

Werkstoffe aus organisch modifizierten Silicaten

Die Entwicklung neuer Werkstoffe kann für spezielle Problemlösungen von großer Bedeutung sein – vorausgesetzt, die zur Lösung erforderlichen Werkstoffeigenschaften sind erzielbar. Mehrkomponentenwerkstoffe bieten, wenn die Gestaltungsparameter ausreichend bekannt sind, aufgrund der Variabilität der verschiedenen Bestandteile gute Ansätze. In der Regel müssen im Hinblick auf die Anwendung weitere Entwicklungsschritte, wie verfahrens- oder fertigungstechnische Aspekte, berücksichtigt werden. Ein System, das diesen Anforderungen in der Spanne zwischen rein anorganischen nichtmetallischen (meist silica-tischen) Werkstoffen und Silicaten weitgehend gerecht wird, sind die Heteropolysiloxane oder organisch modifizierten Silicate.

Über Heteropolysiloxane ist es möglich, Werkstoffe mit sehr speziellen Eigenschaften herzustellen und diese Eigenschaften in weiten Bereichen vorhandenen Problemen anzupassen. Die Entwicklung eines Werkstoffes allein ist jedoch nur ein Schritt im Rahmen des Gesamtproblems. 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 Aufgaben betrachtet werden. Das Werkstoffsystem der organisch modifizierten Silicate zeigt, daß auch die letztgenannten Fragen aufgrund der hohen Variabilität des Systems rationell lösbar sind.

Der Grundbaustein der Silicate ist das $[\text{SiO}_4]^-$ -Tetraeder. Führt man als Heterogenisierungs- oder Modifizierungsprinzip die Substitution von Si durch andere Elemente wie Al ein, so kommt man z. B. zu Alumosilicaten, die in der Natur weit verbreitet sind. Diese Modifizierung verändert zwangsläufig auch die Eigenschaften der Materialien. Man kann eine solche Änderung im Bauprinzip als Netzwerkmodifizierung bezeichnen, verursacht durch einen Netzbildner.

Ersetzt man dagegen nicht das Element Si als solches, sondern substituiert eine Siloxan-($\equiv\text{Si}-\text{O}-$)Bindung, d. h. ein am Si-Atom gebundenes O-Atom durch einen organofunktionellen Rest (z. B. $-\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5$), so erhält man ein „organisch modifiziertes Silicat“ oder Heteropolysiloxan (Siloxan deshalb, weil Polymere, die $\equiv\text{Si}-\text{C}$ - und $\equiv\text{Si}-\text{O}$ -Bindungen gleichzeitig enthalten, als Polysiloxane bezeichnet werden. Nun besteht die Möglichkeit, mit der $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ -Bindung über das Kohlenstoffatom fast beliebige organofunktionelle Gruppen in solche Netzwerke einzuführen und sie damit zu funktionalisieren. Auch diese Modifizierungen schlagen sich deutlich in den Eigenschaften der Produkte nieder. Gleichzeitig ist dies eine Netzwerkmodifizierung (funktionelle Modifizierung), weil durch Menge und Art solcher Gruppen die Verknüpfung des Netzwerkes verändert wird, wobei der organofunktionelle Rest jedoch nicht wie das oben aufgeführte Al als Netzbildner, sondern als Netzwerkmodifizierer fungiert. Die technisch bedeutsame Werkstoffgruppe der Silicone gehört chemisch ebenfalls zu den Polysiloxanen, jedoch

beschränkt man sich hier im wesentlichen auf Methyl- und Phenylgruppen als organofunktionelle Gruppen.

Unter organisch modifizierten Silicaten sollen im folgenden funktionell modifizierte, silicatartige Materialien verstanden werden, die darüber hinaus auch noch netzwerkmodifiziert sein können. Zur Herstellung von Heteropolysiloxanen lassen sich im wesentlichen die Prinzipien der Sol-Gel-Methode nutzen. Dabei geht man in der Regel von löslichen metallorganischen Verbindungen, Oxiden, Hydroxiden und leicht zersetzbaren Salzen der gewünschten Elemente aus. In einem Hydrolyse- und Polykondensationsprozeß werden dann aus den monomeren Ausgangskomponenten polymere Materialien synthetisiert. 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.

Möglichkeiten der Werkstoffentwicklung

Bei der Entwicklung neuer Werkstoffe ist auch das Umfeld entsprechend zu berücksichtigen. Dabei muß man zunächst bedenken, daß man organisch modifizierte Silicate nicht mit Massenkunststoffen wie gängigen organischen Polymeren (z. B. Polyester, Polyethylen, PVC etc.) vergleichen kann. Diese Materialien werden in der Regel in großen Tonnagen hergestellt und meist auch im Hinblick auf einen breiteren Einsatz in verschiedenen Varianten angeboten; Spezialentwicklungen für begrenzte Anwendungen, wenn man von Großanwendern absieht, sind jedoch die Ausnahme.

