

Grundlagen, Potential und Anwendungsmöglichkeiten von ORMOCERen

H. Schmidt

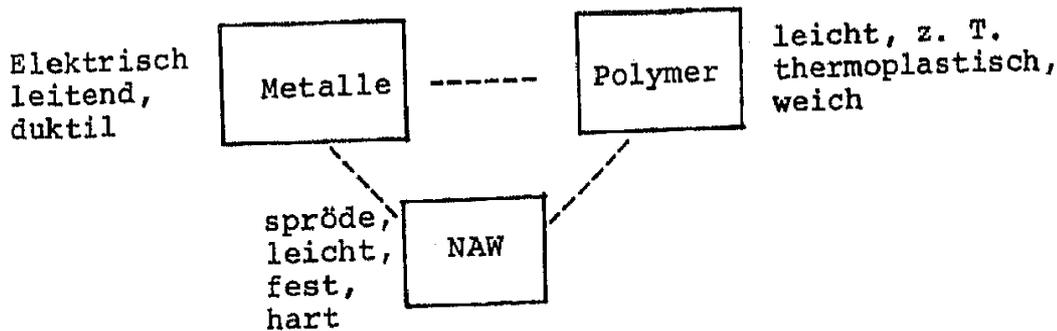
Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg

Zusammenfassung

ORMOCERE (organically modified ceramics) stellen die konsequente Entwicklung bekannter chemischer Synthesegrundprinzipien zu neuen Werkstoffen dar. Sie sind durch die Kombination von Bausteinen nichtmetallischer anorganischer Materialien und von organischen Gruppen bzw. Polymeren gekennzeichnet. Aufgrund der vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten und der Steuerung der Synthesereaktionen lassen sich Werkstoffe mit maßgeschneiderten speziellen Eigenschaften erzeugen (poröse Materialien, Beschichtungen, kompakte Werkstoffe) oder organische Polymere modifizieren. Verschiedene Materialien haben inzwischen Eingang in die industrielle Produktion gefunden, die Gesamtentwicklung steht jedoch erst am Anfang.

1. EINLEITUNG

Neue Materialien mit besonderen Eigenschaften haben schon immer eine entscheidende Rolle für den technologischen Fortschritt gespielt. Dies galt sowohl für historische, nicht-technologische Zeitalter und gilt in verstärktem Maße für die technologieorientierte Gegenwart. Die drei großen Werkstoffklassen Metalle, organische Polymere und nichtmetallische anorganische Werkstoffe (NAW) haben alle ihre spezielle Eigenschaftspalette mit relativ wenig Überlappungen. Innerhalb dieser Eigenschaftspaletten gibt es meist breite Variationsbereiche, jedoch liegen gewisse Grundeigenschaften fest. So ist z. B. die Temperaturstabilität von Polymeren sehr begrenzt, die von Metallen liegt nur relativ wenig über 1000 °C. Der exzellenten Temperaturstabilität keramischer Werkstoffe steht für den technischen Einsatz deren Sprödigkeit entgegen, der entscheidende Durchbruch zur Beherrschung dieser (negativen) Eigenschaft steht noch aus. Polymere haben bei z. T. für Konstruktionswerkstoffe ausreichenden Festigkeiten weiche Oberflächen, die viele Einsatzgebiete ausschließen. Aus dieser



Sicht heraus haben immer wieder Entwicklungen zur Herstellung von Werkstoffverbunden stattgefunden, die die Kombination von hervorragenden Eigenschaften verschiedener Werkstoffe für neue verbesserte Eigenschaftsprofile zum Inhalt hatten. "Reine" Werkstoffe werden in den seltensten Fällen eingesetzt. Sei es aus ästhetischen, konstruktiven oder anderen Gründen: Verbunde verschiedener Materialien dominieren, z. B. in Form von Laminaten, faserverstärkten oder beschichteten Komponenten. In der Regel haben diese Verbunde zum Ziel, eine besondere Schwachstelle einer Materialgruppe zu eliminieren (Korrosionsanfälligkeit, Weichheit etc.).

Die Dimension der einzelnen Verbundpartner hat sich dabei stetig nach unten entwickelt: Neue Fertigungstechniken, z. B. bei der Herstellung von Fasern haben es erlaubt, zunehmend feinere Fasern einzusetzen oder nicht mischbare Phasen kleinster Dimensionen zu erzeugen (Nano-Composites). Allerdings sind die Verbunde in der Regel eher makroskopischer Natur, und die Herstellung der einzelnen Werkstoffkomponenten erfolgt gemäß den jeweilig möglichen, gängigen Technologien separat. So werden bei Faserverbundwerkstoffen (z. B. mit Glas- oder C-Fasern) Fasern und Matrix nach jeweils spezifischen Technologien unabhängig voneinander hergestellt. Analog geht man bei den meisten anderen Verbundwerkstoffen vor. Handelt es sich um einen einheitlichen Werkstoff wie NAW, so können Verbunde in einem einzigen Reaktionsschritt, z. B. dem keramischen Brand, hergestellt werden (technische keramische Werkstoffe mit mehreren Phasen); man spricht aber dann nicht mehr von einem Verbundwerkstoff. Für Metalle gilt ähnliches.

Die Verbindung von Keramik mit organischen Polymeren dagegen gelingt nicht mit einer solchen "Einstufentechnik", da die Herstellung der beiden Werkstofftypen sehr unterschiedlich verläuft. Dem Aufbau organischer Ketten aus Monomeren nach chemischen Gesetzmäßigkeiten bei relativ milden Bedingungen auf der einen stehen Hochtemperatursinterprozesse auf der anderen Seite gegenüber. Will man "keramische" Bausteine (z. B. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Si-C u. a.) mit Bausteinen für organische Polymerer (z. B. C_2H_4 , MMA u. a.) kombinieren, so muß man sich Methoden bedienen, die den Komponenten mit den geringsten Temperaturstabilitäten Rechnung tragen und damit entsprechende chemische Synthesewege entwickeln. Eine Methode zur Herstellung von Gläsern und keramischen Werkstoffen ist unter dem Schlagwort "Sol-Gel-Prozeß" bekannt geworden. Damit wird ein Reaktionsweg mit anorganischen "Monomeren" oder "Oligomeren" zu NAW's beschrieben.

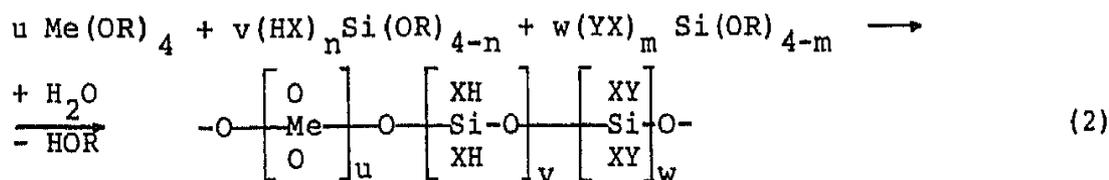
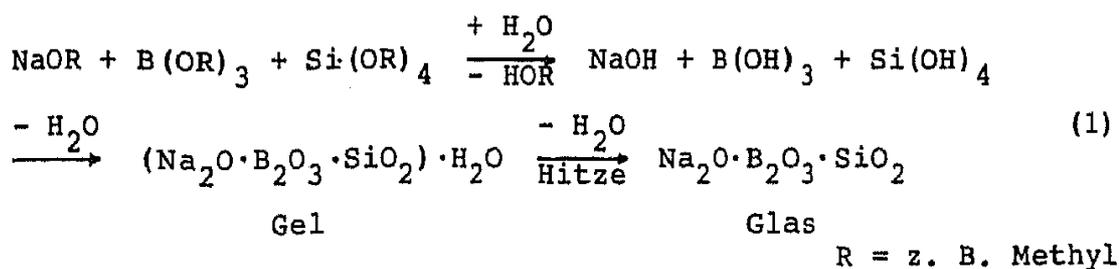
2. DER SOL-GEL-PROZESS

Die Definition exakt zu geben, ist schwierig. Die Bezeichnung soll umschreiben, daß es sich um einen Ablauf handelt, bei dem ein kolloiddisperser (Sol-)Zustand durchlaufen wird, der in einen festen, in der Regel zweiphasigen (Gel-)Zustand mündet. Die Reaktion findet in Lösung (wässrig oder nichtwässrig) statt und beschreibt einen kontrollierten Ablauf, bei dem die einzelnen Reaktionsparameter beherrschbar sind und die Möglichkeit zur Beeinflussung bzw. Steuerung der Produkteigenschaften gegeben ist. Die Reaktionstemperatur für den Schritt, der ein vorläufiges anorganisches Netzwerk aufbaut, reicht von Raumtemperatur bis zur Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels. Die Reaktionsprinzipien sind schon längstens bekannt [1-2], ihre konsequente Nutzung zur Entwicklung von NAW's hat in den letzten Jahrzehnten eingesetzt [3-12] und hat inzwischen zu verschiedenen Produkten am Markt geführt. Die umfangreichen Arbeiten in diesem Forschungsbereich haben zu drei gut etablierten internationalen Kongressen geführt, deren Proceedings einen umfassenden Überblick über den Stand der Technik bieten [13-22]. Einen weiteren Überblick gibt [23]. Die interessanten Gesichtspunkte des Prozesses sind:

- Es können sehr reine Ausgangsmaterialien verwendet werden, die wieder zu sehr reinen Produkten führen.
- Mehrkomponentensysteme können bei geeigneter Reaktionsführung sehr homogen synthetisiert werden.
- Durch die einstellbare Rheologie von Zwischenprodukten lassen sich Beschichtungs- und Faserziehprozesse einfach durchführen.
- Durch die hohe Reaktivität der Gele können Gläser und keramische Werkstoffe bei deutlich erniedrigten Temperaturen hergestellt werden.
- Die Herstellung monodisperser bzw. sehr feiner Pulver ist möglich.
- Der Einsatz chemischer Verfahrenstechnik erlaubt die Entwicklung rationeller Synthesen.
- Die niedrigen Prozeßtemperaturen erlauben den Einbau organischer Komponenten in anorganische Polymernetzwerke und damit die Entwicklung neuer Hybridwerkstoffe (ORMOCERE).

