiertes Zr-Sol auf Basis von Isobutanol entwickelt, dessen MPTS-funktionalisierten Nanopartikel einen Brechwert (n_D) von mindestens $1,662 \pm 0,007$, einen Partikeldurchmesser von ca. 4 nm sowie eine elektr. Mobilität von $0,004 (\pm 0,002) [(\mu\text{m}\cdot\text{cm}) / (\text{V}\cdot\text{s})]$ erreichten. Durch eine längere Elektronenstrahl-Exposition dieser Sol-Spezies unter dem TEM konnte sogar eine bis jetzt in der Literatur nicht beschriebene, elektronenstrahl-

induzierte Kristallisation dieser amorphen, partikulären Strukturen erreicht werden.

In einem zweiten Prozessschritt wurden nach einem bestimmten Anforderungsprofil verschiedene organische und organisch-anorganische Matrices synthetisiert, die anschließend mit den MPTS-modifizierten Zr-Solen zu sogenannten Nanokompositen kombiniert wurden. Es ließen sich transparente Nanokomposit-Sole aus organischen Matrices (DDDMA mit HEMA; MMA; EMA; n-BMA) und PS- sowie MAS-stabilisierten Zr-Solen herstellen. Ein für die Elektrophorese notwendiges Abdestillieren der Lösungsmittel führte allerdings ab einem bestimmten Restlösungsmittel-Gehalt zur Eintrübung (DDDMA/ HEMA ZR-System erst während der Aushärtung) der untersuchten Nanokomposite. Im Gegensatz dazu führte der Verbund aus Zr-Solen und einer zuvor vorhydrolysierten und abdestillierten organisch-anorganischen Matrix (MPTS/ DDDMA im MV 1: 1) auch nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel zu transparenten Nanokompositen. Mit der in dieser Arbeit entwickelten Synthese gelang erstmals (im Gegensatz zu früheren Nanokomposit-Synthesen ähnlicher Zusammensetzung) die Herstellung transparenter DDDMA/ MPTS/ ZR-Nanokomposite durch Kombination einer DDDMA/ MPTS Matrix mit zuvor separat über den Sol-Gel-Prozess synthetisierten (amorphen) ZrO_2 -Nanopartikeln. Hierbei konnten transparente Nanokomposit-Sole mit Zr-Gehalten bis 17,9 Mol-% (DDDMA/ MPTS/ ZrO_2 / MAS im MV = 0,5: 0,5: 1: 1,5 ohne Lösungsmittel) hergestellt werden. Die elektrophoretische Mobilität der Nanopartikel im Nanokomposit lag unterhalb der Nachweisgrenze des Zetasizers und konnte deshalb nicht bestimmt werden. Nanokomposite mit unterschiedlichen Zr-Gehalten bis zu 15,2 Mol-% ließen sich in 5-ml-Einwegspritzen unter einer Xe-Lampe zu rissfreien Bulkkörpern aushärten. Eine anschließende Brechwertbestimmung der Bulks ergab keinen Brechwertanstieg bei steigendem Zr-Gehalt. Ursache für dieses Phänomen war der nicht zu vermeidende Restgehalt an niedrigbrechenden Lösungsmitteln in den Bulks (bis zu 11,7 %-MA 1-Propanol).

Der dritte Prozessschritt beinhaltete die Durchführung der Elektrophorese-Experimente. Die abdestillierten Nanokomposite wurden in den EZ für jeweils 96 h homogenen elektrischen Feldern mit Feldstärken von 1,5...2 kV / cm aus-

gesetzt. Die räumliche Verteilung der Nanopartikel in der Matrix wurde nach der Elektrophorese bei noch angelegtem elektrischen Feld über eine photochemisch initiierte Polymerisation fixiert und ausgehärtet. Anschließend wurde die Zr-Verteilung auf einer Verbindungslinie zwischen Kathode und Anode mittels EDXS bestimmt. Tendenziell konnte bei allen untersuchten Bulks ein Anstieg des Zr-Gehalts in Richtung Kathode festgestellt werden. Der bei der höchsten Feldstärke (2 kV / cm) hergestellte Bulk (MPTS/ DDDMA/ ZR/ MAS im MV von 3,3: 3,3: 1: 1,5) zeigte auch den stetigsten und größten Anstieg (67 %) im Zr-Gehalt zwischen der Anode und einem 2 mm vor der Kathode gelegenen Messpunkt. Im Gegensatz zu den Bulks gleicher Zusammensetzung aber ohne Elektrophoresebehandlung kam es nach einigen Tagen zu starker Rissbildung. Ein signifikanter Anstieg des Brechwertes konnte mit dem erzielten Zr-Gradienten allerdings nicht erreicht werden, da insgesamt die Zr-Konzentration und der Brechwertunterschied zwischen Matrix ($n_e = 1,5178$) und ZrO_2 -Partikeln ($n_e \geq 1,648 \pm 0,007$) zu gering war.

Negative Auswirkungen auf die elektrophoretische Mobilität der Nanopartikel hatte die hohe Viskosität und die niedrige Dielektrizitätszahl der Matrix (im Vergleich zu Wasser). Beim Vergleich der zu erwartenden elektrophoretischen Mobilität μ_E eines wässrigen und nicht-wässrigen Modellsystems konnten die bei der Elektrophorese mit unpolaren Medien auftretenden Schwierigkeiten verdeutlicht werden. Eine Abschätzung unter realistischen Bedingungen ergab für das wässrige eine 36450fach größere elektrophoretische Mobilität als für das nicht-wässrige Modellsystem (Nanokomposit).

Auch der angestrebte Nanopartikel-Gradient als solches birgt Schwierigkeiten, da er weitere Materialinhomogenitäten und -gradienten im Bulk zur Folge hat. Diese erschweren eine rissfreie Aushärtung bzw. machen sie unmöglich. Unter Berücksichtigung der sonstigen in dieser Arbeit zusammengestellten Materialanforderungen erscheint es aus den genannten Gründen mehr als fraglich, ob in der Zukunft auch mit verbesserten Materialeigenschaften transparente und rissfreie optische GRIN-Komponenten mit einem signifikanten Brechwertgradienten über einen Elektrophoreseprozess hergestellt werden können.

7 Literaturverzeichnis

- [1] O. Nuyken, R. Böhner, C. Erdmann, *Macromol. Symp.* **1996**, 107, 125-138.
- [2] H. Batzer: *Polymere Werkstoffe*, Band 1, Chemie und Physik. Thieme Verlag, Stuttgart **1985**.
- [3] G. Wegner, *Chimia* **1982**, 36, 63.
- [4] R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, **1980**, 13, 135.
- [5] H. G. Elias: *Makromoleküle*, Band 1 Grundlagen, 5. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, **1992**.
- [6] R. J. Hunter: *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, New York, **1981**.
- [7] D. H. Napper: *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, New York, **1983**.
- [8] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.*, **1987**, 11, 663.
- [9] D. Höbbel, T. Reinert, H. Schmidt, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1996**, 435, 461-467.
- [10] D. Höbbel, T. Reinert, H. Schmidt, *J. of Sol-Gel Science and Technologies*, **1997**, 10, 115-126.
- [11] J. Zhao, W. Fan, D. Wu, Y. Sun, *J. Mater. Res.*, **2000**, 15, 402-406.
- [12] L. Lerot, F. Legrand, P. De Bruycker, *J. Mater. Sci.*, **1991**, 26, 2353-2358.
- [13] C. Wolf, C. Russel, *J. Mater. Sci.*, **1992**, 27, 3749.
- [14] C. Sanchez, M. In, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 147 & 148, 1-12.
- [15] I. Valente, C. Sanchez, M. Henry, J. Livage, *Ind. Céram.*, **1989**, 836, 193. .
- [16] P. Toledano, M. In, C. Sanchez, *C. R. Acad. Sci. Paris Serie II*, **1990**, 311, 1161.
- [17] D. C. Bradley, *Coord. Chem. Rev.*, **1967**, 2, 299.
- [18] B. Vaartstra et al, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3126.
- [19] A. Lorenz, G. Kickelbrick, U. Schubert, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2551-2560.
- [20] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 65-76.
- [21] O. van Cantfort, B. Michaux, R. Pirard, J. P. Pirard, *J. Sol-Gel Sci. and Techn.*, **1997**, 8, 207-211.
- [22] B. Braune, Dissertation, Universität des Saarlands, **2004**.