Aus dieser Situation 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 Fragen, wie z. B. die Werkstoffherstellung, Formgebung und Anwendung, gegebenenfalls auch Fertigung, müssen gelöst werden und machen es erforderlich, den Werkstoff für möglichst rationale Abläufe zu optimieren.

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

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

Tabelle: Zusammenhänge zwischen verschiedenen Parametern und Werkstoffeigenschaften

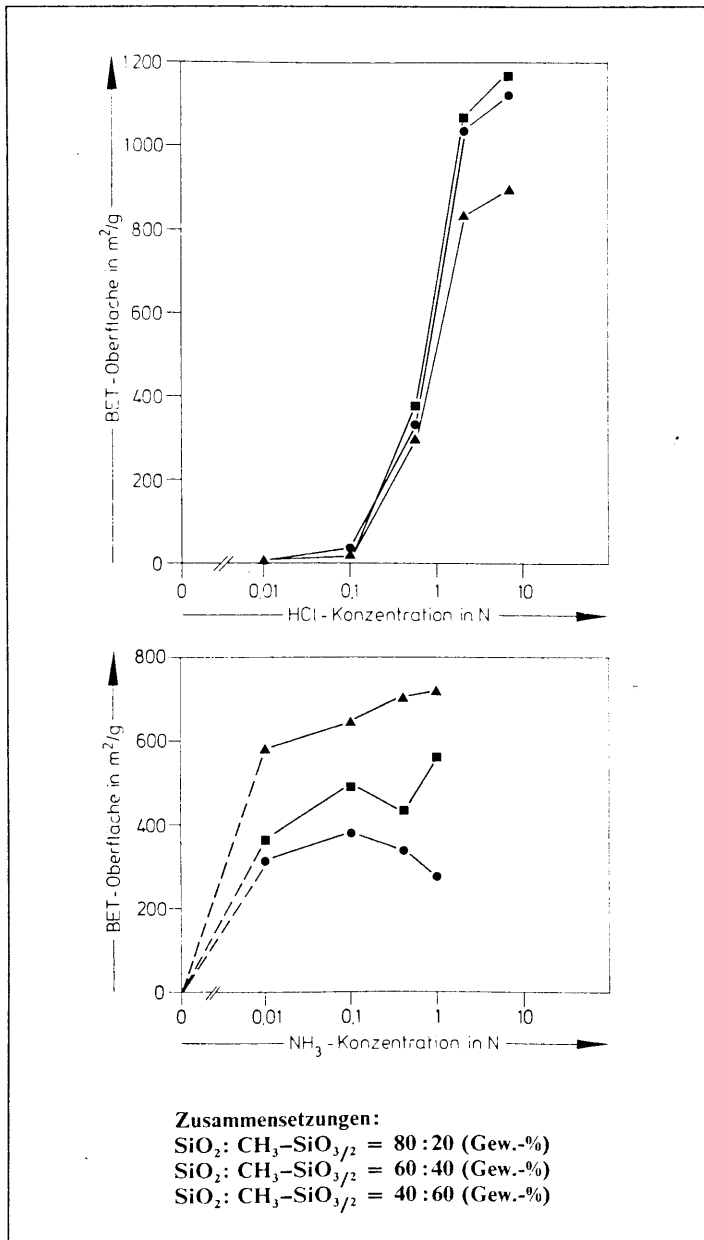


Bild 1: BET-Oberflächen als Funktion der Herstellungsbedingungen: a) HCl-katalysierte Herstellung; b) NH₃-katalysierte Herstellung.

Mit dem Prinzip der Modifizierung von über den Sol-Gel-Prozess hergestellten Silicaten und homologen Produkten durch organische Komponenten liegt ein System vor, das 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 dann zur Eigenschaftsoptimierung herangezogen werden. Im folgenden soll dies anhand einiger Beispiele von Werkstoffentwicklungen auf der Basis organisch modifizierter Silicate demonstriert werden.

Beispiele für Werkstoffentwicklungen

Poröse Materialien. Poröse Materialien finden vielfältige Anwendung: als Adsorbentien, als Trägermaterialien z. B.