Die Gleichungen (1) und (2) zeigen, ausgehend von Alkoxiden, die Bruttoreaktion zu einem Borosilicatglas und generelle Möglichkeiten zum Einbau organischer Komponenten.

Als Verknüpfungsprinzip zwischen dem anorganischen Gerüst und organischen Resten kann die Bindung an ein Si-Atom über eine Si-C-Bindung genutzt werden. Dabei können organische Reste als Trennstellen im anorganischen Gerüst fungieren (Bild 1). Ein bekanntes Beispiel für eine solche Struktur ist das Methylpolysiloxan $((\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{3/2})$, das als Beschichtungsmaterial



X z. B. $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$

Y z. B. $-\text{NH}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, Vinyl, Epoxy, Methacrylat

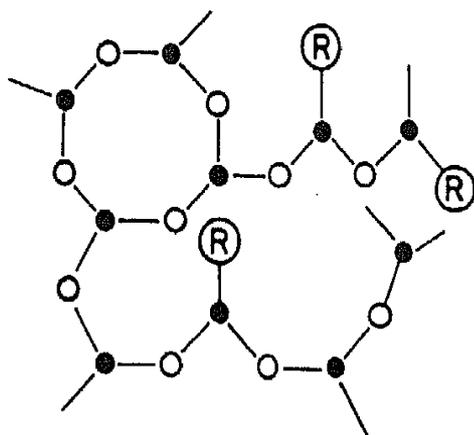


Bild 1. Schema einer glasähnlichen Struktur mit organischen Gruppen als Netzwerkmodifizierer (R). Die vierte Bindung des Si ist jeweils oberhalb und unterhalb der Zeichenebene zu denken.

- Si
- O.

("glass resin") im Handel ist. Der Einbau der Methylgruppe in das SiO_2 -Glasgerüst hat dramatische Folgen: Der thermische Ausdehnungskoeffizient nimmt um mehr als zwei Zehnerpotenzen zu, die Dichte sinkt auf etwa die Hälfte, d. h. es findet eine bedeutsame strukturelle Änderung statt. Das Material hat deutliche Züge eines organischen Polymeren angenommen. Was bleibt, ist seine glasartige Sprödigkeit.

Verknüpft man ans anorganische Netzwerk kovalent gebundene organische Komponenten miteinander (sei es durch direkte Verknüpfung oder über organische Monomere), so erhält man Materialien, die über ein "zweifaches" Gerüst verfügen: über das

(dreidimensional) verbrückte anorganische und das (in der Regel) lineare organische (Bild 2). Außer der kovalenten Verknüpfung (z. B. über eine Si-C-Bindung) sind auch andere Verknüpfungsmöglichkeiten wie ionische oder Komplexbildung denkbar (Bild 3).

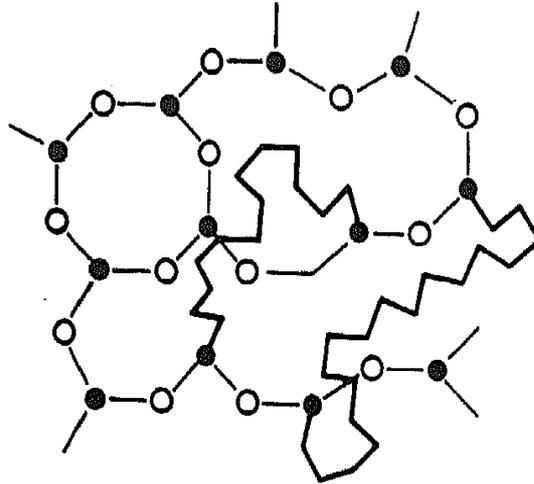


Bild 2. Schema eines anorganisch-organischen Polymeren mit kovalenter Verknüpfung.

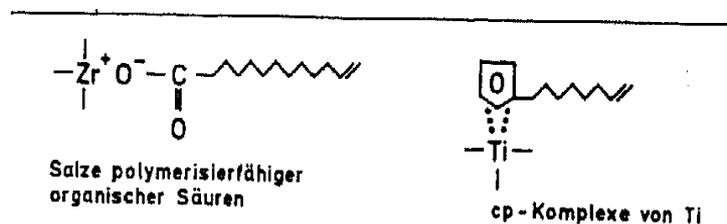
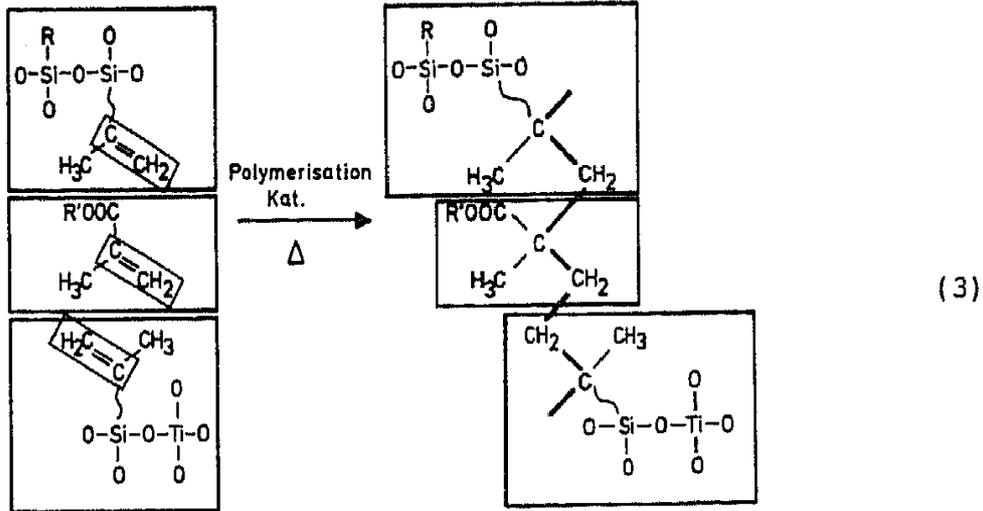


Bild 3. Verknüpfungsmöglichkeiten zwischen anorganischen und organischen Bausteinen.

Die Gleichungen (3) bis (5) zeigen verschiedene Möglichkeiten, wie sie schon bei Synthesen realisiert wurden [24-26]. Aufgrund der Wahlmöglichkeit von Ausgangsverbindungen mit geeigneten reaktiven Gruppen lassen sich verschiedene organische Polymerstrukturen synthetisieren.

Die oben geschilderte Verknüpfung der anorganischen mit den organischen Komponenten muß nicht zwangsläufig stattfinden. Auch der unabhängige Aufbau von anorganischen Gerüsten neben organischen Polymerketten ist denkbar. Erste Untersuchungen [27-28] haben u. a. gezeigt, daß über die Penetration von Kieselsäureestern in Siliconelastomere und anschließende Hydrolyse Kieselsäurestrukturen in die Polymere eingebaut werden. Allerdings tritt dabei Phasenseparation auf, so daß SiO_2 -Partikel entstehen. Eigene Untersuchungen ergaben, daß die Verwendung schon "fertiger" Polymerer in gelöster Form bei Sol-Gel-Synthesen zu neuen Polymeren führen kann [29].



