

Entwicklung und Charakterisierung eines hoch-
temperaturbeständigen Bindemittels für Dämm-
stoffe aus Glaswolle

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Dipl. Chem. Stefan Goedicke

Saarbrücken 2001

Tag des Kolloquiums:	23.11.2001
Dekan:	Prof. Dr. R. Hempelmann
Vorsitzender:	Prof. Dr. F. Mücklich
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Schmidt
	Prof. Dr. H. Roggendorf
Akadem. Mitarbeiter:	Dr. habil. D. Hoebbel

KURZFASSUNG

Nach dem Sol-Gel-Verfahren wurde ein anorganisch-organisches Hybridbindemittel („Nanobinder“) für Dämmstoffe aus Glaswolle entwickelt. Die Synthese des Nanobinders verläuft über säurekatalysierte Hydrolyse und Kondensation eines Gemischs aus Methyltriethoxysilan (MTEOS) und Tetraethoxysilan (TEOS) mit einem wäßrigen Kieselsol. Die Benetzung der Glasfasern und die Ausbildung von Klebfähnchen an den Kreuzungspunkten der Fasern wurde durch Variation des MTEOS : TEOS-Verhältnisses optimiert. Die zeitliche Entwicklung und Verteilung der unterschiedlichen Siloxanspezies in den Solsystemen mit ROR-Werten zwischen 0,2 und 0,8 (ROR-Wert = Stoffmengenverhältnis von Wasser zu hydrolysierbaren Alkoxygruppen) wurde mit ^{29}Si -flüssig-NMR-Spektroskopie untersucht. Die daraus errechneten Kondensationsgrade zeigen eine gute Übereinstimmung mit entsprechenden theoretischen Werten. Die Ergebnisse von ^{29}Si -NMR, PCS, SAXS, Karl-Fischer-Titration sowie von rheologischen Untersuchungen wurden in Relation gesetzt und Strukturmodelle sowohl für den flüssigen Nanobinder als auch für die feste Bindermatrix diskutiert. Kondensationsgrad, Gelierzeit und Viskosität des Nanobinders wurden an die praktischen Anforderungen in der Dämmstoffproduktion angepaßt, so daß ein Einsatz des Nanobinders auf industriellen Produktionsanlagen ermöglicht wurde. So konnten auf Produktionsanlagen der Fa. Pfeleiderer Dämmstofftechnik mit dem Nanobinder Dämmplatten und Rohrschalen hergestellt werden, die zur Einordnung in die Baustoffklasse A1 (nicht brennbar nach DIN 4102) zugelassen wurden.

ABSTRACT

The sol-gel process was used for the development of an inorganic-organic hybrid binder („nano binder“) for glass wool insulating materials. The synthesis of the nano binder is carried out by acid-catalyzed hydrolysis and condensation of a mixture of methyltriethoxysilane (MTEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) with an aqueous silica sol. The wetting of the glass fibres and the formation of adhesive films at the intersections of the fibres was optimized by variation of the MTEOS : TEOS ratio. The development and distribution of the different siloxane species in the sol systems with ROR values between 0.2 and 0.8 (ROR value = molar ratio water : hydrolyzable alkoxy groups) was examined by ^{29}Si NMR spectroscopy. The degrees of condensation calculated from these results show good correspondence with theoretical values. The results of ^{29}Si NMR, PCS, SAXS, Karl Fischer titration as well as rheological measurements were correlated in order to discuss structural models for the liquid nano binder solution and for the solid nano binder matrix. The degree of condensation, gelling time and viscosity of the nano binder was adapted to the requirements in the industrial production of insulating materials. Thus on production plants of the Pfeleiderer Dämmstofftechnik where normally phenolic resins are manufactured insulating mats and pipe insulating shells could be produced with the nano binder. Those materials were classified A1 (incombustible according to DIN 4102).

INHALT:

1	EINLEITUNG	1
2	STAND DER TECHNIK	3
2.1	Dämmstoffe	3
2.2	Dämmstoffe aus organisch gebundener Glaswolle	3
2.3	Phenolharze	5
2.4	Temperaturbeständigkeit und chemische Einteilung von Bindemitteln	8
2.4.1	Polyimide und Polybenzimidazole	10
2.4.2	Silikone	11
2.5	Anorganisch gebundene Dämmstoffe	12
2.6	Der Sol-Gel-Prozeß	15
2.7	Ausgangsbasis für die Entwicklung eines hochtemperaturbeständigen Sol-Gel-Bindemittels für Glaswolle	16
3	ZIELSETZUNG UND LÖSUNGSANSATZ	19
4	ERGEBNISSE	20
4.1	Entwicklung eines Bindemittels auf der Basis MTEOS, TEOS, Kieselzol 20	
4.1.1	Vorbemerkungen	20
4.1.2	Optimierung der Flexibilität und des Benetzungsverhaltens durch Variation des Verhältnisses MTEOS : TEOS	20
4.1.3	Einführung der B-Zeit als Vergleichsgröße für die Gelierzeit	23
4.1.3.1	Verlängerung der Gelierzeit durch Einbau von Phenylsilan	24
4.1.3.2	Verlängerung der Gelierzeit durch Senkung des Wassergehalts der Sole	25
4.1.4	Anpassung der Wasserverträglichkeit des Bindemittels an die Anforderungen in der Dämmstoffproduktion	28
4.1.5	Praxisversuche bei der Firma Pfeleiderer Dämmstofftechnik im Werk Wesel	34
4.1.6	Einführung einer einheitlichen Nomenklatur für die untersuchten Solzusammensetzungen	37
4.2	Charakterisierung des Bindemittels	38

4.2.1	Synthese und Lagerung	39
4.2.1.1	Charakterisierung von MT- und MTKS-Solen mit ²⁹ Si-Flüssig-NMR-Spektroskopie	39
4.2.1.1.1	Zuordnung der erhaltenen Signale	44
4.2.1.1.2	Diskussion der T-Gruppenverteilung in MT- und MTKS-Systemen mit ROR 0,2, 0,3 und 0,4	46
4.2.1.1.3	Untersuchung des Wassergehalts von MT- und MTKS-Solen durch Karl-Fischer-Titration als Funktion der Reaktionszeit	54
4.2.1.1.4	Diskussion von T-Gruppenverteilung und Wassergehalt in MT-Systemen mit ROR 0,5 und 0,8	58
4.2.1.1.5	Einfluß des pH-Werts auf die T-Gruppenverteilung	60
4.2.1.1.6	Diskussion der Q-Gruppenverteilung in MT- und MTKS-Systemen mit ROR 0,2, 0,3 und 0,4	62
4.2.1.2	Bestimmung von Teilchengrößen in MTKS-Solen mit Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)	65
4.2.1.3	Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-ray Scattering, SAXS)	71
4.2.1.4	Aufstellung eines Strukturmodells für MTKS	78
4.2.1.5	Viskosimetrie	83
4.2.2	Aktivierung des vorkondensierten Bindemittels	85
4.2.2.1	Viskosimetrische Untersuchung des Sols MTKS 300/30-0,4 nach Aktivierung	85
4.2.2.2	Untersuchung der Partikelform in MTKS300/30-0,4/0,5 durch Viskosimetrie	86
4.2.2.3	Untersuchung des Partikelwachstums in MTKS 300/30-0,4 mit PCS nach Aktivierung	90
4.2.2.4	Verfolgung der Änderung der Teilchenform nach Aktivierung mittels PCS	91
4.2.2.5	Untersuchung der Strukturänderungen nach der Aktivierung mit ²⁹ Si-Flüssig-NMR-Spektroskopie	92
4.2.2.6	Klebrigkeit des Sol-Gel-Bindemittels	96
4.2.2.6.1	Definition der Klebrigkeit (Tack)	96
4.2.2.6.2	Anforderungen an das Sol-Gel-Bindemittel	96
4.2.2.6.3	Beschreibung der Klebrigkeit des Sol-Gel-Bindemittels	96
4.2.2.6.4	Tack-Testmethoden	97
4.2.2.6.5	Ergebnisse des Rolling Ball Tack Tests für MTKS 300/30-0,4/0,6	98
4.2.3	Variation der katalysierenden Säure bei der Solsynthese	101
4.2.3.1	Einsatz von H ₂ SO ₄ zur Solsynthese	102
4.2.3.2	Einsatz weiterer starker Säuren zur Solsynthese	104
4.2.4	Einfluß des pH-Werts auf die Klebrigkeit von MTKS 300/30-0,4	105
4.2.4.1	Problematik der pH-Messung in MTKS-Systemen	105
4.2.4.2	Variation des pH-Werts von MTKS 300/30-0,4 durch Zugabe von NaOH	105
4.2.4.3	Variation des pH-Werts von MTKS 300/30-0,4 durch Zugabe verschiedener Basen	107
4.2.5	Mechanische Eigenschaften	108

4.2.5.1	Klebfestigkeit und Hochtemperaturstabilität des Bindemittels	108
4.2.5.2	Druckscherversuche an verklebten Glasplättchen	110
4.2.5.3	Zugscherversuch an zusammengeklebten Glasgewebebändern	110
4.2.5.4	Dreipunkt-Biegeversuche an Proberiegeln aus gebundenem Sand	113
4.2.5.5	Druckversuche an Probekörpern aus gebundenem Sand	115
4.2.5.6	Struktur der festen MTKS-Matrix	121
4.2.5.7	Universalhärte und Elastizitätsmodul in Abhängigkeit vom Partikelanteil in der MTKS-Matrix	133
4.2.5.8	DTA-Messungen an Pulvern aus MTEOS / TEOS / Kieselsol-Systemen	136
4.2.5.9	Untersuchung von MTKS-Pulvern mit ²⁹ Si und ¹³ C Festkörper-NMR	141
4.2.5.10	Untersuchung des Einflusses von Phenyltriethoxysilan und Dimethyldiethoxysilan auf E-Modul und Mikrohärtigkeit der MTKS-Bindermatrix	145
5	ZUSAMMENFASSUNG	149
6	EXPERIMENTELLER TEIL	152
6.1	Verwendete Chemikalien	152
6.2	Solsynthese	152
6.2.1	Synthese der Sole Nr. 1-11 (MTKS-Sole mit Kieselsol Levasil [?] 300/30 %, ROR-Wert 0,8, Variation des Verhältnisses MTEOS : TEOS)	152
6.2.2	Synthese der Sole Nr. 12-15 (Sole aus MTEOS, PTMOS, TEOS, Kieselsol Levasil [?] 300/30 %, ROR-Wert 0,8, Variation des PTMOS-Anteils)	154
6.2.3	Synthese der Sole Nr. 16-20 (Sole aus MTEOS, PTMOS bzw. PTEOS, TEOS, Kieselsol Levasil [?] 300/30 %, ROR-Wert 0,61, Variation des PTMOS-Anteils)	155
6.2.4	Synthese der Sole Nr. 21-27 (Sole aus MTEOS, PTMOS bzw. PTEOS, TEOS, Kieselsol Levasil [?] 300/30 %, Variation des ROR-Wertes zwischen 0,3 und 0,5)	155
6.2.5	Synthese der MT- und MTKS-Systeme mit ROR-Werten von 0,2, 0,3 und 0,4 für ²⁹ Si-Flüssig-NMR-Untersuchungen	157
6.2.6	Synthese von MTKS-Systemen mit den Kieselsolen Levasil 300/30%, Levasil 50/50%, ROR-Wert 0,4, unterschiedliche Partikelanteile	158
6.2.7	Herstellung der Phenolharzlösung	159
6.2.8	Homogenisierung des Sol-Gel-Bindemittels mit Wasser	160
6.3	Probenpräparation	160

6.3.1	Herstellung von gebundenen Glaswolleproben	160
6.3.2	Zusammenkleben von Glasgewebebändern zum Zugscherversuch	160
6.3.3	Herstellung von Proberiegeln aus Sand	161
6.3.4	Herstellung von Folien aus MT- und MTKS-Matrices	161
6.3.5	Herstellung von Pulvern aus MT- und MTKS-Matrices	162
6.4	Mechanische Prüfmethode	162
6.4.1	Zugscherversuch an zusammengeklebten Glasgewebebändern	162
6.4.2	Dreipunkt-Biegeversuch an Proberiegeln aus gebundenem Sand	162
6.4.3	Druckversuch an Quadern aus gebundenem Sand	162
6.4.4	Indenterversuche an Folien zur Messung von Mikrohärtigkeit und Elastizitätsmodul	162
6.5	Analytische Meßmethoden	164
6.5.1	Dichtemessung an Pulvern mit Gaspyknometer	164
6.5.2	Differentialthermoanalyse DTA	165
6.5.3	Karl-Fischer-Titration	165
6.5.4	²⁹ Si-Flüssig-NMR-Messungen	165
6.5.5	Festkörper-NMR-Messungen	165
6.5.6	Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)	165
6.5.7	Röntgenkleinwinkelstreuung, Small Angle X-Ray Scattering (SAXS)	167
6.5.8	Viskosimetrie	168
6.6	Spezielle Prüfmethode	168
6.6.1	Messung der Gelierzeit bei 140 °C	168
6.6.2	Rolling Ball Tack Test	168
7	ANHANG	169
7.1	Verwendete Abkürzungen	176
7.2	Danksagungen	177
8	LITERATUR	178

1 EINLEITUNG

In einer Vielzahl industrieller Produkte spielen Bindemittel eine wichtige Rolle. Die Eigenschaften aller aus z. B. granulat-, pulver- oder faserförmigen Stoffen gebundenen Materialien sind entscheidend vom verwendeten Bindemittel abhängig. Zu solchen Produkten zählen auch Dämmmatten und -platten aus gebundenen Glasfasern.

In der Bundesrepublik Deutschland werden derzeit (Stand 1996/97) jährlich ca. 30,6 Mio m³ Dämmstoffe (728.000 t) im Bausektor zum Wärme-, Schall- und Brandschutz eingesetzt. Die Mineralwolle nimmt mit einem Anteil von 62 Vol% auf dem Dämmstoffmarkt die führende Position ein, wobei sich etwa 1/3 des Marktanteils auf Steinwolle und 2/3 auf Glaswolle verteilen.

Glaswolle-Dämmstoffe sind Verbundwerkstoffe bestehend aus Glasfasern und einem Bindemittel, welches die Fasern aneinander bindet und somit einen zusammenhängenden Dämmstoff erzeugt. Die zur Zeit fast ausschließlich eingesetzten Bindemittel sind organische Polymere auf der Basis von Phenol-, Harnstoff- und Furan-Formaldehydharzen. Diese haben sich aufgrund des günstigen Preises und der einfachen Verarbeitbarkeit sowie der schnellen thermischen Aushärtung in der industriellen Dämmstoffproduktion etabliert. Die organischen Bindemittel erlauben die Herstellung von Dämmstoffen mit geringer Rohdichte und hoher Flexibilität, was eine einfache Verarbeitung der Dämmstoffe ermöglicht.

Durch die Verwendung der genannten organischen Bindemittel ergeben sich jedoch auch gravierende Nachteile. Die organischen Polymere werden bereits bei Temperaturen oberhalb 200°C thermisch abgebaut, während die verwendeten Glasfasern problemlos bei Dauertemperaturen von 500 °C eingesetzt werden könnten. Das bedeutet, daß den organisch gebundenen Glasfaserdämmstoffen bestimmte Einsatzbereiche wie z.B. Isolation in Haushaltsgeräten wie Öfen und Herden oder Rohrummantelungen in industriellen Anlagen, wo Temperaturen oberhalb 200°C erreicht werden können, vorenthalten sind. Desweiteren sind organisch gebundene Glasfaserdämmstoffe zwar nicht brennbar, können aber im Brandfall toxische und brennbare Gase entwickeln und werden somit in die Baustoffklasse A2 nach DIN 4102 [71] eingeordnet, erfüllen jedoch nicht die strengeren Anforderungen an eine Einordnung in die Baustoffklasse A1.

Zur Erzielung einer höheren thermischen Beständigkeit und eines günstigeren Verhaltens im Brandfall bietet sich prinzipiell der Einsatz anorganischer Bindemittel an. Hier sind als Bindemittel z. B. Gips, Alkalisilikate oder Aluminiumphosphate bekannt, die jedoch aufgrund ihrer Sprödigkeit nur für statische Anwendungen in hochverdichteten Produkten geeignet sind. Derzeit stehen der Industrie keine Bindemittel zur Verfügung, die sich zur Herstellung flexibler

—
Glasfaserdämmstoffe eignen und gleichzeitig temperaturbeständig bis über 500°C und nicht brennbar sind.

In der vorliegenden Arbeit sollen deshalb SiO₂-basierte anorganisch-organische Nanokomposite auf ihre Eignung als Bindemittel für Mineralfaserdämmstoffe untersucht werden. Der zugrundeliegende Stand der Technik wird in Kap. 2 vorgestellt.

2 STAND DER TECHNIK

2.1 Dämmstoffe

Da die Wärmeübertragung in luftgefüllten Hohlräumen meist geringer ist als im Festkörper, wird die Dämmwirkung im allgemeinen mit steigender Porosität des Dämmstoffes besser. Ein effektiver Dämmstoff ist also ein Material mit einer hohen Porosität (wobei die Porengröße und -verteilung eine entscheidende Rolle spielen) bzw. mit einer geringen Rohdichte, der andererseits noch die für die jeweilige Anwendung notwendige mechanische Stabilität besitzt.

Man unterscheidet Dämmstoffe aus pflanzlichen bzw. tierischen Rohstoffen, mineralische Dämmstoffe sowie Dämmstoffe aus Kunststoffen. Zu den pflanzlichen bzw. tierischen Rohstoffen zählen beispielsweise Baumwolle, Flachs, Hanf, Holz, Kokos, Kork, Schafwolle, Schilf und Stroh. Die meisten der pflanzlichen und tierischen Materialien werden zur Verminderung der Anfälligkeit gegenüber Schädlingsbefall und zur Verbesserung des Verhaltens im Brandfall mit Borsalzen behandelt. Dennoch erfolgt für die überwiegende Mehrzahl dieser Materialien eine Einordnung in die Baustoffklasse B2 („normal entflammbar“ nach DIN 4102 [71]). Dämmstoffe auf Kunststoffbasis bestehen z.B. aus geschäumtem Polyurethan, Styropor, Phenolharzschaum oder Kunstfaservliesen. Diese gehören den Baustoffklassen B1 oder B2 an („schwer entflammbar“ bzw. „normal entflammbar“ nach DIN 4102 [71]). Zu den Ausgangsstoffen für mineralische Dämmstoffe zählen Calciumsilikat, Perlite, Vermiculite, Blähton, Blähglas oder Schaumglas, vor allem aber auch Mineralfasern wie Glaswolle und Steinwolle.

2.2 Dämmstoffe aus organisch gebundener Glaswolle

Im Hausbau sind Dämmstoffe aus Glaswolle z.B. in Form von Platten oder Matten bekannt. Einsatzbereiche sind hier Wärme- und Schalldämmung unter dem Dach, an Außen- und Innenwänden sowie im Fußboden. Glaswolle-Dämmstoffe dieser Art sind mit Kunstharzen gebunden und werden entsprechend folgendem Schema hergestellt [1]:

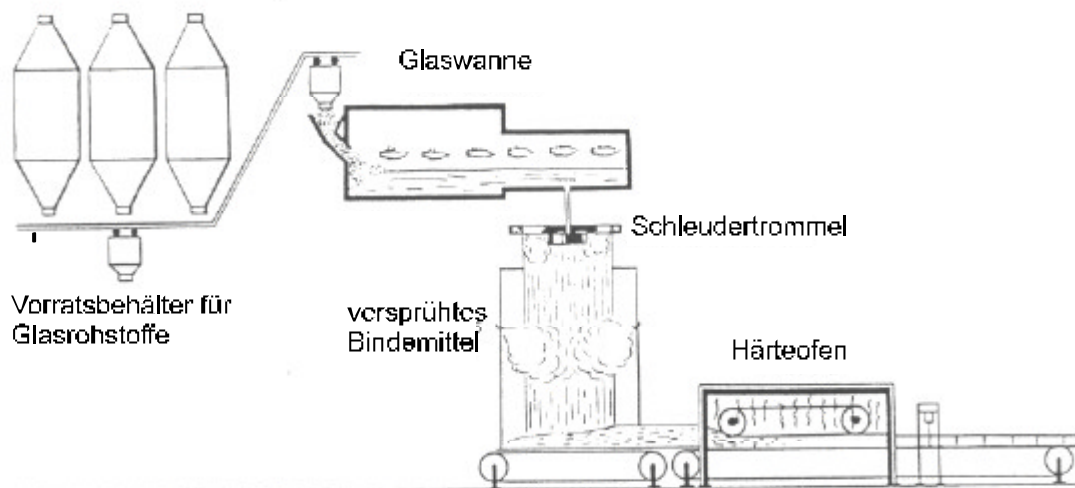


Bild 1: Schema der Herstellung von harzgebundenen Dämmstoffen auf Glasfaserbasis [1]

Entsprechend der Glaszusammensetzung werden die jeweiligen Rohstoffe (z.B. Sand, Soda, Kalk, Recyclingglas) geschmolzen und aus der Schmelze mittels einer Schleudertrommel im Luftstrom Glasfasern erzeugt. Die im Mittel zwischen 5 und 10 μm dicken Fasern werden im Fallschacht mit einer wässrigen Bindemittelmulsion besprüht. Bei den Bindemitteln handelt es sich gewöhnlich um teilweise vorkondensierte Phenol-Formaldehydharze. Die Emulsion wird mit Hilfe von Rotor-Stator-Mischern aus Phenolharz und Prozeßwasser hergestellt. Das Prozeßwasser ist notwendig zur Kühlung der heißen Glasfasern und zur Erzielung eines homogenen Sprühbilds. Die benetzte Glaswolle wird auf einem Fließband durch einen Härteofen gefahren, in dem das Produkt auf die gewünschte Rohdichte zusammengedrückt und das Bindemittel unter Zwangsbelüftung bei 180 bis 250 $^{\circ}\text{C}$ ausgehärtet wird. Dabei gelangen die Glasfasern in Kontakt zueinander und es findet eine Verklebung an den Kreuzungspunkten statt. Die Verfestigung des Bindemittels darf erst im Ofen und nicht bereits vorher stattfinden. Bild 2 zeigt einen Ausschnitt aus einer nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Dämmmatte unter dem Lichtmikroskop.



Bild 2: Ausschnitt aus einer mit Phenolharz gebundenen Glasfaser-Dämmmatte der Fa. Pfeleiderer Dämmstofftechnik unter dem Lichtmikroskop

Man erkennt die Ausbildung von Klebfähnchen aus ausgehärtetem Phenolharz an den Faser-Kreuzungspunkten. Wegen der großen Bedeutung der Phenolharze als Bindemittel für Glasfaserdämmstoffe sind diese in Kap. 2.3 eingehender beschrieben.

2.3 Phenolharze

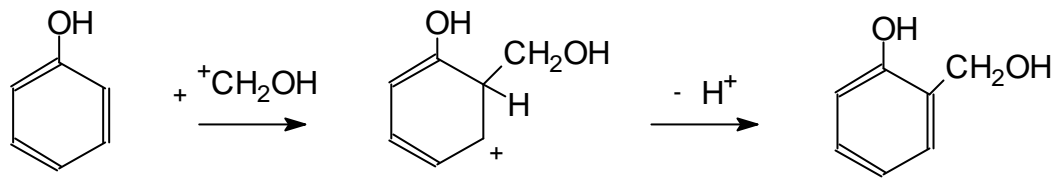
Phenolharze gehören zu den Polymerverbindungen, die entscheidend die Entwicklung der Kunststoffe als „künstliche Werkstoffe“ mitgeprägt haben. Zu Beginn dieses Jahrhunderts entwickelte Baekeland einen der ersten industriell verwendbaren Phenol-Formaldehyd-Kunststoffe, den nach ihm benannten „Bakelite“. Auch die ersten im Flugzeugbau eingesetzten Klebstoffe basierten auf diesen Polymersystemen [4].

