



Die sich aus diesem Prinzip ergebenden Varianten sind sehr vielfältig. Es besteht die Möglichkeit, bei Kenntnis der wichtigsten Einflußparameter sehr gezielt Werkstoffe für einen ganz speziellen Zweck herzustellen. Die Vielzahl der Einflußparameter bedingt jedoch einen u. U. recht hohen Optimierungsaufwand.

### 3. Möglichkeiten der Werkstoffentwicklung

Bei der Entwicklung neuer Werkstoffe ist es notwendig, das Umfeld dazu entsprechend mit zu berücksichtigen. Dazu ist zunächst zu sagen, daß organisch modifizierte Silicate nicht mit Massenwerkstoffen wie gängigen organischen Polymeren (z. B. Polyester, Polyethylen, PVC etc.) verglichen werden können. Diese Materialien werden in der Regel in großen Tonnagen hergestellt. Meist werden zwar im Hinblick auf einen breiteren Einsatz verschiedene Varianten angeboten; Spezialentwicklungen für begrenzte Anwendungen, wenn man von Großanwendern absieht, sind jedoch die Ausnahme.

Aus dieser Situation heraus resultieren für die Aufgabe, Werkstoffe für spezielle Problemlösungen zu entwickeln, verschiedene Anforderungen: Das Werkstoffsystem muß eine breite Variationsbasis aufweisen, um den Werkstoff dem Problem anpassen zu können und nicht umgekehrt vorgehen zu müssen. Technische Fragestellungen, wie z. B. die Werkstoffherstellung, Formgebung und Anwendung, gegebenenfalls auch Fertigung, müssen gelöst werden und machen es erforderlich, den Werkstoff für möglichst rationelle Abläufe zu optimieren.

Beide Forderungen setzen die Kenntnis derjenigen Einflußparameter voraus, die es gestatten, die Entwicklungsschritte in Richtung auf die jeweils geforderten Eigenschaften zielstrebig durchführen zu können.

Mit dem Prinzip der Modifizierung von über den Sol-Gel-Prozeß hergestellten Silicaten und homologen Produkten durch organische Komponenten liegt ein System vor, welches die oben genannten Anforderungen im Rahmen der grundsätzlichen Möglichkeiten des Systems weitgehend erfüllen kann.

Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Produkte muß man ihre Eigenschaften zwischen den Silicaten einerseits und organischen Polymeren andererseits ansiedeln. Welche spezielle Eigenschaft dabei im Vordergrund steht, hängt von der jeweiligen Zusammensetzung ab. Darüber hinaus können die Eigenschaften auch durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen beeinflußt werden. Es fällt schwer, generelle Aussagen über Eigenschaften in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Herstellungsweg zu machen, da die Parametervielfalt sehr hoch ist. In Tabelle 1 ist ein grober Überblick über den Typ der Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften durch verschiedene Parameter gegeben. Welche Parameter im einzelnen welche Eigenschaften bei Vorgabe eines definierten Systems bewirken, muß im Spezialfall erarbeitet und dies dann zur Eigenschaftsoptimierung herangezogen werden. Im folgenden soll dies anhand einiger Beispiele von Werkstoffentwicklungen auf der Basis organisch modifizierter Silicate demonstriert werden.

### 4. Beispiele für Werkstoffentwicklungen

#### 4.1 Poröse Materialien

Poröse Materialien finden vielfältige Anwendung: als Adsorbentien, als Trägermaterialien z. B. für Katalysatoren, als Isoliermaterialien u. v. m. Charakteristisch ist eine Gefügebildung, die als Funktion des Anwendungszweckes durch eine mehr oder weniger hohe Porosität und bestimmte Porengeometrien gekennzeichnet ist. Für die Anpassung solcher Materialien an bestimmte Anwendungszwecke ist es er-

Tabelle 1: Zusammenhänge zwischen verschiedenen Parametern und Werkstoffeigenschaften