R = latent vorhandener Glycolrest
 R' = CH₃; C₂H₄OH
 ~ = -C₃H₆OOC -

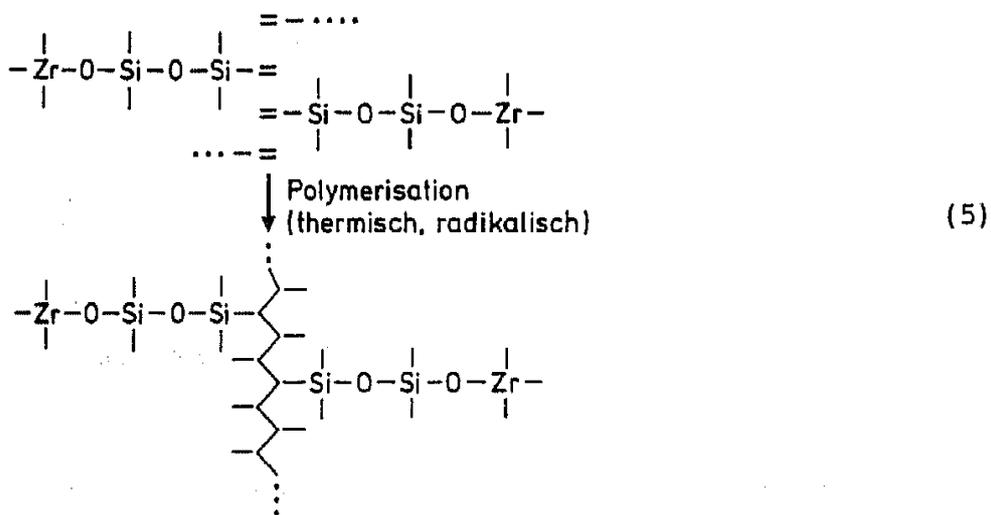
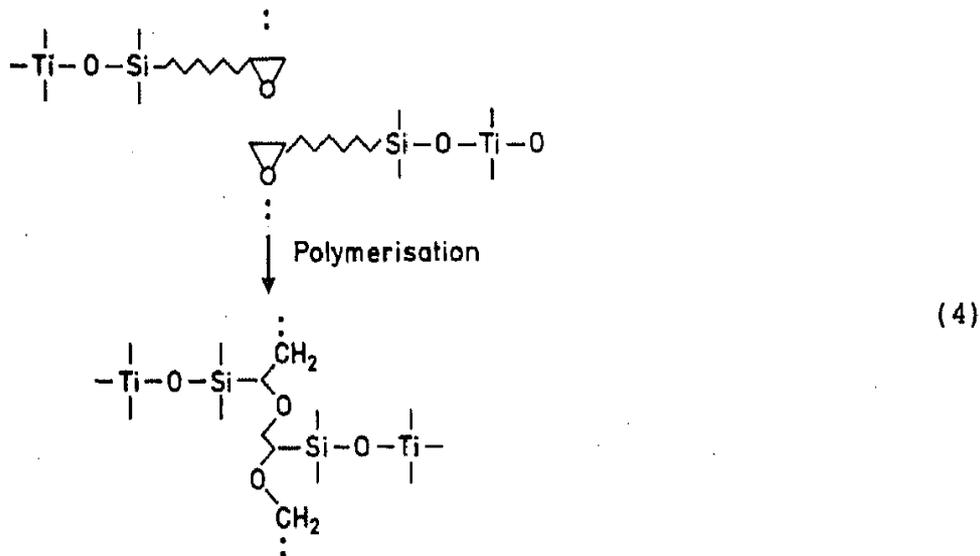


Bild 4 zeigt einen Strukturvorschlag für solche Polymere mit sich durchdringenden Netzwerken.

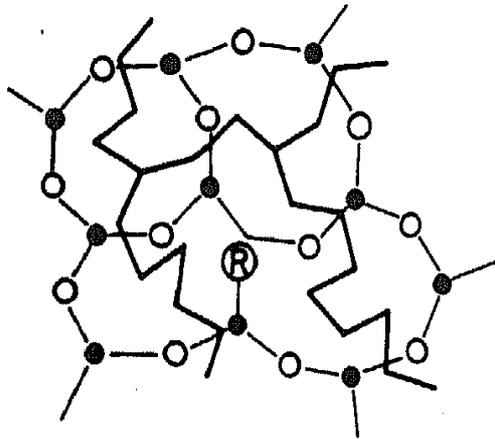


Bild 4. Schema eines anorganisch-organischen Polymeren mit sich durchdringenden Strukturen.

3. CHEMISCHE GRUNDLAGEN

Die zur Synthese von ORMOCEREN heranzuziehenden chemischen Reaktionen erscheinen zunächst einfach: Geht man von Alkoxiden aus, so kann man über die Zugabe von H_2O einen Hydrolyseprozeß einleiten, der über einen spontan ablaufenden Kondensationsprozeß zu einem Gel führt. Die Auswirkung der jeweiligen Randparameter auf die Eigenschaften des synthetisierten Polymeren wird davon jedoch noch nicht erfaßt. Wie dramatisch sich spezielle Eigenschaften ändern können, ist am Beispiel von SiO_2 aus $Si(OR)_4$ und eines Mischkondensates aus $Si(OR)_4$ und $CH_3Si(OR)_3$ gezeigt (Bild 5). Im Bereich zwischen 0.01 und

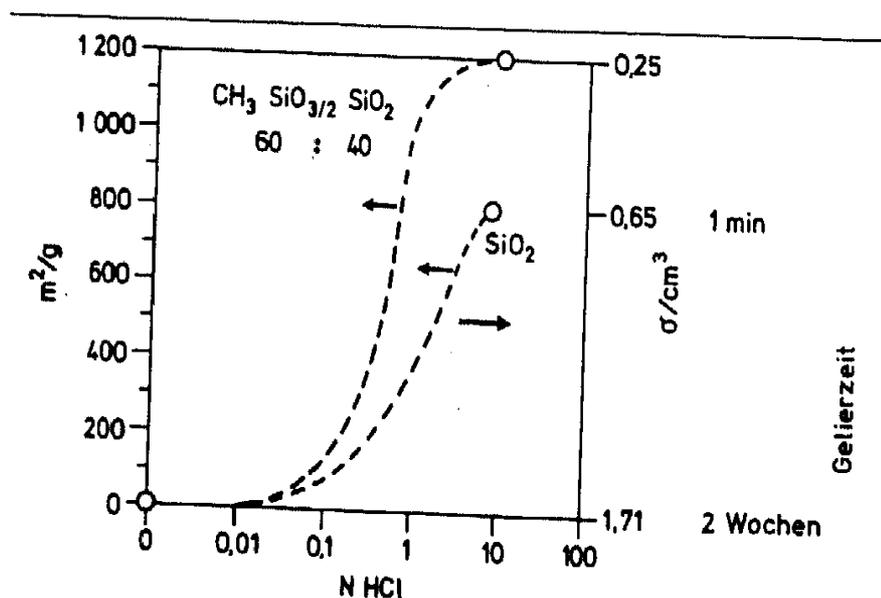
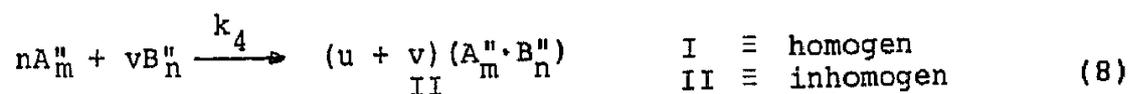
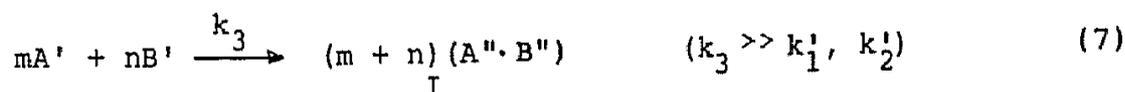
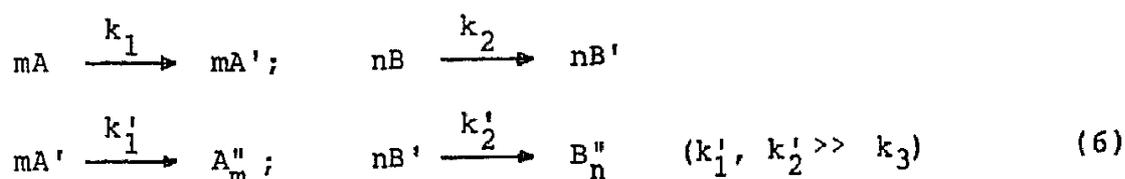


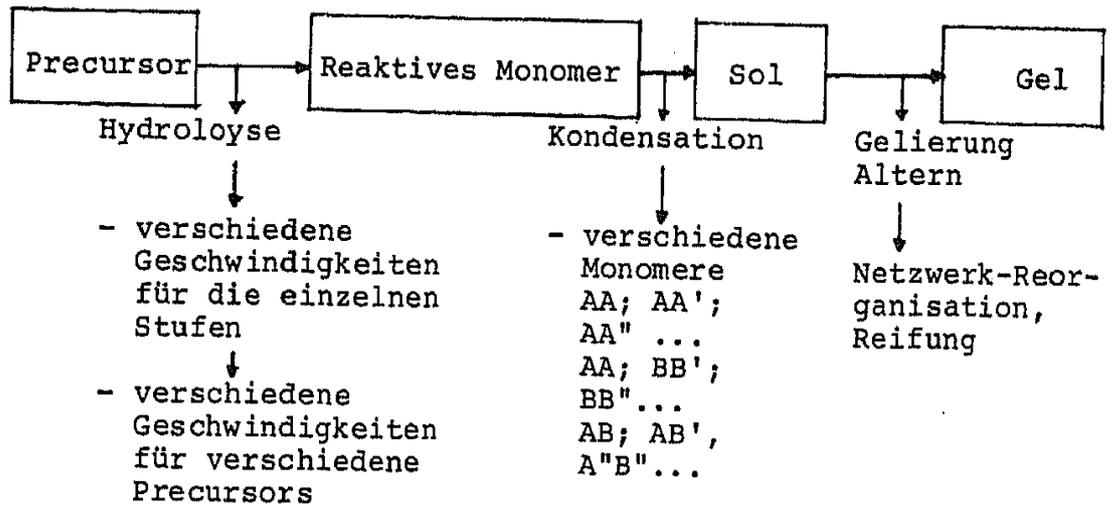
Bild 5. BET-Oberfläche zweier Kondensate über den Sol-Gel-Prozeß in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration.