Phenol-Formaldehydharze sind Kondensationsprodukte von Phenolen mit Formaldehyd. Die Reaktionsführung bei der Polykondensation kann sowohl durch Säure- als auch durch Basenkatalyse erfolgen [2].

a) Säurekatalyse

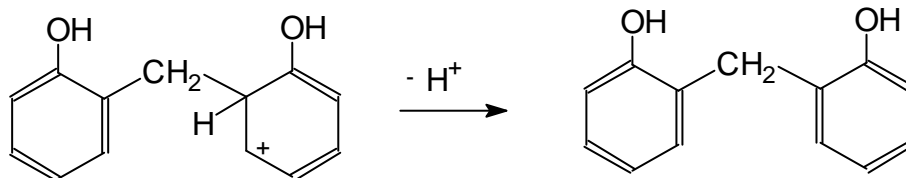
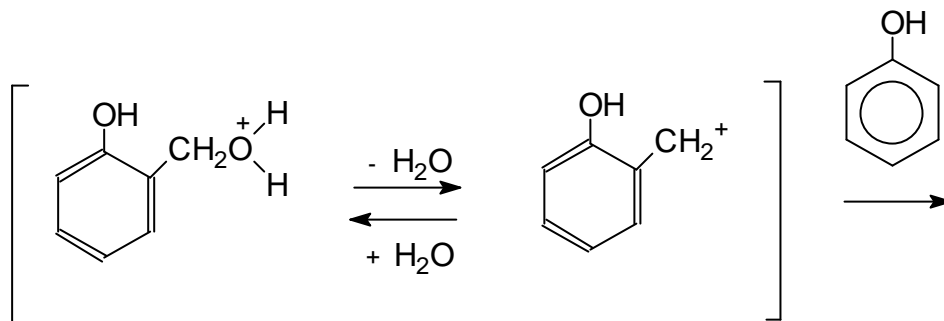
Durch Säurekatalyse mit einem Überschuß Formaldehyd entstehen sog. Novolake. Die ersten Produkte wurden als Ersatz für Schellack, das Stoffwechselprodukt der Lackschildlaus, verwendet.

Formaldehyd CH_2O wird durch Protonierung in das Methylokkation $^+\text{CH}_2\text{OH}$ überführt. Dieses Kation reagiert dann mit Phenol zu p- oder o-Methylophenolen, z.B.:



Gl. 1: Reaktion des protonierten Formaldehyds mit Phenol

Die Methylphenole sind jedoch nicht isolierbar, sondern setzen sich in Gegenwart von Protonen schnell zu den entsprechenden Methylenverbindungen um.



Gl. 2: Reaktionsschema der Weiterreaktion des Reaktionsprodukts von Gl. 1 unter Einwirkung von Protonen

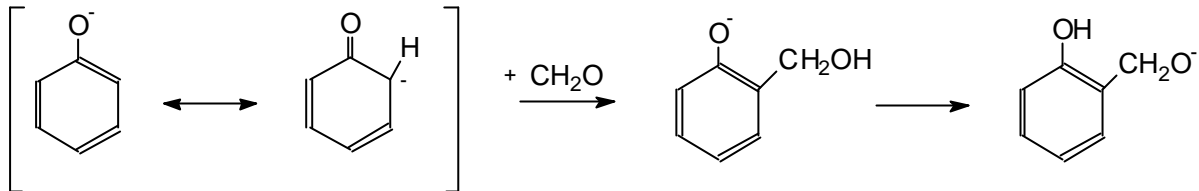
Die obigen Reaktionen schreiten dann zu oligomeren Verbindungen (mittlere Molmassen von ca. 1000 g/mol) fort.

Die so entstehenden Novolake sind nicht selbsthärtende Phenolharze, die löslich und schmelzbar sind. Sie können jedoch mit Härtern wie z.B. Hexamethylentetramin (Hexa, Urotropin) vernetzt werden.

b) Basenkatalyse

Durch Basenkatalyse mit einem Überschuß Formaldehyd entstehen zuerst sog. Resole (A-Zustand), dann Resitole (B-Zustand) und schließlich Resite (C-Zustand).

Bei der basenkatalysierten Reaktion von Phenol mit Formaldehyd wird das Phenolatnion nucleophil an Formaldehyd addiert, z.B. in ortho-Stellung, wie in Gl. 3 schematisch dargestellt.



Gl. 3: Erster Schritt bei der Reaktion von Phenol mit Formaldehyd unter Basenkatalyse; Entstehung von Resolen (A-Zustand)

Ortho- und para-Stellungen besitzen dabei im basischen Milieu etwa die gleiche Reaktivität. Die so entstehenden Resole werden bei der basenkatalysierten Härtung über die Methylolgruppen verethert und damit vernetzt. Bei höheren Temperaturen entstehen auch Methylenbrücken.

Die Kondensation der beschriebenen Verbindungen miteinander oder auch mit Phenol ergibt im Endeffekt Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, deren Eigenschaften je nach Reaktionszeit und -temperatur von wasserlöslichen bis zu wasserunlöslichen dreidimensional vernetzten Polykondensaten reichen. Als Klebstoffe können nur die Resole verwendet werden. Bei diesen handelt es sich um härtbare Phenolharze, die im Anfangsstadium zwar löslich und schmelzbar sind, die aber in der Klebfuge durch Hitze oder Katalysatoreinwirkung in den unlöslichen, unschmelzbaren Zustand, die Resite, mit hohem Vernetzungsgrad überführt werden können.

Stoppt man die Reaktion kurz vor dem Vernetzungspunkt, so können die entstandenen Resole als sog. B-Stufe isoliert und später säurekatalysiert gehärtet werden.

Phenol-Formaldehydharze sind in großen Mengen verfügbare, preisgünstige Polymere, die sich als Bindemittel für Glasfaserdämmstoffe bewährt haben; sie haben jedoch den großen Nachteil, daß sich das Bindemittel ab ca. 200 °C unter Freisetzung gasförmiger Produkte zersetzt. Dies führt zu Umweltbelastungen und unter Umständen zu Gesundheitsschäden. Bei der Herstellung der Dämmstoffe ist es außerdem nicht zu vermeiden, daß sich Ansammlungen von Phenolharz in der Glaswolle bilden, die nicht vollständig polymerisieren, so daß diese Nester nach dem Verarbeiten verdampfen und dabei sowohl eine erhebliche Geruchsbelastung wie auch weitere Umweltbeeinträchtigungen durch Phenol und Formaldehyd mit sich bringen [3].

Eine weitere Folge der niedrigen Temperaturbeständigkeit der Phenolharze ist, daß bei hohen Temperaturen, wie sie bei einem Brand oder für Hochtemperaturisoleranwendungen auftreten können, das Bauteil ausfällt, da die mechanische Stabilität verlorenght, obwohl die T_g des Glases noch nicht erreicht wird (die Glasfasern selbst sind problemlos bis 500°C einsetzbar). Daher sind die damit hergestellten Dämmstoffe je nach Typ in die Baustoffklassen B1 bzw. A2 („schwer entflammbar“ bzw. nicht brennbar nach DIN 4102 [71]) eingeordnet; sie entsprechen jedoch nicht den strengeren Anforderungen für die Zuordnung zur Baustoffklasse A1, bei der im Brandfall keinerlei brennbare Gase freigesetzt werden dürfen.

Zur Abschätzung der eventuellen Eignung anderer Polymere als hochtemperaturbeständige Bindemittel ist in Kap. 2.4 eine Einteilung der Bindemittel nach dem chemischen Aufbau sowie eine Übersicht über die Temperaturbeständigkeit organischer Polymere gegeben.

2.4 Temperaturbeständigkeit und chemische Einteilung von Bindemitteln

Eine systematische Einteilung von Bindemitteln bzw. Klebstoffen kann nach unterschiedlichen Kriterien erfolgen. Eine Möglichkeit der Einteilung ist die nach dem chemischen Aufbau, wie in Bild 3 schematisch dargestellt:

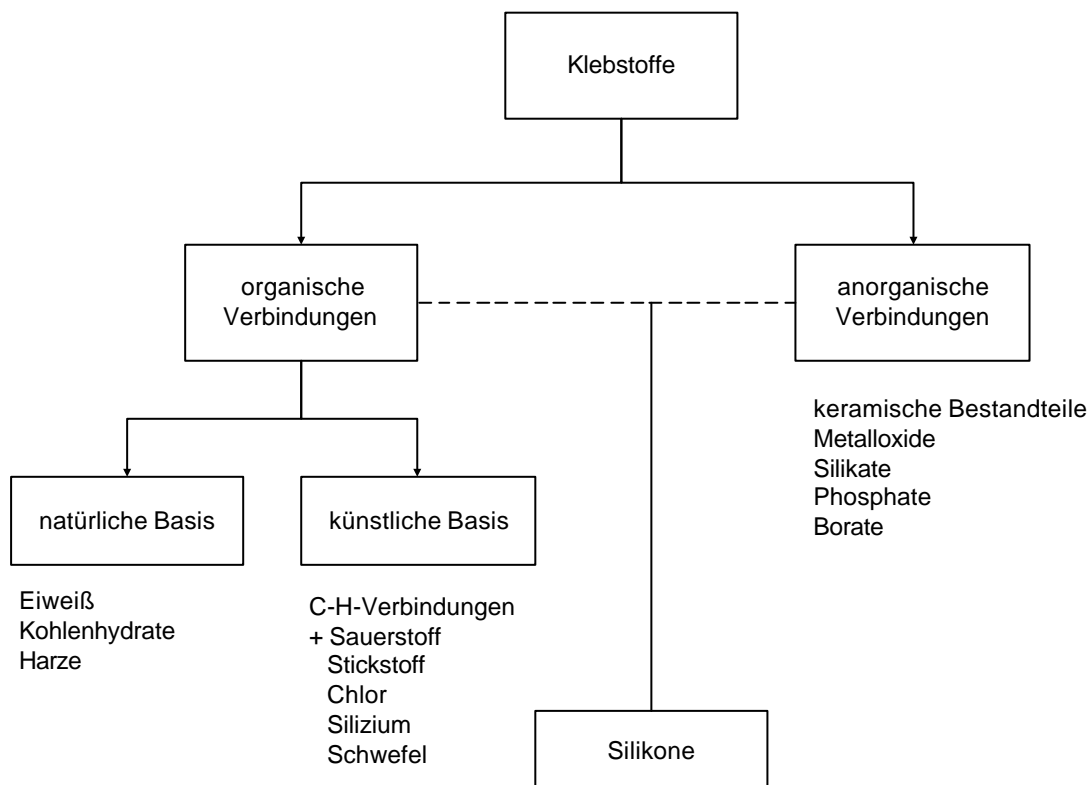


Bild 3: Einteilungsschema der Bindemittel bzw. Klebstoffe nach dem chemischen Aufbau [4]

Von den beiden Gruppen organische und anorganische Verbindungen sind die organischen Bindemittel und davon wiederum die Bindemittel auf künstlicher Basis am weitesten verbreitet. Die Silikone besitzen entsprechend ihrem Aufbau sowohl organische als auch anorganische Eigenschaften [5, 6, 7].

Das Verhalten eines Klebstoffs unter Temperaturbeanspruchung ist ein wichtiges Kriterium für dessen Einsatzmöglichkeiten. Dabei muß zwischen der Formbeständigkeit und der chemischen Beständigkeit in der Wärme unterschieden werden. Die Formbeständigkeit wird durch den Elastizitätsmodul quantitativ beschrieben: je höher der E-Modul, desto größer ist der Widerstand gegen Deformation und desto besser die Formbeständigkeit. Bei den Vorgängen, die beim Erwärmen eines Kleb- bzw. Kunststoffes dazu führen, daß die Elastizität und damit die Formbeständigkeit verlorengehen, handelt es sich um eine Änderung des Aggregatzustandes, also eine reversible physikalische Zustandsänderung.

Daneben können beim Erwärmen auch chemische Veränderungen der Makromoleküle vor sich gehen: Kettenabbau, Vernetzung, Oxydationreaktionen (z.B. Bildung von Hydroperoxiden) oder andere Reaktionen, wie z.B. HCl-Abspaltung bei Polyvinylchlorid (PVC) oder Cyclisierungsreaktionen bei Polyacrylnitril. Die zu wahrnehmbaren und meßbaren Veränderungen von Klebstoffen führenden chemischen Reaktionen setzen nicht erst bei einer bestimmten Temperatur oder in einem engen Temperaturbereich ein, sondern verlaufen bei niedrigen Temperaturen zunächst sehr langsam und dann in einem weiten Temperaturbereich und mit steigender Temperatur immer rascher. Daher läßt sich für einen Klebstoff nicht einfach eine chemische Wärmebeständigkeit von z.B. 150 oder 200 °C angeben, sondern es muß auch die Zeit angegeben werden, während der der Klebstoff einer Temperatur von 150 oder 200 °C ohne feststellbare Schädigung ausgesetzt werden kann. Die Wärmebeständigkeit von Kunststoffen kann durch ein einfach-logarithmisches Diagramm beschrieben werden, in dem die Beständigkeitstemperatur T gegen die Zeitdauer t der Wärmeeinwirkung bis zum Auftreten einer bestimmten Schädigung (z.B. Absinken der Zugfestigkeit einer Folie auf die Hälfte) aufgetragen ist. Durch Extrapolation kann man daraus einen Wert für die Dauer-Wärmebeständigkeit gewinnen. Für die Praxis ist die Dauerwärmebeständigkeit diejenige Temperatur, bei der ein Kunststoff über mehrere Jahre ohne feststellbare Veränderungen bleibt [8, 9, 10].

Tabelle 1 zeigt die chemischen Dauer-Wärmebeständigkeiten für verschiedene Polymere.

Tabelle 1: Chemische Dauer-Wärmebeständigkeiten für verschiedene Klebstoff- bzw. Bindersysteme [4]

Klebstoffsystem	Dauer-Wärmebeständigkeit [°C]
Epoxid-Dicyanamid	110 -130
Epoxid-Polyamid	60 - 90
Phenolharze	80 -120
Polymethylmethacrylat	80 -100
Polyurethane	80 -100
Polyester	60 - 80
Cyanacrylate	70 - 80
Polydiacrylsäureester	120 -150
Polyamide	100 -120
Polyimide	200 -250
Silikone	180 -190

Im allgemeinen sind organische Polymere für Hochtemperaturanwendungen aufgrund ihrer geringen Wärmebeständigkeiten und der Entwicklung giftiger Emissionen im Brandfall nicht geeignet. Bei erhöhten Temperaturen (bis 300°C) sind allenfalls die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Polybenzimidazole, Polyimide und teilweise auch Silikone (Phenyl-substituiert) einsetzbar.

2.4.1 Polyimide und Polybenzimidazole

Technisch nutzbare Polyimide bestehen aus 4-basisgen Säuren wie z.B. Pyromellith und aromatischen Diaminen, wie z.B. Diaminodiphenyloxid:

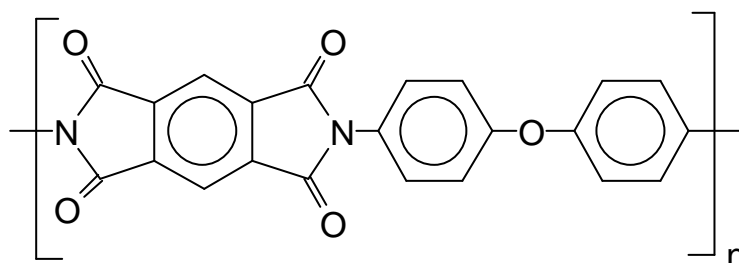


Bild 4: Strukturformel von Polypyromellith-Imid, einem technisch als Kleber einsetzbaren Polyimid

Polybenzimidazole sind Kondensationsprodukte aus aromatischen Tetraminen mit Dicarbonsäureestern.

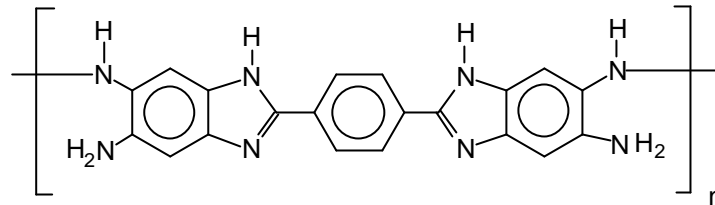


Bild 5: Strukturformel eines Polybenzimidazols

Die Verarbeitung von Polyimiden und Polybenzimidazolen ist sehr aufwendig, da Aushärte-temperaturen zwischen ca. 230 und 300°C bei Haltezeiten von 1 h unter hohen Anpreßdrücken notwendig sind. Die als Klebstoffe eingesetzten Polyimid-Vorkondensate müssen zudem wegen ihrer Unbeständigkeit bei -20°C gelagert werden [4].

Für die Langzeitanwendung bei höchsten Temperaturen (über 300°C) sind auch Polybenzimidazole und Polyimide aufgrund des verstärkt einsetzenden chemischen Abbaus nur noch bedingt geeignet. Aufgrund der ungünstigen Verarbeitungseigenschaften und des hohen Preises sind diese Hochleistungspolymere zum Binden von Glasfasern praktisch ungeeignet.

2.4.2 Silikone

Bei den Silikonen sind die Monomere durch Si-O-Bindungen (Siloxanbindungen) zum Polymer verknüpft. Die Polymere besitzen prinzipiell folgenden Aufbau [11, 12, 13]:

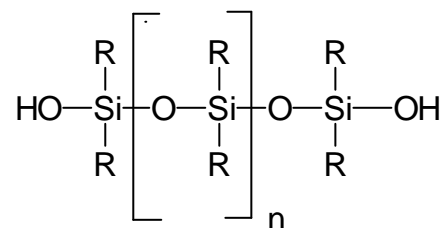


Bild 6: Allgemeine Strukturformel der Silikone (R sind meist Methyl- oder Phenylreste)

Es handelt sich also um vollständig oder überwiegend linear aufgebaute Diorganopolysiloxane. Die Substituenten R sind meistens Methylgruppen, seltener auch Phenylgruppen. Da die Bruttozusammensetzung dieser Polysiloxane R_2SiO der Formel der organischen Ketone R_2CO entspricht, wurden sie von ihrem Entdecker (Frederick S. Kipping) „Silicone“ (Silico-Ketone) genannt [14].

Für die Aushärtung zu Klebschichten werden Vernetzer (RSiX_3) zugesetzt, die je Monomer drei hydrolysierbare Gruppen X besitzen (z.B. X = Amino ($-\text{NH}_2$), Acetoxy ($-\text{OOC}-\text{CH}_3$), Alkoxy ($-\text{O}-\text{R}$), Säureamid ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}$)).

Aufgrund ihrer anorganischen Grundstruktur besitzen Silikone gegenüber den rein organischen Klebstoffen eine erhöhte Temperaturbeständigkeit (Dauertemperaturbeständigkeiten bis $200\text{ }^\circ\text{C}$, kurzzeitig bis $300\text{ }^\circ\text{C}$). Dies ist eine Folge der höheren Bindungsenergie der Si-O-Bindung (444 kJ/mol) gegenüber der C-C-Bindungsenergie von 345 kJ/mol [4, 14, 15]. Jedoch bestehen z.B. Dimethylpolysiloxane zu ca. 40 Masse-% aus organischen Gruppen. Daher ist auch hier die Temperaturbeständigkeit wesentlich geringer als bei einem rein anorganischen Bindemittel und im Sinne der Zielsetzung (Kap. 3) zum Binden von Glaswolle nicht ausreichend.

Zur Erzielung besserer Temperaturbeständigkeiten und eines günstigeren Verhaltens im Brandfall müssen derzeit anorganische Bindemittel eingesetzt werden. Deren Verwendung zur Herstellung von Dämmstoffen ist in Kap. 2.5 beschrieben.

2.5 Anorganisch gebundene Dämmstoffe

In Verbindung mit anorganischen Bindemitteln sind Dämmstoffe bekannt, die in die Baustoffklassen A1 (jeweils nach DIN 4102 [71]) eingereiht werden können. Als Grundstoff dienen meistens anorganische Leichtpartikel wie Perlit, Vermiculit oder Flugasche, Silikatschäume und dergleichen in Verbindung mit anorganischen Bindemitteln wie Zement, Wasserglas, gelöschtem Kalk, Gips, Monoaluminiumphosphat, Monocalciumphosphat, sek. Magnesiumphosphat, Ammoniumpolyphosphat sowie Boraten und basischen Aluminiumsalzen [16].

Solche anorganisch gebundenen Dämmstoffe haben jedoch ein relativ hohes Raumgewicht, sind unflexibel und unelastisch. Auch ist die Herstellung aufwendig und die fehlende Elastizität führt in jedem Fall zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Verarbeitung. Auch bei Anwendungen, bei denen ständige Vibrationen auftreten, ist der Einsatz anorganisch gebundener Dämmstoffe aufgrund ihrer Sprödigkeit begrenzt [18].

In der Vergangenheit hat es bereits verschiedene Versuche gegeben, die Verwendung von anorganischen Bindemitteln zu verbessern, um verarbeitbare Dämmstoffe zu erhalten, die auch bei Temperaturen über $200\text{ }^\circ\text{C}$ unverändert bleiben bzw. die Baustoffklasse A1 erreichen.

Hierbei wurden einige Ansätze gemacht, durch Optimierung des Aufbaus der Dämmstoffe bzw. der bei der Herstellung verwendeten Verfahrenstechnik unter Verwendung der oben ge-

nannten bekannten anorganischen Bindemittel eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit der Produkte zu erreichen [16, 17, 18]. So wurde beispielsweise die mechanische Festigkeit eines Dämmstoffs aus anorganischen Leichtpartikeln wie Perlit und den o.g. Bindemitteln durch den Einbau von Glasfasernetzen verbessert [16]. In [17] ist ein Wärmeisolierkörper aus einem fein verteilten anorganischen Isoliermaterial beschrieben, dem Mineralfaserwolle zuge­setzt ist und der durch ein organisches oder eines der o.g. anorganischen Bindemittel gehär­tet ist. Die Vorteile dieser Erfindung liegen in der Verfahrenstechnik, bei der die feingemahle­nen Teilchen des festen Bindemittels mit einem Dispergiermittel besonders homogen verteilt werden, nicht jedoch in der Wahl des Bindemittels an sich. Mit diesen Materialien kann nicht eine solche Elastizität wie mit phenolharzgebundenen Glasfaserdämmatten erreicht werden. In [18] wird der Versuch beschrieben, einen Dämmstoff mit einer Temperaturbeständigkeit > 300°C in seinen mechanischen Eigenschaften so zu verbessern, daß er für Anwendungen im KFZ-Bereich, bei denen Vibrationen auftreten, eingesetzt werden kann. Hierfür wird ein Mehr­schichtaufbau aus wechselweise anorganisch (o.g. Bindemittel) und organisch (Phenol­Formaldehydharze) gebundenen Mineralfasern verwendet. Diese Vorgehensweise ist sehr aufwendig und somit Spezialanwendungen vorbehalten.

Neben den oben genannten Patenten, in denen auf die Optimierung des Aufbaus von Dämm­stoffen und der bei der Herstellung verwendeten Verfahrenstechnik eingegangen wird, sind nur wenige Patente bekannt, in denen der Einsatz hochtemperaturbeständiger Bindemittel auf anorganischer Basis zum Binden von Glasfasern beschrieben wird. Ein Beispiel ist ein Bin­demittel, das aus in Wasser angemaischtem Kieselgur besteht [3] und zum Binden von Mine­ralwolle aus gereinigten Einzelmineralfasern eingesetzt wird. Kieselgur ist wasserhaltiges, amorphes SiO_2 , das vorzeitlichen Infusorien (Aufgußtierchen) und Diatomeen (Kieselalgen) entstammt [14]. Ein Nachteil von Kieselgur ist, daß es als Bindemittel schlecht verfügbar bzw. teuer ist. Daher wird ein Gemisch aus Kieselgur und Bentonit (wichtiger Rohstoff für kerami­sche Materialien, Hauptmineral Montmorillonit) eingesetzt, was jedoch die Festigkeit der ent­sprechend hergestellten Dämmstoffe verringert. Diese kann durch Variation des Verhältnis­ses von Kieselgur und Bentonit eingestellt werden. Die damit hergestellten Platten und Form­teile sind für die Baustoffklasse A1 (DIN 4102 [71]) zugelassen, jedoch sind diese wesentlich unflexibler und spröder als die bekannten phenolharzgebundenen Glasfaserdämmstoffe. Au­ßerdem ist ihre Herstellung aufgrund der ungünstigen Verarbeitungseigenschaften des Bin­demittels aufwendig.

Für Dämmstoff-Formkörper aus granulatformigen Massen wie z.B. Holzgranulat in Mehlform sind Bindemittel aus einer Mischung aus Wasserglas und Latex (Styrol-Butadien-Dispersion)

bekannt, mit denen eine Einordnung in die Baustoffklasse A1 nach DIN 4102 [71] erreicht wird [19]. Diese Masse hat jedoch den Nachteil, daß zu ihrem Abbinden eine Wärmebehandlung von 6 Stunden bei 150 °C notwendig ist.

Auch im Gießereibereich werden zum Binden von Sandformen und -kernen neben organischen auch anorganische Bindemittel und sogenannte Hybridbinder eingesetzt.

Alkalisilikatlösungen (Wassergläser) [20] sind wegen ihrer ohne weitere Modifizierung zu großen Sprödigkeit, aber hauptsächlich auch wegen des basischen pH-Werts nicht zur Herstellung von Glasfaserdämmatten geeignet. Ethylsilikathydrolysate [21, 22] (z.B. die kommerziell erhältliche Produktgruppe Silester² von Monsanto) werden z.B. als Binder für Zinkfarben oder zum Binden von Sandformen und -kernen im Gießereibereich eingesetzt, bilden jedoch keine Klebfilme, die gleichzeitig dick und flexibel genug zum Verkleben von 5-10 µm dicken Glasfasern sind.