- [23] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur; *Metal Alkoxides*; Academic Press: London, **1978**.
- [24] C. J. Brinker, G. W. Scherer; *Sol-Gel-Science*; Academic Press: New York, **1989**.
- [25] J. Livage, C. Sanchez, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 145, 11-19.
- [26] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 51-64.
- [27] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 31-50.
- [28] U. Schubert, E. Arpac, W. Glaubitt, A. Helmerich, C Chau, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2551-2560.
- [29] H. Buhler, U. Schubert, *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 405.
- [30] G. Kickelbick, P. Wiede, U. Schubert, *Inorganica Chimica Acta*, **1999**, 284, 1-7.
- [31] C. Becker-Willinger, Dissertation, Universität des Saarlands, **1998**.
- [32] G. Wagner, Dissertation, Universität des Saarlands, **1997**.
- [33] G. Kickelbrick, U. Schubert, *Chem. Ber.*, **1997**, 130, 473-477.
- [34] R. Nass, H. Schmidt, E. Arpac, *SPIE Sol-Gel-Optics*, **1990**, 1328, 258-263.
- [35] P. W. Oliveira, M. Mennig, H. Schmidt, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1999**, 576, 421-426.
- [36] H. Schmidt, H. Krug, R. Kasemann, F. Tiefensee, *SPIE Submolecular Glass Chemistry and Physics*, **1991**, 1590, 36-43.
- [37] H. Schmidt, H. Krug, R. Kasemann, N. Nehl, V. Gerhard, F. Tiefensee, S. Brück, *Homage to Galileo*, Padova, **1992**, 303-313.
- [38] H. Krug, F. Tiefensee, P. W. Oliveira, H. Schmidt, *SPIE Sol-Gel-Optics II*, **1992**, 1758, 448-455.
- [39] G. Brezesinski, H.-J. Mögel: *Grenzflächen und Kolloide*, Physikalisch-chemische Grundlagen, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford, **1993**, 181-193.
- [40] E. J. W. Verwey, T. J. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, **1948**.
- [41] S. Alexander et al, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 5776.
- [42] H. Löwen, P. A. Madden, J. P. Hansen, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 1081.
- [43] H. Löwen, G. Kramposthuber, *Europhy. Lett.*, **1993**, 23, 673.

-
- [44] B. Messerschmidt, U. Possner, A. v. Pfeil, T. Possner, *SPIE Conference on Inorganic Optical Materials*, **1998**, 3424, 88-96.
- [45] I. Kitano, K. Koizumi, H. Matsumura, *J. Japan Society of applied Physics*, **1970**, 39, 63-71.
- [46] J. Bähr, k.-H. Brenner, *Appl. Opt.*, **1996**, 35 (25), 5102.
- [47] B. Messerschmidt, B. L. McIntyre, S. N. Houde-Walter, *Appl. Opt.*, **1996**, 35 (28), 5670.
- [48] J. Liñares et al., *Optical Materials*, **2000**, 14, 145-153.
- [49] M. I. Alayo, I. Pereyra, W. L. Scopel, M. C. A. Fantini, *Thin Solid Films*, **2002**, 402 (1-2), 154-161.
- [50] D. R. Beltrami et al, *Appl. Opt.*, **1997**, 36 (28), 7143-7149.
- [51] R. Ashokan, R. Singh, V. Gopal, M. Anandan, *J. Appl. Phys.*, **1993**, 73 (8), 3943-3950.
- [52] C. Dominiguez, J. A. Rodriguez, F. J. Munoz, N. Zine, *Vakuum*, **1999**, 52 (4), 395-400.
- [53] Y. Asahara et al, *Appl. Opt.*, **1985**, 24, 4312-4315.
- [54] T. Hünlich et al, *J. Opt. Commun.*, **1987**, 4, 122-129.
- [55] D. Krause, V. Paquet, W. Siefert, *Conf. Proc. 5 th IOOC and 11 th ECOC*, Venice, **1985**, 7-10.
- [56] N. Soodbiswas, S. K. Sarkar, A. Basuray, *J. Mat. Sci.*, **1998**, 33, 5401-5403.
- [57] C. R. Bamford, D. G. Loukes, *Glass Technology*, **1979**, 20 (5), 166-169.
- [58] J.-H. Liu, H.-T. Liu, K.-L. Chen, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200,1107-1111.
- [59] V. Ya. Livshits, *Glass Physics and Chemistry*, **1998**, 24 (6), 577-579.
- [60] S. Pajevic, R. Bansil, C. Konak, *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, 131-132, 630-634.
- [61] F. van Duijnhoven, C. Bastiaansen, *Adv. Mater.*, **1999**, 11 (7), 567-570.
- [62] J. Masere, L. L. Lewis, J. A. Pojman, *J. Appl. Polym. Scien.*, **2001**, 80 (4), 686-691.
- [63] L. Bongsoo, W. Y. Choi, J. K. Walker, *Polym. Engineering and. Sci.*, **2000**, 40 (9), 1996-1999.
- [64] Y. Koike, Y. Takezawa, Y. Ohtsuka, *Appl. Opt.*, **1988**, 27, 486.
- [65] Y. Koike, E. Nihei, N. Tanio, Y. Ohtsuka, *Appl. Opt.*, **1990**, 29, 2686.
- [66] M. Yamane, J. B. Caldwell, D. T. Moore, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, 85, 244.

- [67] M. Yamane, A. Yasumori, M. Iwasawki, K. Hayashi, *SPIE Sol-Gel Optics II*, **1990**, 1328, 133-144.
- [68] N. Haun, D. T. Moore, *SPIE Sol-Gel-Optics II*, **1992**, 1758, 205-214.
- [69] S. Konishi, K. Shinyouchi, A. Makishima, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 511.
- [70] D. S. Tsai, C. L. Tseng, *J. Non-Cryst. Solids*, **1994**, 169 (1-2), 160-168.
- [71] T. M. Che, P. R. Soskey, M. A. Banash, J. B. Caldwell et al, *SPIE Sol-Gel-Optics II*, **1992**, 1758, 193-204.
- [72] J. C. Brown, P.N. Pusey, J. W. Goodwin, R. H. Ottewill, *J. Phys. A: Math. Nucl. Gen.*, **1975**, 8, 664-682.
- [73] C. Gerthsen: *Physik*, 15. Auflage, Springer Verlag, Berlin, **1986**.
- [74] S. W. Provencher, *Computer Phy. Communication*, **1982**, 27, 213 - 242.
- [75] D. E. Koppel, *J. Chem. Phy.*, **1972**, 57 (11), 4814 – 4820.
- [76] P. G. Garratt: *Strahlenhärtung*, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, **1996**.
- [77] G. Olivé: *Polymerisation*, Verlag Chemie, Weinheim, **1969**.
- [78] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6 (4), 511-525.
- [79] B. Wang, G. L. Wilkes, *J. Polymer Sci. A*, **1991**, 29, 905-909.
- [80] J. Wen, G. L. Wilkes, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1667-1681.
- [81] L. Delattre, M. Roy, F. Babonneau, *J. Sol-Gel-Sci. Techn.*, **1997**, 8, 567-570.
- [82] B. M. Novak, *Adv. Mater.*, **1993**, 5 (6), 422-433.
- [83] J. D. Mackenzie, Q. Huang, T. Iwanmoto, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **1996**, 7, 151-161.
- [84] E. J. A. Pope, M. Asami, J. D. Mackenzie, *J. Mater. Res.*, **1989**, 4 (4), 1018-1026.
- [85] H. Schmidt, *Rivista della Staz. Sper Vetro n. 1*, **1989**, 149-152.
- [86] S. Dirè, R. Ceccato, S. Gialanella, F. Babonneau, *J. Europ. Cer. Soc.*, **1999**, 19, 2849-2858.
- [87] M. Nacken, D. Höbbel, H. Schmidt, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1999**, 576, 221-226.
- [88] C. W. Turner, K. J. Franklin, *J. Non-Cryst. Solids.*, **1987**, 91, 402.
- [89] D. Höbbel, Institut für Neue Materialien in Saarbrücken, Leitfaden **2001**, 46.
- [90] F. Tiefensee, Dissertation, Universität des Saarlands, **1994**.
- [91] V. J. Novotny, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 200, 281-305.