1 N HCl als Katalysator variiert die spezifische Oberfläche um mehrere Zehnerpotenzen bei sonst konstanten Reaktionsparametern. Nachdem die Gelbildungszeiten mit zunehmender HCl-Konzentration deutlich abnehmen, kann als Ursache für die höhere spezifische Oberfläche bei abnehmender Gelierzeit die fehlende Relaxationszeit bis zum "Steifwerden" des Gerüsts als Interpretation herangezogen werden. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß das methylmodifizierte Produkt die höhere BET-Oberfläche aufweist. Dies kann mit der hydrophobierenden Wirkung der CH_3 -Gruppen erklärt werden, die zu einer reduzierten Grenzflächenspannung mit dem Porenwasser führen und die Netzwerkkontraktion vermindern.

Bei Mehrkomponentensystemen spielt die Verteilung der einzelnen Bausteintypen für die Werkstoffeigenschaften eine wichtige Rolle. Dies wiederum hängt von den Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten ab, wie in den Gleichungen (6) bis (8) dargelegt ist. A, B = Ausgangskomponenten (z. B. Alkoxide); A', B' = hydrolysierte Monomere; A'', B'' = Bausteine im Kondensat, k_i = Geschwindigkeitskonstanten. Dies zeigt, daß es sich um relativ komplexe Abläufe handelt, die zunächst kinetisch kontrolliert sind.



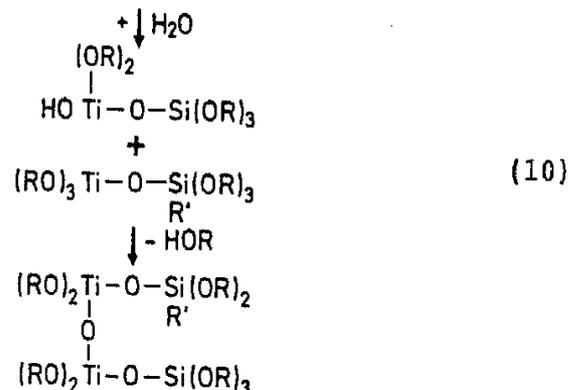
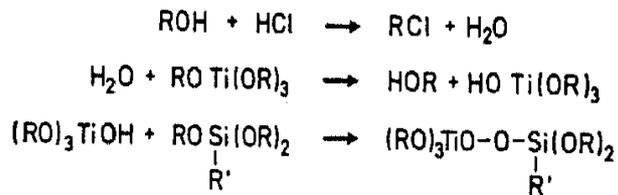
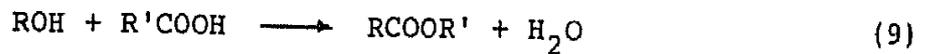
Im folgenden Schema (S. 9) ist der Gesamt Ablauf dargestellt. Der Alterungsprozeß stellt einen Schritt in Richtung thermodynamisches Gleichgewicht dar, dies wird in der Regel jedoch nicht erreicht. Versucht man Mechanismen zu bestimmen, stellt man fest, daß schon die Hydrolyse einfacher Alkoxide recht kompliziert ist, da z. B. bei $\text{Si}(\text{OR})_4$ die einzelnen Stufen $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{HOSi}(\text{OR})_3$, $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OR})_2$ und $^4(\text{HO})_3\text{SiOR}$ unterschiedlich schnell hydrolysieren. Bei substituierten Silanen des Typs $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ mit $n = 1, 2, 3$ zeigt sich, daß diese Komponenten im Sauren $4-n$ schneller, im Alkalischen dagegen langsamer hydrolysieren als die unsubstituierten Ester [30]. Um Inhomogenitäten in der Komponentenverteilung zu vermeiden, ist es erforderlich, den Kondensationsprozeß zu kontrollieren. Dies kann man z. B., indem man die langsamer reagierende Komponente vorhydrolysiert [31], rasch reagierende Komponenten durch Komplexbildung verlangsamt [32-36] oder durch gezielte Wasserbilanzierung die Verknüpfung von unterschiedlich reagierenden Komponenten steuert. So gelingt es z. B., durch in-situ Erzeugung



A...A"....: Monomer A mit verschiedenen Hydrolysestufen
 (z. B. A' \equiv SiOH(OR)₃...A" \equiv Si(OH)₂(OR)₂)

B: Monomer B.

von H₂O in einem homogenen System (z. B. durch Esterbildung nach Gleichungen (9) oder (10)) Titanalkoholate Ti(OR)₄ mit substituierten Silanen des Typs RSi(OR)₃ mit R = Glycidyl, Methacryl zu sehr homogenen Produkten zu reagieren (11) [26], ohne daß TiO₂ ausfällt.



R' = glycidyl

Diese wenigen Beispiele zeigen, daß es sich hier letztendlich doch um eine neue Chemie handelt. Zwar sind die Grundprinzipien bekannt, in der Kombination von anorganischer Netzwerkbildung bei gleichzeitiger Reaktion organischer Gruppen jedoch neu. Erschwerend kommt hinzu, daß die erhaltenen Produkte in der Regel unlösliche Polymere sind und sich gängigen Methoden der Polymerchemie zur Strukturaufklärung entziehen.

Durch die optimierte Verwendung chemischer und verfahrenstechnischer Prinzipien lassen sich Werkstoffeigenschaften in weiten Grenzen variieren und verschiedensten Bedürfnissen anpassen, wie die folgende Übersicht zeigt.

Werkstofftyp	beeinflussende Größe	beeinflusste Eigenschaft
poröse Materialien (Adsorbentien, Membranen) [37,38]	anorganisches Netzwerk	Porosität; Poren- größe; Hydrolyse- beständigkeit
	organische Modifikation	chemische Eigenschaf- ten; selektive Adsorption; Trenn- verhalten
kompakte Werk- stücke	anorganische Komponente	optische Eigenschaf- ten; Härte; Dichte
	organische Gruppen	Thermoplastizität; elektrische Eigen- schaften; Oberflä- chenchemie; chemische Eigenschaften
	organische Quer- vernetzung	Elastizität; Zug- festigkeit; chemi- sche Eigenschaften
Beschichtungen	Synthesebedingungen	Rheologie; Verar- beitungseigenschaften
	anorganische Bausteine	Härtungsverhalten (thermisch); Härte; Sprödigkeit; Aus- dehnung
	organische Gruppen	chemische Eigenschaf- ten; Haftung, Härtung (UV)
	organische Quervernetzung	Elastizität; Haftung; chemische Resistenz

Diese, angesichts der Parametervielfalt nur sehr grob gestaltbare Übersicht zeigt, daß durch Variation von Reaktionsbedingungen und Zusammensetzung sehr unterschiedliche Materialtypen zugänglich sind. Die wichtigsten Parameter sind:

- Ausgangsmaterialien
anorganisch: Alkoxide; Oxide; Komplexe; Salze;
organisch: substituierte Silane; organische Monomere, Oligomere, Polymere; organische funktionelle Moleküle (z. B. Farbstoffe) u. ä.
- Synthesebedingungen
Lösemittel; Katalysatoren (z. B. H^+ , OH^- , metallorganische Komponenten); Kontrolle von Hydrolyse und Kondensationsprozessen (Komponentenverteilung); Nachbehandlung (thermisch, chemisch etc.)
- Komponenten
organische Gruppen: organische Polymere; anorganische Bausteine: Netzwerkbildner, Netzwerk wandler; Dotierungen; komplexierte Ionen etc.
- Formgebung
Filme; Fasern; Pulver; Granulate; Monolithe.

Eine Übersicht über die Wirkung und die Auswirkung chemischer Parameter ist in [39] zu finden.

4. BEISPIELE FÜR WERKSTOFFENTWICKLUNGEN

Poröse Materialien

Poröse Materialien finden in der Praxis eine vielfältige Anwendung. Als Isolierstoffe, als Adsorbentien, als Füllstoffe, als Filtermedien (z. B. Membranen), als Trägermaterialien, als Katalysatoren und andere. Wichtig dabei ist immer die Anpassung der Gefügeparameter (Porosität, Porenradienverteilung) und der Chemie der Porenoberfläche an den jeweiligen Einsatzzweck. Daneben spielen selbstverständlich auch noch thermische und mechanische Eigenschaften eine Rolle. Das Mehrkomponentensystem ORMOCER bietet die Möglichkeit, die mechanischen chemischen und thermischen Eigenschaften durch einen großen Parametersatz zu beeinflussen. So war es z. B. möglich, durch den gezielten Einbau von basischen Gruppen in ein poröses SiO_2 -Grundgerüst Materialien zu synthetisieren, die eine extrem hohe CO_2 -Aufnahme aufweisen (je nach Druck bis zu 20 % Massenanteile). Basierend auf diesen Ergebnissen konnte eine Adsorptionswärmepumpe konzipiert werden [40], Anwendungen für CO_2 -Sensoren sind in der Prüfung und als Potential steht die Verwendungsmöglichkeit für CO_2 -Treibgassätze im Hintergrund.