Auch wäßrige Kieselsole sind als Bindemittel im Gießereibereich geeignet (z.B. Produktgruppe Syton⁷ von Monsanto, Levasil⁷ von Bayer, Ludox⁷ von Dupont), sie müssen jedoch zur Erzielung ausreichender Bindefestigkeiten bei hohen Temperaturen (>950°C) gebrannt werden.

Um die Vorteile der Bindungen mit kolloidalen Kieselolen (hohe Bindungsstärke) und Ethylsilikaten (schnelle Aushärtung) zu kombinieren, wurden Hybridbinder entwickelt, die eine hohe Wärmebeständigkeit und hohe Bindungsstärke bei schneller Aushärtung besitzen sollen. Diese sowohl kolloidales SiO₂ als auch hydrolysierte Kieselsäureester (z.B. TEOS) enthaltenden Bindemittel bestehen im ausgehärteten Zustand ausschließlich aus SiO₂ und sind für Anwendungen, bei denen die Ausbildung flexibler Klebfilme gefordert wird, nicht geeignet [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30].

Desweiteren sind Hybridbinder beschrieben, bei denen neben dem Kieselol statt den Kieselsäureestern (wie z.B. TEOS) Alkyltrialkoxysilane (z.B. MTEOS) bzw. Gemische von Alkyltrialkoxysilanen mit Kieselsäureestern eingesetzt werden [31, 32, 33, 21]. Der Einsatz der Alkyltrialkoxysilane dient zur Erzielung einer verbesserten Haltbarkeit des Bindemittels und zur Erhöhung der Grünfestigkeit der gebundenen Gußformen. Die Möglichkeit der Verwendung eines solchen Bindemittels zur Herstellung von Faserdämmstoffen ist jedoch nicht beschrieben.

Desweiteren sind wäßrige Emulsionen von Organopolysiloxanen und Emulgiermitteln beschrieben. Diese können zur Hydrophobierung von mineralischen Baustoffen und anorganischen Bindemitteln eingesetzt werden [34, 35]. Daneben sollen sie sich auch als Bindemittel

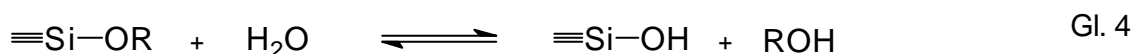
für anorganische faserige Stoffe eignen, ein großtechnischer Einsatz bei der Herstellung von Glasfaserdämmstoffen findet jedoch nicht statt. Eine Hochtemperaturbeständigkeit der von der Struktur her den Siliconen sehr ähnlichen Bindemittel ist nicht erwähnt.

Offensichtlich existiert derzeit kein Bindemittel für Glasfaserdämmstoffe, welches die Vorteile von organischen Polymeren, insbesondere die Flexibilität und die Verarbeitbarkeit (niedrige Viskosität, schnelle thermische Aushärtung), und die Hochtemperaturbeständigkeit anorganischer Bindemittel, in sich vereinigt und zudem kostengünstig und großtechnisch einsetzbar ist.

Für die Entwicklung eines neuen Bindemittels, welches diese Anforderungen erfüllt, scheint der Weg über die Untersuchung anorganisch-organischer Hybridmaterialien aussichtsreich. Zur Maßschneiderung eines solchen Materials auf molekularer Ebene bietet sich der in Kap. 2.6 beschriebene Sol-Gel-Prozeß an.

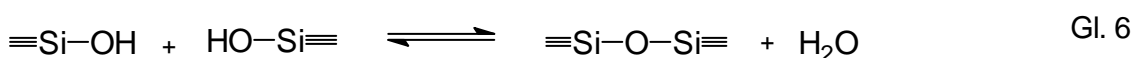
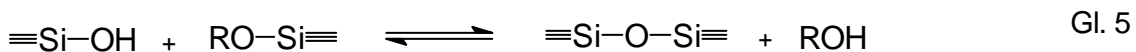
2.6 Der Sol-Gel-Prozeß

Der Sol-Gel-Prozeß ist ein Verfahren, das die Synthese von maßgeschneiderten anorganischen Polymeren aus einfachen monomeren Vorstufen (Precursorn) erlaubt [36, 37, 38]. Als Precursor dienen Metallalkoxide $M(OR)_x$ ($M = Si, Sn, Ti, Zr, Al, Mo, V, W, Ce$, $OR = OC_nH_{2n+1}$), die über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen zu Metall-Oxo-Polymeren umgesetzt werden. Der erste Reaktionsschritt, die Hydroxylierung des Metallalkoxids durch Hydrolyse der Alkoxygruppen, verläuft nach folgendem Schema, hier am Beispiel eines Siliciumalkoxids:



Gl. 4: Hydrolyse eines Siliciumalkoxids

Die bei der Kondensation ablaufende Si-O-Si-Bindungsknüpfung findet entsprechend folgendem Schema auf zwei unterschiedliche Arten statt:



Gl. 5 und Gl. 6: Kondensation einer Hydroxy- mit einer Alkoxygruppe bzw. zweier Hydroxygruppen

Bei der Entwicklung neuer Werkstoffe für spezielle Problemlösungen können mit dem Sol-Gel-Verfahren aufgrund der großen Bandbreite der Syntheseparameter gezielt Eigenschaften eingestellt und optimiert werden. Oftmals werden Siliciumkomponenten als Precursor eingesetzt und so Werkstoffe auf der Basis von silikatischen Netzwerken erzeugt.

Ausgehend von dem Precursor Tetraethoxysilan (TEOS) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ gelangt man zu einem dreidimensionalen SiO_2 -Netzwerk, dessen Grundbaustein ein $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder ist. Zur Modifizierung des Netzwerks kann nun Si teilweise durch andere Elemente wie z.B. Al, Ti, Zr substituiert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Netzwerkmodifikation ist die Substitution von Siloxanbindungen (-Si-O) durch direkt an Silicium gebundene organische Reste wie z.B. Methyl-, Phenyl-, Vinylgruppen etc. Dadurch gelangt man zu organisch modifizierten Silicaten, sogenannten Ormoceren (Organically modified ceramics). Der Auswahl der organischen Reste und der möglichen Anwendungen ist hier kaum eine Grenze gesetzt. Als Beispiel seien hier die Kratzfest-Beschichtung von Polymeren sowie hydrophile und hydrophobe Funktionsschichten erwähnt.

Ein Prinzip zur weiteren Modifizierung von anorganisch-organischen Polymeren basiert auf dem Einbau von oberflächenfunktionalisierten oxidischen Partikeln in die Polymermatrix. Die dadurch entstehenden nanoskalig modifizierten Polymere („Nanomere[®]“) sind sogenannte grenzflächendeterminierte Materialien, da die Werkstoffeigenschaften maßgeblich durch die Wechselwirkungen an der Grenzfläche Partikel-Matrix bestimmt werden.

Es kann zusammengefaßt werden, daß über das Sol-Gel-Verfahren ein breites Spektrum an Werkstoffen mit Eigenschaften von glasartig (hart, spröde) bis weich erzeugt werden kann.

2.7 Ausgangsbasis für die Entwicklung eines hochtemperaturbeständigen Sol-Gel-Bindemittels für Glaswolle

Frühere Arbeiten zeigten, daß man durch dünne SiO_2 -Beschichtungen (Dicken im unteren Mikrometerbereich) mit einer im Vergleich zum Substrat hohen T_g Glasfaserartikel wirksam vor einer Verformung bei Temperaturen schützen kann, die die T_g des Grundglases überschreiten [48, 39]. Basis für eine solche Beschichtung ist ein Beschichtungssol aus hydrolysierten und teilweise kondensierten Kieselsäureestern. Bei der Applikation solcher Sole auf Glasgewebe zeigte sich, daß neben der thermischen Verstärkungswirkung auch noch eine Versteifung des Gewebes durch die Verknüpfung von Fasern an den Kreuzungspunkten stattfinden kann. Beschichtete Gewebe konnten ohne Abplatzen der Schicht gebogen werden, was als Hinweis auf die flexiblen Eigenschaften der Schicht gewertet werden kann.

Im Vergleich zu einem Hydrolysat aus Tetraethylorthosilikat (TEOS) konnte die Flexibilität des aus dem Beschichtungssol erzeugten Gels durch den teilweisen Ersatz von TEOS durch einen alkylmodifizierten Precursor (Methyltriethoxysilan) erhöht werden. Durch den zusätzlichen Einbau nanoskaliger SiO_2 -Partikel wurde die bei der Verdichtung des Gels stattfindende Schrumpfung verringert, was zusammen mit der beschriebenen Flexibilisierung dazu führte, daß durch einen einzigen Beschichtungsschritt mit nachfolgender Verdichtung bei 500°C auf einem flachen Glassubstrat rißfreie SiO_2 -Schichten bis zu einer Dicke von $8\ \mu\text{m}$ erzeugt werden konnten. Der Schutz vor einer Verformung des Glassubstrates bei Temperaturen oberhalb dessen T_g wurde erklärt durch die Korsettwirkung des auf SiO_2 basierenden Beschichtungsmaterials sowie eine kontrollierte Schrumpfung durch Abbau von Mikroporosität, die zuvor durch die thermische Oxydation der Methylgruppen entstanden war.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Entwicklung eines neuen Bindemittels auf SiO_2 -Basis nach dem Sol-Gel-Prozeß begonnen.

In einem ersten Praxisversuch im Vorfeld dieser Arbeit sollte das eingangs beschriebene, zur Erhöhung der thermischen Stabilität von Glasfasergeweben entwickelte Sol zur Bindung von Glaswolle benutzt werden. Dazu wurde es in einem Homogenisator mit Wasser emulgiert und in einer Anlage ähnlich der in Bild 1 (s. S. 4) dargestellten auf Glaswolle aufgesprüht. Bei dem verwendeten Sol handelte es sich um den am INM als Beschichtungssol etablierten Nanokomposit „MTKS“, bestehend aus MTEOS (Methyltriethoxysilan), TEOS (Tetraethoxysilan) im Stoffmengenverhältnis 4:1 sowie Kieselol mit einer spezifischen Oberfläche von $300\ \text{m}^2/\text{g}$ und 30 % Feststoffgehalt (Bayer Levasil 300/30) und einer starken Mineralsäure, so daß der Anteil des Kieselols am gesamten SiO_2 -Gehalt des Sols 24,8 Stoffmengen-% beträgt. Dieses Sol besitzt einen ROR-Wert von 0,8, d.h. 0,8 mol Wasser je mol Alkoxygruppen. Entsprechend der in Kap. 4.1.6 eingeführten systematischen Nomenklatur für die in dieser Arbeit untersuchten Solzusammensetzungen wird das Sol hier als MTKS 300/30-0,8 benannt.

Es zeigte sich, daß mit dieser Binderkomposition keine zusammenhängenden Dämmatten erzeugt werden konnten. Die Glaswolle zeigte keinen Zusammenhalt. Auf der Faser hatten sich keine Klebfähnchen, sondern lediglich spröde Gelbröckchen gebildet. Bild 7 zeigt eine Probe der im Praxisversuch mit dem Sol MTKS 300/30-0,8 besprühten Glaswolle.

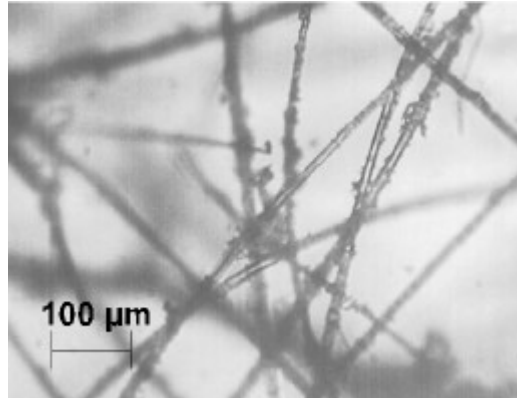


Bild 7: Lichtmikroskopische Aufnahme von im Praxisversuch mit MTKS 300/30-0,8 besprühter Glaswolle (zur Nomenklatur s. Kap. 4.1.6)

Man erkennt hier die ca. 5..10 µm dicken Glasfasern, auf denen sich Gelbröckchen abgetrennt haben. Die an den Faser-Kreuzungspunkten erwünschten Klebfähnchen haben sich nicht gebildet. Dieses Ergebnis soll anhand des Verarbeitungsprozesses in der Anlage erklärt werden (vgl. Kap. 2.2, S. 3):

Im Fallschacht findet unmittelbar nach dem Aufsprühen der Bindemittlemulsion auf die noch heißen Glasfasern ein spontanes Verdampfen des Lösemittels statt. Durch diesen Aufkonzentrierungsschritt kommt es verstärkt zur Kondensation des Bindemittels.

Eine Erklärung für die Bildung von Bindemittelbröckchen auf den Fasern ist eine zu frühe Gelierung des Sols bereits beim Aufsprühen bzw. im Fallschacht, besonders unter der Einwirkung des im Überschuß zugegebenen Prozeßwassers. Daher ergab sich als technische Zielsetzung, das Aushärteverhalten des Sol-Gel-Binders an die Gegebenheiten der Glaswolleproduktion anzupassen.

3 ZIELSETZUNG UND LÖSUNGSANSATZ

Das Ziel der Arbeit ist es, neue, thermisch beständigere Bindemittel für Glasfaserprodukte zu entwickeln und deren Eignung in Labor- und Praxistests zu überprüfen. Die wissenschaftliche Zielstellung der Arbeit umfaßt die strukturelle und mechanische Charakterisierung der entwickelten Bindersysteme, die Aufstellung eines Strukturmodells und dessen Korrelation zu den makroskopischen Eigenschaften. Hierzu sollen Methoden wie z.B. NMR-Spektroskopie, Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS), Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), Messung von Vickershärte und Elastizitätsmodul u.a. sowie spezielle, im Rahmen dieser Arbeit zu entwickelnde Charakterisierungsmethoden, eingesetzt werden.

Die parallel dazu verfolgte technische Zielsetzung ergibt sich aus dem für den praktischen Einsatz des Bindemittels gegebenen Anforderungsprofil:

- ?? Die Temperaturbeständigkeit der Glaswolleprodukte (z.B. Rohrschalen) soll deutlich erhöht werden. Die gewünschte Grenzbelastbarkeit ist durch die T_g des Glases mit ca. 500 °C gegeben.
- ?? Die gebundene Faser muß als Baustoff den Anforderungen der Baustoffklasse A1 (DIN 4102 [71]) entsprechen. Der Erfüllung dieser Norm steht bisher das Phenol-Formaldehydharz entgegen, das beim Zulassungstest brennbare Gase entwickelt.
- ?? Der neue Binder soll ähnliche Verarbeitungsmerkmale besitzen wie Phenolharz, so daß keine größeren Modifizierungen an der Produktionsanlage notwendig sind.

Die Realisierung der beschriebenen Zielsetzung soll aufgrund der vorhandenen Ausgangsbasis mit einem Bindemittel erreicht werden, welches nach dem Sol-Gel-Verfahren aus organisch modifizierten Silanen und kolloidalem SiO_2 aufgebaut werden soll.

Dabei sind Benetzung, Aushärteverhalten und Flexibilität des Bindemittels die für die praktische Anwendung einzustellenden Faktoren. Die Optimierungen sollen erreicht werden durch die Variation des Kondensationsgrades, des Anteils und der Größe der Partikel, der Katalysatoren und der allgemeinen Zusammensetzung.

Der zur Netzwerkmodifizierung eingesetzte Organikanteil soll dabei aufgrund der geringen Hochtemperaturstabilität organischer Gruppen so gering wie möglich eingestellt werden, jedoch so hoch wie nötig sein, um eine ausreichende Flexibilität der Bindemittelmatrix zu erzielen.

4 ERGEBNISSE

4.1 Entwicklung eines Bindemittels auf der Basis MTEOS, TEOS, Kieselsool

4.1.1 Vorbemerkungen

Die Eignung eines Solsystems als Bindemittel für Glasfasern hängt von verschiedenen Faktoren ab. Erstens muß die Bindemittelmatrix eine ausreichende Flexibilität aufweisen, um beim Aushärten nicht zu reißen, und zweitens muß die Gelierzeit so an den Verarbeitungsprozeß angepaßt sein, daß die Verfestigung des Bindemittels unter den gegebenen Bedingungen erst nach dem Auftreffen auf die Faser stattfindet, um eine optimale Benetzung zu ermöglichen. Dies muß auch noch dann der Fall sein, wenn das Bindemittel beim Versprühen mit Wasser in Berührung kommt oder sogar mit Wasser im Überschuß emulgiert und als wäßrige Emulsion versprüht wird.

Bei der Einstellung dieser Faktoren wurde zunächst ohne Berücksichtigung von Gelierzeit und Wasserverträglichkeit durch Variation des Verhältnisses MTEOS : TEOS der Organikgehalt und somit die Flexibilität der Matrix optimiert (Kap. 4.1.2). Daraufhin wurden Gelierzeit und Wasserverträglichkeit des Systems untersucht und optimiert (Kap. 4.1.3 und 4.1.4).

4.1.2 Optimierung der Flexibilität und des Benetzungsverhaltens durch Variation des Verhältnisses MTEOS : TEOS

Um zunächst die Flexibilität der Bindemittelmatrix zu optimieren, wurde das Verhältnis von MTEOS zu TEOS im Bereich von 0 bis 100 Stoffmengen-% MTEOS in Zwischenschritten von jeweils 10 % variiert. Die Sole wurden wie im experimentellen Teil beschrieben (Kap. 6.3.1) auf Glaswolle gesprüht und damit gebundene Glaswolleproben hergestellt. Mit diesen Solen (Sole Nr. 1-11) wurde in ersten Tests der Zusammenhalt der Proben und die Benetzung der Fasern beurteilt. Die Benetzung der Fasern wurde durch Betrachtung der Proben unter dem Mikroskop beurteilt, eine Bewertung des Zusammenhalts erfolgte im Handversuch (Qualitative Bewertung durch Ziehen und Biegen). Einen Überblick gibt Tabelle 2.

Tabelle 2: Beurteilung gebundener Glaswolle unter Variation des MTEOS-TEOS-Verhältnisses; Vorschriften für Solsynthese und Probenpräparation: Kap. 6.2.1 und 6.3.1; Aushärtung bei 140 °C; ROR-Wert 0,8

Sol Nr.	Stoffmengenverh. MTEOS : TEOS	Anteil SiO ₂ aus Silanen [Stoffmengen%]	Anteil SiO ₂ aus Kieselsol [Stoffmengen%]	Visuelle Beurteilung des festen Bindemittels auf der Faser (Lichtmikroskop)	Beurteilung der Glaswolleprobe
1	0 : 100	70,8	29,2	spröde Bröckchen	kein Zusammenhalt, staubt stark
2	10 : 90	71,4	28,6	wie Nr. 1	wie Nr. 1
3	20 : 80	71,9	28,1	wie Nr. 1	wie Nr. 1
4	30 : 70	72,4	27,6	wie Nr. 1	wie Nr. 1
5	40 : 60	73,0	27,0	wie Nr. 1	wie Nr. 1
6	50 : 50	73,5	26,5	spröde, gerissene Filme	schlechter Zusammenhalt, staubt stark
7	60 : 40	74,1	25,9	wie Nr. 6	wie Nr. 6
8	70 : 30	74,7	25,3	intakte Klebefähnchen	guter Zusammenhalt
9	80 : 20	75,2	24,8	intakte Klebefähnchen	guter Zusammenhalt, staubt kaum
10	90 : 10	75,8	24,2	wie Nr. 11	wie Nr. 9
11	100 : 0	76,2	23,8	Klebefähnchen und runde Tropfen „wie aufgereichte Perlen“, schlechtere Benetzung als bei Nr. 9	wie Nr. 9

Der Stoffmengenanteil des Kieselsols am Gesamt-SiO₂-Gehalt ist nicht konstant, da hier der ROR-Wert konstant gehalten wurde und mit steigendem MTEOS-Anteil weniger hydrolysierbare Alkoxygruppen vorhanden sind und somit weniger Kieselsol zur Hydrolyse gebraucht wird.

Die folgenden Bilder zeigen mikroskopische Aufnahmen der in Tabelle 2 beschriebenen Glaswolleproben:

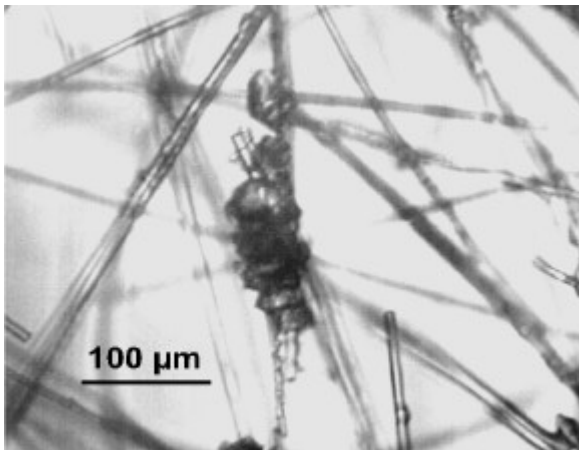


Bild 8: Ausschnitt einer mit Sol Nr. 1 (100 % TEOS) ausgehärteten Glaswolleprobe

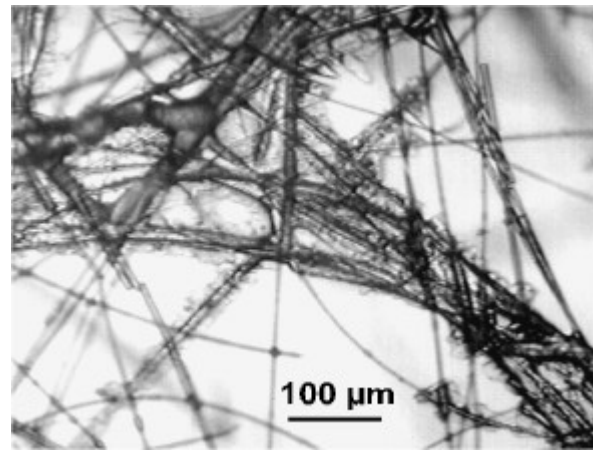


Bild 9: Ausschnitt einer mit Sol Nr. 6 (50 % TEOS, 50 % MTEOS) ausgehärteten Glaswolleprobe

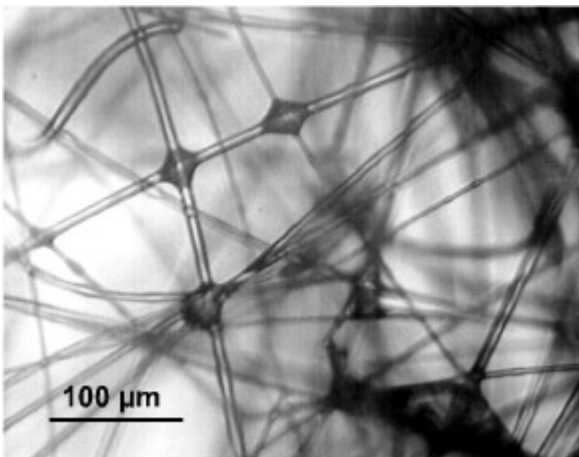


Bild 10: Ausschnitt einer mit Sol Nr. 9 (20 % TEOS, 80 % MTEOS) ausgehärteten Glaswolleprobe

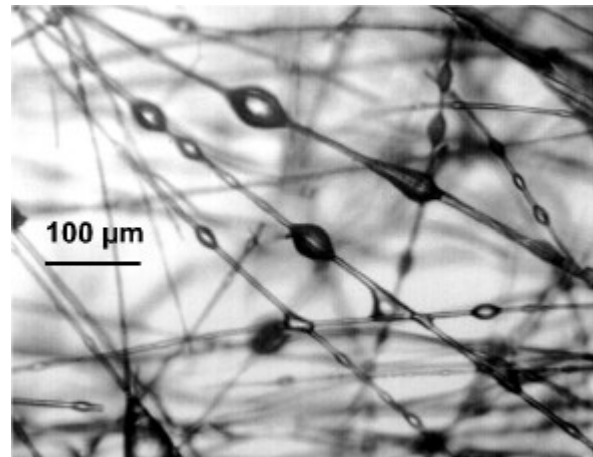
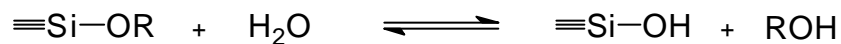


Bild 11: Ausschnitt einer mit Sol Nr. 11 (100 % MTEOS) ausgehärteten Glaswolleprobe

Ausgehärtete Proben mit einem MTEOS-Anteil zwischen 0 und ca. 60 Stoffmengen-% besitzen einen schlechten Zusammenhalt und stauben stark. Dies ist auf die Sprödigkeit der gebildeten Klebefilme zurückzuführen. Beim MTEOS ist im Vergleich zu TEOS eine der vier -O-Et-Gruppen durch -CH₃ ersetzt. Daher kann mit MTEOS nur eine Vernetzung an drei Vernetzungsstellen stattfinden, was die Flexibilität des gebildeten SiO₂-Netzwerks erhöht. Erst bei einem MTEOS-Anteil zwischen 70 und 100 Stoffmengen-% (bezogen auf MTEOS und TEOS) ist die Elastizität der Klebefilme hoch genug, um nicht beim Aushärten bzw. bei leichter mechanischer Belastung zu reißen und sich als Staub von der Faser zu lösen. Ab einem MTEOS-Anteil von ca. 90 Stoffmengen-% verschlechtert sich die Benetzung der Fasern, was

auf das hydrophobe Verhalten des Sols aufgrund des hohen Anteils an Methylgruppen zurückzuführen ist.