Grundparameter	beeinflusste Grundeigenschaften	Eigenschaftstypen	beeinflusste Werkstoffeigenschaften
Zusammensetzung (Ausgangsverbindungen)	chemische Funktionen (funktionelle Gruppen, Netzwerkmodifizierung)	Struktur	chemische Eigenschaften
Herstellungsbedingungen	Vernetzungsgrad		optische Eigenschaften
	Reinheit	Thermoplastizität	Härtungsverhalten
	Homogenität (Verteilung von Komponenten oder Baugruppen)	Gefüge	Dichte
			rheologische Eigenschaften
			mechanische Eigenschaften
			Elastizität
			Härte
			Abrieb
			Sprödigkeit
			Verarbeitbarkeit
			adsorptive Eigenschaften

forderlich, sie mit definierten Eigenschaften auszustatten wie strukturellen Merkmalen (z. B. Adsorptionszentren, Hydrophilie oder Hydrophobie der Matrix) oder besonderen Gefügekeigenschaften (z. B. Mikroporen, spezifische Oberfläche); ebenso können z. B. Teilchengrößen eine wichtige Rolle spielen.

Über den Sol-Gel-Prozeß lassen sich auf einfache Weise poröse Produkte, wie z. B. Kieselgele, herstellen [15]. In analoger Weise können auch organisch modifizierte Silicate in poröser Form hergestellt werden, wenn darauf geachtet wird, daß die Vernetzungsreaktion entsprechend geführt wird. In Bild 1 wird gezeigt, wie bei mikroporösen Produkten (ca. 2–4 nm Porendurchmesser) durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen die BET-Oberfläche beeinflusst werden kann.

Es geht deutlich hervor, daß die Katalysatorkonzentration ( $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$ ) die Höhe der spezifischen Oberfläche stark beeinflusst. Gefügeanalysen zeigen, daß es sich dabei um mikroporöse Produkte handelt. Auffällig ist, besonders im  $\text{HCl}$ -katalysierten Fall, der geringe Einfluß des Methylgruppengehaltes und der starke Einfluß der Katalysatorkonzentration. Im  $\text{NH}_3$ -katalysierten Fall tritt dagegen der Einfluß der Methylgruppen stärker hervor.

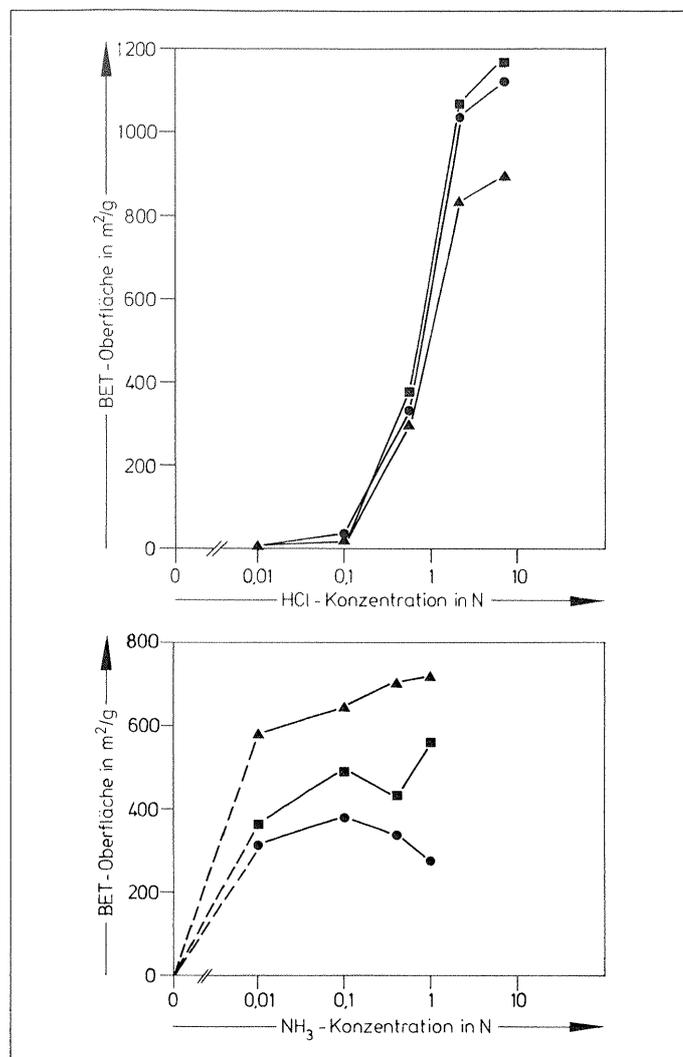
Bild 2a gibt das Gefüge eines anderen mikroporösen Materials wieder, während Bild 2b das Gefüge eines Produktes dieser Zusammensetzung zeigt, welches herstellungsbedingt neben Mikroporen auch noch Makroporen aufweist. Wie unterschiedlich sich diese beiden Adsorbentien verhalten, zeigt Bild 3.