Bild 2: Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die Gefügeausbildung: a) 6 N HCl; b) 12 N HCl. Aminogruppengehalt: 2,5 Mol-% bezogen auf monomeren Bausteine; Rest SiO_2 : $(\text{CH}_3)_2\text{SiO} = 60 : 40$

für Katalysatoren, als Isoliermaterialien u. a. Charakteristisch ist eine Gefügeausbildung, 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 erforderlich, sie mit definierten Eigenschaften auszustatten wie strukturellen Merkmalen (z. B. Adsorptionszentren, Hydrophilie oder Hydrophobie der Matrix) oder besonderen Gefügekennzeichen (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 [2], analog auch organisch modifizierte Silicate in poröser Form, wenn man darauf achtet, daß die Vernetzungsreaktion entsprechend geführt wird. *Bild 1* zeigt, wie bei mikroporösen Produkten (ca. 2 bis 4 nm Porendurchmesser) durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen die BET-Oberfläche beeinflußt werden

kann. Deutlich zu erkennen ist der Einfluß der Katalysatorkonzentration (NH_3 und HCl) auf die Höhe der spezifischen Oberfläche. Gefügeanalysen zeigen, daß es sich dabei um mikroporöse Produkte handelt. Auffällig ist, besonders im HCl-katalysierten Fall, der geringe Einfluß des Methylgruppengehaltes und der starke Einfluß der Katalysatorkonzentration. Im 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, das 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 ste-

rische Effekte bei der Adsorption der recht großen Farbstoffmoleküle herangezogen werden. Das Beispiel zeigt, daß durch eine gezielte Anpassung der Herstellungsparameter (in diesem Fall Zusammensetzung, Katalysator, Reaktionsbedingungen) die Optimierung der adsorptiven Eigenschaften möglich war.

Beschichtungen. Beschichtungen werden im Normalfall auf eine Unterlage mit gegebener Geometrie aufgetragen, müssen also dieser Unterlage angepaßt werden. Dies bedeutet, daß die Werkstoffgestaltung (bei der Herstellung der modifizierten Silicate der Polykondensationsprozeß) so geführt werden muß, daß eine zumindest formbare Zwischenschicht resultiert. Weiterhin ist auf eine gute Haftung zur Unterlage zu achten und darauf, 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. Das folgende Beispiel der Entwicklung von Silicat-Phase-Systemen für einen Radioimmunoassay [3] zeigt, welche Möglichkeiten modifizierte Silicate hier bieten.

Die Kondensationsreaktion führt 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 organisch-chemischer Funktionen verlaufen) ungeeignet. Wird der Polykondensationsschritt jedoch an geeigneter Stelle unterbrochen, so erhält man reaktive, lösliche Oligomere, die zur Verarbeitung nach üblichen Lackierverfahren einsetzbar sind. Im Unterschied zu Lacken auf der Basis löslicher Polymere findet dann nach dem Auftrag unter der

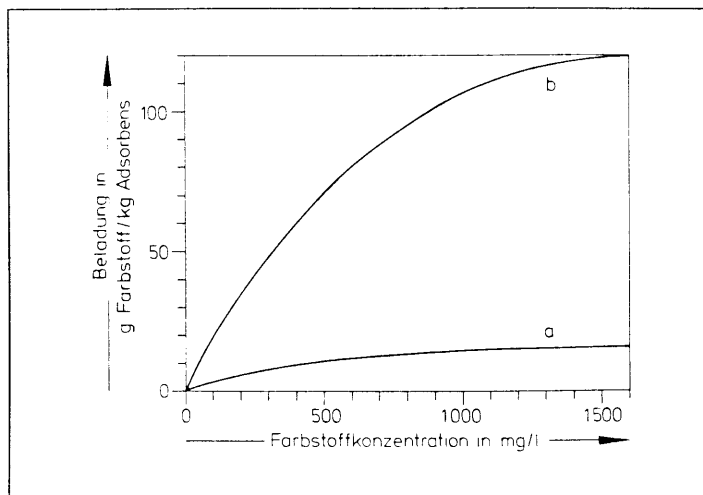


Bild 3: Gleichgewichtsbeladungen von Adsorbentien mit verschiedenen Gefügen mit dem Textilfarbstoff Telonlichtgelb S[®]. Kurve a: mikroporöses Gefüge (*Bild 2a*); Kurve b: Gefüge mit Makroporen (*Bild 2b*)

Feuchteinfluß der Luft die Weitervernetzung (Aushärtung) statt (Bild 4).