Bei einem Stoffmengenverhältnis von MTEOS zu TEOS 80 : 20 ergibt sich ein optimales Sprühbild mit Klebefähnchen an den Kreuzungspunkten der Fasern. Für die weiteren durchzuführenden Optimierungen wurde daher als Ausgangsbasis von der Solzusammensetzung Nr. 9 ausgegangen (MTKS 300/30-0,8 zur Nomenklatur s. Kap. 4.1.6). Es handelt sich hierbei um dasselbe Sol, welches sich im Praxisversuch bei der Firma Pfeleiderer Dämmstofftechnik als ungeeignet zum Einsatz in der Produktionsanlage erwiesen hatte. Das läßt darauf schließen, daß ein Sol der beschriebenen Zusammensetzung zwar prinzipiell als Bindemittel für Glaswolle geeignet ist, jedoch bei der Emulgierung mit Wasser im Überschuß seine Eigenschaften so stark ändert, daß sich auf den Fasern keine Klebefähnchen, sondern lediglich spröde Bindemittelbröckchen ausbilden (vgl. Bild 7). Der Einfluß des Wassers auf den Ablauf des Sol-Gel-Prozesses kann anhand des Hydrolysegleichgewichts der Siliciumalkoxide erklärt werden:



Gl. 4: Hydrolyse eines Siliciumalkoxids

Das Hydrolysegleichgewicht der Alkoxysilane wird durch das im Überschuß vorhandene Wasser auf die Seite des hydrolysierten Produkts verschoben. Dadurch werden verstärkt Si-OH-Gruppen zur Verfügung gestellt und somit auch die Kondensationsreaktionen derart beschleunigt, daß die Gelierung des Sols bereits beginnt, bevor es auf die Faser auftrifft bzw. bevor die besprühte Glaswolle in den Ofen gelangt. Dadurch findet keine Benetzung der Fasern statt und das bereits abreagierte Gel ist nicht mehr imstande, eine Bindung zwischen den Fasern zu erzeugen.

Um dies zu unterbinden, wurden verschiedene Versuche zur Verlängerung der Gelierzeit der Sole und damit zur Erhöhung der Wasserverträglichkeit durchgeführt.

4.1.3 Einführung der B-Zeit als Vergleichsgröße für die Gelierzeit

Als Meßgröße für die Gelierzeit von Phenolharzen hat sich in der Industrie die sog. „B-Zeit“ etabliert. Die Bezeichnung ist von der Kondensationsstufe „B“ des Phenolharzes abgeleitet (s. Kap. 2.3). Die B-Zeit gibt die Gelierzeit eines Phenolharz-Bindemittels auf einer 140°C heißen Platte an. Daher wurde in den vorliegenden Untersuchungen ebenfalls versucht, Sol-Gel-Bindemittel mit dieser Methode zu charakterisieren.

Bei der Messung der „B-Zeit“ von alkoholischen Sols kocht zunächst der darin enthaltene Alkohol unter Schäumen auf und während bzw. nach dessen Verdampfung findet die Gelierung des Sols statt. In Tabelle 3 ist die Gelierzeit bei 140°C des im vorausgegangenen Praxisversuch als Bindemittel für Glasfasermatten getesteten Sols (MTKS 300/30-0,8) im Vergleich zur gemessenen B-Zeit von Phenol-Formaldehydharzen angegeben.

Tabelle 3: B-Zeiten für Phenolharzlösungen im Vergleich zu einem Bindemittelsol aus MTEOS, TEOS und Kieselsol (MTKS 300/30-0,8, Synthese Kap. 6.2.1; Phenolharzlösungen, Herstellung Kap. 6.2.5)

untersuchtes System	B-Zeit [s]
Phenolharz mit Harnstoff, ohne Härter	210
Phenolharz mit Harnstoff, mit Härter*	180
MTKS 300/30-0,8 (Sol Nr. 9)	10

*Als Härter wird eine wäßrige Lösung von Ammoniumsulfat verwendet, das mit Formaldehyd aus dem Harz zu Hexamethylentetramin (Urotropin) reagiert. Hexamethylentetramin wirkt als Vernetzer für Phenolharze.

Schon aus der im Vergleich zu Phenolharz sehr kurzen B-Zeit des Sols ohne weitere Wasserzugabe kann auf eine zu schnelle Gelierung, vor allem nach der Emulgierung mit Wasser, geschlossen werden. Daher wurden, wie in den folgenden Kapiteln beschrieben, an dem Sol verschiedene Modifizierungen vorgenommen, um die Gelierzeit zu verlängern.

4.1.3.1 Verlängerung der Gelierzeit durch Einbau von Phenylsilan

In früheren Arbeiten am INM [40] konnte gezeigt werden, daß der teilweise Ersatz von MTEOS (Methyltriethoxysilan) durch PTMOS (Phenyltrimethoxysilan) in Solsystemen aus MTEOS, TEOS und Kieselsol eine Verlängerung der Gelierzeit bewirkt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Auswirkungen des Einbaus von Phenyltrimethoxysilan in MTKS 300/30-0,8 (Sol Nr. 9) auf dessen Gelierzeit untersucht.

MTEOS wurde durch PTMOS in Anteilen von 5 bis 20 Stoffmengen% ersetzt. Die Zusammensetzung dieser Sole sowie die unmittelbar nach der Solsynthese gemessene Gelierzeit bei 140°C sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4 Vergleich der Gelierzeit bei 140°C von Solen aus MTEOS, PTMOS, TEOS, Kieselzol unter Variation des Verhältnisses MTEOS : PTMOS, ROR-Wert 0,80, Synthese Kap. 6.2.2

Sol Nr.	Stoffmengenverhältnis MTEOS : PTMOS : TEOS	Anteil SiO ₂ aus Silanen [Stoff- mengen%]	Anteil SiO ₂ aus Kieselzol [Stoff- mengen%]	Gelierzeit bei 140°C [s]
9	80 : 0 : 20	75,2	24,8	10
12	75 : 5 : 20	75,2	24,8	10
13	70 : 10 : 20	75,2	24,8	15
14	65 : 15 : 20	75,2	24,8	20
15	60 : 20 : 20	75,2	24,8	20

Durch den Einbau von PTMOS konnte hier eine Verlängerung der Gelierzeit erreicht werden. Dies kann durch eine sterische Hinderung der Kondensation durch den voluminösen Benzolring des Phenylsilans erklärt werden. Der Effekt war jedoch, wie aus Tabelle 4 ersichtlich, nicht ausreichend (Erhöhung von 10 s auf 20 s, im Vergleich zu 180 s für Phenolharz). Daher wurde versucht, eine weitere Verlängerung der Gelierzeit durch die Absenkung des Wassergehalts der Sole zu erreichen (s. Kap. 4.1.3.2).

4.1.3.2 Verlängerung der Gelierzeit durch Senkung des Wassergehalts der Sole

Da durch den Einbau von 15 bzw. 20 % PTMOS in ein Sol aus MTEOS, TEOS und Kieselzol mit einem ROR-Wert von 0,8 lediglich eine Verlängerung der Gelierzeit bei 140°C von 10 auf 20 s (im Gegensatz zu 180 s für Phenolharz mit Harnstoff und Härter, s. Kap. 4.1.3.1) erreicht werden konnte, sollte untersucht werden, ob eine weitere Verlängerung der Gelierzeit durch eine Verringerung des bei der Synthese verwendeten Wassers bewirkt werden kann.

Da das in die Sole eingebrachte Wasser ausschließlich aus dem Kieselzol stammt, wird eine Senkung des Wassergehalts durch eine Reduzierung des Kieselzolanteils in den Solen durchgeführt. Für die Sole Nr. 16-19 (5 bis 20 % PTMOS) wurde der Kieselzolgehalt so eingestellt, daß sich ein Stoffmengenanteil von 20 % SiO₂ aus dem Kieselzol bezogen auf den Gesamt-SiO₂-Gehalt des Sols ergibt. Dieser Zusammensetzung entspricht bei der Verwendung eines Kieselzols mit einem Feststoffgehalt von 30 % ein ROR-Wert von 0,61. Die Zusammensetzungen der entsprechenden Sole sind aus Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5: Zusammensetzungen und Gelierzeiten bei 140°C von Solen aus MTEOS, PTMOS, TEOS, Kieselsol unter Variation des Verhältnisses MTEOS : PTMOS; ROR-Wert 0,61; Synthese s. Kap. 6.2.3

Sol Nr.	Stoffmengenverhältnis MTEOS : PTMOS : TEOS	Anteil SiO ₂ aus Silanen [Stoffmengen%]	Anteil SiO ₂ aus Kieselsol [Stoffmengen%]	Gelierzeit bei 140°C [s]
16a	80 : 0 : 20	80	20,0	10
16	75 : 5 : 20	80	20,0	10
17	70 : 10 : 20	80	20,0	20
18	65 : 15 : 20	80	20,0	80
19	60 : 20 : 20	80	20,0	100
20	65 : 15 (PTEOS) : 20	80	20,0	80

Bild 12 zeigt die auf einer 140°C heißen Stahlplatte gemessenen Gelierzeiten der in Tabelle 5 aufgeführten Sole als Funktion des Anteils an Phenylsilan.

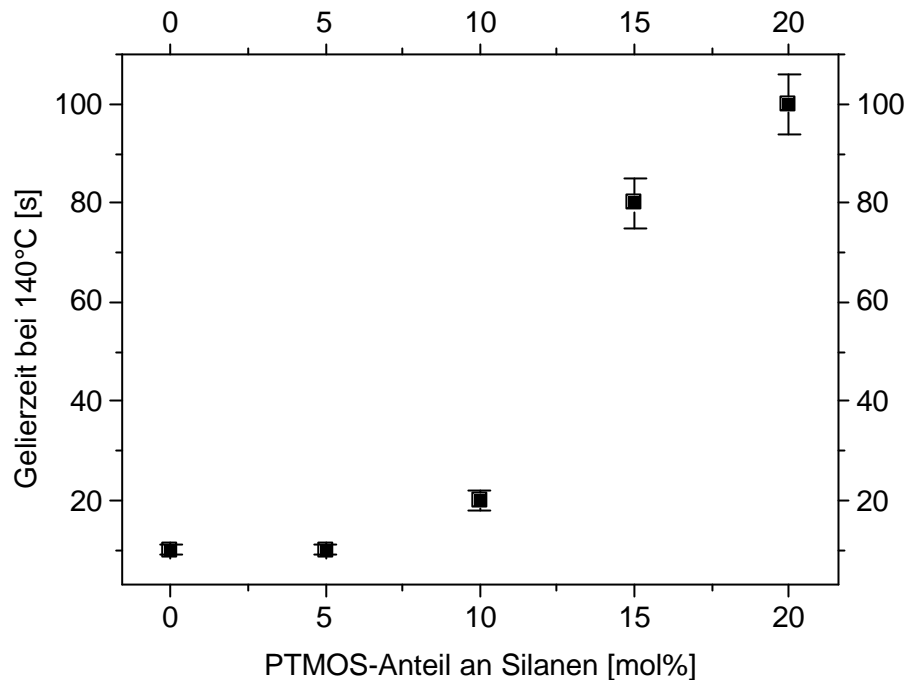


Bild 12: Gelierzeit bei 140°C von Solen aus MTEOS, PTMOS, TEOS und Kieselisol, ROR-Wert 0,61, als Funktion des PTMOS-Anteils, TEOS jeweils 20 %, Rest MTEOS, insgesamt jeweils 80 % SiO₂ aus Silanen, 20 % aus Kieselisol. Die Fehlerbalken wurden aus den Ergebnissen von jeweils drei Versuchen abgeschätzt

Die Erniedrigung des ROR-Wertes von 0,80 auf 0,61 bewirkte bei dem Sol mit MTEOS / PTMOS / TEOS im Stoffmengenverhältnis 60:20:20 eine deutliche Verlängerung der Gelierzeit bei 140°C um den Faktor 5 von 20 s auf 100 s.

Dieses Ergebnis kann anhand der Hydrolyse der Siliciumalkoxide erklärt werden (vgl. Gl. 4, S. 15). Das Hydrolysegleichgewicht wird bei einer Erniedrigung des Wassergehalts der Sole auf die Seite der unhydrolysierten Silane verschoben. Dadurch stehen weniger Si-OH-Gruppen für die Kondensation zur Verfügung. Bei dieser durch den niedrigen Wassergehalt verlangsamten Kondensation wird der Effekt der Verlängerung der Gelierzeit durch Einbau der sterisch anspruchsvollen Phenylsilane besonders deutlich.

Aufgrund des relativ hohen Preises der Phenylsilane wurde für die weiteren Untersuchungen Sol Nr. 18 mit 15 Stoffmengen-% PTMOS ausgewählt, da bereits bei diesem Anteil ein deutlicher Effekt in der Verlängerung der Gelierzeit beobachtet werden konnte (s. Bild 12).

Ein Problem beim Einsatz von PTMOS ist das bei der Hydrolyse freiwerdende Methanol, welches wegen seiner Giftigkeit als Bestandteil eines Bindemittels in der Anwendung unerwünscht ist. Daher wurde PTMOS für alle weiteren Untersuchungen durch PTEOS (Phenyltriethoxysilan) ersetzt.

Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen war also Sol Nr. 20 mit MTEOS / PTEOS / TEOS im Stoffmengenverhältnis 65 : 15 : 20, einem Kieselsolanteil am Gesamt-SiO₂-Gehalt des Sols von 20,0 % und einem ROR-Wert von 0,61.

Die langsamere Hydrolysegeschwindigkeit des Ethoxysilans gegenüber der Methoxykomponente zeigte dabei keinen Einfluß auf die Bindemittelqualität (Zusammenhalt und Benetzung der gebundenen Glaswolle). Auch die B-Zeit wurde dadurch nicht beeinflusst.

4.1.4 Anpassung der Wasserverträglichkeit des Bindemittels an die Anforderungen in der Dämmstoffproduktion

Die Wasserverträglichkeit des Sols mit der durch die Modifizierung mit 15 % Phenyltriethoxysilan und Senkung des Wassergehalts auf einen ROR-Wert von 0,61 optimierten Zusammensetzung (s. Kap. 4.1.3.1, und 4.1.3.2) wurde untersucht.

Hierzu wurde das Sol 20 min nach der Synthese unter Schütteln im Volumenverhältnis 1:1 mit H₂O_{Dest} verdünnt, mit einer Druckluft-Lackierpistole auf unbehandelte Glaswolle aufgesprüht und 1 h bei 140°C ausgehärtet.

Die fertigen Glaswolle-Proben staubten stark und hatten nur einen schwachen mechanischen Zusammenhalt. Bild 13 zeigt eine mikroskopische Aufnahme der mit Sol Nr. 20 besprühten Glaswolle-Probe.

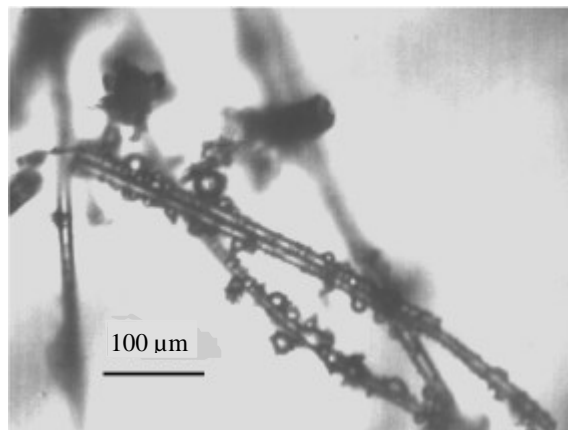


Bild 13: Glaswolle, besprüht mit Sol Nr. 20 (MTEOS, PTEOS, TEOS im Stoffmengenverhältnis 65:15:20, Stoffmengenanteil des Kieselsols am Gesamt-SiO₂-Gehalt 20,0 %, ROR 0,61), 20 min nach der Solsynthese 1:1 mit Wasser verdünnt, 1 h bei 140 °C ausgehärtet.

Für alle in Kap. 4.1.3.1 und 4.1.3.2 beschriebenen Sole mit ROR 0,8 bzw. 0,61 ergibt sich unter diesen Bedingungen ein ähnliches Bild. Ebenso erhält man das gleiche Ergebnis, wenn die Sole unverdünnt auf feuchte Glaswolle (vorher mit Wasser besprüht) appliziert werden.

Das Sprühbild deutet auch hier wie in Bild 7 darauf hin, daß das Sol unter dem Einfluß von Wasser im Überschuß beim Aufsprühen auf Glaswolle geliert, bevor die gewünschte Benetzung mit Klebfähnchen an den Faser-Kreuzungspunkten auftreten kann. Die Erhöhung der Gelierzeit ausgehend von Sol Nr. 9 durch den Einbau von 15 % Phenyltriethoxysilan und die Erniedrigung des ROR-Werts von 0,8 auf 0,61 waren offensichtlich nicht ausreichend, um eine vorzeitige Gelierung des Sols zu verhindern.

Der daraufhin entwickelte Lösungsansatz basiert auf der Ausnutzung des Prozeßwassers als Reaktionskomponente, d.h. der Wassergehalt der Sole wurde so weit abgesenkt, daß sich ROR-Werte $< 0,5$ einstellten. Die auf diese Weise erhaltenen Sole benötigen zusätzliches Wasser, um überhaupt gelieren und aushärten zu können. Bei einem ROR-Wert von 0,5 entsteht bei der Kondensation rechnerisch gerade so viel Wasser, daß alle Alkoxygruppen hydrolysiert werden und das System vollständig vernetzen kann.

Als Ausgangsbasis diente Sol Nr. 20 aus MTEOS, PTEOS, TEOS im Stoffmengenverhältnis 65:15:20 und 20 % SiO_2 aus Kieselsol (ROR 0,61). Variiert wurde der Kieselsolanteil und somit der ROR-Wert der Sole. Dabei ergab sich bereits bei der Solsynthese ein auffallender Unterschied zwischen den Solen mit unterschiedlichen ROR-Werten:

Bei der Synthese werden zunächst die untereinander unbegrenzt mischbaren Silane MTEOS und TEOS vorgelegt. Zu diesem Gemisch wird das Kieselsol zugegeben, welches sich als wäßrige Phase aufgrund seiner höheren Dichte in dem Zweiphasensystem unten absetzt. Durch kräftiges Rühren und Säurezugabe wird die Reaktion gestartet, wobei sich nach ca. 2 min Rühren das Reaktionsgemisch stark erwärmt und ein „Umschlag“ eintritt, d.h. die Lösung wird schlagartig milchig weiß und danach wieder klar [39].

Bei der exothermen Hydrolyse der Alkoxysilane entsteht so viel Ethanol, daß die beiden zu Beginn der Reaktion nicht mischbaren Phasen sich mischen. Die plötzlich hohe Ethanolkonzentration bewirkt eine Destabilisierung der zuvor elektrostatisch stabilisierten SiO_2 -Partikel und damit die Trübung des Reaktionsgemischs durch kurzzeitige Agglomeration der Partikel. Die Partikel werden jedoch während des „Umschlags“ durch das Aufkondensieren von Siloxanketten mit hydrophoben Methylgruppen an die Partikeloberfläche sterisch stabilisiert, wodurch das Reaktionsgemisch wieder transparent wird.

Dieser unter starker Wärmeentwicklung stattfindende Umschlag ist bei den Solen mit ROR-Werten von 0,8 und 0,6 noch zeitlich scharf ausgeprägt, wird bei einem ROR-Wert 0,5 bereits langsamer und bei den Ansätzen mit ROR = 0,4 findet nach der Trübung keine Aufklärung mehr statt und es bildet sich ein fester Niederschlag aus SiO_2 . Offensichtlich bilden sich bei

diesen niedrigen Wassergehalten nicht schnell genug Siloxanketten, die lang genug sind, um eine sterische Stabilisierung der SiO_2 -Partikel zu bewirken.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde bei den Solen mit $\text{ROR} < 0,5$ jeweils nur die halbe Menge des Silangemischs mit Kieselsol und Salzsäure umgesetzt und erst 15 s nach dem Umschlag die zweite Hälfte MTEOS/TEOS zugegeben. So liegt z.B. in dem Reaktionsgemisch für einen Ansatz mit dem ROR -Wert 0,4 zum Zeitpunkt des Umschlags ein ROR -Wert 0,8 vor, welcher erst durch die Zugabe der zweiten Hälfte des MTEOS-TEOS-Gemischs auf 0,4 abgesenkt wird. Auf diese Weise konnten stabile Sole mit einer schwachen Trübung und wenig Niederschlag hergestellt werden. Diese wurden vor dem Einsatz als Bindemittel 12 h bei Raumtemperatur gelagert, um eine Vorkondensation zu ermöglichen.

Um die Bindemittelwirkung der Sole unter der Einwirkung von überschüssigem Wasser zu testen, wurden zwei verschiedene Versuchsvarianten durchgeführt. Einmal wurden die Sole unverdünnt auf vorher mit Wasser besprühte Glaswolle aufgebracht, in der zweiten Versuchsvariante wurden wäßrige Emulsionen der Sole auf Glaswolle gesprüht und ausgehärtet (vgl. Kap. 6.2.8 und 6.3.1).

a) Aufsprühen der unverdünnten Sole auf feuchte Glaswolle:

Hierbei wurde die Glaswolle zunächst mit Wasser, danach mit dem jeweiligen Sol besprüht und 12 h bei 140°C ausgehärtet. Die in Tabelle 6 angegebenen ROR -Werte enthalten nur den durch Kieselsol gegebenen Wassergehalt der Sole, die von den feuchten Fasern stammende zusätzliche undefinierte Wassermenge ist darin nicht berücksichtigt. In Tabelle 6 ist eine Bewertung der für unterschiedliche ROR -Werte erhaltenen Proben aufgeführt. Die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften erfolgte dabei von Hand, die Benetzung wurde durch Beobachtung der Fasern unter dem Lichtmikroskop bewertet.

Tabelle 6: Bewertung von gebundenen Glaswolleproben, hergestellt durch Aufsprühen von Solen aus MTEOS, PTEOS, TEOS im Stoffmengenverhältnis 65:15:20, Kieselöl Bayer Levasil? 300/30 % und ROR-Werten zwischen 0,3 und 0,5 auf vorher mit Wasser besprühte Glaswolle. Solsynthese Kap. 6.2.4, Probenpräparation Kap. 6.3.1

Sol Nr.	ROR-Wert	Qualitative Bewertung der gebundenen Glaswolle-Proben
21	0,30	schlechter Zusammenhalt, Aushärtung unvollständig
22	0,35	wie Nr. 21
23	0,38	wie Nr. 21
24	0,40	gute Benetzung der Faser, Ausbildung von Klebefähnchen, guter Zusammenhalt, elastisch
25	0,50	wie Nr. 24, Probe jedoch etwas starrer
	>0,5	spröde Bröckchen auf der Faser, Staubentwicklung bei leichter Belastung der Probestücke

Die Versuche ergaben, daß sich bei der beschriebenen Vorgehensweise nur mit den Solen Nr. 24 und 25 gute Ergebnisse erzielen lassen. Es muß also ein ROR-Wert zwischen 0,4 und 0,5 eingestellt werden, um unter obigen Bedingungen eine ausreichende Wasserverträglichkeit des Bindemittels zu erhalten.

b) Aufspühen der Sole als wäßrige Emulsion

Bei der Fa. Pfeleiderer Dämmstofftechnik wird im Produktionsprozeß ein Rotor-Stator-Mischer der Fa. Cavitron eingesetzt, um Phenolharz, Wasser und ggf. Staubbindemittel (Silikonöl) zu einer Emulsion zu verarbeiten. Zur Untersuchung der Verträglichkeit des Sol-Gel-Bindemittels mit der vorgegebenen Anlage wurde versucht, das Bindemittel mit einer fast identischen Maschine am INM in Wasser zu emulgieren (Vorgehensweise s. Kap. 6.2.8).