Beide Materialien eignen sich zum Entfernen von Textilfarbstoffen aus verdünnten wäßrigen Lösungen: Das Produkt mit dem Makroporenanteil zeigt jedoch eine deutlich höhere Gleichgewichtsbeladung als das mit Mikroporen ausgestattete. Als Erklärung können sterische Effekte bei der Adsorption der recht großen Farbstoffmoleküle herangezogen werden.

Das Beispiel zeigt, daß durch eine gezielte Optimierung mit Hilfe der Herstellungsparameter (in diesem Falle Zusammensetzung, Katalysator, Reaktionsbedingungen) die Optimierung der adsorptiven Eigenschaften möglich war.

#### 4.2 Beschichtungen

Beschichtungen sind im Normalfall dadurch gekennzeichnet, daß sie auf eine Unterlage mit gegebener Geometrie aufgetragen werden. Daraus resultiert, daß sie zumindest in irgendeinem Verarbeitungsstadium dieser Unterlage angepaßt werden müssen, d. h. formbar bzw. auftragbar sind. Dies wiederum bedeutet, daß die Werkstoffgestaltung, im Falle der Herstellung der modifizierten Silicate der Polykondensationsprozeß, so geführt werden muß, daß eine zumindest formbare Zwischenstufe resultiert. Weiterhin muß darauf geachtet werden, daß eine gute Haftung zur Unterlage erfolgt und daß entweder das elastische Verhalten des Beschichtungswerkstoffes oder, wenn es sich um sehr spröde Materialien bzw. größere Schichtdicken handelt, dessen Ausdehnungskoeffizient der Unterlage angepaßt wird.