Die Maßschneiderung von abrasiven Eigenschaften stand bei der Entwicklung von Schleifmitteln für die menschliche Haut im Vordergrund [41]. Es war möglich, auf der Basis des Systems $(CH_3)_2SiO/SiO_2$ ein Produkt zu entwickeln, das sich als Grundlage für ein Aknepräparat hervorragend eignet. Das Schleif-

mittel ist in seiner Härte so eingestellt, daß es seine Wirkung tut, ohne die Haut zu schädigen (kontrollierte Schleifwirkung). Bild 6 zeigt, wie durch die geeignete Wahl der Zusammensetzung im Zweikomponentensystem $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}/\text{SiO}_2$ die gewünschte Schleifwirkung erzielbar ist.

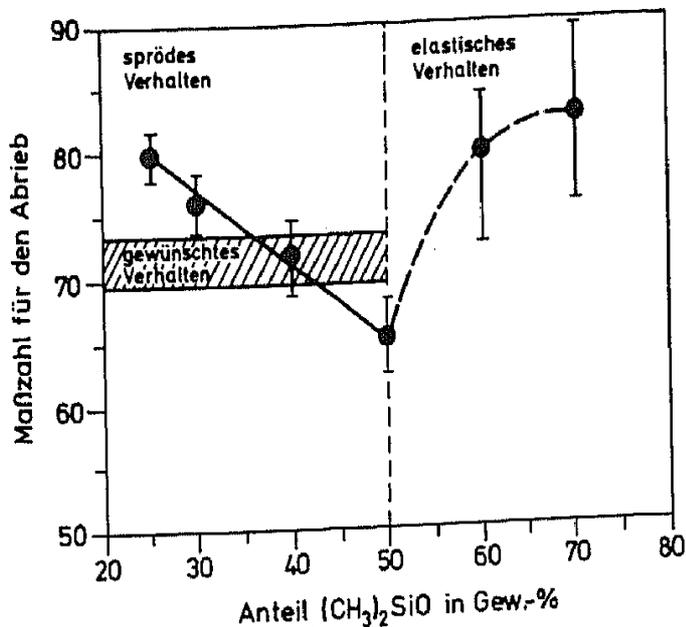


Bild 6. Abhängigkeit der Schleifwirkung vom Anteil $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ im System $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}/\text{SiO}_2$. Die Maßzahl gibt den Anteil unzerriebener Körner beim standardisierten Zerreibversuch zwischen zwei Gummiplatten an.

Grundlegende Untersuchungen haben ebenfalls gezeigt, daß die Herstellung von Membranen gelingt [42-44], ebenso wie die Entwicklung von Trägermaterialien für die Immobilisierung von biochemischen Komponenten [45]. Die Ergebnisse zeigen, daß ORMOCERE ein interessantes Potential für die Herstellung spezieller poröser Materialien besitzen, auf deren Basis Entwicklungen für weitere praktische Produkte möglich sind. Von besonderem Interesse kann dabei der Einbau spezieller Funktionen für die Adsorption bei gleichzeitiger Gefügeoptimierung sein.

Beschichtungen

Hartbeschichtungen

Die Definition einer "harten" Beschichtung orientiert sich an der Härte des Substrats: Ist die Beschichtung härter als das Substrat, so ist sie, unabhängig von ihrer tatsächlichen Härte, für diesen Zweck eine Hartbeschichtung. Hier sollen weiche Beschichtungen behandelt werden, die sich für relativ weiche Substrate, wie z. B. Kunststoffe, eignen. Viele Anwendungszwecke von Kunststoffen werden durch deren geringe Oberflächenhärte begrenzt. Durch Beschichtungen, die hart sind, läßt sich dies verbessern. Nichtmetallische anorganische Werkstoffe mit hoher Oberflächenhärte (wie Glas oder Keramik) scheitern in der Regel an zwei divergierenden Faktoren. Die thermische Ausdehnung von Kunststoffen ist in der Regel um mindestens

eine Größenordnung größer als die von NAW's, und es muß eine Mindestschichtdicke eines NAW auf der Kunststoffoberfläche erzeugt werden, um eine "tragfähige" spröde Schicht auf der weichen Unterlage zu erzeugen (Dicke > 5 , besser $15 - 20 \mu\text{m}$). Bei zu dünnen Schichten besteht die Gefahr des Durchbrechens, und man erhält trotz der guten Oberflächenhärte im Verbund keine ausreichenden Ergebnisse. Dicke Schichten ($>$ einige μm) zeigen aber wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung und wegen der bei Temperaturwechseln auftretenden Scherkräfte eine in den meisten Fällen zu geringe Haftung: Deshalb konnten sich anorganische Kratzfestschichten auf Kunststoffen bisher kaum durchsetzen.

Hier bieten ORMOCERe die Möglichkeit, durch geeignete Wahl von anorganischen und organischen Komponenten einen tragbaren Kompromiß zwischen Härte, Elastizität und Wärmedehnung (je kleiner der E-Modul der Beschichtung, umso größere thermische Ausdehnungsdifferenzen können verkraftet werden) zu erarbeiten. Wie in [26] ausgeführt, konnte, basierend auf dem Reaktionsprinzip der Gleichungen (5) und (10), ein Kratzfestsystem für Brillengläser entwickelt werden [46], das inzwischen auf dem Markt eingeführt wurde. Grundlage ist die Entwicklung einer geeigneten chemischen Verfahrenstechnik zur industriellen Herstellung des Beschichtungsmaterials und ein spin-on Beschichtungsprozeß (Schema Bild 7).

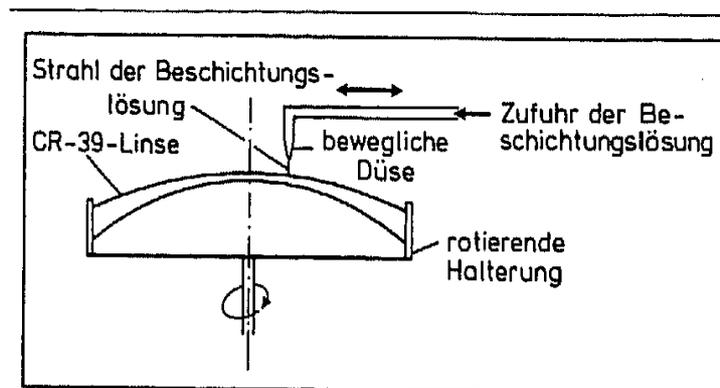


Bild 7. Schema des Beschichtungsprozesses von ORMOCER-Beschichtungen auf Brillengläsern.

Bild 8 zeigt eine fertig beschichtete Brille, die Gläser sind unter der Bezeichnung Hellaplast GH (Fa. Rupp + Hubrach) auf dem Markt.

Die Beschichtung zeigt gegenüber dem Grundpolymeren (CR 39) ein enorm verbessertes Abriebverhalten.

Weiterentwicklungen des Grundmaterials zeigen die prinzipielle Eignung für

- Anwendungen unter korrosiven (Schwitzwasser- und Salzsprüh-) Bedingungen
- Anwendungen unter UV-Belastung
- Korrosionsschutzzwecke (Metalle).

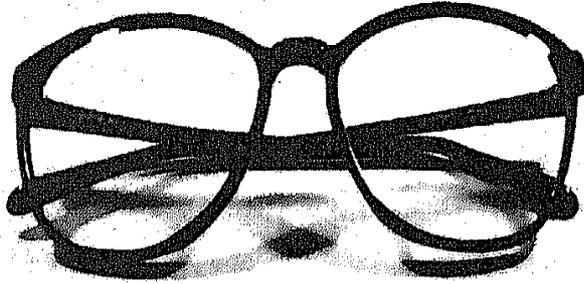


Bild 8. Kunststoffbrille mit ORMOCER kratzfest beschichtet.

Dabei lassen sich verschiedene Beschichtungs- und Härtungstechniken verwenden:

- Tauch-, spin-on-, Spritzbeschichtung
- thermische Härtung, IR-Härtung (Sol-Gel-Kondensation $\equiv \text{MeOH} + \text{HOMe} \rightarrow \equiv \text{Me-O-Me} \equiv$) und
- UV-Härtung (Polymerisation organischer Gruppen).

Da bisher von den vielen Synthese- und Zusammensetzungsmöglichkeiten nur wenige realisiert wurden, bietet sich ein immenses Weiterentwicklungspotential für viele Bereiche an: Mikroelektronik, Fahrzeugbau, Medizintechnik, Gebrauchsgüter.

Funktionelle Beschichtungen

Eine scharfe Trennungslinie zwischen Hartbeschichtungen und funktionellen Beschichtungen zu ziehen, ist kaum möglich. Unter funktionellen Beschichtungen soll hier jedoch verstanden werden, daß bestimmte Funktionen (z. B. Haftung, chemische Eigenschaften, elektrische Eigenschaften u. ä.) in den Vordergrund treten.