Die Emulsion wurde dann mit einer Druckluft-Lackierpistole auf unbehandelte Glaswolle aufgesprüht und im Umlufttrockenschrank 12 h bei 140°C ausgehärtet. Die Ergebnisse der Bindeversuche sind in Tabelle 7 dargestellt:

Tabelle 7: Bewertung von gebundenen Proben, hergestellt durch die Emulgierung von Solen aus MTEOS, PTEOS, TEOS im Stoffmengenverhältnis 65:15:20, Kieselol Bayer Levasil? 300/30 % und ROR-Werten zwischen 0,3 und 0,5 in Wasser und das Aufsprühen dieser Emulsionen auf Glaswolle. Sol-synthese Kap. 6.2.4, Probenpräparation Kap. 6.2.8 und 6.3.1.

Sol Nr.	ROR-Wert	Beurteilung der Probe
21	0,30	schlechter Zusammenhalt, Aushärtung unvollständig
22	0,35	wie Nr. 21
23	0,38	wie Nr. 21
24	0,40	gute Benetzung der Faser, Ausbildung von Klebefähnchen, guter Zusammenhalt, elastisch
25	0,50	Sol geliert sofort beim Kontakt mit Wasser im Homogenisator
26	0,42	wie Nr. 25

Bei der oben beschriebenen Versuchsvariante ergab lediglich das Sol aus MTEOS, PTEOS, TEOS im Stoffmengenverhältnis 65:15:20, 14 % SiO₂ aus Kieselol mit einem ROR-Wert von 0,40 (Sol Nr. 24) ein zufriedenstellendes Ergebnis.

Desweiteren zeigte sich, daß für ein Sol mit ROR 0,4 sowohl beim Aufsprühen auf feuchte Glaswolle als auch beim Aufsprühen der wäßrigen Emulsion eine wesentlich längere Aushärtezeit notwendig ist als für die Sole mit ROR-Werten von 0,8 oder 0,61 bei der Applikation auf trockene Glaswolle. So mußten die mit Sol Nr. 24 (ROR 0,4) gebundenen Proben 24 h bei 140 °C im Trockenschrank ausgehärtet werden.

Dies kann dadurch erklärt werden, daß die in dem Sol enthaltene Wassermenge für eine vollständige Hydrolyse und Kondensation nicht ausreicht. Das Sol ist mit Wasser nicht in beliebigen Verhältnissen mischbar. Im Falle des Besprühens von feuchter Glaswolle mit dem Sol findet die weitere Hydrolyse ausgehend von den Stellen statt, wo sich Bindemittel- und Wassertröpfchen berühren. Die Aushärtung ist langsam, da erst Wasser in die eher öligen Soltröpfchen hineindiffundieren muß. Auch bei der Herstellung einer wäßrigen Emulsion findet die weitere Hydrolyse ausgehend von der Oberfläche der in der Emulsion vorhandenen Soltröpfchen statt.

Bestimmt man die Gelierzeit bei 140°C des Sols aus MTEOS, PTEOS, TEOS im Stoffmengenverhältnis 65:15:20, 14 % SiO₂ aus Kieselol mit einem ROR-Wert von 0,40 ohne weitere Wasserzugabe, so verdampft lediglich das Ethanol und es bleibt eine silikonöartige viskose Flüssigkeit auf der Heizplatte zurück, die auch nach über 1 h noch nicht geliert ist.

Aufgrund dieses Ergebnisses wurde für weitere Versuche ein Sol synthetisiert, bei dem auf das die Gelierzeit verlängernde Phenyltriethoxysilan verzichtet wurde. Für das entsprechende Sol aus MTEOS, TEOS im Molverhältnis 4:1, Kieselol Bayer Levasil² 300/30 mit ROR-Wert 0,4 wurde bei 140°C ebenfalls eine Gelierzeit > 1 h gemessen.

Um die Gelierzeit dieses Sols nach der Reaktion mit weiterem Wasser abschätzen und diese im Vergleich zu Phenol-Formaldehydharzen einordnen zu können, wurde das Sol vor der Messung der Gelierzeit unter Schütteln mit verschiedenen definierten Wassermengen umgesetzt und so der ROR-Wert von 0,4 auf Werte zwischen 0,45 und 0,8 erhöht. Zur Erhöhung des ROR-Werts um 0,1 wird für 100 g Sol eine Wassermenge von 2,6 g benötigt. Diese Umsetzung wird im folgenden als Aktivierung bezeichnet.

Bild 14 zeigt die Gelierzeit des Sols MTKS 300/30-0,4 auf einer 140°C heißen Metallplatte nach Aktivierung auf ROR-Werte zwischen 0,45 und 0,8.

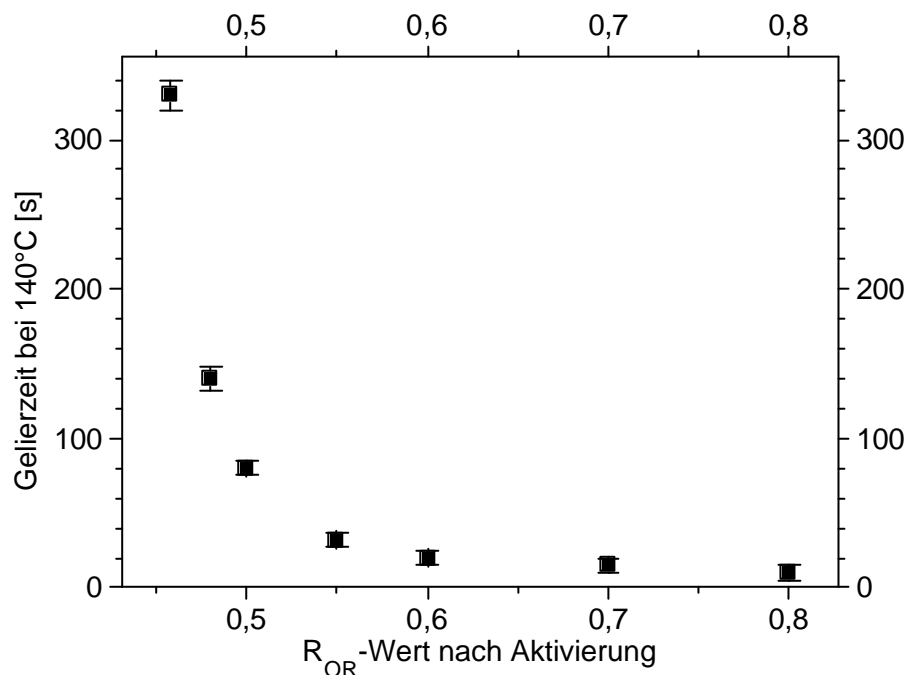


Bild 14: Gelierzeit bei 140°C für MTKS 300/30-0,4 (Sol Nr. 27) als Funktion des bei der Aktivierung eingestellten ROR-Werts, gemessen 10 min nach der Aktivierung. Die Fehlerbalken wurden jeweils aus den Ergebnissen von drei Messungen abgeschätzt

Man erkennt, daß der ROR-Wert und damit die bei der Solsynthese bzw. Aktivierung eingesetzte Wassermenge vor allem im Bereich zwischen 0,4 und 0,6 einen sehr starken Einfluß auf die Gelierzeit des Binders bei 140°C besitzt. Während bei ROR 0,4 auch nach über 1 h keine Gelierung eintritt, beträgt die Gelierzeit nach Aktivierung auf ROR 0,45 noch ca. 5 Minu-

ten. Bei weiterer Erhöhung des Wassergehalts fällt die Gelierzeit steil ab und erreicht bei ROR 0,5 (halbstöchiometrische Wassermenge, rechnerisch 100 %ige Vernetzung des Systems möglich) einen Wert von 80 s. Bei weiterer Erhöhung des ROR-Werts nähert sich die Gelierzeit asymptotisch einem Wert von 10 s an. Die gemessenen Werte bleiben 10, 20 und 30 min nach der Aktivierung konstant. Es wird deutlich, daß die Aushärtezeit des Sol-Gel-Bindemittels durch exakte Einstellung des ROR-Werts an die Anforderungen unterschiedlicher Produktionsbedingungen angepaßt werden kann. Dies wurde auch bei den in Kapitel 4.1.5 beschriebenen Praxisversuchen berücksichtigt.

Sowohl mit dem Sol aus MTEOS, PTEOS, TEOS im Stoffmengenverhältnis 65:15:20, 14 % des Gesamt-SiO₂ aus Kieselsol (Sol Nr. 24) als auch mit MTKS 300/30-0,4 (Sol Nr. 27), beide mit einem ROR-Wert 0,40, konnte in den oben beschriebenen Laborversuchen Glaswolle unter der Einwirkung von überschüssigem Wasser gebunden werden, wobei sich auf den Fasern Klebfähnchen ausbildeten. Daher erschienen diese beiden Solzusammensetzungen aussichtsreich für Praxisversuche unter Produktionsbedingungen.

4.1.5 Praxisversuche bei der Firma Pfeleiderer Dämmstofftechnik im Werk Wesel

In der von der Firma Pfeleiderer Dämmstofftechnik am Standort Wesel eingesetzten Produktionsanlage wird üblicherweise das Phenolharz zunächst mit Wasser in einem Rotor-Stator-Mischer homogenisiert und die dabei entstandene Emulsion über einen Sprühling auf die Glasfasern aufgesprüht. Das Besprühen erfolgt unmittelbar unterhalb der Schleudertrommel, mit der die Fasern aus der Glasschmelze hergestellt werden, so daß das Wasser zur Kühlung der Fasern notwendig ist.

In Praxisversuchen wurden zunächst zwei Solzusammensetzungen unter Produktionsbedingungen getestet, nämlich ein Sol aus MTEOS, PTEOS, TEOS im Stoffmengenverhältnis 65:15:20, 14 % des Gesamt-SiO₂ aus Kieselsol (Sol Nr. 24) und das entsprechende Sol mit MTEOS statt PTEOS, bestehend aus MTEOS, TEOS im Stoffmengenverhältnis 4:1 und 14 % des Gesamt-SiO₂ aus Kieselsol (MTKS 300/30-0,4, Sol Nr. 27), beide mit einem ROR-Wert 0,40, wie in Kap. 4.1.4 beschrieben.

Die Sole wurden vor Ort in Ansätzen à 50 l entsprechend der für den Labormaßstab beschriebenen Vorgehensweise synthetisiert und vor dem Einsatz über Nacht stehengelassen, um eine Vorkondensation von Si-O-Si-Einheiten zu ermöglichen.

Am nächsten Tag wurden die Sole direkt in der für Phenolharz-Bindemittel ausgelegten Anlage als Bindemittel eingesetzt. Dabei wurde das Sol jeweils im Fallschacht wie in Bild 1 (S. 4)

über einen Sprühling auf die aus der Glasschmelze durch Schleudern erzeugten Glasfasern aufgesprüht.

Es wurden zwei Versuchsvarianten getestet. Einmal wurde das Sol unverdünnt über einen eigenen Sprühling aufgebracht, während über einen weiter oben angebrachten zweiten Ring die Fasern mit Wasser besprüht wurden. Im zweiten Fall wurde das Sol in einem Rotor-Stator-Mischer mit Wasser emulgiert und die wäßrige Emulsion über einen Sprühling versprüht.

Nach dem Besprühen im Fallschacht wird die Glaswolle von einem Förderband aufgenommen und durch den Härteofen transportiert, wo die Fasermatten auf die gewünschte Dicke bzw. Rohdichte gebracht und ca. 2 min von 200°C heißer Luft durchströmt werden.

Nach dem Verlassen des Härteofens war das Bindemittel zunächst noch nicht vollständig ausgehärtet, ein ausreichender Zusammenhalt der Matten war nicht gegeben.

Daher wurde das Sol für weitere Versuche zunächst durch Zugabe von 5 l Wasser zu 100 l Sol unter Rühren auf den ROR-Wert 0,6 aktiviert. Nach einer Reaktionszeit von ca. 15 min wurde das Sol erneut in der oben beschriebenen Weise in der Anlage auf Glasfasern gesprüht.

Unter diesen Bedingungen war das Bindemittel nach dem Verlassen des Ofens vollständig ausgehärtet und man erhielt Glasfasermatten, die bezüglich Zusammenhalt und Elastizität mit dem herkömmlichen phenolharzgebundenen Produkten vergleichbar waren. Dies wurde bei der Fa. Pfeleiderer durch spezielle Labormessungen wie z.B. Messung der Dicke einer Matte bei vorgegebener Rohdichte bzw. Messung der Wiederausdehnung einer Matte nach Kompression überprüft. Bild 15 zeigt eine mikroskopische Aufnahme der Fasern aus einer mit Sol Nr. 24 nach der Aktivierung auf ROR 0,6 gebundenen Glasfasermatte.

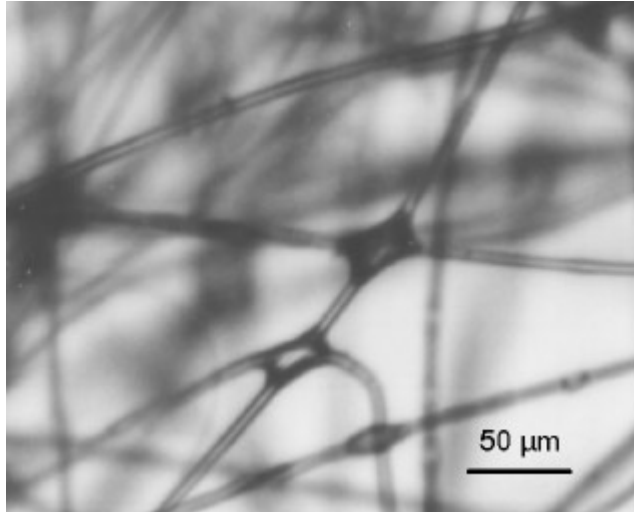


Bild 15: Ausschnitt aus einer bei der Firma Pfeiderer Dämmstofftechnik im Praxisversuch mit Sol-Gel-Bindemittel (Sol Nr. 24, MTEOS, PTEOS, TEOS im Stoffmengenverhältnis 65:15:20, Kieselsol Levasil² 300/30, ROR-Wert 0,4, aktiviert auf ROR 0,6) hergestellten Glasfasermatte

An den Kreuzungspunkten der Fasern haben sich Klebefähnchen gebildet, die für den Zusammenhalt der Fasermatten verantwortlich sind. Das gleiche Ergebnis wurde auch für das entsprechende Sol ohne Phenyltriethoxysilan (Sol Nr. 27) erhalten. Bild 16 zeigt die in Praxisversuchen bei der Fa. Pfeiderer Dämmstofftechnik unter Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Sol-Gel-Bindemittel hergestellten Glasfaserartikel.



Bild 16: Glasfasermatte und -rohrschele, in Praxisversuchen bei der Fa. Pfeiderer Dämmstofftechnik mit dem Sol-Gel-Bindemittel MTKS 300/30-0,4 (Nomenklatur s. Kap. 4.1.6) unter Produktionsbedingungen hergestellt

Aus den Praxisversuchen lassen sich folgende Ergebnisse ableiten:

- ?? Die wie in den Kapiteln 4.1.2 bis 4.1.4 beschrieben optimierten Sole aus MTEOS / TEOS / Kieselol bzw. MTEOS / PTEOS / TEOS / Kieselol mit dem ROR-Wert 0,4 sind als Bindemittel für Glaswolle geeignet und können auf den für Phenolharz ausgelegten Produktionsanlagen verarbeitet werden. Hierbei kann zusätzliches Prozeßwasser entweder getrennt versprüht oder mit dem Sol emulgiert werden.
- ?? Die Sole müssen vor der Verwendung mit einer definierten Wassermenge umgesetzt, also aktiviert werden. In der beschriebenen Produktionsanlage erwies sich hierfür die Einstellung des ROR-Werts 0,6 (durch Zugabe von 5 kg Wasser zu 100 kg Sol) als geeignet.
- ?? Auf die teure Komponente Phenyltriethoxysilan kann verzichtet und stattdessen Methyltriethoxysilan verwendet werden.

4.1.6 Einführung einer einheitlichen Nomenklatur für die untersuchten Solzusammensetzungen

Im folgenden soll für die untersuchten Solzusammensetzungen eine einheitliche Nomenklatur eingeführt werden. Dabei stehen die Buchstaben M und T für MTEOS und TEOS, K für Kieselol und S für Säure. Sofern nichts anderes angegeben ist, stehen MTEOS und TEOS im Molverhältnis 4:1. Die erste Zahl nach der Buchstabenfolge gibt bei den Solen mit Kieselol die spezifische Oberfläche der SiO_2 -Partikel des Kieselols in m^2/g an. Dahinter folgt nach einem Schrägstrich der Feststoffgehalt des eingesetzten Kieselols in Masse%, nach einem Bindestrich folgt als letzte Zahl der ROR-Wert des Sols. Bei den MTKS-Solen stammt das gesamte Wasser aus dem eingesetzten wäßrigen Kieselol, bei den MT-Solen wird zur Hydrolyse die entsprechende Menge an deionisiertem Wasser eingesetzt.

So steht z.B. MTKS 300/30-0,4 für ein Sol aus MTEOS, TEOS im Stoffmengenverhältnis 4:1 und so viel Kieselol mit einer spezifischen Partikeloberfläche von $300 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem Feststoffgehalt von 30 Masse%, daß der ROR-Wert 0,40 erreicht wird.

Durch einen weiteren Schrägstrich kann im Fall einer Aktivierung des Sols der bei der Aktivierung eingestellte ROR-Wert angegeben werden. Das oben als Beispiel genannte Sol würde also nach einer Aktivierung auf den ROR-Wert 0,6 mit MTKS 300/30-0,4/0,6 bezeichnet.

Desweiteren enthalten die Sole als Hydrolysekatalysator eine starke Mineralsäure. Wird nichts anderes angegeben, so wird hierzu konzentrierte Salzsäure eingesetzt, so daß in dem fertigen Sol ein pH-Wert von ca. 1,5 erreicht wird (zu den pH-Werten alkoholischer Lösungen s. Kap. 4.2.4.1, S. 105).

4.2 Charakterisierung des Bindemittels

Nach den in den vorausgegangenen Kapiteln beschriebenen, empirischen Optimierungsschritten hat sich das Sol MTKS 300/30-0,4 als geeignetes Bindemittel für Glasfaserdämmstoffe erwiesen.

Um Informationen über die mechanischen und chemischen Eigenschaften sowie die Verarbeitbarkeit des Sol-Gel-Bindemittels zu erhalten, wurden die Stadien des Bindemittels von der Solsynthese bis zum fertigen Endprodukt mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln dargestellt.

Die Stadien des untersuchten Sol-Gel-Verfahrens sind als Fließdiagramme in Bild 17 und Bild 18 gezeigt:

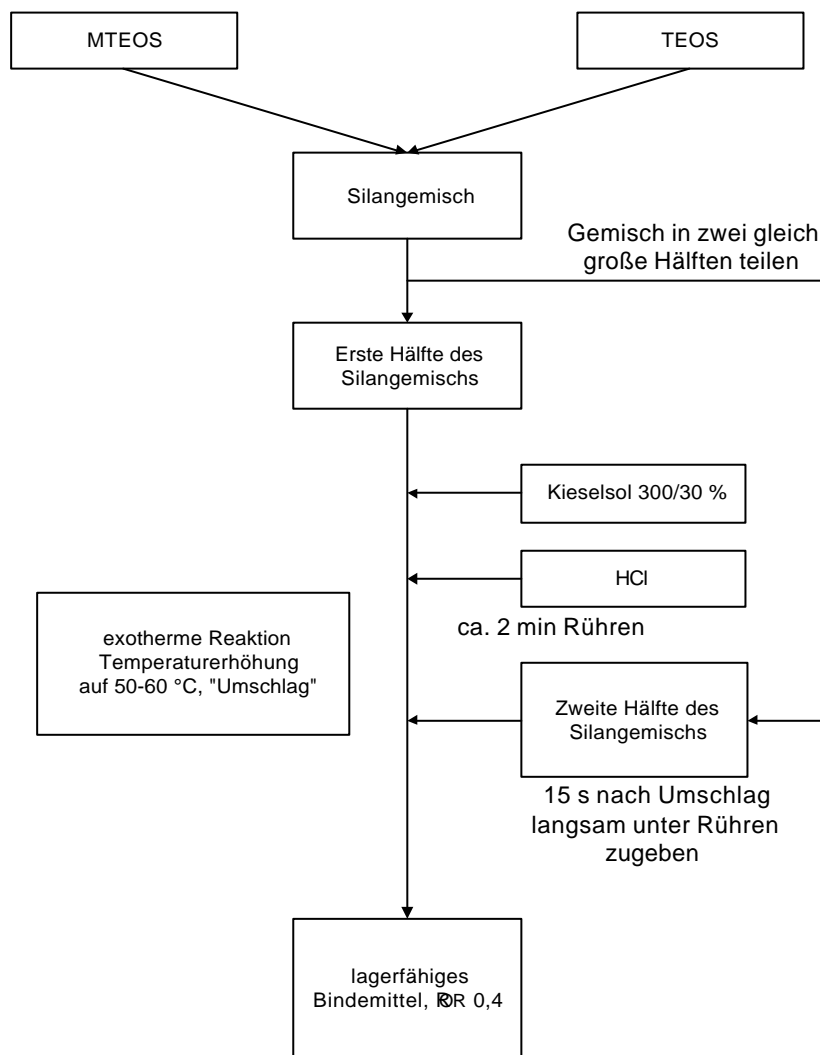


Bild 17: Verfahrensschritte zur Synthese des lagerfähigen Bindemittelsols MTKS 300/30-0,4

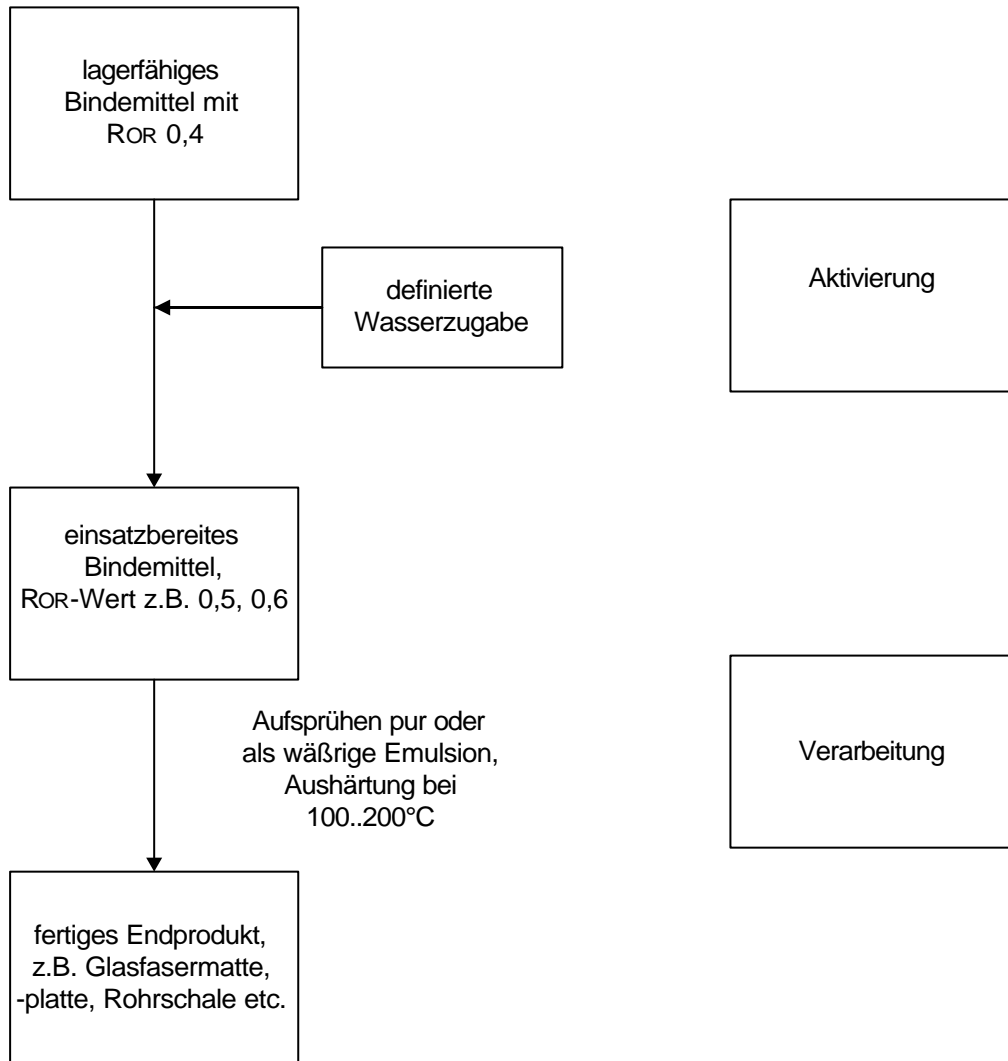


Bild 18: Verfahrensschritte von der Aktivierung des Bindemittels bis zum fertigen Endprodukt

Das Sol-Gel-Bindemittel durchläuft nacheinander die Stadien **Synthese**, **Lagerung**, **Aktivierung** und **Verarbeitung** bzw. **Aushärtung**. Die Untersuchung der Solsysteme ist für die verschiedenen Stadien in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4.2.1 Synthese und Lagerung

Die chemischen und strukturellen Vorgänge bei Synthese und Lagerung des Bindemittels wurden mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert und sind nachfolgend beschrieben.