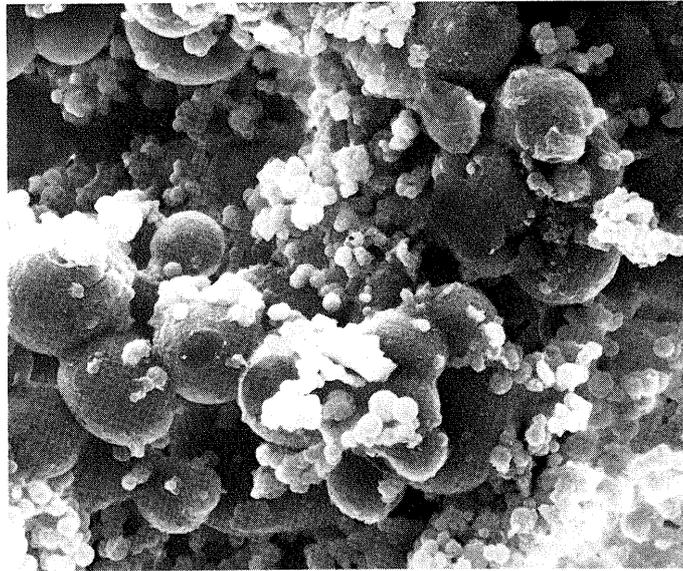
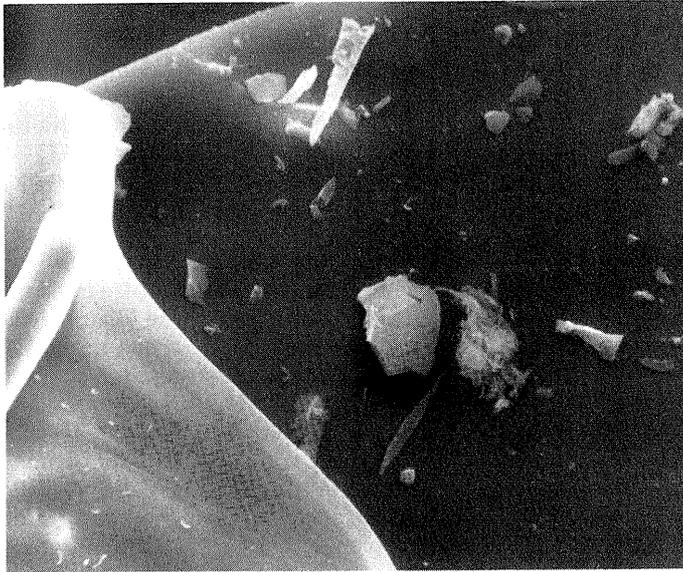


Bilder 1a und b: BET-Oberflächen als Funktion der Herstellungsbedingungen:

1a:  $\text{HCl}$ -katalysierte Herstellung; 1b:  $\text{NH}_3$ -katalysierte Herstellung;  
Zusammensetzungen:  $\text{SiO}_2\text{:CH}_3\text{-SiO}_{3/2} = 80\text{:}20$  (Gew.-%)  
 $\text{SiO}_2\text{:CH}_3\text{-SiO}_{3/2} = 60\text{:}40$  (Gew.-%)  
 $\text{SiO}_2\text{:CH}_3\text{-SiO}_{3/2} = 40\text{:}60$  (Gew.-%)

Im folgenden wird am Beispiel der Entwicklung von Solid-Phase-Systemen für einen Radioimmunoassay [16] gezeigt, welche Möglichkeiten modifizierte Silicate an dieser Stelle bieten.

Wie eingangs schon gezeigt wurde, führt die Kondensationsreaktion in der Regel zu dreidimensional vernetzten und als Folge davon zu unlöslichen Polymeren. Solche Produkte sind für Beschichtungsprozesse unter milden Bedingungen (physikalische Verfahren müssen hier ausgeschlossen werden, da sie in der Regel unter Verlust spezifischer organischer Funktionen verlaufen) ungeeignet. Wird der Polykondensationsprozess jedoch an geeigneter Stelle unterbrochen, so erhält man reaktive, lösliche Oligomere, die zur Verarbeitung nach üblichen Lackierverfahren einsetzbar sind. Im



Bilder 2a und b: Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die Gefügeausbildung; 2a: 6 N HCl; 2b: 12 N HCl. Aminogruppengehalt: 2,5 Mol-% bezogen auf die monomeren Bausteine; Rest SiO<sub>2</sub>: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO = 60:40; Balken entspricht 20 µm

Unterschied zu Lacken auf der Basis löslicher Polymerer findet dann nach dem Auftrag unter dem Feuchteinfluß der Luft die Weitervernetzung (Aushärtung) statt. Schematisch läßt sich dies folgendermaßen darstellen (Gleichung (3)):