-
- [92] R. J. Hunter: *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press, New York, **1993**.
- [93] R. H. Müller, R. Nitzsche, B.-R. Paulke: *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, **1996**.
- [94] P. Debye, E. Hückel, *Physik. Z.*, **1924**, 25, 97.
- [95] D. C. Henry, *Proc. Roy. Soc.*, **1931**, 133A, 106.
- [96] J. M. G. Cowie: *Chemie und Physik der Polymere*, Verlag Chemie, Weinheim, **1976**.
- [97] R. J. Hunter: *Foundations of Colloid Science*, 2. Auflage, Oxford University Press, New York, **2001**.
- [98] J. Lyklema, *Advan. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 2, 65-114.
- [99] S. E. Gibb, R. J. Hunter, *J. Colloid and Interface Sci.*, **2000**, 224, 99 – 111.
- [100] R. G. Bates: *Determination of pH: theory and practice*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, **1973**.
- [101] H. Staudinger: *Arbeitserinnerungen*, A. Hüthig Verlag, Heidelberg, **1961**.
- [102] H. Staudinger, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **1926**, 59, 3019.
- [103] R. K. Luneburg: *Mathematical Theory of Optics*, University of California Press, Berkeley, **1964**.
- [104] G. N. Lawrence, S. H. Hwang, *Appl. Opt.*, **1992**, 31, 5201 – 5210.
- [105] S. P. Morgan, *J. Appl. Phys.*, **1958**, 29, 1358 – 1368.
- [106] Y. Koike, Y. Sumi, Y. Ohtsuka, *Appl. Opt.*, **1986**, 25, 3356 – 3363.
- [107] Y. Koike et al, *Appl. Opt.*, **1996**, 33, 3394 – 3400.
- [108] B. Kolb, L. S. Ettre: *Static headspace-gas chromatography: theory and practice*, Wiley-VCH, New York, **1997**.
- [109] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik: Statische Dielektrizitätskonstanten reiner Flüssigkeiten und binärer flüssiger Mischungen*, Neue Serie Band IV/6, Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, **1991**.
- [110] B. Julian, C. Gervais, M.-N. Rager, J. Maquet et al., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 521 – 529.
- [111] P. J. Dirken, R. Dupree, M. E. Smith, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5(8), 1261 – 1263.
- [112] L. Delattre, F. Babonneau, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2385 – 2394.
- [113] F. Babonneau, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1994**, 346, 949 – 960.

[114] J. A. Navío, M. Macías, G. Colón, P. J. Sánchez-Soto et al., *Appl. Surf. Sci.*, **1994**, *81*, 325 – 329.

[115] M. Andrianainarivelo, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6(10)*, 1665 – 1671.

[116] S. W. Lee, R. A. Condrate Sr., *J. Mat. Sci.*, **1988**, *23*, 2951 – 2959.

[117] M. Nacken, Dissertation, Universität des Saarlands, **2001**.

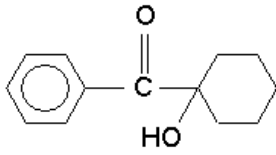
8 Anhang

8.1 Verwendete Chemikalien und deren Abkürzungen

3-Aminopropyl-methyldiethoxysilan	APMDEOS	[3179-76-8]
3-Aminopropyltriethoxysilan	APTEOS	[919-30-2]
3-Aminopropyltrimethoxysilan	APTMO	[13822-56-5]
Benzylmethacrylat	BzMAS	[2495-37-6]
Diphenyldiethoxysilan	DPDEOS	[2553-19-7]
Diphenyldimethoxysilan	DPDMOS	[6843-66-9]
Dodekandioldimethacrylat	DDDMA	[72829-09-5]
Ethylmethacrylat	EMA	[97-63-2]
2-Hydroxyethylmethacrylat	HEMA	[868-77-9]
Irgacure 184	I-184	[947-19-3]
Isobutanol	Iso-BuOH	[78-83-1]
Isopropoxyethanol	IPE	[109-59-1]
Methacryloxypropyltrimethoxysilan	MPTS	[2530-85-0]
Methacrylsäure	MAS	[79-41-4]
Methylmethacrylat	MMA	[80-62-6]
n-Butylmethacrylat	n-BMA	[97-88-1]
N-Methylaminopropyltrimethoxysilan	MAPTMO	[3069-25-8]
1-Propanol	1-PrOH	[71-23-8]
Propionsäure	PS	[79-09-4]
Schwefelsäure (95...97 %-MA)	H ₂ SO ₄	[7664-93-9]
Trichloressigsäure	CCl ₃ COOH	[76-03-9]
Wasser	H ₂ O	[7732-18-5]
Zirkonium-n-propylat (70 %-MA)	Zr(OPr ⁿ) ₄	[23519-77-9]

8.2 Strukturformeln einiger wichtiger Chemikalien

Tabelle 16: Strukturformeln wichtiger Chemikalien.

Name	Firma	Strukturformel
MPTS	Röhm	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} \text{---} \text{Si} \begin{array}{l} \text{O} - \text{CH}_3 \\ \text{O} - \text{CH}_3 \end{array} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $
DDMA	Röhm	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} \text{---} \text{C}_8\text{H}_{16} \text{---} \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
HEMA	Fluka	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $
Irgacure 184	Ciba	
Methacrylsäure	Fluka	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $
Propionsäure	Fluka	$ \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} $
Zirkonium-n-propylat	Sigma-Aldrich	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO} - \text{Zr} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} $
APTEOS	Fluka	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{CO} - \text{Si} \text{---} \text{NH}_2 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array} $

8.3 Verwendete physikalische Größen

Brechwert n	—
Chemisches Potenzial μ	mV
Debye-Hückel-Parameter κ	1 / m
Dielektrizitätskonstante ε	(A s) / (V m)
Dielektrizitätszahl ε_r	—
Diffusionskoeffizient D	m ² / s
Diffusionsstromdichte j	kg / (m ² s)
Elektrophoretische Mobilität μ_e	($\mu\text{m cm}$) / (V s)
Elektrische Feldstärke E	V / cm
Elektrische Feldkonstante ε_0	(A s) / (V m)
Entropie S	—
Oberflächenladungsdichte σ bzw. D	C / m ²
Ladung Q	C
Permittivitätszahl ε_r	—
Reaktionskoeffizienten R	—
Siedepunkt S_p	°C
Teilchenzahldichte n	N / m ³
Temperatur T	°C
Viskosität η	mPa s
Wanderungsgeschwindigkeit v	μm / s
Zeta-Potenzial ζ	mV

8.4 Sonstige Abkürzungen

a	Jahre
d	Tage
DB	Doppelbindung
EZ	Elektrophoresezelle
h	Stunden
MA	Massenanteil
MV	Molverhältnis
n_D	Brechwert bei 589,3 nm
n_e	Brechwert bei 546,1 nm
n_c	Brechwert bei 643,8 nm
Nanokomposit-Sol	Nanokomposit mit Lösemittel
Zr-Sol	ZrO ₂ -Partikel-Sol (amorph)
Wo	Woche

8.5 Partikelsynthesen

BasisMod1A-1: MAS/ Zr/ H₂O/ APTMOS (1,25: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: Vom Basis-Sol 1A (s. Abschn. 4.2.1) werden 27,361 g (enthält 0,01 mol ZR) vorgelegt (3 h nach der Wasserzugabe) und 0,179 g APTMOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod1A-2: MAS/ Zr/ H₂O/ MAPTMOS (1,25: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: Vom Basis-Sol 1A (s. Abschn. 4.2.1) werden 27,361 g (enthält 0,01 mol ZR) vorgelegt (3 h nach der Wasserzugabe) und 0,193 g MAPTMOS (\triangleq 0,001 mol) zuge-
tropft.

BasisMod1A-3: MAS/ Zr/ H₂O/ APTEOS (1,25: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: Vom Basis-Sol 1A (s. Abschn. 4.2.1) werden 27,361 g (enthält 0,01 mol ZR) vorgelegt (3 h nach der Wasserzugabe) und 0,221 g APTEOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod1A-4: MAS/ Zr/ H₂O/ APMDEOS (1,25: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: Vom Basis-Sol 1A (s. Abschn.4.2.1) werden 27,361 g (enthält 0,01 mol ZR) vorgelegt (3 h nach der Wasserzugabe) und 0,191 g APMDEOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod1B-1: MAS/ Zr/ H₂O/ APTMOS (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: Vom Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) werden 27,576 g (enthält 0,01 mol ZR) vorgelegt (3 h nach der Wasserzugabe) und 0,179 g APTMOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod1B-2: MAS/ Zr/ H₂O/ APTMOS (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: Vom Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) werden 27,576 g (enthält 0,01 mol ZR) vorgelegt (21 h nach der Wasserzugabe) und 0,179 g APTMOS (\triangleq 0,001 mol) zuge-
tropft.