4.2.1.1 Charakterisierung von MT- und MTKS-Solen mit ^{29}Si -Flüssig-NMR-Spektroskopie

Anhand der chemischen Verschiebungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum können unterschiedliche Atomgruppierungen identifiziert werden.

Hierbei unterscheidet man sogenannte Q-Gruppen und T-Gruppen. Q-Gruppen liegen bei Siliciumatomen vor, die zu vier Nachbaratomen Si-O-Si-Bindungen eingehen können. Bei Siliciumatomen, bei denen eine nicht hydrolysierbare Gruppe (z.B. die Methylgruppe beim MTEOS) direkt an Silicium gebunden ist, spricht man von T-Gruppen. Eine zusätzliche hochgestellte Ziffer gibt die Anzahl der tatsächlich vorhandenen Si-O-Si-Bindungen zu Nachbaratomen an. Beispiele für verschiedene T- und Q-Gruppen sind anhand eines Ausschnitts aus einem Polysiloxan in Bild 19 dargestellt.

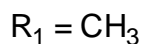
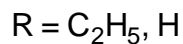
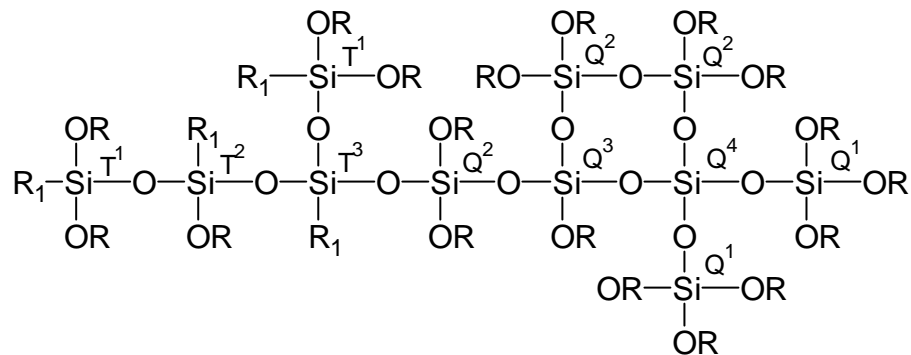


Bild 19: Beispiele für T- und Q-Atomgruppierungen mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden in einem Polysiloxan

Durch Integration der NMR-Spektren kann die Verteilung der im System enthaltenen Gruppen mit unterschiedlichen Kondensationsgraden quantitativ bestimmt werden. In den hier untersuchten Systemen (Molverhältnis MTEOS:TEOS jeweils 4:1) ist es sinnvoll, die T- und Q-Gruppen voneinander unabhängig zu betrachten.

Für das System der T-Gruppen kann mit Gl. 7 ein durchschnittlicher Kondensationsgrad berechnet werden:

$$\text{Kondensationsgrad T[\%]} = \frac{1}{3} T^1[\%] + \frac{2}{3} T^2[\%] + T^3[\%] \quad \text{Gl. 7}$$

Dabei geben T^1 bis T^3 die Anteile der T^1 - bis T^3 -Gruppen in % an. Entsprechend gilt für die Q-Gruppen:

$$\text{Kondensationsgrad } Q[\%] = \frac{1}{4}Q^1[\%] + \frac{1}{2}Q^2[\%] + \frac{3}{4}Q^3[\%] + Q^4[\%] \quad \text{Gl. 8}$$

Durch die Wahl der Alkoxysilane und die zugegebene Wassermenge kann die Struktur der erzeugten Polymere gezielt beeinflusst werden. Die eingesetzte Wassermenge wird hier durch den Begriff ROR-Wert (ROR=Stoffmenge des eingesetzten Wassers : Stoffmenge der eingesetzten hydrolysierbaren Alkoxygruppen) beschrieben. Es konnte gezeigt werden, daß Systeme bestehend aus MTEOS, TEOS im Stoffmengenverhältnis 4:1 und Kieselsol mit einem ROR-Wert von 0,4 wie z.B. das System MTKS 300/30-0,4 als Bindemittel für Glasfaserdämmstoffe geeignet sind (s. Kap. 4.1.2 bis 4.1.5).

In den Praxisversuchen wurden diese Bindemittel bisher nach der Synthese mindestens 16 h stehengelassen, bevor sie zum Einsatz kamen, um eine Vorkondensation von Si-O-Si-Einheiten zu ermöglichen. Die 16 h ergaben sich aus der praktischen Notwendigkeit, das Bindemittel nachmittags zu synthetisieren und am Morgen des darauffolgenden Tages in der Produktion zu verarbeiten. Es wurde vermutet, daß sich aufgrund der Umsetzung mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewichtszustand einstellt. Als Fragestellung ergab sich nun, ob bzw. nach welcher Zeit sich dieses Gleichgewicht einstellt und wie der Kondensationsgrad von der eingesetzten Wassermenge (ROR-Wert) und vom eingestellten pH-Wert abhängt. Außerdem sollte der Einfluß des Kieselsols auf die Vernetzung untersucht werden.

Um diese Fragen zu klären, wurden die Verteilungen der unterschiedlich kondensierten Si-O-Atomgruppierungen als Funktion der Reaktionszeit mittels ^{29}Si -Flüssig-NMR gemessen.

Tabelle 8 zeigt die Zusammensetzungen der untersuchten Systeme.

Tabelle 8: Zusammensetzung der mittels ^{29}Si -Flüssig-NMR untersuchten Sole

Bezeichnung der Probe	Masse MTEOS [g]	Masse TEOS [g]	Masse Kieselsole [g]	Masse. H_2O [g]	Vol. HCl conc [μl]	pH	Zusatz
MT 0,2	17,12	5,00	-	1,38	38	1,5	-
MT 0,3	17,12	5,00	-	2,07	38	1,5	-
MT 0,4	17,12	5,00	-	2,77	38	1,5	-
MT 0,5	17,12	5,00	-	3,46	38	1,5	-
MT 0,8	17,12	5,00	-	5,53	38	1,5	-
MT 0,4 pH5	17,12	5,00	-	2,77	38	5	100 mg NaOH/ H_2O 1:5
MTKS 300/46-0,2	16,22	4,74	2,43	-	87	1,5	-
MTKS 300/36-0,3	16,22	4,74	3,09	-	92	1,5	-
MTKS 300/30-0,4	16,22	4,74	3,74	-	102	1,5	-

Die Probenamen entsprechen der in Kap. 4.1.6 eingeführten Nomenklatur.

An den Probenamen MTKS 300/46-0,2, MTKS 300/36-0,3 etc. kann man erkennen, daß hier Kieselsole mit verschiedenen Feststoffgehalten, nämlich 46 Masse%, 36 Masse% etc. verwendet wurden. Dies war notwendig, um in den Systemen dieser Meßreihe gleichzeitig den gewünschten ROR-Wert einzustellen und den aus Kieselsole stammenden SiO_2 -Anteil konstant zu halten, da die eingesetzte Wassermenge ausschließlich aus dem verwendeten Kieselsole stammt. Die Kieselsole mit unterschiedlichen Feststoffgehalten wurden aus dem Kieselsole Levasil² 300/30 (Bayer) durch Aufkonzentrieren (Rotationsverdampfer, Badtemperatur 50°C, Druck 50 mbar) hergestellt. Da die Kieselsole sofort nach der Aufkonzentrierung verarbeitet wurden und sich bis dahin keine Änderungen in deren äußeren Erscheinungsbild bzw. Ausfällungen von Feststoff ergeben hatten, wurde davon ausgegangen, daß durch die Aufkonzentrierung keine gravierenden strukturellen Änderungen verursacht wurden.

In allen oben beschriebenen kieselsolehaltigen Solen beträgt das Stoffmengenverhältnis MTEOS:TEOS:Kieselsole- SiO_2 68,7:17,2:14,1. Die Solsynthese ist in Kap. 6.2.5, S.157 beschrieben.

Zur Aufnahme der ^{29}Si -NMR-Spektren wurden die Sole in NMR-Röhrchen aus Teflon gegeben, wobei zu 2 ml Sol jeweils 40 μl einer gesättigten Lösung von Chrom(III)acetyl-acetonat in

Chloroform gegeben wurde. Der Chromkomplex dient zur Verkürzung der Relaxationszeit des ^{29}Si -Kernes und ermöglicht somit die Aufnahme einer ausreichenden Anzahl Scans innerhalb einer kürzeren Meßzeit.

Die erste Messung wurde jeweils 20 Minuten nach Reaktionsbeginn gestartet. Als Reaktionsbeginn wurde die Zugabe der HCl zu dem Reaktionsgemisch festgelegt. Für eine Messung wurden über einen Zeitraum von 30 Minuten 360 Scans akkumuliert. Danach wurde unmittelbar die nächste Messung gestartet etc. Ein Spektrum stellt also immer eine Mittelung über die innerhalb einer halben Stunde durchlaufenen Zustände des Systems dar. Als Meßzeitpunkt wird jeweils die „Halbzeit“ einer Messung angegeben, also z.B. für das erste Spektrum einer aufgezeichneten Kinetik $20 + 15 = 35$ Minuten bezogen auf den Reaktionsbeginn.

Die Signale der T- und Q-Gruppen wurden integriert und aus der Verteilung der T^0 - bis T^3 - sowie der Q^0 - bis Q^4 -Baugruppen untereinander die Gesamt-Vernetzungsgrade [T] und [Q] für das T- und Q-Gruppensystem errechnet. Bild 20 zeigt ein typisches ^{29}Si -NMR Spektrum am Beispiel von MT 0,3, 34 min nach Reaktionsbeginn.

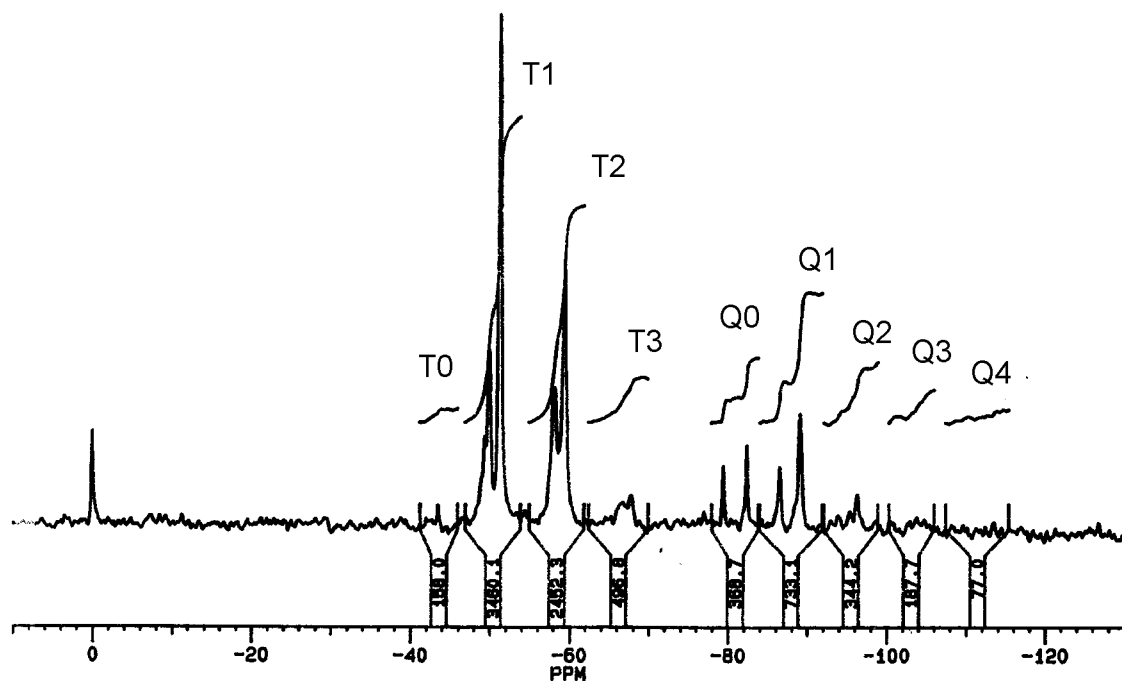


Bild 20: ^{29}Si -NMR Spektrum von MT 0,3, 34 min nach Reaktionsbeginn, mit Integration der T- und Q-Gruppen. Die Integration der T-Einheiten erfolgte dabei unabhängig von der Integration der Q-Gruppen

Tabelle 9 zeigt die für die Integration gewählten Bereiche der chemischen Verschiebung in ppm.

Tabelle 9: Bereiche der chemischen Verschiebung für die unterschiedlichen T- und Q-Atomgruppierungen

Atomgruppierung	Integrierte Bereiche der chem. Verschiebung [ppm]	Literaturwerte [ppm] [41, 42, 43]
T ⁰	-40,0 - -45,5	-40,9 - -42,1
T ¹	-46,1 - -54,3	-48,9 - -50,2
T ²	-55,2 - -62,2	-56,8 - -58,4
T ³	-62,4 - -69,8	? -65
Q ⁰	-75,8 - -83,9	-74 - -80
Q ¹	-84,6 - -91,0	-80 - -88
Q ²	-92,0 - -97,8	-90 - -97
Q ³	-98,7 - -106,1	-98 - -106
Q ⁴	-106,6 - -117,7	-106 - -116

Aus der Auftragung der Verteilungen der einzelnen Baugruppen sowie des Kondensationsgrades gegen die Reaktionszeit ergibt sich anschaulich das Vernetzungsverhalten der untersuchten Systeme.

4.2.1.1.1 Zuordnung der erhaltenen Signale

Im folgenden soll die Zuordnung der erhaltenen Signale beispielhaft an den Systemen MT 0,2, MT 0,3 und MT 0,4 beschrieben werden.

Bei MT 0,2 findet sich 34 min nach Reaktionsbeginn im T⁰-Bereich ein Peak bei -43,8 ppm, der wahrscheinlich einem einfach hydrolysierten MTEOS-Molekül, H₃C-Si(OR)₂OH zuzuordnen ist. Dafür spricht, daß im Eduktspektrum MTEOS bei -44,4 ppm gefunden wird und die Signale der hydrolysierten Spezies, bei denen OH-Gruppen statt OR-Gruppen vorhanden sind, zu höheren Frequenzen verschoben sind [42]. Außerdem konnte durch Karl-Fischer-Titration zu verschiedenen Zeiten nach der Synthese gezeigt werden, daß bereits wenige Minuten nach Reaktionsbeginn der Wassergehalt des Sols von anfänglich 5,5 % auf unter 0,1 % abfällt, was das Vorliegen von unhydrolysiertem MTEOS unwahrscheinlich macht (s. weiter unten).

Ein zweiter, schwächerer Peak bei ca. -42 ppm ist einem Monomer zuzuordnen, bei dem zwei Ethoxygruppen hydrolysiert worden sind, nämlich H₃CSi(OR)(OH)₂. Dieses Signal ist durch fortschreitende Kondensation nach zwei Stunden völlig verschwunden, während der

Peak bei -43,8 ppm innerhalb der ersten 8 h seine Intensität deutlich verringert, danach aber konstant bestehen bleibt.

In dem System MT 0,3 ist die einfach hydrolysierte Spezies $\text{H}_3\text{C-Si(OR)}_2\text{OH}$ nur zu Beginn der Reaktion als schwacher Peak bei -43,7 ppm zu detektieren, der bereits nach 1 h vollständig verschwindet. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß sich aufgrund der gegenüber MT 0,2 höheren Wassermenge mehrfach hydrolysierte Spezies bilden, welche so schnell kondensieren, daß sie nicht mehr detektiert werden können.

In dem System MT 0,4 ist im T^0 -Bereich überhaupt kein Signal mehr nachzuweisen. Im T^1 -Bereich, also im Bereich der Endgruppen, können theoretisch drei unterschiedliche Spezies, nämlich $\text{H}_3\text{C-Si(OR)}_2\text{O-}$, $\text{H}_3\text{C-Si(OR)(OH)O-}$, $\text{H}_3\text{C-Si(OH)}_2\text{O-}$, auftreten. Diese können in den Systemen MT 0,2 und MT 0,3 den Peaks mit -51,5, -50,1 und -49,5 ppm zugeordnet werden. Da in dem System MT 0,4 noch ein vierter Peak bei -48,5 ppm auftritt, ist zu diskutieren, ob es sich nicht bei diesem Signal um die vollständig hydrolysierte Endgruppe $\text{H}_3\text{CSi(OH)}_2\text{O-}$ handeln und der Peak bei -51,5 ppm den in [42] beschriebenen T^2 -Mittelgruppen eines cyclischen Trimers entsprechen könnte. Diese Fragen konnten in der vorliegenden Arbeit nicht eindeutig geklärt werden. Das Auftreten von mehr als drei Signalen im T^1 -Bereich kann jedoch auch dadurch zustande kommen, daß das Si-Nachbaratom der Endgruppe sowohl von MTEOS als auch von TEOS stammen kann. Der Peak bei -51,5 ppm wird im folgenden als T^1 -Endgruppe betrachtet.

Im Bereich der T^2 -Gruppen können zwei Spezies auftreten, nämlich $\text{H}_3\text{C-Si(OR)(O-)}_2$ und $\text{H}_3\text{C-Si(OH)(O-)}_2$. Diese können für die Systeme MT 0,2, MT 0,3 und MT 0,4 den Peaks bei -59,6 und -58,2 ppm zugeordnet werden. Die Signale im Bereich von ca. -64..-68 ppm gehören zu den dreifach vernetzten T^3 -Einheiten, wie sie auch in dem in [44] beschriebenen kubischen $(\text{H}_3\text{C})_n\text{Si}_8\text{O}_{20}^{(8?n)?}$ -Struktureinheiten vorkommen. Das teilweise Vorliegen solcher kubischer Struktureinheiten konnte mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden weder nachgewiesen noch widerlegt werden.

Die mit halbstöchiometrischer bzw. noch höherer Wassermenge synthetisierten Systeme MT 0,5 bzw. MT 0,8 zeigen ebenfalls eine Verteilung von Peaks auf den T^1 -Bereich (-48,3, -49,8, -51,2 ppm), den T^2 -Bereich (-58,0, -59,2 ppm) und den T^3 -Bereich (-64..-68 ppm).

Im Q-Bereich ist die Zuordnung diskreter Peaks zu bestimmten Struktureinheiten wegen der geringeren Intensität der oftmals verbreiterten Peaks schwierig. Daher werden die Signale hier nur den Bereichen Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 und Q^4 zugeordnet und auf die nähere Zuordnung zu Gruppierungen mit einer bestimmten Anzahl an OH-Gruppen verzichtet. Lediglich der deutlich

erkennbare Peak bei -82,4 ppm in dem System MT 0,2 kann durch Vergleich mit dem Eduktspektrum unhydrolysiertem TEOS zugewiesen werden.

Bei MT 0,2 ist auch nach 4 Tagen noch unhydrolysiertes TEOS nachzuweisen, unhydrolysiertes MTEOS dagegen nicht. Dies erklärt sich durch die größere Neigung des MTEOS zur Hydrolyse im Säuren aufgrund des +I-Effekts der Methylgruppe im Vergleich zu TEOS.

4.2.1.1.2 Diskussion der T-Gruppenverteilung in MT- und MTKS-Systemen mit ROR 0,2, 0,3 und 0,4

Da die T-Gruppen, wie in Bild 20 zu erkennen, in wesentlich höherer Intensität als die Q-Gruppen vorliegen (Molverhältnis MTEOS : TEOS = 4:1), soll hier zunächst die Entwicklung der T-Gruppenverteilung als Funktion der Zeit diskutiert werden.

Bild 21 zeigt die zeitliche Entwicklung der T-Gruppenverteilung sowie des Kondensationsgrades [T] nach der Solsynthese exemplarisch an dem System MT 0,3. Zum Vergleich wurde außerdem die zeitliche Entwicklung des Kondensationsgrades [T] für die Systeme MT 0,2 und MT 0,4 eingezeichnet. Der relative Fehler bei der Messung und Integration wurde bei den im folgenden diskutierten T-Gruppenverteilungen mit 5 % abgeschätzt.

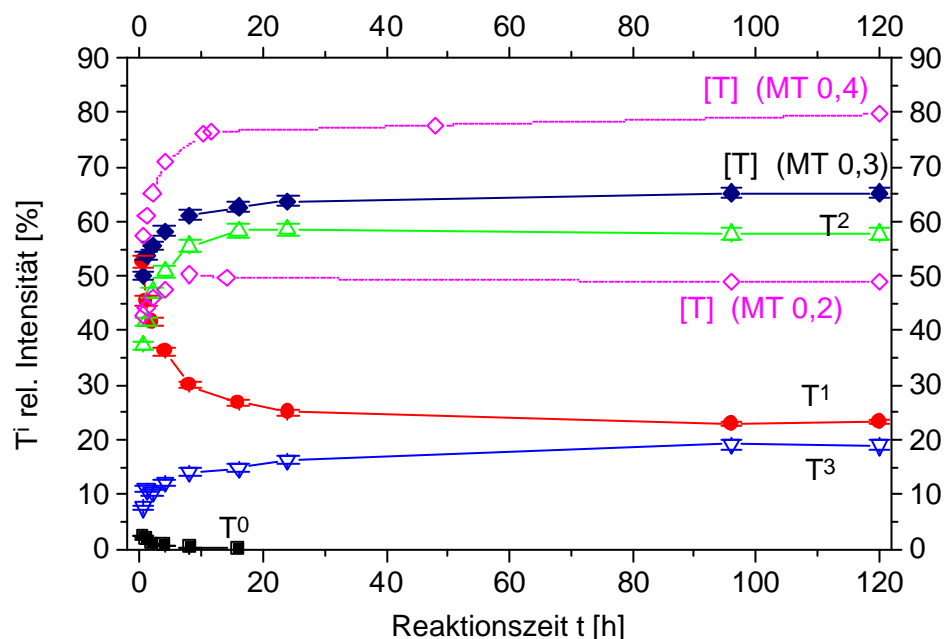


Bild 21: Prozentuale Verteilung der verschiedenen T-Baugruppen und T-Kondensationsgrad [T] für das System MT 0,3 sowie T-Kondensationsgrade [T] für die Systeme MT 0,2 und MT 0,4 als Funktion der Reaktionszeit. Die Verbindungen zwischen den Meßpunkten dienen lediglich der Übersichtlichkeit

Vor der Reaktion ($t=0$) liegen ausschließlich Monomere vor, das Signal besteht zu 100 % aus T^0 . Die stark exotherme Hydrolyse mit parallel dazu ablaufender Kondensation läuft zu Beginn der Reaktion so schnell ab, daß bereits 30 min nach Reaktionsbeginn nur noch ca. 2,5 % T^0 -Gruppen vorliegen. Nach 10 h sind keine MTEOS-Monomere mehr im System vorhanden ($T^0 = 0$ %). Der Anteil der 30 min nach Reaktionsbeginn zu über 50 % vorhandenen, über eine Si-O-Si-Brücke verbundenen Siliciumatome (repräsentiert durch T^1 -Gruppen), fällt zunächst schnell, dann langsamer ab und nähert sich einem Grenzwert von 24 % an. Gleichzeitig steigt der Anteil der T^2 - und T^3 -Gruppen bis auf 58 bzw. 19 % an. Der daraus errechnete, auf T-Gruppen bezogene Kondensationsgrad $[T]$ (s. Gl. 7), steigt so bis auf einen Endwert von ca. 65 %. Die stärksten Veränderungen gehen in den ersten 10-20 h nach der Solsynthese vonstatten. Die danach stattfindenden Veränderungen sind nur noch geringfügig und bestehen in der langsamen Annäherung an den jeweiligen stationären Zustand.

Der zu Beginn starke Anstieg bzw. Abfall der Kurven und die Annäherung an einen Grenzwert kann, wie in Bild 22 gezeigt, durch eine logarithmische Auftragung der Reaktionszeit im Bereich von $0,5 \text{ h} < t < 120 \text{ h}$ verdeutlicht werden.