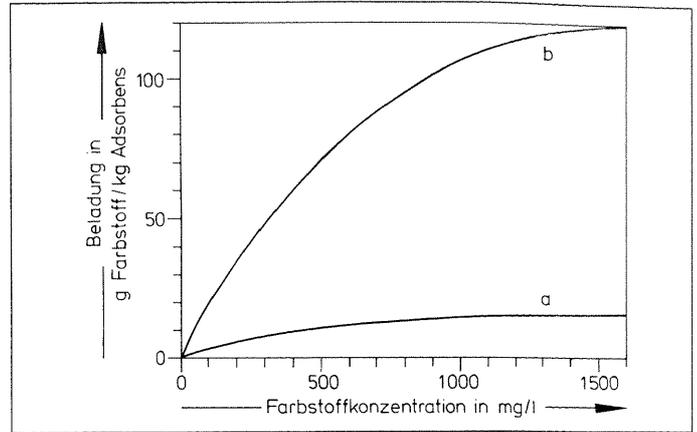
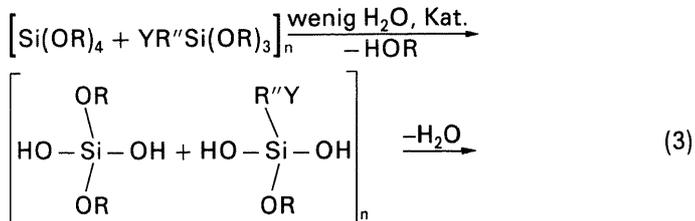
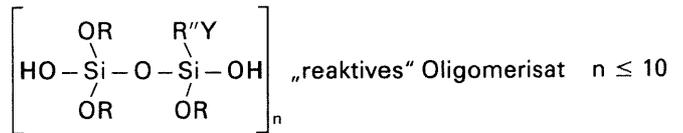


Bild 3: Gleichgewichtsbeladungen von Adsorbentien mit verschiedenen Gefügen mit dem Textilfarbstoff Telonlichtgelb S<sup>®</sup>. a: mikroporöses Gefüge (vgl. Bild 2a); b: Gefüge mit Makroporen (Bild 2b)



Im vorliegenden Fall bestand die Notwendigkeit, Beschichtungen auf die Innenseiten von kleinen zylindrischen Gläschen aufzutragen. Dies läßt sich durch einen Schleuderprozeß über die in Rotation versetzten Gläschen erreichen. Eine gute Haftung zu Glasoberflächen wird dadurch erzielt, daß ≡ Si-OH-Gruppen des Oligomerisates mit denen der Glasoberfläche zu einer Siloxan-(≡ Si-O-Si ≡)-Bindung reagieren können. Durch eine Wasserdampfbehandlung der Beschichtung findet die Hydrolyse noch vorhandener ≡ Si-OR-Gruppen mit nachfolgender Weitervernetzung statt. Die „Funktionalität“ solcher Beschichtungen wird wiederum durch Gruppierungen des Typs -R''Y (s. o.) erzielt. Im Falle der Solid-Phase-Systeme wurden dabei für Y die Gruppen -NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>; -CHO, -CH<sub>2</sub>OH, -SH und NO<sub>2</sub> gewählt.

Im Gegensatz zu reaktiven Oligomerisaten lassen sich auch lösliche Polymere herstellen, die wie Lacke aus organischen Lösungsmitteln heraus aufgetragen werden können. Die Werkstoffsynthese muß dabei so gestaltet werden, daß der Vernetzungsgrad zur Erzielung entsprechender Löslichkeiten ausreichend niedrig gehalten werden kann. Wirksam hierfür sind z. B. =Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen, die zweidimensionale Vernetzungsanteile bewirken und darüber hinaus durch ihre sterische Wirkung zu kleineren mittleren Kettenlängen führen.

Der Vorteil der genannten Produktgruppen besteht darin, daß über herkömmliche Techniken Oberflächen mit speziellen Funktionen erzeugt werden können. So war es im Falle der oben zitierten Radioimmunoassays möglich, die Innenseite von Gläschen in einem einfachen Lackierschritt mit einem Film zu überziehen, dessen Oberfläche mit zur direkten kovalenten Kopplung von Antikörpern geeigneten Aldehydgruppen ausgestattet war. Damit konnte ein Nachweissystem für

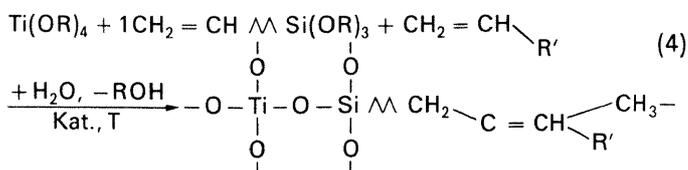
das Schilddrüsenhormon T3 entwickelt werden, das durch hohe Präzision und einfache Herstellung des Solid-Phase-Systems gekennzeichnet war.