BasisMod1B-3: MAS/ Zr/ H₂O/ MAPTMOS (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: Vom Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) werden 27,576 g (enthält 0,01 mol ZR) vorgelegt (3 h nach der Wasserzugabe) und 0,193 g MAPTMOS (\triangleq 0,001 mol) zuge-
tropft.

BasisMod1B-4: MAS/ Zr/ H₂O/ MAPTMOS (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: Vom Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) werden 27,576 g (enthält 0,01 mol ZR) vorgelegt (21 h nach der Wasserzugabe) und 0,193 g MAPTMOS (\triangleq 0,001 mol) zuge-
tropft.

BasisMod1B-5: MAS/ Zr/ H₂O/ APTEOS (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: Vom Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) werden 27,576 g (enthält 0,01 mol ZR) vorgelegt (3 h nach der Wasserzugabe) und 0,221 g APTEOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod1B-6: MAS/ Zr/ H₂O/ APTEOS (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: Vom Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) werden 27,576 g (enthält 0,01 mol ZR) vorgelegt (21 h nach der Wasserzugabe) und 0,221 g APTEOS (\triangleq 0,001 mol) dem Sol zugetropft.

BasisMod1B-7: MAS/ Zr/ H₂O/ APMDEOS (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: Vom Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) werden 27,576 g (enthält 0,01 mol ZR) vorgelegt (3 h nach der Wasserzugabe) und 0,191 g APMDEOS (\triangleq 0,001 mol) zuge-
tropft.

BasisMod1B-8: MAS/ Zr/ H₂O/ APMDEOS (1,25: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: Vom Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) werden 27,576 g (enthält 0,01 mol ZR) vorgelegt (21 h nach der Wasserzugabe) und 0,191 g APMDEOS (\triangleq 0,001 mol) zuge-
tropft.

BasisMod1B-9: MAS/ Zr/ H₂O/ MPTS (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,04 mol ZR) 0,993 g MPTS (\triangleq 0,004 mol) zugetropft.

BasisMod1B-9*: MAS/ Zr/ H₂O/ MPTS (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,04 mol ZR) 0,993 g MPTS (\triangleq 0,004 mol) zugetropft und anschließend 16 h bei 95 °C unter Rückfluss gekocht.

BasisMod1B-10: MAS/ Zr/ H₂O/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,5) in 1-PrOH:

A: 20 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,002 mol (0,196 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,05 mol (3,005 g) 1-Propanol] langsam zugetropft.

BasisMod1B-10*: MAS/ Zr/ H₂O/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,5) in 1-PrOH:

A: 20 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,002 mol (0,196 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,05 mol (3,005 g) 1-Propanol] langsam zugetropft und anschließend bei 95 °C für 4 h unter Rückfluss gekocht.

BasisMod1B-11: MAS/ Zr/ H₂O/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,4) in 1-PrOH:

A: 20 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,0016 mol (0,157 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,04 mol (2,404 g) 1-Propanol] langsam zugetropft.
B: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,01 mol (0,601 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-12: MAS/ Zr/ H₂O/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,3) in 1-PrOH:

A: 20 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,0012 mol (0,118 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,03 mol (1,803 g) 1-Propanol] langsam zugetropft.
B: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,02 mol (1,202 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-13: MAS/ Zr/ H₂O/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,2) in 1-PrOH:

A: 20 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,0008 mol (0,078 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,02 mol (1,202 g) 1-Propanol] langsam zugetropft.
B: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,03 mol (1,803 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-14: MAS/ Zr/ H₂O/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: 20 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,0004 mol (0,039 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,01 mol (0,601 g) 1-Propanol] langsam zugetropft.
B: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,04 mol (2,404 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-15: MAS/ Zr/ H₂O/ NaOH (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: 20 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) eine zuvor hergestellte NaOH-Lösung [\triangleq 0,0004 mol (0,016 g) NaOH-Plätzchen + 0,014 mol (0,8414 g) 1-Propanol] langsam zugetropft.

B: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,036 mol (2,164 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-16: MAS/ Zr/ H₂O/ NaOH (1,5: 1: 2: 0,3) in 1-PrOH:

A: 20 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) eine zuvor hergestellte NaOH-Lösung [\triangleq 0,0012 mol (0,048 g) NaOH-Plätzchen + 0,042 mol (2,524 g) 1-Propanol] langsam zugetropft.

B: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,008 mol (0,481 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-17: MAS/ Zr/ H₂O/ MPTS/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,5) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0993 g MPTS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,002 mol (0,196 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,05 mol (3,005 g) 1-Propanol] zugetropft.

BasisMod1B-17*: MAS/ Zr/ H₂O/ MPTS/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,5) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0993 g MPTS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,002 mol (0,196 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,05 mol (3,005 g) 1-Propanol] zugetropft.

C: Anschließend wird für 4 Stunden 95°C unter Rückfluss gekocht.

BasisMod1B-18: MAS/ Zr/ H₂O/ MPTS/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,4) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0993 g MPTS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,0016 mol (0,157 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,04 mol (2,404 g) 1-Propanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,01 mol (0,601 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-19: MAS/ Zr/ H₂O/ MPTS/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,3) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0993 g MPTS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,0012 mol (0,118 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,03 mol (1,803 g) 1-Propanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,02 mol (1,202 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-20: MAS/ Zr/ H₂O/ MPTS/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,2) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0993 g MPTS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,0008 mol (0,078 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,02 mol (1,202 g) 1-Propanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,03 mol (1,803 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-21: MAS/ Zr/ H₂O/ MPTS/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0993 g MPTS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,0004 mol (0,039 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,01 mol (0,601 g) 1-Propanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,04 mol (2,404 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-22: MAS/ Zr/ H₂O/ MPTS/ NaOH (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0993 g MPTS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte NaOH-Lösung [\triangleq 0,0004 mol (0,016 g) NaOH-Plätzchen + 0,014 mol (0,8414 g) 1-Propanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,036 mol (2,164 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-23: MAS/ Zr/ H₂O/ MPTS/ NaOH (1,5: 1: 2: 0,3) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0993 g MPTS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte NaOH-Lösung [\triangleq 0,0012 mol (0,048 g) NaOH-Plätzchen + 0,042 mol (2,524 g) 1-Propanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,008 mol (0,481 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-24: MAS/ Zr/ H₂O/ APMDEOS/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,5) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0765 g APMDEOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,002 mol (0,196 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,05 mol (3,005 g) 1-Propanol] zugetropft.

BasisMod1B-25: MAS/ Zr/ H₂O/ APMDEOS/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,4) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0765 g APMDEOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,0016 mol (0,157 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,04 mol (2,404 g) 1-Propanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,01 mol (0,601 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-26: MAS/ Zr/ H₂O/ APMDEOS/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,3) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0765 g APMDEOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,0012 mol (0,118 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,03 mol (1,803 g) 1-Propanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,02 mol (1,202 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-27: MAS/ Zr/ H₂O/ APMDEOS/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,2) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0765 g APMDEOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,0008 mol (0,078 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,02 mol (1,202 g) 1-Propanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,03 mol (1,803 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-28: MAS/ Zr/ H₂O/ APMDEOS/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0765 g APMDEOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,0004 mol (0,039 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,01 mol (0,601 g) 1-Propanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,04 mol (2,404 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-29: MAS/ Zr/ H₂O/ APMDEOS/ NaOH (1,5: 1: 2: 0,1) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0765 g APMDEOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte NaOH-Lösung [\triangleq 0,0004 mol (0,016 g) NaOH-Plätzchen + 0,014 mol (0,8414 g) 1-Propanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,036 mol (2,164 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-30: MAS/ Zr/ H₂O/ APMDEOS/ NaOH (1,5: 1: 2: 0,3) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0765 g APMDEOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte NaOH-Lösung [\triangleq 0,0012 mol (0,048 g) NaOH-Plätzchen + 0,042 mol (2,524 g) 1-Propanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,008 mol (0,481 g) 1-PrOH.

BasisMod1B-31: MAS/ Zr/ H₂O/ MPTS/ APMDEOS/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 0,1: 0,1: 0,5) in 1-PrOH:

A: 3 h nach der Wasserzugabe wird dem Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) 0,993 g (0,004 mol) MPTS zugetropft.

B: Nach 17 h Rühren werden 27,824 g dieses Sols (\triangleq 0,01 mol ZR) vorgelegt und 0,191 g APMDEOS (\triangleq 0,001 mol) zugegeben.

C: Nach 7 h Rühren wird 7,99 g einer zuvor hergestellten Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,005 mol (0,49 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,125 mol (7,5 g) 1-Propanol] zugetropft.