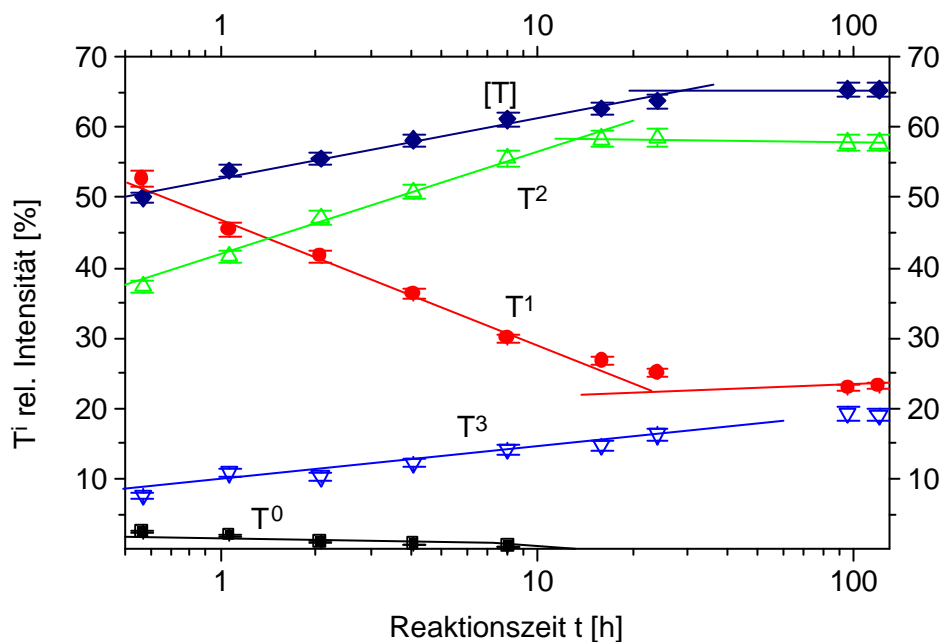


Bild 22: Prozentuale Verteilung der verschiedenen T-Baugruppen und Gesamt-T-Kondensationsgrad $[T]$ für das System MT 0,3 als Funktion der Reaktionszeit, einfach logarithmische Auftragung mit linearer Regression.

Man erkennt, daß der Kurvenverlauf bis zu ca. 20 h nach Reaktionsbeginn sehr gut durch Geraden angenähert werden kann. Das Erreichen eines Endwertes äußert sich in der einfach logarithmischen Auftragung durch einen „Knick“ im jeweiligen Kurvenverlauf.

Die an den Kurvenverlauf angepaßten Logarithmusfunktionen entsprechen der Form:

$$T^x [\%] = A[\%] + B[\%] \cdot \log_{10}(t) \quad \text{Gl. 9}$$

Die Parameter A und B und die zugehörigen Korrelationskoeffizienten R sind für die verschiedenen T-Gruppen der untersuchten Systeme in Tabelle 10 angegeben. Für t ist die Zeit nach Reaktionsbeginn in Stunden einzusetzen.

Tabelle 10: In Gl. 9 einzusetzende Parameter A, B und Korrelationskoeffizienten R zur Berechnung der prozentualen Anteile der unterschiedlichen T-Gruppen sowie der Gesamt-Kondensationsgrade [T].

MT 0,2				MTKS 300/46-0,2			
Gruppe	A [%]	B [%]	R	Gruppe	A [%]	B [%]	R
T ⁰	9,84	-7,02	0,95	T ⁰	-	-	-
T ¹	-	-	-	T ¹	53,28	-5,05	0,981
T ²	27,55	7,64	0,995	T ²	35,58	11,41	0,995
T ³	-	-	-	T ³	8,44	2,87	0,953
[T]	44,15	6,24	0,990	[T]	49,53	3,68	0,871
MT 0,3				MTKS 300/36-0,3			
Gruppe	A [%]	B [%]	R	Gruppe	A [%]	B [%]	R
T ⁰	1,87	-1,68	0,976	T ⁰	3,03	-4,14	0,943
T ¹	47,16	-17,77	0,995	T ¹	44,18	-15,50	0,998
T ²	41,54	14,72	0,996	T ²	43,69	13,22	0,982
T ³	9,46	4,66	0,958	T ³	9,13	5,94	0,974
[T]	52,85	8,63	0,993	[T]	53,01	9,53	0,995
MT 0,4				MTKS 300/30-0,4			
Gruppe	A [%]	B [%]	R	Gruppe	A [%]	B [%]	R
T ¹	29,74	-22,91	0,995	T ¹	28,04	-19,62	0,997
T ²	-	-	-	T ²	-	-	-
T ³	14,62	21,09	0,996	T ³	17,13	14,14	0,994
[T]	60,97	15,15	0,998	[T]	63,06	11,24	0,9999

In der Tabelle fehlende Werte konnten nicht mit einer Logarithmusfunktion in der angegebenen Form angenähert werden.

Die entsprechenden Funktionen für das System MT 0,3 sind bei linearer Auftragung der Reaktionszeit im Vergleich mit den erhaltenen Meßwerten in Bild 23 gezeigt.

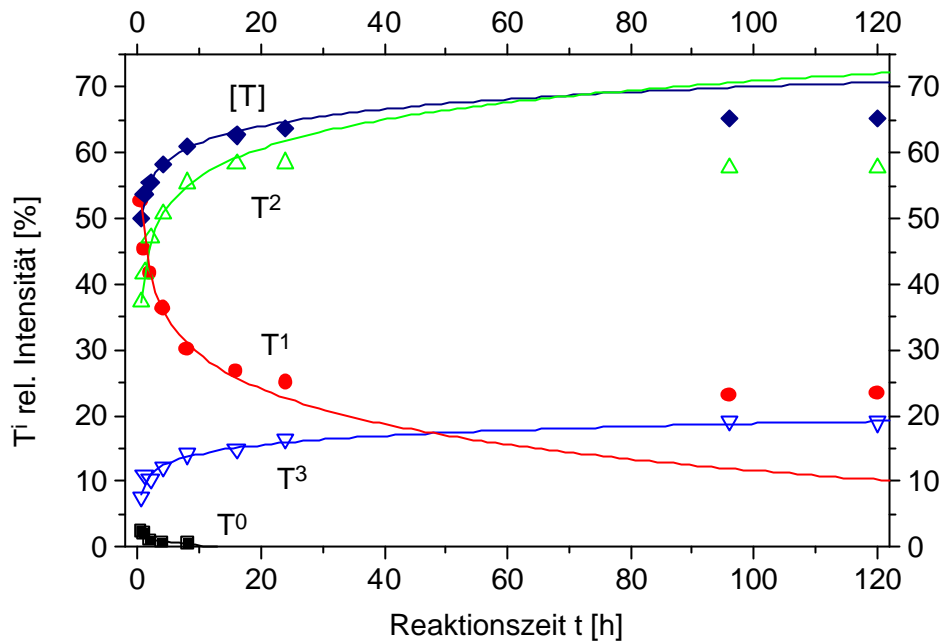


Bild 23: Meßwerte und angepaßte lg-Funktionen für die T-Gruppenverteilung im System MT 0,3

Die in Bild 23 aufgetragenen lg-Funktionen wurden durch Anpassung von Geraden an den linearen Bereich in der halblogarithmischen Auftragung der T-Gruppenverteilung (Bild 22) für das System MT 0,3 erhalten. Dementsprechend dient Bild 23 lediglich zur Verdeutlichung, daß die Entwicklungen der T-Gruppen sich zwischen ca. 30 min und 20 h nach Reaktionsbeginn durch die in Tabelle 10 angegebenen lg-Funktionen darstellen lassen. Nach ca. 20 h weichen die Meßwerte zunehmend von den berechneten Werten ab. Neben dieser Abweichung sind die Logarithmusfunktionen außerdem nicht zur Beschreibung von Meßwerten geeignet, die sich mit der Zeit unstetig ändern wie z.B. die T^2 -Gruppierung in MT 0,4 und MTKS 300/30-0,4, deren Anteil zunächst auf Kosten von T^1 -Gruppen ansteigt und dann zugunsten der Bildung von T^3 -Gruppen wieder abnimmt (s. Bild 100 und Bild 101 im Anhang).

Außerhalb des oben beschriebenen experimentellen Zeitrahmens sollte die Verteilung der verschiedenen T-Gruppierungen außerdem in den ersten 30 Minuten der Reaktion verfolgt werden. Daher wurden beispielhaft an dem System MT 0,3 innerhalb dieses Zeitraums ^{29}Si -Flüssig-NMR-Spektren im Abstand von je 5 min durchgeführt und durch Integration die Verteilung der verschiedenen T-Spezies ermittelt. Es sei darauf hingewiesen, daß durch die Meßzeit von nur 5 min je Spektrum naturgemäß das Ergebnis stärker fehlerbehaftet ist als bei einer 30 minütigen Meßzeit, aber dennoch waren die Spektren auswertbar. Bild 24 zeigt die T-Gruppenverteilung und den daraus errechneten Kondensationsgrad $[T]$ als Funktion der Reaktionszeit für das System MT 0,3 während der ersten 30 min nach der Synthese.

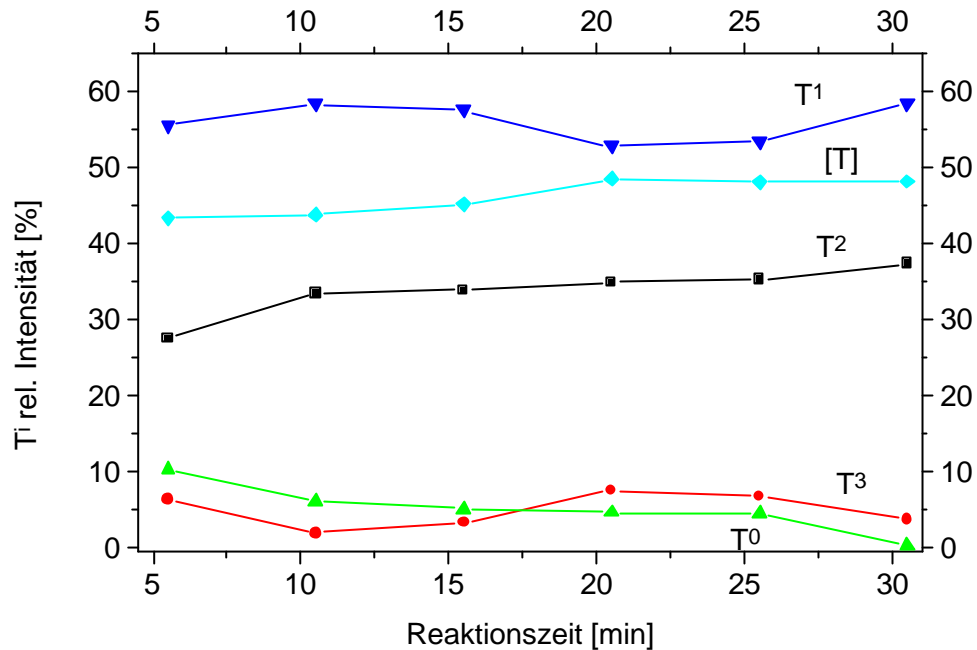


Bild 24: T-Gruppenverteilung und Kondensationsgrad [T] in dem System MT 0,3 während der ersten 30 min nach der Synthese

Man kann erkennen, daß bereits 5 min nach Reaktionsbeginn ein Kondensationsgrad von ca. 44 % vorliegt, der sich dann innerhalb der ersten 30 min auf ca. 48 % erhöht. Der Anteil an monomeren Strukturen (T^0) ist nach 5 Minuten bereits auf einen Wert von ca. 10 % abgefallen gegenüber 100 % zu Beginn der Reaktion. Die Reaktion von 90 % der MTEOS-Monomeren zu höhermolekularen Spezies in den ersten 5 Minuten der Reaktion ist aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit nicht mit ^{29}Si -Flüssig-NMR erfassbar. Da die Beobachtung dieses Reaktionszeitraums jedoch für die praktische Anwendung und in der vorliegenden Arbeit nur von untergeordneter Bedeutung ist, stört auch die Tatsache nicht, daß $\log(t)$ für $t \rightarrow 0$ gegen minus unendlich strebt, während bei Reaktionsbeginn in Wirklichkeit T^0 zu 100 % und T^1 , T^2 , T^3 und somit auch [T] zu 0 % vorliegen. Die halblogarithmische Auftragung kann z.B. dazu dienen, die Reaktionszeit zu erkennen, an der ein „stationärer Zustand“ erreicht wird. Bis zum Erreichen dieses Zustands kann mit den gegebenen Logarithmusfunktionen in guter Näherung die Verteilung der T-Gruppen sowie der [T]-Kondensationsgrad vorausberechnet werden.

Es wurde gefunden, daß sich der Verlauf der Verteilung der verschiedenen T-Gruppen in dem Reaktionsprodukt auch mit einer Exponentialfunktion der Form

$$f(x) = T_{\max}^i \cdot a \cdot e^{-\frac{x \cdot x_0}{b}} \quad \text{Gl. 10}$$

ausdrücken läßt. Bild 25 zeigt die entsprechenden Funktionen für das System MT 0,3 im Vergleich mit den erhaltenen Meßwerten.

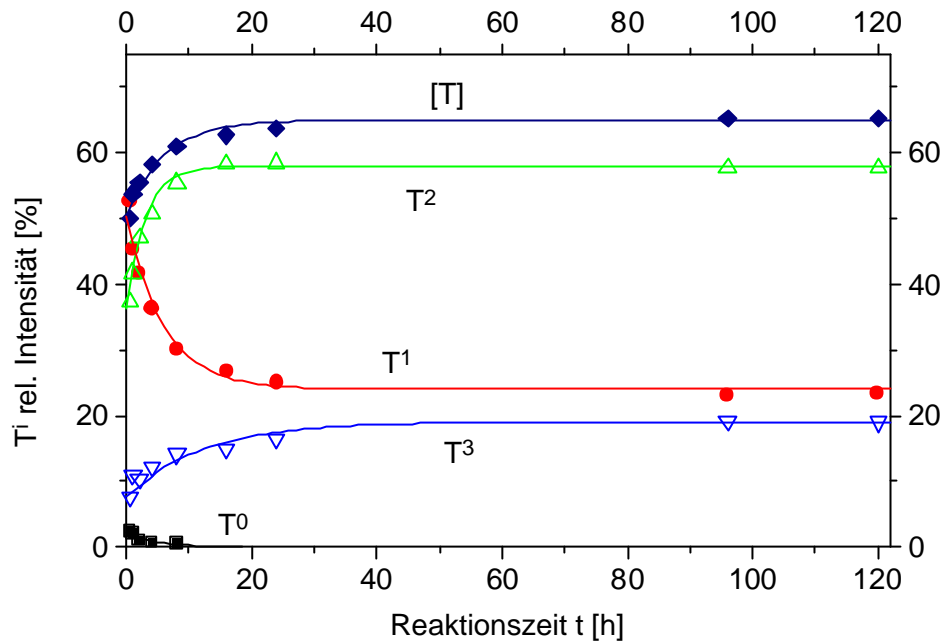


Bild 25: Meßwerte und angepaßte Exponentialfunktionen der in Gl. 10 angegebenen Form für die T-Gruppenverteilung im System MT 0,3

Man kann erkennen, daß mit dieser Exponentialfunktion die Annäherung an die Meßwerte im beobachteten Reaktionszeitraum besser gelingt als mit den in Bild 23 gezeigten Logarithmusfunktionen. Mit einer Funktion entsprechend Gl. 10 ist bei Kenntnis der Parameter T_{\max}^i , a , b und x_0 eine Berechnung der T-Gruppenverteilung bei einer bestimmten Reaktionszeit möglich. In Tabelle 11 sind diese empirisch gefundenen Parameter für die bei Raumtemperatur untersuchten MT- und MTKS-Systeme angegeben.

Tabelle 11: Parameter zum Einsetzen in Gl. 10 zur Berechnung der T-Gruppenverteilung als Funktion der Reaktionszeit in den untersuchten MT und MTKS-Systemen

	MT 0,2					MTKS 300/46-0,2				
	T^0	T^1	T^2	T^3	[T]	T^0	T^1	T^2	T^3	[T]
T_{\max}^i	3,5	-	36	-	49	11	-	31	-	47
a	9	-	-9	-	-9	8	-	-18	-	-18
x_0	0	-	1	-	-1	1	-	0	-	0
b	2	-	3	-	3	1	-	1,5	-	1,5
	MT 0,3					MTKS 300/36-0,3				
	T^0	T^1	T^2	T^3	[T]	T^0	T^1	T^2	T^3	[T]
T_{\max}^i	0	24	58	19	65	0	23	56	21	66
a	16	16	-8	-5	-5	16	18	-8	-15	-8
x_0	-8	3	3	10	6,5	-1,5	2	2	-2	4
b	4	6	3,8	12	6	1,5	6	2	12	6
	MT 0,4					MTKS 300/30-0,4				
	T^0	T^1	T^2	T^3	[T]	T^0	T^1	T^2	T^3	[T]
T_{\max}^i	-	6,5	-	45	79	-	7	-	48	80
a	-	9	-	-9	-9	-	8	-	-8	-8
x_0	-	3,5	-	10	4	-	3	-	35	8
b	-	2,5	-	7	4	-	3	-	30	12

Da auch die Exponentialfunktion (Gl. 10) stetig verläuft, können wie weiter oben für die Logarithmusfunktion beschrieben, auch damit nur Meßwerte angefüttet werden, die im untersuchten Zeitraum stetig verlaufen. Da dies nicht für alle T-Gruppen der Fall ist, fehlen die betreffenden Parameter in der Tabelle.

Die T-Gruppenverteilungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit sind im Anhang, Kap. 7, in Bild 96 bis Bild 101 für die MTEOS/TEOS-Systeme sowie die MTEOS/TEOS/Kieselsol-Systeme mit ROR 0,2, 0,3 und 0,4 dargestellt. Die Ergebnisse werden im folgenden diskutiert.

Bei allen untersuchten Systemen findet in den ersten 10-20 h nach Reaktionsbeginn eine schnelle Kondensation statt, wobei sich der Verlauf der Anteile der einzelnen Atomgruppierungen sowie des Kondensationsgrades [T] durch logarithmische Zeitgesetze beschreiben läßt. Danach nähern sich Anteile der einzelnen T-Gruppen und der Kondensationsgrad [T] jeweils einem stationären Zustand an. Eine Beeinflussung des Kurvenverlaufs und der erreichten Kondensationsgrade [T] durch die Anwesenheit von Kieselsol im Vergleich zu den Systemen ohne Kieselsol ist mit der angewandten Methode nicht nachzuweisen.

Die Beobachtung, daß sich die T-Gruppenverteilung und der T-Kondensationsgrad [T] einem stationären Zustand annähern, kann dadurch erklärt werden, daß die Systeme mit einer Wassermenge unterhalb der halbstöchiometrischen Umsetzung ($ROR < 0,5$) hergestellt wurden. Man nimmt an, daß der Wassergehalt in solchen Systemen nach einer bestimmten Reaktionszeit eine Gleichgewichtskonzentration erreicht. Diese Annahme konnte durch systematische Untersuchungen mit Karl-Fischer-Titration bestätigt werden, welche in Kap. 4.2.1.1.3 eingehend diskutiert werden. Somit lassen sich mit folgender Betrachtung theoretisch erreichbare Kondensationsgrade errechnen:

Aus den vorgelegten Alkoxysilanen entsteht durch Umsetzung mit dem zugegebenen Wasser bei vollständiger Reaktion ein dem ROR-Wert entsprechender Anteil an Silanolgruppen. Bei der Kondensation zweier Silanolgruppen zu einer Si-O-Si-Bindung wird ein Wassermolekül frei, d.h. insgesamt wird ein der Hälfte des ROR-Werts entsprechender Wasseranteil frei, welcher wiederum zur Hydrolyse von Alkoxygruppen zur Verfügung steht etc.

Dieser Vorgang läßt sich so lange fortführen, bis sämtliches Wasser verbraucht ist. So ergibt sich z.B. bei einem ROR-Wert von 0,4 durch Reihenentwicklung ein theoretischer Kondensationsgrad von $0,4 + 0,2 + 0,1 + 0,05 + 0,025 + 0,0125 \dots = 0,8 = 2 \cdot 0,4 = 80 \%$.

Tabelle 12 zeigt die im „stationären Zustand“ gemessenen T-Gruppenverteilungen und T-Kondensationsgrade [T] für die MT- und MTKS-Systeme mit ROR 0,2, 0,3 und 0,4 sowie die mit oben beschriebener Reihenentwicklung berechneten theoretisch erreichbaren Kondensationsgrade $[T]_{\text{theor.}}$.

Tabelle 12: Vergleich der T-Gruppenverteilungen und T-Kondensationsgrade [T] (jeweils in %) für MT- und MTKS-Systeme im stationären Zustand in Abhängigkeit vom ROR-Wert

ROR	0,2		0,3		0,4	
	MT	MTKS	MT	MTKS	MT	MTKS
T ⁰	5	4	0	0	0	0,0
T ¹	51	45	25	20	5	7
T ²	36	41	56	60	49	46
T ³	8	10	19	20	46	47
[T]	49	47	64	67	80	80
[T] _{theor}	40	40	60	60	80	80

Die gemessenen T-Kondensationsgrade [T] stimmen bei den Systemen mit ROR 0,4 genau mit den theoretischen Werten überein. Die zunehmende Abweichung zwischen den aus ²⁹Si-Flüssig-NMR-Messungen bestimmten und den theoretischen Kondensationsgraden [T]_{theor} mit abnehmendem ROR-Wert könnte auf Meßfehler zurückzuführen sein, kann jedoch nicht ohne vorherige Untersuchung der entsprechenden Q-Gruppen-Kondensation diskutiert werden, da MTEOS und TEOS in einem System vorliegen und die Hydrolyse von MTEOS und TEOS zueinander in Konkurrenz steht. Die Untersuchung und Diskussion der Q-Gruppen-Kondensation ist in Kap. 4.2.1.1.6 beschrieben.

4.2.1.1.3 Untersuchung des Wassergehalts von MT- und MTKS-Solen durch Karl-Fischer-Titration als Funktion der Reaktionszeit

Um zu untersuchen, ob sich der Verlauf von Kondensationsgraden und der Wassergehalt in MTEOS / TEOS und MTEOS / TEOS / Kieselsool-Systemen miteinander korrelieren lassen, wurden die Wassergehalte in diesen Solen zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Synthese durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Der vollständige Verbrauch von Wasser in Systemen mit ROR < 0,5 wurde bereits in Kap. 4.2.1.1.2 andiskutiert und ist im folgenden ausführlich behandelt. Bild 26 zeigt den Wassergehalt in den MTKS-Systemen mit ROR 0,2, 0,3 und 0,4 als Funktion der Reaktionszeit.

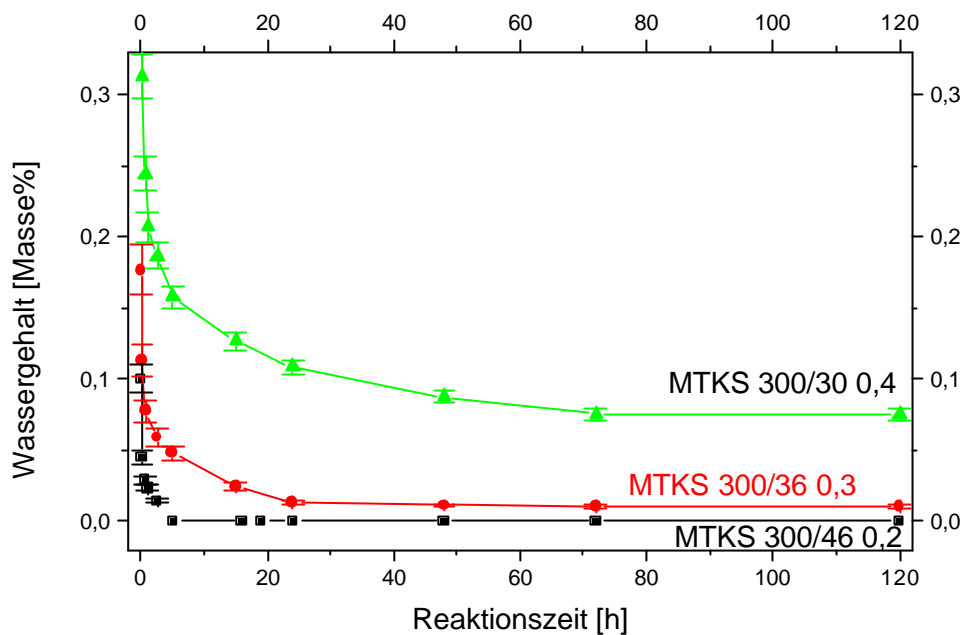


Bild 26: Mittels Karl-Fischer-Titration bestimmter Wassergehalt in den MTKS-Systemen mit den ROR-Werten 0,2, 0,3 und 0,4 als Funktion der Reaktionszeit

In den Kurven in Bild 26 wird zunächst ein steiler Abfall beobachtet, bis sich der Wassergehalt einem Gleichgewichtswert annähert. Dieser Gleichgewichtswert wird mit steigendem ROR-Wert größer, liegt jedoch auch für einen ROR-Wert von 0,4 noch unterhalb 0,1 Masse%. Dies bedeutet, daß von dem zu Beginn der Reaktion vorliegenden Wasser (ca. 11 Masse% bez. auf Gesamtmasse der Edukte) mehr als 99 % verbraucht worden sind. Daher ist auch die in Kap. 4.2.1.1.2 beschriebene Berechnung eines theoretischen Kondensationsgrades zulässig, bei der ein vollständiger Verbrauch des eingesetzten Wassers vorausgesetzt wird.