Eine wichtige derartige "Funktion" kann z. B. die Wechselwirkung von Schichten mit Oberflächen sein. Man beschreibt das meist schlicht mit "Kleben". Kleben auf Glas ist immer problematisch, wenn ein aggressives Medium ($\text{H}_2\text{O} + \text{T}$, Säure etc.) existiert, da dann die Grenzfläche mit H_2O oder H^+ unterwandert und Bindungen gelöst werden können. Besonders kritisch ist dies, wenn Verbindungen zu Glasoberflächen über einen Heißsiegelprozeß erzeugt werden, da dann ein dünner Wasserfilm auf der Oberfläche verbleibt, der den oben geschilderten Grenzflächenvorgang begünstigt. Bild 9 zeigt das Verhalten einiger auf Glasoberflächen aufgesiegelter Polymerer bei Unterwasserlagerung [24]. Während die geprüften Polymere durchweg einen Abfall der Nahtfestigkeit bei Unterwasserlagerung zeigen, ist dies beim verwendeten ORMOCER, dessen Aufbau im

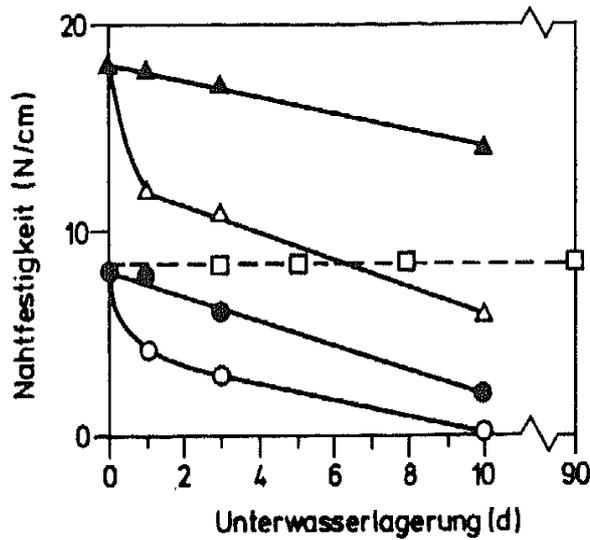
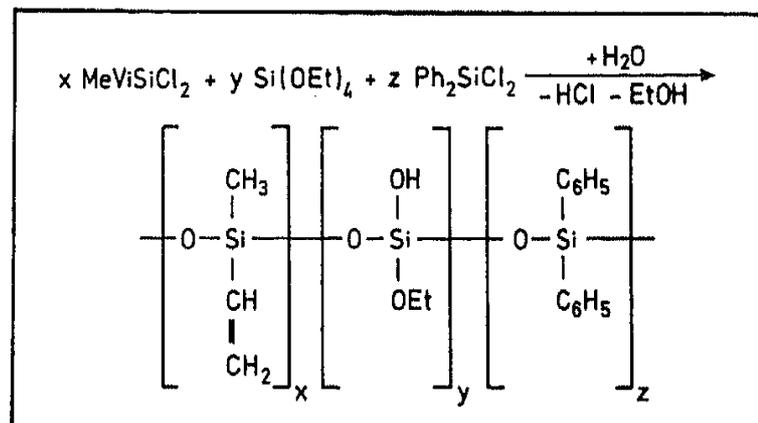
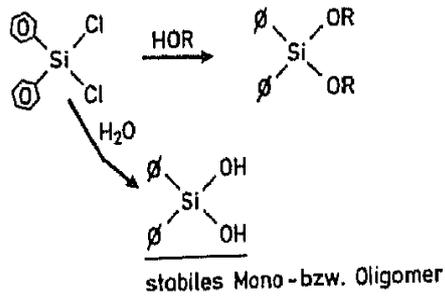


Bild 9. Polymere bei Unterwasserlagerung (pH 7)
 Surlyn Δ (ohne) und \blacktriangle mit Haftvermittler
 EVA \circ (ohne) und \bullet mit Haftvermittler
 \square spezielles ORMOCER

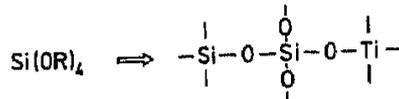
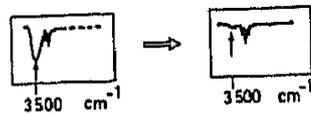
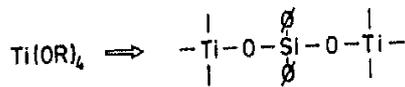
folgenden Schema (S. 16) gezeigt ist, nicht der Fall. Die Synthese erfolgt nach Gleichung (11). Wichtig ist dabei die $(C_6H_5)_2Si=$ Gruppierung, die Thermoplastizität (unerlässlich für den Heißsiegelprozeß) bewirkt, und das Vorhandensein von Si-OH-Gruppen, die eine reaktive Anbindung an Glasoberflächen bewirken. Durch thermische oder katalytische Behandlung erreicht man eine weitgehende Vernetzung der SiOH-Gruppen (s. IR-Spektren im Schema S. 16). Als anorganische Bausteine können SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 und weitere verwendet werden. Verarbeitungs- und Haftungseigenschaften können durch weitere organische Reste gesteuert werden: So lassen sich z. B. die Elastizität und das Viskositäts-/Temperaturverhalten durch den Einbau polymersierbarer Gruppen (Gleichung (5)), [47] variieren. Bild 10 zeigt den Einfluß von $-O-Si(CH_3, CH=CH_2)-O-$ Gruppen auf die Viskosität.





▪ Polycondensation → Trimeres, kristallin

▪ Reaktion mit Alkoxiden
⇒ Polykondensate



H⁺: OH vorhanden

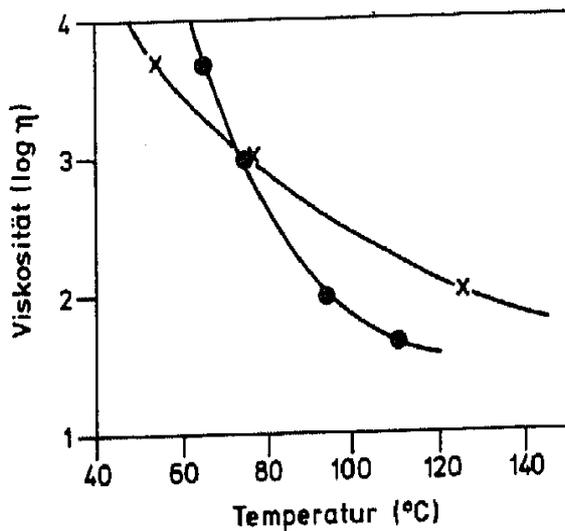


Bild 10. Abhängigkeit des Viskositäts-/Temperaturverlaufs vom Gehalt an vinylgruppenhaltiger Komponente (Vi) im System $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}/\text{SiO}_2/\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}$ [24].
● = 20 %; x = 40 % Vi (Stoffmengenanteil)

Die Vinylgruppe eröffnet die Möglichkeit zur UV-Härtung: So lassen sich UV-härtbare Kleber [48] und UV-härtbare dielektrische Schichten für Leiterplatten [49] herstellen.

Die gute Haftung zu Glasoberflächen wurde zur Lösung von Problemen mit komplett anderer Zielsetzung ausgenutzt: Die Haftung war Voraussetzung zur Entwicklung einer Schutzbeschichtung für mittelalterliche Glasgemälde, die witterungsbeständig, einfach applizierbar und hervorragend korrosionshemmend ist [50]. Die Korrosionshemmung (Bild 11) wird entscheidend durch den Einbau von plättchenförmigen Pigmenten verbessert (z. B. Feinglimmer oder Glasflitter), die durch Anpassung des Brechwertes des ORMOCERs an das Pigment "unsichtbar" werden. Das Prinzip des fertigen Schutzsystems ist in Bild 12 gezeigt.

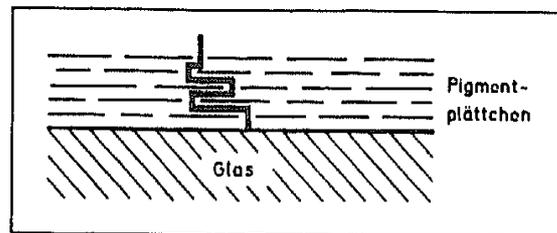


Bild 11. Schema des Aufbaus einer ORMOCER-Schutzschicht mit Diffusionssperren: die dicke Linie zeigt die Diffusionswegverlängerung.

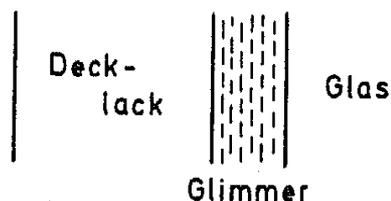


Bild 12. Kompaktes Schutzsystem (2-lagig).