BasisMod1B-32: MAS/ Zr/ H₂O/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 1) in 1-PrOH:

A: 20 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn. 4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,004 mol (0,392 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,1 mol (6,01 g) 1-Propanol] langsam zugetropft und anschließend bei 95 °C für 4 h unter Rückfluss gekocht.

BasisMod1B-33: MAS/ Zr/ H₂O/ MPTS/ H₂SO₄ (1,5: 1: 2: 1) in 1-PrOH:

A: 4 h nach der Wasserzugabe zum Basis-Sol 1B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0993 g MPTS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 16 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Schwefelsäurelösung [\triangleq 0,004 mol (0,392 g) H₂SO₄ (97 %-MA) + 0,1 mol (6,01 g) 1-Propanol] zugetropft.

C: Anschließend wird für 4 Stunden 95°C unter Rückfluss gekocht.

BasisMod2A-1: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ APTMOS (10: 2: 1: 2,5: 0,1):

A: Vom Basis-Sol 2A (s. Abschn. 4.2.1) werden 14,019 g (\triangleq 0,01 mol Zr) vorgelegt (16 h nach Zugabe des ZR) und 0,179 g APTMOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod2A-2: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MAPTMOS (10: 2: 1: 2,5: 0,1):

A: Vom Basis-Sol 2A (s. Abschn. 4.2.1) werden 14,019 g (\triangleq 0,01 mol Zr) vorgelegt (16 h nach Zugabe des ZR) und 0,193 g MAPTMOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod2A-3: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ APTEOS (10: 2: 1: 2,5: 0,1):

A: Vom Basis-Sol 2A (s. Abschn. 4.2.1) werden 14,019 g (\triangleq 0,01 mol Zr) vorgelegt (16 h nach Zugabe des ZR) und 0,221 g APTEOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod2A-4: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ APMDEOS (10: 2: 1: 2,5: 0,1):

A: Vom Basis-Sol 2A (s. Abschn. 4.2.1) werden 14,019 g (\triangleq 0,01 mol Zr) vorgelegt (16 h nach Zugabe des ZR) und 0,191 g APMDEOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod2A-5: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MPTS (10: 2: 1: 2,5: 0,1):

A: Vom Basis-Sol 2A (s. Abschn. 4.2.1) werden 14,019 g (\triangleq 0,01 mol Zr) vorgelegt (16 h nach Zugabe des ZR) und 0,248 g MPTS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod2A-6: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ CCl₃COOH (30: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,5):

A: Vom Basis-Sol 2A (s. Abschn. 4.2.1) werden 14,019 g (\triangleq 0,01 mol Zr) vorgelegt (48 h nach Zugabe des ZR) und eine zuvor hergestellte Trichloressigsäurelösung [\triangleq 0,005 mol (0,817 g) CCl₃COOH + 0,2 mol (14,824 g) Isobutanol] zugetropft.

BasisMod2A-7: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ APMDEOS/ CCl₃COOH (30: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,5):

A: Vom Basis-Sol 2A (s. Abschn. 4.2.1) werden 14,019 g (\triangleq 0,01 mol Zr) vorgelegt (18 h nach Zugabe des ZR) und 0,192 g APMDEOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

B: Nach 6 h Rühren wird 15,641 g einer zuvor hergestellten Trichloressigsäurelösung [\triangleq 0,005 mol (0,817 g) CCl₃COOH + 0,2 mol (14,824 g) Isobutanol] zugetropft.

BasisMod2A-8: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ APMDEOS (10: 2: 1: 2,5: 0,1):

A: Vom Basis-Sol 2A (s. Abschn. 4.2.1) werden 14,019 g (\triangleq 0,01 mol Zr) vorgelegt (18 h nach Zugabe des ZR) und 0,192 g APMDEOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod2B-1: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ APTMOS (20: 2: 1: 2,5: 0,1):

A: Vom Basis-Sol 2B (s. Abschn. 4.2.1) werden 21,407 g (\triangleq 0,01 mol Zr) vorgelegt (16 h nach Zugabe des ZR) und 0,179 g APTMOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod2B-2: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MAPTMOS (20: 2: 1: 2,5: 0,1):

A: Vom Basis-Sol 2B (s. Abschn. 4.2.1) werden 21,407 g (\triangleq 0,01 mol Zr) vorgelegt (16 h nach Zugabe des ZR) und 0,193 g MAPTMOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod2B-3: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ APTEOS (20: 2: 1: 2,5: 0,1):

A: Vom Basis-Sol 2B (s. Abschn. 4.2.1) werden 21,407 g (\triangleq 0,01 mol Zr) vorgelegt (16 h nach Zugabe des ZR) und 0,221 g APTEOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod2B-4: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ APMDEOS (20: 2: 1: 2,5: 0,1):

A: Vom Basis-Sol 2B (s. Abschn. 4.2.1) werden 21,407 g (\triangleq 0,01 mol Zr) vorgelegt (16 h nach Zugabe des ZR) und 0,191 g APMDEOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod2B-5: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MPTS (20: 2: 1: 2,5: 0,1):

A: Vom Basis-Sol 2B (s. Abschn. 4.2.1) werden 21,407 g (\triangleq 0,01 mol Zr) vorgelegt (16 h nach Zugabe des ZR) und 0,248 g MPTS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod2B-6: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MPTS/ APMDEOS/ CCl₃COOH (25: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,1: 0,2):

B: 21.655 g von BasisMod2B-5 (\triangleq 0,01 mol ZR) werden vorgelegt (30 min nach der MPTS-Zugabe) und 0,191 g APMDEOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

C: Nach 18 h Rühren werden 6,257 g einer zuvor hergestellten Trichloressigsäurelösung [\triangleq 0,002 mol (0,327 g) CCl₃COOH + 0,05 mol (3,706 g) Isobutanol] langsam zugetropft.

BasisMod2B-7: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MPTS/ CCl₃COOH (25: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,2):

B: 21.655 g von BasisMod2B-5 (\triangleq 0,01 mol ZR) werden vorgelegt (18,5 h nach der MPTS-Zugabe) und 6,257 g einer zuvor hergestellten Trichloressigsäurelösung [\triangleq 0,002 mol (0,327 g) CCl₃COOH + 0,05 mol (3,706 g) Isobutanol] langsam zugetropft.

BasisMod2B-8: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MPTS/ APMDEOS (20: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,1):

B: 21.655 g von BasisMod2B-5 (\triangleq 0,01 mol ZR) werden vorgelegt (30 min nach der MPTS-Zugabe) und 0,191 g APMDEOS (\triangleq 0,001 mol) zugetropft.

BasisMod2B-9: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MPTS (20: 2: 1: 2,5: 0,1):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0993 g MPTS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

BasisMod2B-10: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MPTS/ CCl₃COOH (25: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,05):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangle 0,004 mol ZR) 0,0993 g MPTS (\triangle 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 24 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Trichloressigsäurelösung [\triangle 0,0002 mol (0,033 g) CCl₃COOH + 0,005 mol (0,371 g) Isobutanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,015 mol (1,112 g) Isobutanol.

BasisMod2B-11: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MPTS/ CCl₃COOH (25: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,1):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangle 0,004 mol ZR) 0,0993 g MPTS (\triangle 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 24 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Trichloressigsäurelösung [\triangle 0,0004 mol (0,065 g) CCl₃COOH + 0,01 mol (0,741 g) Isobutanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,01 mol (0,741 g) Isobutanol.

BasisMod2B-12: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MPTS/ CCl₃COOH (25: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,15):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangle 0,004 mol ZR) 0,0993 g MPTS (\triangle 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 24 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Trichloressigsäurelösung [\triangle 0,0006 mol (0,131 g) CCl₃COOH + 0,015 mol (1,112 g) Isobutanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,005 mol (0,371 g) Isobutanol.

BasisMod2B-13: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MPTS/ CCl₃COOH (25: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,2):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangle 0,004 mol ZR) 0,0993 g MPTS (\triangle 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 24 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Trichloressigsäurelösung [\triangle 0,0008 mol (0,131 g) CCl₃COOH + 0,02 mol (1,482 g) Isobutanol] zugetropft.

BasisMod2B-14: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ APMDEOS (25: 2: 1: 2,5: 0,1):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0765 g APMDEOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

BasisMod2B-15: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ APMDEOS/ CCl₃COOH (25: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,05):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0765 g APMDEOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 24 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Trichloressigsäurelösung [\triangleq 0,0002 mol (0,033 g) CCl₃COOH + 0,005 mol (0,371 g) Isobutanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,015 mol (1,112 g) Isobutanol.