Darüber hinaus ist es möglich, auch andere „Funktionen“ in solche Beschichtungen zu integrieren. Dies können optische (z. B. spezielle Lichtabsorption), mechanische (z. B. Abrieb) oder sonstige Eigenschaften sein. Das Stoffsystem erlaubt es, Beschichtungen „am Reißbrett“ zu entwerfen und für den gewünschten Zweck maßzuschneidern.

### 4.3 Kompakte Materialien

Die Herstellung von kompakten, nicht porösen Werkstoffen nach dem Sol-Gel-Verfahren impliziert in der Regel, bedingt durch die zunächst ablaufende Ausbildung eines „weitmaschigen“ Netzwerkes, einen sogenannten Verdichtungsschritt. Dieser kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bewirkt werden. Bei Systemen, die zu rein anorganischen Produkten, z. B. Gläsern, führen, liegen diese Temperaturen in der Nähe der Transformationstemperatur (z. B. ca. 570 °C bei üblichen Borosilicatgläsern). Da die Einführung organischer Reste so hohe Temperaturen jedoch verbietet, müssen andere Wege entwickelt werden. Dies kann z. B. durch die Verwendung von Kondensationskatalysatoren, die Erniedrigung des Vernetzungsgrades oder die Einführung weiterer Vernetzungsprinzipien geschehen. Dadurch ist es möglich, die sonst schwierig zu beherrschenden Schrumpfungsprozesse in den Griff zu bekommen, die häufig zu Reißbildungen führen und die Herstellung von kompakten Werkstücken über den Sol-Gel-Prozeß erschweren.

Ein Beispiel hierfür bietet die Entwicklung von Kontaktlinsenmaterialien aus modifizierten Silicaten [17]. Grundgedanke hierfür war, die hohe O<sub>2</sub>-Permeabilität (wichtig für die O<sub>2</sub>-Versorgung der Hornhaut) von siliconartigen Netzwerken zu nutzen, aber gleichzeitig deren hohe Hydrophobie (ungünstig für die Aufrechterhaltung des Tränenfilms) durch den Einbau hydrophiler Komponenten zu kompensieren. Die Synthese von Materialien auf der Basis von modifizierten reinen Silicaten ergab zwar Werkstoffe, die ausreichende O<sub>2</sub>-Permeabilität und Hydrophilie besaßen. Der Herstellungsprozeß war jedoch aus den oben genannten Gründen nicht beherrschbar und führte zu disaggregierten, granulatähnlichen Produkten. Die Verwendung von Ti-haltigen Ausgangskomponenten in Verbindung mit einer auf Polyaddition bzw. Polymerisation beruhenden, zusätzlichen Quervernetzung ergab einen in allen Teilen gut beherrschbaren Herstellungsprozeß und über die O<sub>2</sub>-Permeabilität und Hydrophilie hinaus auch zufriedenstellende mechanische Eigenschaften. Das folgende Schema zeigt das Prinzip des Einbaus von Titan und einer zusätzlichen Quervernetzung.



R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R' = Methacrylatrest

Der Prozeß läßt sich so steuern, daß auch andere Herstellungsverfahren (Gießen, Schleudergießen etc.) möglich erscheinen (Kontaktlinsen werden in der Regel spanabhebend hergestellt). Aus einem zylindrischen Rohling können z. B. direkt die zur Herstellung von Linsen benötigten Abschnitte („Blanks“) abgetrennt werden.