Bild 13 zeigt eine verwitterte Oberfläche eines mittelalterlichen Glases nach einem Laborversuch. In Bild 14 ist dies durch den steilen Anstieg der gestrichelten Linien a - c (IR-spektroskopische Verfolgung des Korrosionsfortschrittes) dargestellt. Beschichtete Gläser zeigen demgegenüber kaum Korrosionserscheinungen (ausgezogene Linien a - c): Im Mikroskop können keine Korrosionserscheinungen festgestellt werden.

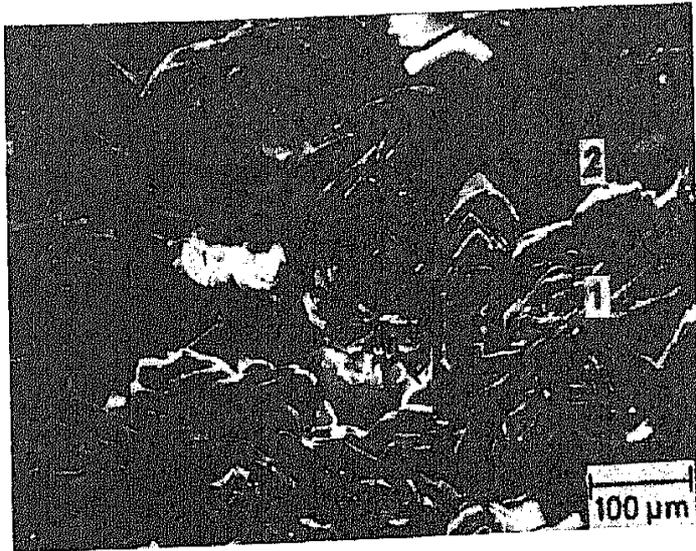


Bild 13. Korrosionserscheinungen auf mittelalterlichem Glas
1: Gelschicht
2: Syngenit.

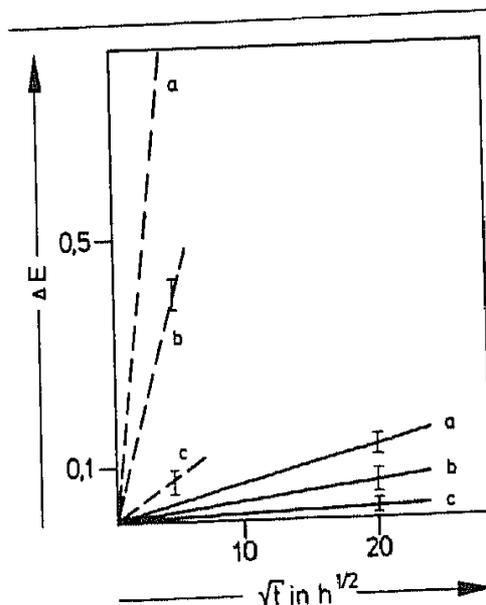


Bild 14. Gelschichtbildung als Maß für den Korrosionsfortschritt (ΔE = Wasseraufnahme); gestrichelte Linien: ungeschützte Gläser; ausgezogene Linie: Gläser mit verschiedenen ORMOCER-Systemen.

Die Funktionalisierung von ORMOCERen kann auch in Richtung Wechselwirkung mit biochemischen Komponenten [37], z. B. für radioimmunologische Nachweise (Bild 15) und für Gassensoren [52] genutzt werden. Bei beiden werden bestimmte funktionelle Gruppen inkorporiert, die zu speziellen chemischen Wechselwirkungen herangezogen werden können. So läßt sich eine SO_2 -empfindliche, reversibel arbeitende Schicht herstellen, die bei SO_2 -Aufnahme die Permittivitätskonstante ändert und mit Hilfe einer Interdigitalstruktur zum Bau eines kapazitiv arbeitenden Sensors ausgebaut werden kann (Bild 16).

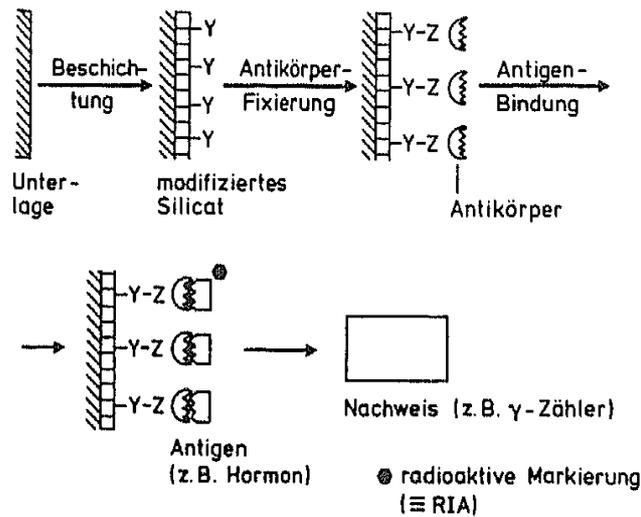
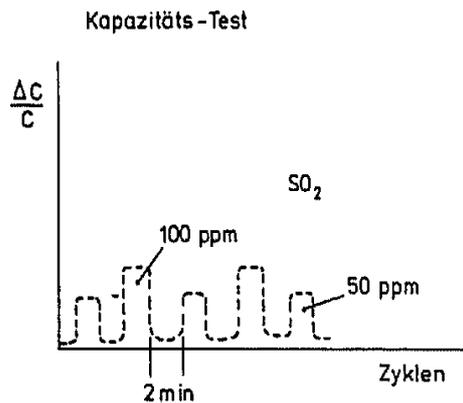


Bild 15. Schema eines Radioimmunoassays auf ORMOCER-Basis [51].



Meflaufbau
Interdigital-Struktur

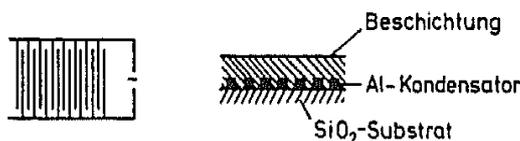


Bild 16. SO_2 Nachweis und Prinzip eines Interdigital-Kondensators mit ORMOCER-Schicht.

Die Ergebnisse zeigen, daß die chemische Maßschneiderung von ORMOCERen für Sensoren möglich ist. Inzwischen wurden sensitive Schichten für NH_3 , NO und NO_2 entwickelt [52]. Von Ravaine et al wurden ionenleitfähige Materialien (ORMOLYTE) auf der Basis von ORMOCERen entwickelt [53].

Kompakte Materialien

Über die Schwierigkeiten, mit Hilfe von Sol-Gel-Techniken monolithische Materialien herzustellen, ist viel geschrieben worden [13-22]. Durch die Möglichkeit zur Verbesserung der Relaxationsfähigkeit durch organische Komponenten (Erniedrigung des Vernetzungsgrades) lassen sich aus ORMOCERen monolithische Formkörper herstellen, wie es durch die Entwicklung von Kontaktlinsematerialien gezeigt werden konnte [54,55,25]. In Bild 17 sind Stangen aus ORMOCER abgebildet, aus denen direkt Rohlinge zur Herstellung von Kontaktlinsematerialien mit sehr guten Oberflächeneigenschaften hergestellt werden konnten. Das chemische Bauprinzip zeigt das nachfolgende Schema:

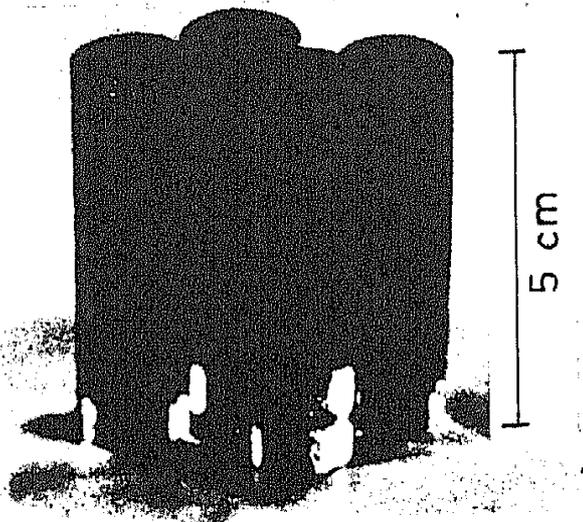
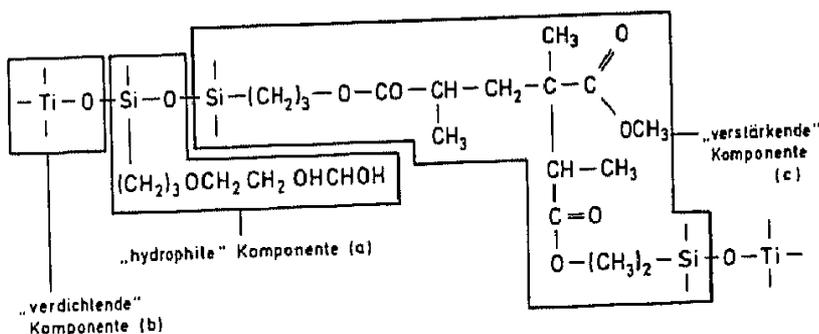


Bild 17. Kontaktlinsenrohling aus ORMOCER.



Die Möglichkeiten des Vielkomponentensystems ORMOCER werden hier besonders deutlich.