BasisMod2B-16: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ APMDEOS/ CCl₃COOH (25: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,1):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0765 g APMDEOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 24 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Trichloressigsäurelösung [\triangleq 0,0004 mol (0,065 g) CCl₃COOH + 0,01 mol (0,741 g) Isobutanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,01 mol (0,741 g) Isobutanol.

BasisMod2B-17: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ APMDEOS/ CCl₃COOH (25: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,15):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0765 g APMDEOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 24 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Trichloressigsäurelösung [\triangleq 0,0006 mol (0,131 g) CCl₃COOH + 0,015 mol (1,112 g) Isobutanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,005 mol (0,371 g) Isobutanol.

BasisMod2B-18: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ APMDEOS/ CCl₃COOH (25: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,2):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0765 g APMDEOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 24 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Trichloressigsäurelösung [\triangleq 0,0008 mol (0,131 g) CCl₃COOH + 0,02 mol (1,482 g) Isobutanol] zugetropft.

BasisMod2B-19: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MAPTMOS (25: 2: 1: 2,5: 0,1):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0773 g MAPTMOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

BasisMod2B-20: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MAPTMOS/ CCl₃COOH (25: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,05):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0773 g MAPTMOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 24 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Trichloressigsäurelösung [\triangleq 0,0002 mol (0,033 g) CCl₃COOH + 0,005 mol (0,371 g) Isobutanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,015 mol (1,112 g) Isobutanol.

BasisMod2B-21: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MAPTMOS/ CCl₃COOH (25: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,1):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0773 g MAPTMOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 24 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Trichloressigsäurelösung [\triangleq 0,0004 mol (0,065 g) CCl₃COOH + 0,01 mol (0,741 g) Isobutanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,01 mol (0,741 g) Isobutanol.

BasisMod2B-22: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MAPTMOS/ CCl₃COOH (25: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,15):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0773 g MAPTMOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 24 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Trichloressigsäurelösung [\triangleq 0,0006 mol (0,131 g) CCl₃COOH + 0,015 mol (1,112 g) Isobutanol] zugetropft.

C: (Nur für die Zetasizer-Untersuchung): Zugabe von 0,005 mol (0,371 g) Isobutanol.

BasisMod2B-23: Iso-BuOH/ PS/ ZR/ H₂O/ MAPTMOS/ CCl₃COOH (25: 2: 1: 2,5: 0,1: 0,2):

A: 19 h nach der ZR-Zugabe zum Basis-Sol 2B (s. Abschn.4.2.1) wird dem Sol (\triangleq 0,004 mol ZR) 0,0773 g MAPTMOS (\triangleq 0,0004 mol) zugetropft.

B: Nach 24 h wird dem Sol eine zuvor hergestellte Trichloressigsäurelösung [\triangleq 0,0008 mol (0,131 g) CCl₃COOH + 0,02 mol (1,482 g) Isobutanol] zugetropft.

8.6 Messdaten, Tabellen

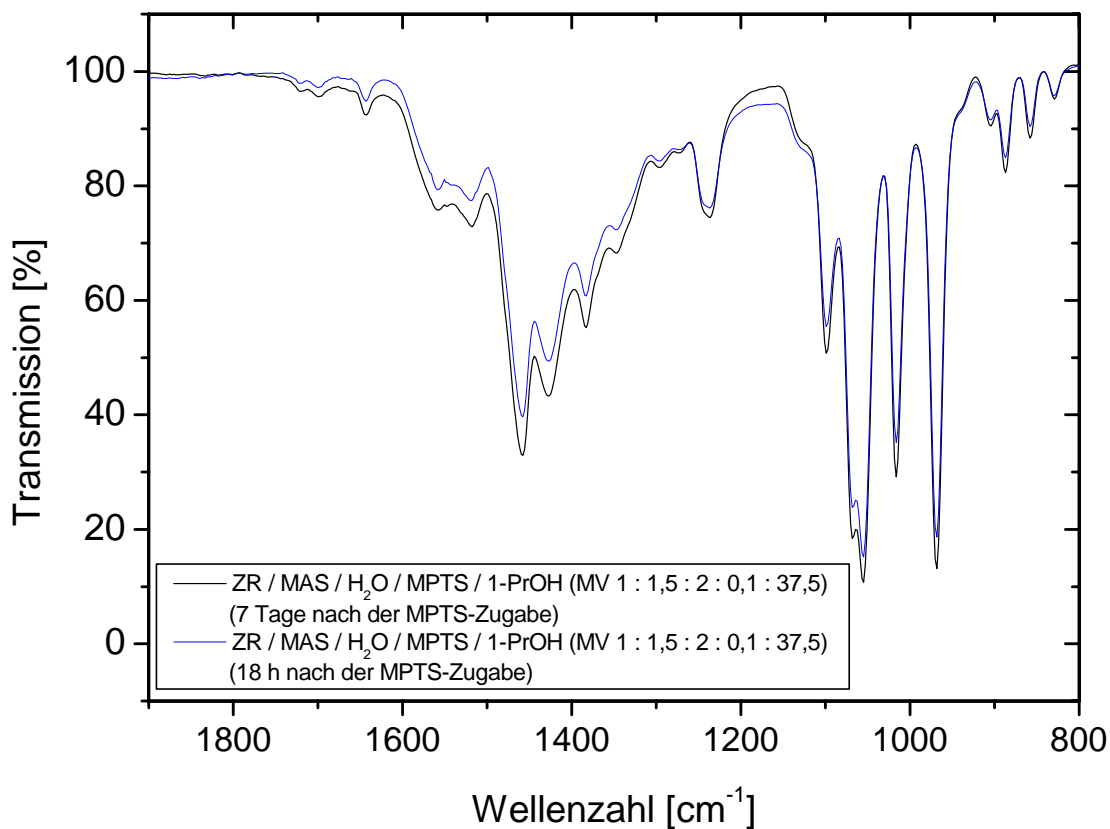


Bild 29: IR-Spektren (Ausschnitt) von zwei unterschiedlich alten MPTS-modifizierten Basis-Solen 1B (Zr/ MAS/ H_2O / MPTS/ 1-Propanol; MV 1: 1,5: 2: 0,1: 37,5). Das blaue Spektrum wurde 18 h, das schwarze Spektrum 7 Tage nach der MPTS-Zugabe (blaues Spektrum) aufgenommen. Die flüssigen Proben wurden zwischen zwei NaCl-Fenstern in Transmission gemessen.

Tabelle 17: Messwerte der Zetasizer-Untersuchungen aus Abschnitt 5.1.2.6 (Bild 17). Aufgezeigt sind die Probenbezeichnungen, die gemessene elektrophoretische Mobilität mit Angabe des absoluten Fehlers, der pH*-Wert sowie der jeweilige H₂SO₄ bzw. NaOH Anteil im Sol. Sol-Synthesen s. Abschnitt 8.5.

Probenbezeichnung	El. Mobilität (± abs. F.) [($\mu\text{m}\cdot\text{cm}$) / (V·s)]	pH*-Wert	MV von H ₂ SO ₄ / Zr bzw. (NaOH / Zr)
BasisMod1B-10	0,01 (± 0,004)	3	0,5
BasisMod1B-11	0,021 (± 0,005)	3,4	0,4
BasisMod1B-12	0,008 (± 0,006)	3,75	0,3
BasisMod1B-13	0,009 (± 0,004)	4	0,2
BasisMod1B-14	-0,002 (± 0,003)	4,25	0,1
Basis-Sol 1B	—	4,5	—
BasisMod1B-15	—	5	(0,1)
BasisMod1B-16	—	6	(0,3)
BasisMod1B-17	0,02 (± 0,006)	2,5	0,5
BasisMod1B-18	0,013 (± 0,006)	3	0,4
BasisMod1B-19	0,012 (± 0,004)	3,5	0,3
BasisMod1B-20	0,01 (± 0,004)	3,9	0,2
BasisMod1B-21	0,005 (± 0,003)	4,2	0,1
BasisMod1B-9	0,017 (± 0,007)	4,5	—
BasisMod1B-22	0,003 (± 0,005)	5	(0,1)
BasisMod1B-23	-0,003 (± 0,002)	6	(0,3)
BasisMod1B-24	—	2,7	0,5
BasisMod1B-25	0,072 (± 0,031)	3	0,4
BasisMod1B-26	0,054 (± 0,01)	3,5	0,3
BasisMod1B-27	0,107 (± 0,057)	4	0,2
BasisMod1B-28	0,042 (± 0,02)	4,5	0,1
BasisMod1B-7	—	5	—
BasisMod1B-29	—	5,5	(0,1)
BasisMod1B-30	-0,005 (± 0,003)	6,26	(0,3)