### 5. Zusammenfassung und Ausblick

Über Heteropolysiloxane ist es möglich, Werkstoffe mit sehr speziellen Eigenschaften herzustellen und diese Eigenschaften in weiten Bereichen vorhandenen Problemen anzupassen. Gleichzeitig muß jedoch gesehen werden, daß mit der Entwicklung eines Werkstoffes allein nur ein Schritt im Rahmen des Gesamtproblems getan ist. Die gesamte für die Applikation benötigte Linie reicht von der Herstellungstechnik (z. B. unter Berücksichtigung der chemischen Verfahrenstechnik) bis zur Lösung applikationstechnischer oder fertigungstechnischer Probleme. Unter diesem Gesichtspunkt müssen derartige Werkstoffentwicklungen als typisch interdisziplinäre Aufgabenstellungen betrachtet werden. Das Werkstoffsystem der organisch modifizierten Silicate zeigt, daß auch die letztgenannten Fragestellungen aufgrund der hohen Variabilität des Systems rationell lösbar sind. Der Autor möchte sich an dieser Stelle besonders bei Herrn Prof. Dr. H. Scholze für die wertvollen Anregungen und hilfreichen Diskussionen und bei den Herren Dr. A. Kaiser, Dr. G. Philipp, Dr. H. Patzelt und Dr. H. Böttner für die Mitarbeit an den experimentellen Ergebnissen bedanken. Gedankt sei ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesminister für Forschung und Technologie sowie den industriellen Partnern für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten.

### Literatur

- [1] *Noll, W.*: Chemie und Technologie der Silicone. 2. Aufl., Weinheim: Verl. Chemie 1968
- [2] *Voronkov, M. G.; Mileshekevich, V. P.; and Yuzhelevskii, Y. A.*: The Siloxane Bond. Plenum Publ. Co., New York, London 1978.
- [3] *Dislich, H.*: Neue Wege zu Mehrkomponentenoxidgläsern. *Angew. Chem.* 83 (1971) 428-435.
- [4] *Roy, R.*: Gel route to homogeneous glass preparation. *J. Amer. Cer. Soc.* 52 (1969) 344
- [5] *Mazdiyasi, K. S.; Dolloff, R. T.; and Smith, J. S.*: II: Preparation of high-purity submicron barium titanate powders. *J. Amer. Cer. Soc.* 52 (1969) 523-526.
- [6] *Mukherjee, S. P.; and Zarzycki, J.*: A comparative study of „gels“ and oxide mixtures as starting materials for the nucleation and crystallization of silicate glasses. *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 341-355.
- [7] *Yoldas, B. E.*: Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds. *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 1203-1208.
- [8] *Kamiya, K.; and Sakka, S.*: Glasses prepared from metal alcoholates. *Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ.* 2 (1977) 87-104.
- [9] *Nogami, M.; and Moriya, Y.*: Glass formation through hydrolysis of Si(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> with NH<sub>4</sub>OH and HCl solution. *J. Non-Cryst. Solids* 37 (1980) 191-201.

## Ultraschallprüfung mit elektromagnetischen Wandlern

Gerhard Hübschen, Wilhelm Repplinger,  
Hans-Jürgen Salzburger

[10] *Carturan, G.; Gottardi, V.; and Graziani, M.*: Physical and chemical evolutions occurring in glass formation from alkoxides of silicon, aluminum and sodium. *J. Non-Cryst. Solids* 29 (1978) 41–48.

[11] *Sakka, S.; and Kamiya, K.*: Glasses from metal alcoholates. *J. Non-Cryst. Solids* 43 (1980) 403–421.

[12] *Mackenzie, J. D.*: Glasses from melts and glasses from gels, a comparison. *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1981) 1–10.

[13] *Partlow, D. P.; and Yoldas, B. E.*: Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glassforming systems. *J. Non-Cryst. Solids* 46 (1981) 153–161.

[14] *Sakka, S.; and Kamiya, K.*: The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 31–46.