Im vorliegenden Fall waren 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 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -Gruppen des Oligomerisates mit denen der Glasoberfläche zu einer Siloxan- ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) Bindung reagieren können. Durch eine Wasserdampfbehandlung der Beschichtung findet die Hydrolyse noch vorhandener $\equiv\text{Si}-\text{OR}$ -Gruppen mit nachfolgender Weitervernetzung statt. Die „Funktionalität“ solcher Beschichtungen wird wiederum durch Gruppierungen des Typs $-\text{R}''\text{Y}$ (s. o.) erzielt. Im Falle der Solid-

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

570 °C bei üblichen Borosilicatgläsern). Da die Einführung organischer Reste so hohe Temperaturen jedoch verbietet, muß man andere Methoden entwickeln, z. B. die Verwendung von Kondensationskatalysatoren, die Erniedrigung des Vernetzungsgrades oder die Einführung weiterer Vernetzungsprinzipien. Dadurch ist es möglich, die sonst schwer zu beherrschenden Schrumpfungprozesse in den Griff zu bekommen, die häufig zu Rißbildungen führen und die Herstellung von kompakten Werkstücken über den Sol-Gel-Prozeß komplizieren.

Ein Beispiel hierfür bietet die Entwicklung von Kontaktlinsematerialien aus modifizierten Silicaten [4]. Grundgedanke hierfür war, die hohe O_2 -Permeabilität (wichtig für die O_2 -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 mit ausreichender O_2 -Permeabilität und Hydrophilie. 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_2 -Permeabilität und Hydrophilie hinaus auch zufriedenstellende mechanische Eigenschaften. Bild 5 zeigt das Prinzip des Einbaus von Titan und einer zusätzlichen Quervernetzung.

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.

Literatur:

- [1] 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.
- [2] Iller, R.K.: The Chemistry of Silica. J. Wiley and Sons, New York 1979.
- [3] Schmidt, H.; v. Stetten, O.; Kellermann, G.; Patzelt, H.; and Naegle, W.: A new solidphase system for immunoassays. *Proc.: Radioimmunoassay and related procedures in medicine 1982*. International Atomic Energy Agency, Vienna 1982.
- [4] Schmidt, H.; Philipp, G.; and Kreiner, C.F.: Kiesel säureheteropolykondensat und dessen Verwendung für Optische Linsen, insbesondere Kontaktlinsen. DOS 31 43 820, 4. 11. 1981.

Quelle: FhG-Berichte 1-84.

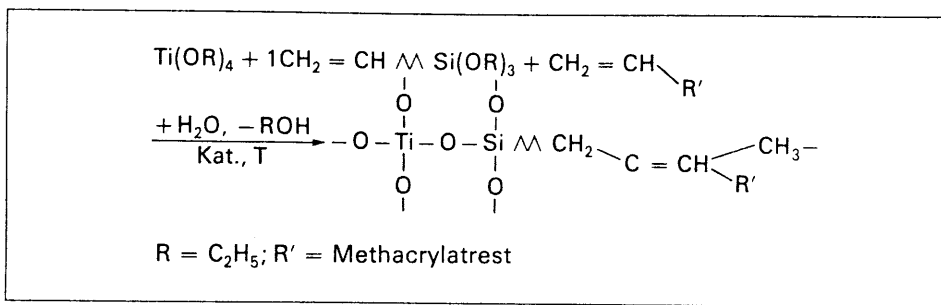


Bild 4: Weitervernetzung (Aushärtung) reaktiver, löslicher Oligomere

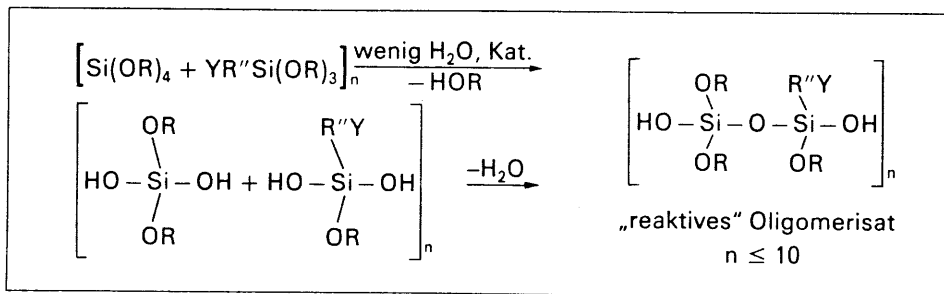


Bild 5: Der Einbau von Titan und die zusätzliche Quervernetzung in modifizierten Silicaten

Phase-Systeme wurden dabei für Y die Gruppen $-\text{NH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$; $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{SH}$ und $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ 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. $=\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -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

erlaubt es, Beschichtungen „am Reißbrett“ zu entwerfen und für den gewünschten Zweck maßzuschneidern.

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 erhöhte 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.