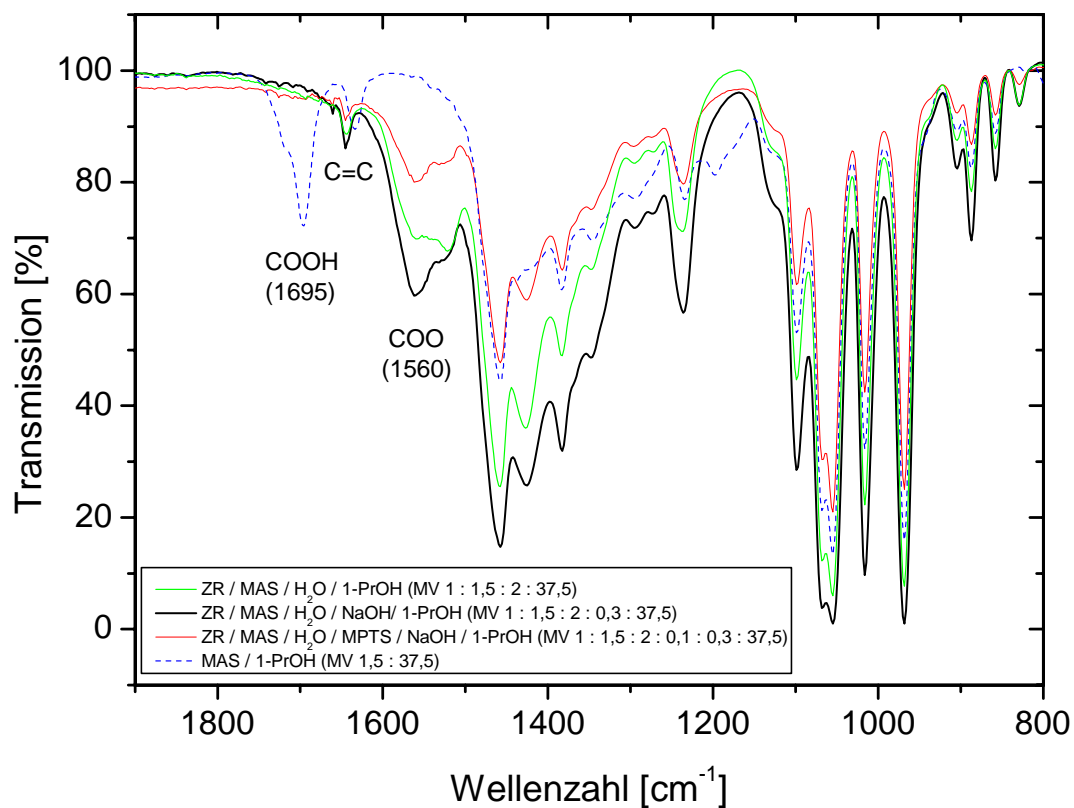


Bild 30: IR-Spektren (Ausschnitt) vom Basis-Sol 1B [(Zr/ MAS/ H₂O/ 1-Propanol; MV 1: 1,5: 2: 37,5; 4 h nach der H₂O-Zugabe) grün], BasisMod1B-16 [(Zr/ MAS/ H₂O/ NaOH/ 1-Propanol; MV 1: 1,5: 2: 0,3: 37,5) schwarz], BasisMod1B-23 [(Zr/ MAS/ H₂O/ MPTS/ NaOH/ 1-Propanol; MV 1: 1,5: 2: 0,3: 37,5) rot] sowie einer als Referenz dienenden MAS/ 1-Propanol Lösung [(MV 1,5: 37,5) blau gestrichelt]. Die flüssigen Proben wurden zwischen zwei NaCl-Fenstern in Transmission gemessen.

Tabelle 18: Messwerte der Zetasizer-Untersuchungen aus Abschnitt 5.1.3.5 (Bild 23). Aufgezeigt sind die Probenbezeichnungen, die gemessene elektrophoretische Mobilität mit Angabe des absoluten Fehlers, der pH*-Wert sowie der CCl₃COOH-Anteil im Sol. Sol-Synthesen s. Abschnitt 8.5.

Probenbezeichnung	El. Mobilität (± abs. F.) [(μm·cm) / (V·s)]	pH*-Wert	MV von CCl ₃ COOH / Zr
BasisMod2B-9	0,004 (± 0,002)	4,2	—
BasisMod2B-10	-0,0003 (± 0,002)	4	0,05
BasisMod2B-11	-0,0003 (± 0,002)	3,8	0,1
BasisMod2B-12	-0,0003 (± 0,002)	3,6	0,15
BasisMod2B-13	-0,0003 (± 0,002)	3,4	0,2
BasisMod2B-14	-0,0003 (± 0,002)	4,6	—
BasisMod2B-15	-0,0003 (± 0,002)	4,4	0,05
BasisMod2B-16	-0,0003 (± 0,002)	4,2	0,1
BasisMod2B-17	-0,0003 (± 0,002)	4	0,15
BasisMod2B-18	-0,0003 (± 0,002)	3,8	0,2
BasisMod2B-19	0,002 (± 0,003)	4,6	—
BasisMod2B-20	0 (± 0,003)	4,4	0,05
BasisMod2B-21	-0,0003 (± 0,002)	4,2	0,1
BasisMod2B-22	-0,0003 (± 0,002)	4	0,15
BasisMod2B-23	-0,0003 (± 0,002)	3,8	0,2

Tabelle 19: Analytische Untersuchung mittels EDXS im H-REM an unterschiedlich zusammengesetzten Bulks, die nach einer bestimmten Elektrophoresebehandlung photochemisch ausgehärtet wurden (s. Tabelle 14). Aufgelistet ist der Kohlenstoff (C)-, Sauerstoff (O)-, Silicium (Si)- und Zirkonium (Zr)-Gehalt (%-MA) verschiedener, auf einer Verbindungslinie zwischen Kathode und Anode liegender Messpunkte.

Nanokomposit [mol] (s. Tabelle 14)	Abstand von der Kathode [mm]	C [%-MA] ± 5 %	O [%-MA] ± 10 %	Si [%-MA] ± 15 %	Zr [%-MA] ± 15 %
DDDMA: 4 /	0	60,61 ± 3,03	28,95 ± 2,90	5,25 ± 0,79	5,19 ± 0,78
	0,5	61,05 ± 3,05	29,00 ± 2,9	4,77 ± 0,72	5,18 ± 0,78
MPTS: 4 /	1	61,31 ± 3,06	28,67 ± 2,87	4,8 ± 0,72	5,22 ± 0,78
	1,5	60,12 ± 3,01	29,46 ± 2,95	5,12 ± 0,77	5,3 ± 0,80
ZR: 1 /	2	61,82 ± 3,09	27,47 ± 2,75	5,34 ± 0,80	5,37 ± 0,81
	2,5	59,89 ± 2,99	29,26 ± 2,93	5,03 ± 0,75	5,82 ± 0,87
MAS: 1,5	3	60,19 ± 3,01	29,81 ± 2,98	5,01 ± 0,75	4,99 ± 0,75
	4	60,52 ± 3,03	29,23 ± 2,92	5,29 ± 0,79	4,96 ± 0,74
	5	60,62 ± 3,03	28,73 ± 2,87	4,96 ± 0,74	5,69 ± 0,85
	6	61,14 ± 3,06	30,37 ± 3,03	4,71 ± 0,71	3,78 ± 0,57
	7	59,84 ± 2,99	29,9 ± 2,99	5,00 ± 0,75	5,26 ± 0,79
	8	60,81 ± 3,04	29,34 ± 2,93	5,07 ± 0,76	4,78 ± 0,72
	8,5	61,05 ± 3,05	28,73 ± 2,87	5,24 ± 0,79	4,97 ± 0,75
	9	61,11 ± 3,06	27,91 ± 2,79	5,27 ± 0,79	5,71 ± 0,86
	9,5	60,43 ± 3,02	29,45 ± 2,95	5,16 ± 0,77	4,95 ± 0,74
	10	59,38 ± 2,97	33,57 ± 3,36	3,56 ± 0,53	3,49 ± 0,52
DDDMA: 4 /	0	62,66 ± 3,13	27,73 ± 2,77	5,35 ± 0,80	4,26 ± 0,64
	0,5	63,06 ± 3,15	28,44 ± 2,84	4,51 ± 0,67	3,98 ± 0,60