Auch die optischen Eigenschaften von ORMOCERen lassen sich in weiten Bereichen variieren [56]. So kann man Brechwerte zwischen $n_D = 1,65$ und $n_D = 1,40$ durch Variation des anorganischen Bausteins einstellen.

5. POTENTIAL UND WEITERE ENTWICKLUNGEN

Faßt man die unter 4. aufgeführten Entwicklungsergebnisse zusammen, so lassen sich daraus die folgenden Schlußfolgerungen ziehen:

- ORMOCERe stellen weniger eine Werkstoffgruppe als vielmehr ein Werkstoffprinzip dar. Charakteristisch ist das Vorhandensein eines anorganischen Polymergerüsts und organischer Komponenten.
- Damit ergibt sich eine immense Vielfalt von Kombinationsmöglichkeiten und ein fast unüberschaubares Eigenschaftsspektrum.
- Beim Versuch einer Klassifizierung wurden zwischen porösen Materialien, Filmen und kompakten Materialien unterschieden. Für alle Materialgruppen konnten verschiedene Variationsmöglichkeiten anhand der Gestaltung einiger spezieller Werkstoffeigenschaften herausgearbeitet werden. Hier sind jedoch noch viele Fragen offen, aus denen weiteres Potential resultiert.

Der Versuch zur Beschreibung des weiteren Anwendungspotentials gestaltet sich dementsprechend schwierig. Folgendes erscheint notwendig:

- Verbreiterung der Grundlagen in bezug auf strukturelle Fragen und Struktur/Eigenschaftsbeziehungen. Besonders im Bereich der (amorphen) anorganischen Strukturen in Polymeren sind bisher nur wenig Untersuchungen durchgeführt worden. Erste Ergebnisse [29] zeigen, daß die Eigenschaften von klassischen Polymeren durch Einbau anorganischer Strukturen in starkem Maße geändert werden können. Die Möglichkeit, die Dimension anorganischer "Einbauten" von molekularer Größe über "Nano"- bis zur "Mikrometer"-Größe zu variieren, bietet völlig neue Wege zur Verstärkung von Polymeren. Hier muß jedoch noch intensiv gearbeitet werden.
- Der Erweiterung der Grundlagen muß die Entwicklung entsprechender Techniken folgen (chemische Synthese; Applikationstechnologien: Formgebung, Beschichtung etc.). Dies gilt für alle der genannten Werkstofftypen.

Letztendlich kann gesagt werden, daß erst die Spitze des Eisbergs in bezug auf die Nutzung des oben geschilderten Werkstoffprinzips sichtbar ist.

6. LITERATUR

- 1 Ebelmen, Ann. 57 (1846) 319.
- 2 W. Geffcken und E. Berger, DRP-Nr. 736 411 (1939).
- 3 H. Dislich, Angew. Chem. 83 (1971) 428.
- 4 R. Roy, J. Amer. Ceram. Soc. 52 (1969) 344.
- 5 K. S. Mazdiasni, R. T. Dolloff und J. S. Smith, II, J. Amer. Cer. Soc. 52 (1969) 523.
- 6 S. Sakka und K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids 43 (1980) 403.
- 7 J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids 48 (1981) 1.
- 8 J. Zarzycki, J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 47.
- 9 H. L. Hench, G. Orcel und J. L. Nagues, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73 (1986) 35.
- 10 B. E. Yoldas, J. Mater. Sci 12 (1977) 1203.
- 11 S. P. Mukherjee und J. Zarzycki, J. Mater. Sci 11 (1976) 341.
- 12 C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer und C. S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 47.
- 13 V. Gottardi, Hrsg., J. Non-Cryst. Solids 48 (1982).
- 14 H. Scholze, Hrsg., J. Non-Cryst. Solids 63 (1984).
- 15 J. Zarzycki, Hrsg., J. Non-Cryst. Solids 82 (1986).
- 16 S. Sakka, Hrsg., J. Non-Cryst. Solids 100 (1988).
- 17 C. J. Brinker, D. E. Clark und D. R. Ulrich, Hrsg., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 32 (1984).
- 18 C. J. Brinker, D. E. Clark und D. R. Ulrich, Hrsg., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73 (1986).
- 19 Proc. Int. Congress Better Ceramics Through Chemistry III, Reno, USA, April 1988, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (im Druck).
- 20 H. L. Hench und D. R. Ulrich, Hrsg., Proc. Int. Congress on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites (Wiley, New York, 1984).
- 21 H. L. Hench und D. R. Ulrich, Hrsg., Proc. Int. Congress on Science of Ceramic Chemical Processing (Wiley, New York, 1986).

- 22 J. D. Mackenzie und D. R. Ulrich, Hrsg., Proc. Int. Congress on Ultrasturcture Processing of Ceramics, Glasses and Composites, San Diego, USA, Februar 1987 (im Druck).
- 23 L. C. Klein, Hrsg., Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and speciality shapes. (Noyes Publications, New Jersey, 1988).
- 24 H. Schmidt, H. Scholze und G. Tünker, J. Non-Cryst. Solids 80 (1986) 557.
- 25 G. Philipp und H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids 63 (1984) 283.
- 26 H. Schmidt, B. Seiferling, G. Philipp und K. Deichmann: Proc. Int. Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, San Diego, USA, Februar 1987 (im Druck).
- 27 C.-Y. Jiang und J. E. Mark, Makromol. Chem. 185 (1984) 2609.
- 28 G. L. Wilkes, B. Orler und H. H. Huang, Polym. Prepr. 26 (1985) 300.
- 29 H. Schmidt, ACS Symposium Series 360 (1988) 333.
- 30 H. Schmidt, H. Scholze und A. Kaiser, J. Non.-Cryst. Solids 63 (1984) 1.
- 31 B. E. Yoldas, Appl. Optics 21 (1982) 2960.
- 32 J. Livage, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 32 (1984) 125.
- 33 J. Livage, Ph. Barboux, E. Tronc und J. P. Jolivet, in: Science of ceramic chemical processing, H. L. Hench und D. R. Ulrich, Hrsg. (Wiley, New York, 1986) 278.
- 34 W. C. LaCourse und S. Kim, in: Science of ceramic chemical processing, H. L. Hench und D. R. Ulrich, Hrsg. (Wiley, New York, 1986) 304.
- 35 D. C. Bradley, R. C. Mehrotra und D. P. Gaur, Metal alkoxides (Academic Press, New York, 1978).
- 36 H. Schmidt, A. Kaiser, M. Rudolph und A. Lentz, in: Science of ceramic chemical processing, H. L. Hench und D. R. Ulrich, Hrsg. (Wiley, New York, 1986) 87.
- 37 H. Schmidt, O. von Stetten, G. Kellermann, H. Patzelt und W. Naegele, IAEA-SM-259/67, Wien, 1982, 111.
- 38 A. Kaiser, H. Schmidt und H. Böttner, J. Membrane Sci. 22 (1985) 257.
- 39 H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids 100 (1988) 51.

- 40 H. Schmidt, J. Strutz, H. G. Gerritsen und H. Mühlmann, DP 35 18 738, 24.05.85.
- 41 H. E. Kompa, H. Franz, K. D. Wiedey, H. Schmidt, A. Kaiser und H. Patzelt, *Ärztliche Kosmetologie* 13 (1983) 193.
- 42 H. Schmidt und H. Scholze, DP 27 58 415, 28.12.77.
- 43 H. Scholze, H. Schmidt und H. Böttner, DP 29 25 969, 27.06.79.
- 44 H. Schmidt, A. Kaiser, H. Scholze, DP 32 170 47, 06.05.82.
- 45 O. von Stetten, H. Schmidt und H. Patzelt, DP 32 23 101, 21.06.82.
- 46 G. Philipp und H. Schmidt, DP 34 070 87, 27.02.84.
- 47 H. Schmidt, G. Philipp, H. Patzelt und H. Scholze, *Collected papers, XIV Intl. Congr. on Glass* (1986) 429.
- 48 G. Philipp, H. Schmidt und H. Patzelt, DP 35 36 716, 15.10.85.
- 49 H. Schmidt, *DVS-Berichte* 110 (1988) 54.
- 50 G. Tünker, H. Patzelt, H. Schmidt und H. Scholze, *Glas-tech. Ber.* 59 (1986) 272.
- 51 H. Schmidt und O. von Stetten, DP 27 58 507, 28.12.77.
- 52 F. Hutter, K. H. Haas, und H. Schmidt, *Proc. 2nd Int. Meeting on Chemical Sensors, J.-L. Aucouturier et al., Hrsg., Bordeaux, 1986*, 443.
- 53 D. Ravaine, A. Seminel, Y. Charbouillot und M. Vincens, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 210.
- 54 H. Schmidt, G. Philipp und Ch. F. Kreiner, DP 31 43 820, 04.11.81.
- 55 H. Schmidt und G. Philipp, in: "Glass ... Current Issues", A. F. Wright und J. Dupuy, Hrsg. (Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht/Boston/Lancaster, 1985) 580.
- 56 B. Lintner, N. Arfsten, H. Dislich, H. Schmidt, G. Philipp und B. Seiferling, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 378.