[15] *Iler, R. K.*: *The Chemistry of Silica*. J. Wiley and Sons, New York 1979.

[16] *Schmidt, H.; v. Stetten, O.; Kellermann, G.; Patzelt, H.; and Naegele, W.*: A new solidphase system for immunoassays. *Proc.: Radioimmunoassay and related procedures in medicine 1982*. International Atomic Energy Agency, Vienna 1982.

[17] *Schmidt, H.; Philipp, G.; und Kreiner, C. F.*: Kieselsäureheteropolykondensat und dessen Verwendung für Optische Linsen, insbesondere Kontaktlinsen. DOS 31 43 820, 4. 11. 1981.

### Problemstellung

*Das wesentliche Element jedes Prüfsystems zur zerstörungsfreien Prüfung (zFP) mit Ultraschall (US) ist der US-Wandler. Die hohe Effizienz piezoelektrischer Materialien bei der Wandlung elektrischer Energie in mechanische erleichtert deren Einsatz für sehr viele Anwendungsfälle.*

*In der Regel werden piezoelektrische Elemente eingesetzt, die in Dickenrichtung schwingen und eine longitudinale US-Welle erzeugen. Zur Übertragung dieser Dickenschwingung in das zu prüfende Werkstück wird jedoch ein schalleitendes Medium zwischen Wandler und Werkstoff benötigt, das sogenannte Koppelmittel. Hierfür wird meistens Öl oder Wasser benutzt. Zur Anregung anderer Wellenmoden wie z. B. der in Einfallsebene polarisierten Transversalwellen (SV-Wellen) wird die Brechung einer aus einem Keil mit einer geringeren Longitudinalwellengeschwindigkeit als der des zu prüfenden Werkstoffes schräg auftreffenden Longitudinalwelle ausgenutzt. Die Ausnutzung der Modenumwandlung erlaubt jedoch nur die Erzeugung von Transversalwellen mit Polarisation in der durch Oberflächennormalen und Einfallrichtung aufgespannten Einfallsebene.*

*Problematisch wird diese Art der US-Wandlung dort, wo der Einsatz von Koppelmittel nicht mehr ohne weiteres möglich ist. Dies trifft einmal für warme bzw. heiße Teile (400 °C), empfindliche Oberflächen, die nicht benetzt und verschmutzt werden dürfen, sowie z. B. bei reinzuhaltenden Gasatmosphären zu; zum zweiten wird die Ausbreitung bestimmter Wellentypen (Rayleigh-, Lamb- und longitudinale Rohrmoden) durch Vorhandensein von Flüssigkeiten u. U. stark gestört. Schwierigkeiten bereitet bei automatischen Anlagen und sich bewegendem Prüfgut die Aufrechterhaltung der Ankopplung und deren Konstanz.*

*Trotz der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten piezoelektrischer Wandler sind andere Techniken zum Senden und Empfangen von Ultraschall entwickelt worden, die eine Ergänzung oder Alternative zur konventionellen Wandlung darstellen. Dieser Beitrag beschreibt neuere Arbeiten bei der Entwicklung einer der vielversprechendsten Techniken, der Elektro-Magnetischen-US-Wandlung (EMUS), und stellt anwendungsbezogene Arbeiten zur Ultraschallprüfung mit diesen Wandlern vor.*

*Der EMUS-Wandler erlaubt das Senden und Empfangen von Ultraschall in leitfähigen Materialien ohne Koppelmittel und ohne physikalischen Kontakt mit dem zu prüfenden Werkstück. Er besitzt eine Vielzahl von zusätzlichen Vorteilen, wie z. B. die Erzeugung von Longitudinal- und Transversalwellen mit beiden Polarisierungen oder die Anregung geführter Wellen beliebiger Phasengeschwindigkeit.*

*Der koppelmittelfreie Wandlungsprozeß erleichtert die Prüfung heißer oder warmer Teile bzw. empfindlicher Oberflächen und erhöht die Reproduzierbarkeit der Messungen.*