8.6 Messdaten, Tabellen

MPTS: 4	1	64,51 ± 3,23	26,07 ± 2,61	5,16 ± 0,77	4,26 ± 0,64	
	1,5	62,2 ± 3,11	29,12 ± 2,91	4,51 ± 0,68	4,17 ± 0,63	
HEMA: 4	2	62,05 ± 3,10	29,31 ± 2,93	4,72 ± 0,71	3,93 ± 0,59	
	2,5	62,59 ± 3,13	28,66 ± 2,87	4,71 ± 0,71	4,04 ± 0,61	
ZR: 1	3	63,61 ± 3,18	27,79 ± 2,77	4,67 ± 0,70	3,93 ± 0,59	
	4	62,86 ± 3,14	28,27 ± 2,83	4,88 ± 0,73	4 ± 0,6	
MAS: 1,5	5	63,66 ± 3,18	27,28 ± 2,73	4,94 ± 0,74	4,12 ± 0,62	
	6	63,6 ± 3,18	27,21 ± 2,72	4,96 ± 0,74	4,23 ± 0,63	
	7	64,13 ± 3,21	27,15 ± 2,72	4,69 ± 0,70	4,02 ± 0,60	
	8	63,53 ± 3,18	27,33 ± 2,73	4,96 ± 0,74	4,18 ± 0,63	
	8,5	63,61 ± 3,18	28,13 ± 2,81	4,58 ± 0,69	3,67 ± 0,55	
	9	63,03 ± 3,15	29,61 ± 2,96	4,02 ± 0,60	3,34 ± 0,50	
	9,5	62,78 ± 3,14	29,51 ± 2,95	4,33 ± 0,65	3,37 ± 0,51	
	10	60,72 ± 3,04	33,03 ± 3,30	3,7 ± 0,56	2,56 ± 0,39	
	DDDMA: 3,3	0	61,54 ± 3,08	33,32 ± 3,33	2,82 ± 0,42	2,32 ± 0,35
		0,5	61,86 ± 3,09	29,46 ± 2,95	4,64 ± 0,70	4,03 ± 0,60
MPTS: 3,3	1	61,98 ± 3,10	28,99 ± 2,90	4,85 ± 0,73	4,18 ± 0,63	
	2	60,43 ± 3,02	29,71 ± 2,97	5,27 ± 0,79	4,59 ± 0,69	
ZR: 1	3	60,44 ± 3,02	29,61 ± 2,96	5,43 ± 0,81	4,52 ± 0,68	
	4	60,78 ± 3,04	30,02 ± 3,00	5,12 ± 0,77	4,09 ± 0,61	
MAS: 1,5	5	61,75 ± 3,09	29,22 ± 2,92	5,23 ± 0,78	3,80 ± 0,57	
	6	61,90 ± 3,10	29,48 ± 2,95	5,27 ± 0,79	3,36 ± 0,50	
	7	62,07 ± 3,10	29,20 ± 2,92	5,34 ± 0,80	3,38 ± 0,51	

	8	62,68 ± 3,13	29,05 ± 2,91	5,28 ± 0,79	2,99 ± 0,45
	9	62,62 ± 3,13	29,37 ± 2,94	5,11 ± 0,77	2,90 ± 0,44
	10	62,79 ± 3,14	29,16 ± 2,92	5,30 ± 0,80	2,75 ± 0,41
DDDMA: 3,3 / MPTS: 3,3 / ZR: 1 / PS: 2	0	59,76 ± 2,99	28,36 ± 2,84	5,73 ± 0,86	6,15 ± 0,92
	0,5	59,76 ± 2,99	29,94 ± 2,99	4,88 ± 0,73	5,42 ± 0,81
	1	59,60 ± 2,98	29,65 ± 2,97	4,94 ± 0,74	5,80 ± 0,87
	1,5	59,44 ± 2,97	29,54 ± 2,95	5,17 ± 0,78	5,84 ± 0,88
	2	59,08 ± 2,95	30,11 ± 3,01	5,07 ± 0,76	5,74 ± 0,86
	2,5	59,19 ± 2,96	29,83 ± 2,98	5,15 ± 0,77	5,83 ± 0,87
	3	58,86 ± 2,94	30,17 ± 3,02	5,22 ± 0,78	5,75 ± 0,86
	4	59,80 ± 2,99	29,45 ± 2,95	5,23 ± 0,78	5,52 ± 0,83
	5	59,77 ± 2,99	29,66 ± 2,97	5,09 ± 0,76	5,48 ± 0,82
	6	58,67 ± 2,93	29,57 ± 2,96	5,54 ± 0,83	6,22 ± 0,93
	7	58,99 ± 2,95	30,64 ± 3,06	5,05 ± 0,76	5,32 ± 0,80
	8	58,54 ± 2,93	30,68 ± 3,07	5,06 ± 0,76	5,72 ± 0,86
	9	59,71 ± 2,99	29,59 ± 2,96	5,23 ± 0,78	5,47 ± 0,82
	10	59,66 ± 2,98	30,58 ± 3,06	4,70 ± 0,71	5,06 ± 0,76
DDDMA: 5 / MPTS: 5 / ZR: 1 / /	0	61,18 ± 3,06	17,74 ± 1,77	11,78 ± 1,77	9,29 ± 1,39
	1	64,32 ± 3,22	23,71 ± 2,37	7,11 ± 1,07	4,86 ± 0,73
	2	63,57 ± 3,18	24,22 ± 2,42	7,18 ± 1,08	5,03 ± 0,75
	3	63,71 ± 3,19	23,62 ± 2,36	7,32 ± 1,10	5,35 ± 0,80
	4	63,83 ± 3,19	23,47 ± 2,35	7,64 ± 1,15	5,06 ± 0,76
	5	64,79 ± 3,24	22,35 ± 2,26	7,38 ± 1,11	5,48 ± 0,82

8.6 Messdaten, Tabellen

MAS: 1	6	63,39 ± 3,17	23,60 ± 2,36	7,50 ± 1,13	5,51 ± 0,83
	7	63,89 ± 3,19	23,64 ± 2,36	7,29 ± 1,09	5,17 ± 0,78
	8	65,21 ± 3,26	23,14 ± 2,31	6,83 ± 1,02	4,82 ± 0,72
	9	63,26 ± 3,16	24,32 ± 2,43	7,43 ± 1,11	5,00 ± 0,75
	10	61,92 ± 3,10	28,70 ± 2,87	5,79 ± 0,87	3,59 ± 0,54

Mein Dank geht an:

Hr. Prof. Dr. H. K. Schmidt für die lehrreichen Diskussionen, die anspruchsvolle und interessante Themenstellung sowie die großzügige Instituts-Ausstattung.

Hr. Dr. T. Krajewski und **Hr. Dr. U. Werner** für die Durchführung der HR-TEM-Untersuchungen und die zahlreichen Diskussionen.

Hr. Dr. D. Hoebbel für die Durchführung und Auswertung der Flüssig-¹³C-NMR-Untersuchungen sowie die vielen lehrreichen Diskussionsrunden.

Fr. Dr. U. Raab für die Durchführung der HS-GC Untersuchungen sowie für die schöne gemeinsame Zeit im Büro.

Hr. P. W. Oliveira für die Mitgestaltung des Promotionsthemas sowie die vielen konstruktiven und hilfreichen Diskussionen.

Hr. W. Schneider für die Bereitstellung der Auswertesoftware und elektrotechnischen Hilfestellungen.

Fr. A. Hättich für die zahlreichen H-SEM-Untersuchungen und Probenpräparationen.

Hr. B. Schäfer für die spektralellipsometrischen Untersuchungen und die stete Hilfsbereitschaft auf allen Gebieten.

Hr. H. Beermann und seine Mitarbeiter der mechanischen Werkstatt für den Bau der Elektrophoresezellen und sonstigen Formteile.

Fr. E. Galli für die zahlreichen Literaturrecherchen und die zügige Bearbeitung meiner Literaturbestellungen.

Nicht zuletzt danke ich für den Rückhalt und die Unterstützung meiner ganzen Familie und insbesondere meiner Lebensgefährtin Maike Arp. Ihr und unseren Kindern Luca Julian und Mia Chiara ist diese Arbeit gewidmet.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Thomas Schmidt, geboren am 28.10.1969 in Kiel, an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit vollständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Saarbrücken, den