Bei den Systemen mit ROR 0,2, 0,3 und 0,4 sind bereits nach 2 min mehr als 95 % des zur Reaktion eingesetzten Wassers verbraucht. Aufgrund der bei der Karl-Fischer-Titration prinzipbedingten Zeitdauer von ca. 1 min für Probenpräparation und Messung sind weitere Zwischenwerte für Zeitpunkte zwischen 0 und 2 min nicht zugänglich. Somit kann auch keine Reaktionsordnung für die Hydrolyse in dem Zeitraum, in dem ein Großteil des Wassers umgesetzt wird, bestimmt werden. Allgemein kann eine Reaktionsordnung z.B. durch graphische Auftragung von Meßwerten ermittelt werden [45]. So sollte im Fall einer Reaktion erster Ordnung die logarithmische Auftragung der Konzentration $[A]$ der Ausgangskomponente A gegen die Zeit t eine Gerade ergeben. Im Fall einer Reaktion zweiter oder dritter Ordnung hängt $1/[A]$ bzw. $1/[A]^2$ linear von der Zeit t ab. Bild 27 zeigt die Auftragung von $c(\text{H}_2\text{O})$, $\log c(\text{H}_2\text{O})$, $1/c(\text{H}_2\text{O})$ und $1/c^2(\text{H}_2\text{O})$ gegen die Reaktionszeit t am Beispiel des Systems MTKS 300/30-0,4.

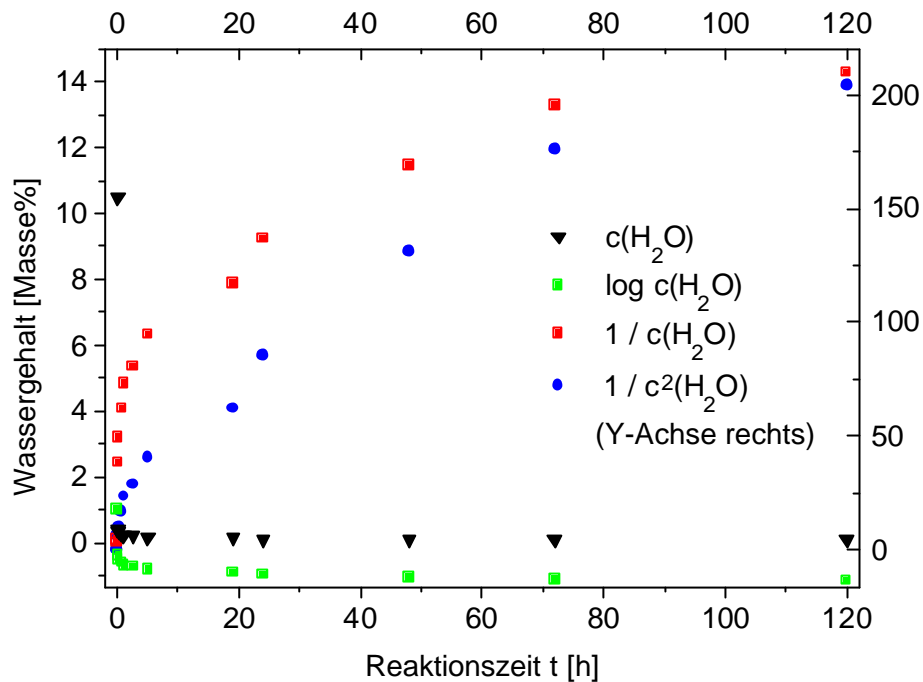


Bild 27: Wassergehalt c in dem System MTKS 300/30-0,4, Auftragung von c , $\log c$, $1/c$ sowie $1/c^2$ als Funktion der Reaktionszeit

Man erkennt, daß bei keiner der gewählten Auftragungen eine Linearität über den gesamten betrachteten Zeitrahmen gegeben ist. Das Anlegen von Geraden an die verschiedenen Meßwertkurven wäre zwar prinzipiell in bestimmten Zeitbereichen möglich, jedoch erscheint die Ermittlung einer Reaktionsordnung aus den vorliegenden Meßwerten einerseits wegen der bereits erwähnten sehr hohen Anfangsgeschwindigkeit und andererseits wegen der parallel zur Hydrolyse stattfindenden Kondensationsreaktionen nicht sinnvoll.

Der Verlauf des Wassergehalts kann jedoch wie die Entwicklung der T-Gruppenverteilungen bei logarithmischer Auftragung der Reaktionszeit durch eine Gerade beschrieben werden. Dabei weichen die Meßwerte bei Erreichen des stationären Zustands zunehmend von den berechneten Geraden ab, wie in Bild 28 gezeigt.

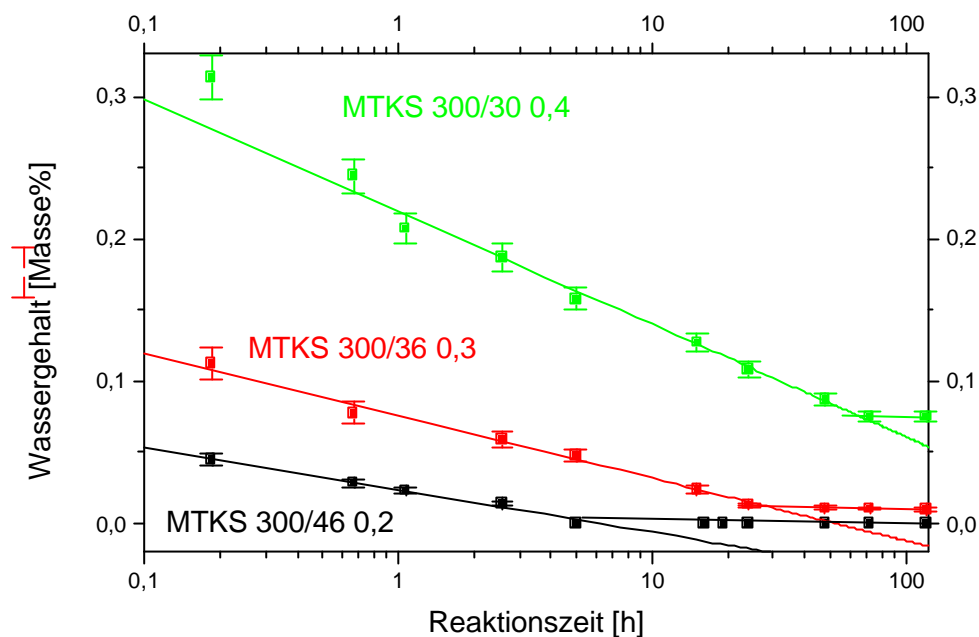


Bild 28: Mittels Karl-Fischer-Titration bestimmter Wassergehalt in den MTKS-Systemen mit den ROR-Werten 0,2, 0,3 und 0,4 als Funktion der Reaktionszeit, logarithmische Auftragung der Reaktionszeit, Anpassung durch Regressionsgeraden

Mit wachsendem ROR-Wert verlängert sich die zum Erreichen des stationären Zustands bei Raumtemperatur notwendige Zeit. Diese liegt für ROR 0,2 bei ca. 6 h, bei ROR 0,3 bei 30 h und bei ROR 0,4 bei 60 h.

Der Wassergehalt der Sole in Abhängigkeit von der Reaktionszeit lässt sich analog Gl. 9 mit folgender Logarithmusfunktion beschreiben:

$$\text{Wassergehalt}[\%] = A[\%] + B[\%] \cdot \log_{10}(t) \quad \text{Gl. 11}$$

Die für die jeweiligen Sole einzusetzenden Parameter A und B sind in Tabelle 13 angegeben. Für t ist die Reaktionszeit in h einzusetzen.

Tabelle 13: In Gl. 11 einzusetzende Parameter A, B und Korrelationskoeffizienten R zur Berechnung des Wassergehalts der MTKS-Sole mit ROR 0,2, 0,3 und 0,4

Solsystem	A [%]	B [%]	R	Zeitintervall [h]
MTKS 300/46-0,2	0,024	-0,030	0,994	0,5 < t < 6
MTKS 300/36-0,3	0,076	-0,044	0,993	0,5 < t < 30
MTKS 300/30-0,4	0,219	-0,079	0,995	0,5 < t < 70

Bild 29 zeigt die in Bild 28 dargestellten Regressionsgeraden unter linearer Auftragung der Reaktionszeit und dient daher nur zur Verdeutlichung der oben beschriebenen logarithmischen Abhängigkeit des Wassergehalts von der Reaktionszeit.

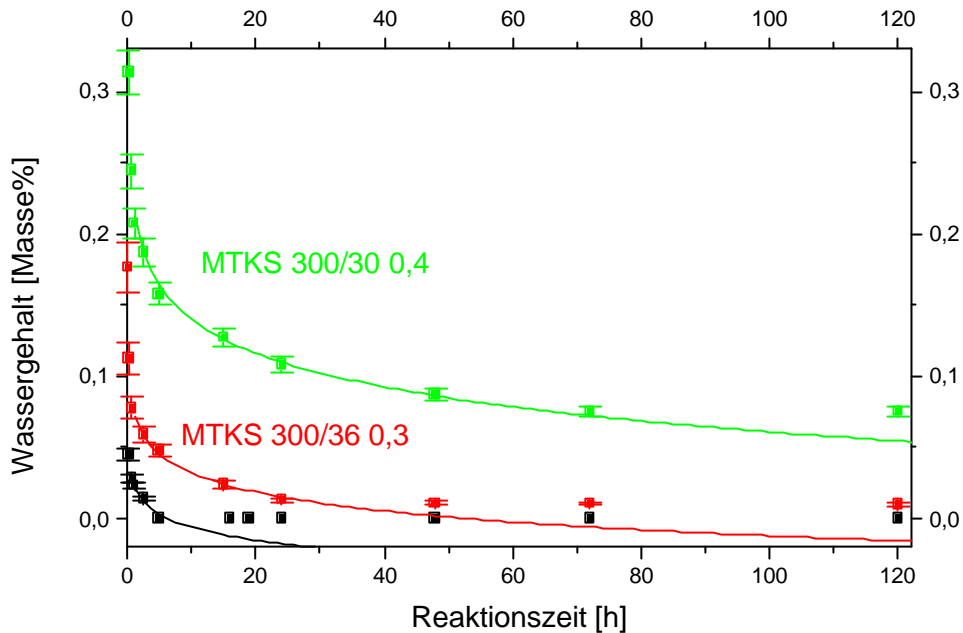


Bild 29: Durch Karl-Fischer-Titration bestimmter Wassergehalt in den MTKS-Systemen mit den ROR-Werten 0,2, 0,3 und 0,4 als Funktion der Reaktionszeit, gefittet durch die in Gl. 11 gegebenen Logarithmusfunktionen.

Auch beim Verlauf der Wassergehalte der Solssysteme als Funktion der Reaktionszeit kann man eine anfänglich gute Übereinstimmung der angepaßten Logarithmusfunktionen mit den Meßwerten und eine zunehmende Abweichung mit wachsender Reaktionszeit feststellen.

4.2.1.1.4 Diskussion von T-Gruppenverteilung und Wassergehalt in MT-Systemen mit ROR 0,5 und 0,8

Zum Vergleich zu den Systemen mit einem Wassergehalt unterhalb der halbstöchiometrischen Umsetzung wurde auch der Verlauf der T-Gruppenverteilungen in den Systemen MT 0,5 und MT 0,8 untersucht. Diese sind in Bild 30 und Bild 31 als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen.

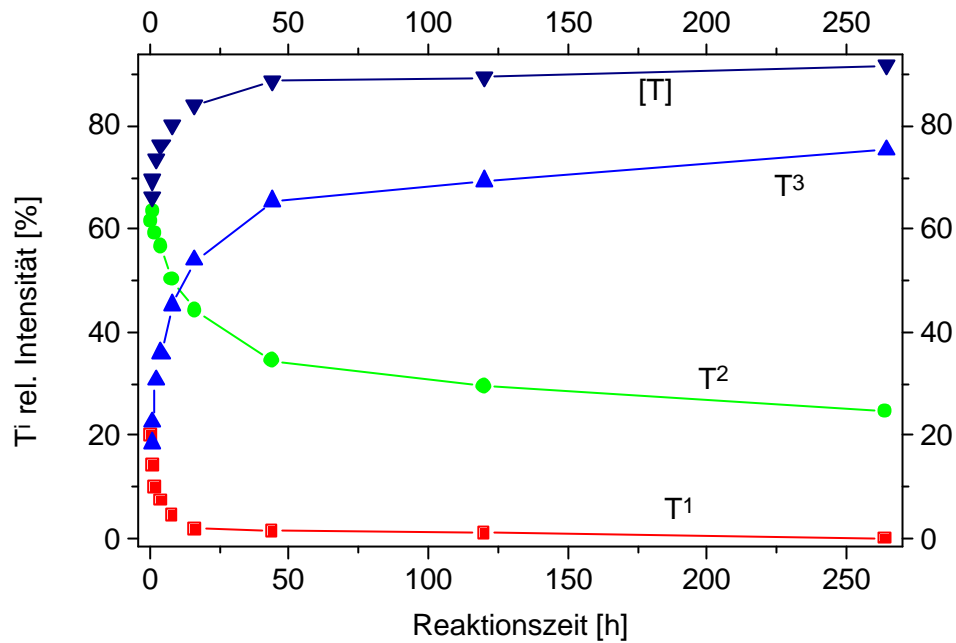


Bild 30: T-Gruppenverteilung von MT 0,5 als Funktion der Reaktionszeit

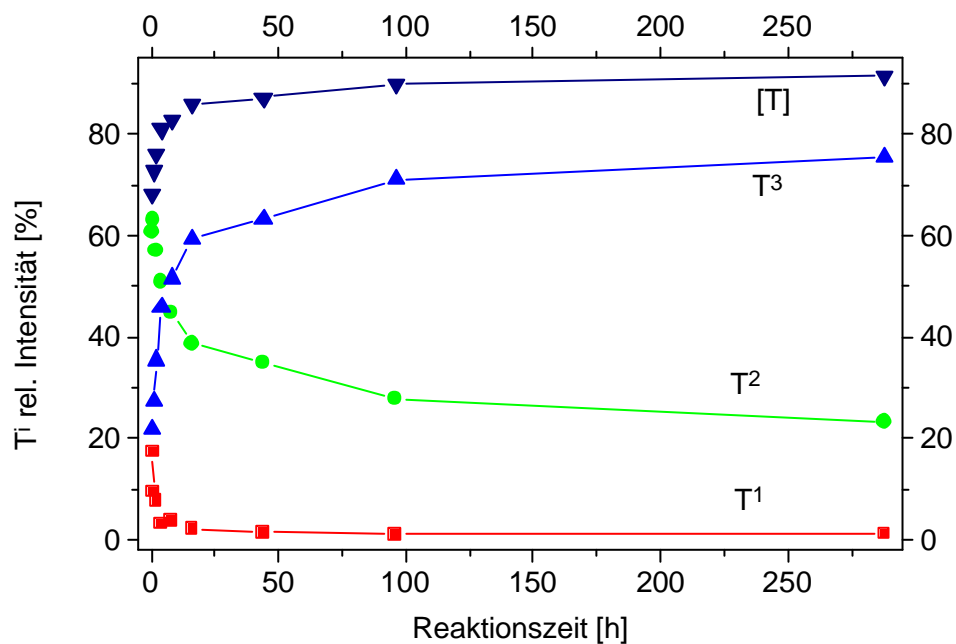


Bild 31: T-Gruppenverteilung von MT 0,8 als Funktion der Reaktionszeit

Der Verlauf des [T]-Kondensationsgrades ähnelt für die Systeme MT 0,5 und MT 0,8 den entsprechenden Kurven der mit unterstöchiometrischer Wassermenge synthetisierten Systeme. Der Unterschied ist jedoch, daß hier kein oberer Grenzwert erreicht wird, sondern die Kondensationsgrade kontinuierlich ansteigen. So wachsen in MT 0,5 und MT 0,8 nach 10 d die [T]-Kondensationsgrade auf Werte >90 %, wobei nach ca. 14 d Gelierung eintritt. Im entspre-

chenden Festkörper wurden mit ^{29}Si -Festkörper-NMR [T]-Kondensationsgrade von 94 % gemessen (s. Kap. 4.2.5.9).

Auch die Wassergehalte in den Systemen unterscheiden sich erheblich von den in den Systemen mit ROR $\approx 0,4$ gemessenen Wassergehalten. Der Verlauf des Wassergehalts in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ist in Bild 32 für die Systeme MT 0,5 und MT 0,8 gezeigt.

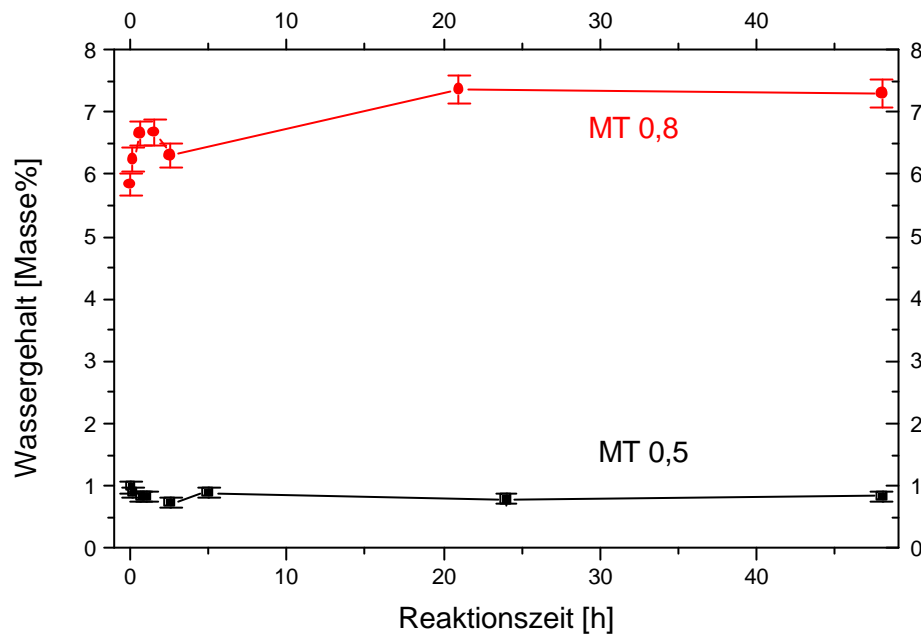


Bild 32: Mittels Karl-Fischer-Titration gemessener Wassergehalt in den Systemen MT 0,5 und MT 0,8 als Funktion der Reaktionszeit. Die Verbindungen zwischen den Meßpunkten dienen lediglich der Übersichtlichkeit

Bei MT 0,8 ist wenige Minuten nach Reaktionsbeginn noch knapp unter 6 % freies Wasser nachweisbar (eingesetzte Wassermenge 20 %). Bereits nach weniger als 1 h beginnt nach der zu Beginn schnell abgelaufenen Hydrolyse durch die fortschreitende Kondensation der Gehalt an freiem Wasser anzusteigen und stabilisiert sich später bei einem Wert leicht oberhalb 7 %. In dem System MT 0,5 liegt der Wassergehalt bereits wenige Minuten nach Reaktionsbeginn wenig unterhalb 1 % (eingesetzte Wassermenge 13 % H_2O) und bleibt annähernd konstant bei diesem Wert. Dies spiegelt den Umstand wider, daß bei der halbstöchiometrischen Umsetzung gerade so viel Wasser verbraucht wird, wie bei der Kondensation frei wird.

4.2.1.1.5 Einfluß des pH-Werts auf die T-Gruppenverteilung

Um den Einfluß des pH-Werts auf die Vernetzung der Alkoxide zu untersuchen, wurde das unter Säurekatalyse hydrolysierte System MT 0,4 sofort nach dem Umschlag durch Zugabe

von konzentrierter NaOH (NaOH / H₂O 1:5) auf pH = 5 eingestellt (gemessen mit angefeuchtetem pH-Meßstäbchen, System MT 0,4 pH 5 s. Tabelle 8).

Der Verlauf der T-Gruppenverteilung in dem System MT 0,4 pH 5 als Funktion der Reaktionszeit ist in Bild 33 aufgetragen.

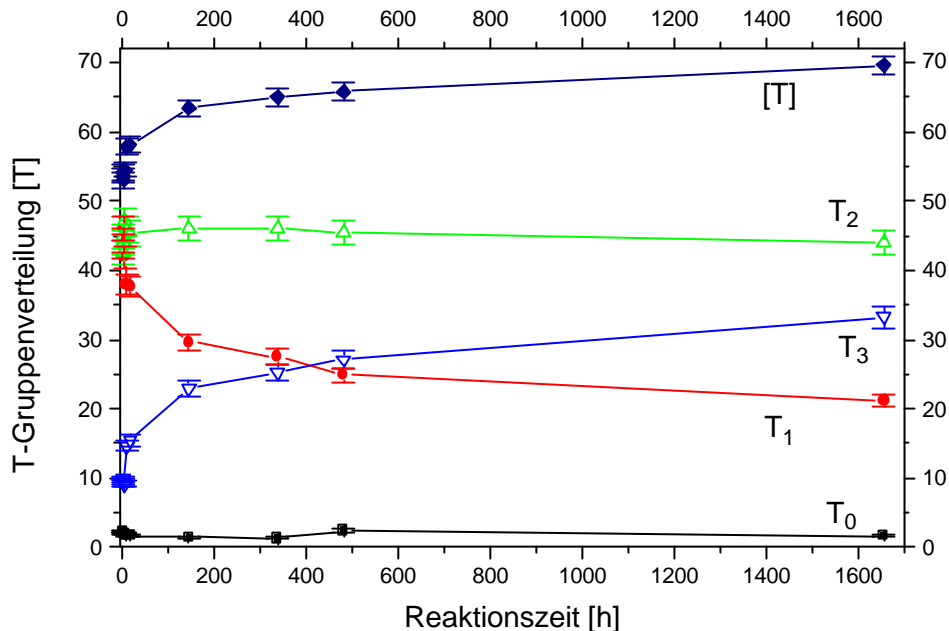


Bild 33: Prozentuale Verteilung der verschiedenen T-Baugruppen und Gesamt-T-Kondensationsgrad [T] für das System MT 0,4 pH 5 als Funktion der Reaktionszeit

Prinzipiell findet auch in diesem System die schnellste strukturelle Änderung in den ersten 10-20 Stunden nach dem Umschlag statt. Danach geht allerdings kontinuierlich eine weitere Vernetzung vorstatten. Die Reaktion verläuft insgesamt langsamer als bei den stark sauren Systemen. So ist nach 1656 h (69 d) erst ein Kondensationsgrad [T] von ca. 69 % erreicht, während das entsprechende System bei pH 1,5 bereits nach ca. 3 d den stationären Zustand mit [T] = 80 % erreicht hat. Dies könnte dazu genutzt werden, die Lagerstabilität eines Sol-Gel-Bindemittels durch Einstellung eines schwach sauren pH-Werts weiter zu verlängern. Um festzustellen, ob auch das System MT 0,4 pH 5 nach ausreichend langer Reaktionszeit einen Kondensationsgrad von 80 % erreicht, sind weitere NMR-Messungen nach längeren Standzeiten notwendig. Auf den Kondensationsgrad der Q-Gruppen wird in Kap. 4.2.1.1.6 eingegangen. Der Einfluß des pH-Werts bis hin zu basischen pH-Werten auf die Klebrigkeit der Sol-Gel-Bindemittelzusammensetzungen wird in Kap. 4.2.4, S.105 beschrieben.

4.2.1.1.6 Diskussion der Q-Gruppenverteilung in MT- und MTKS-Systemen mit ROR 0,2, 0,3 und 0,4

Die aus der Integration von ^{29}Si -NMR-Spektren erhaltenen Q-Gruppenverteilungen und Kondensationsgrade sind aufgrund des durch die kurze Meßzeit bedingten ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses stärker fehlerbehaftet als die der T-Gruppen, die in vierfach höherer Konzentration vorliegen (MTEOS : TEOS 4:1) und sollten deshalb unter Vorbehalt betrachtet werden. Bild 34 zeigt die Q-Gruppenverteilungen sowie die auf Q-Gruppen bezogenen Kondensationsgrade [Q] (berechnet mit Gl. 8, S. 41) für das System MTKS 300/30-0,4 als Funktion der Reaktionszeit.

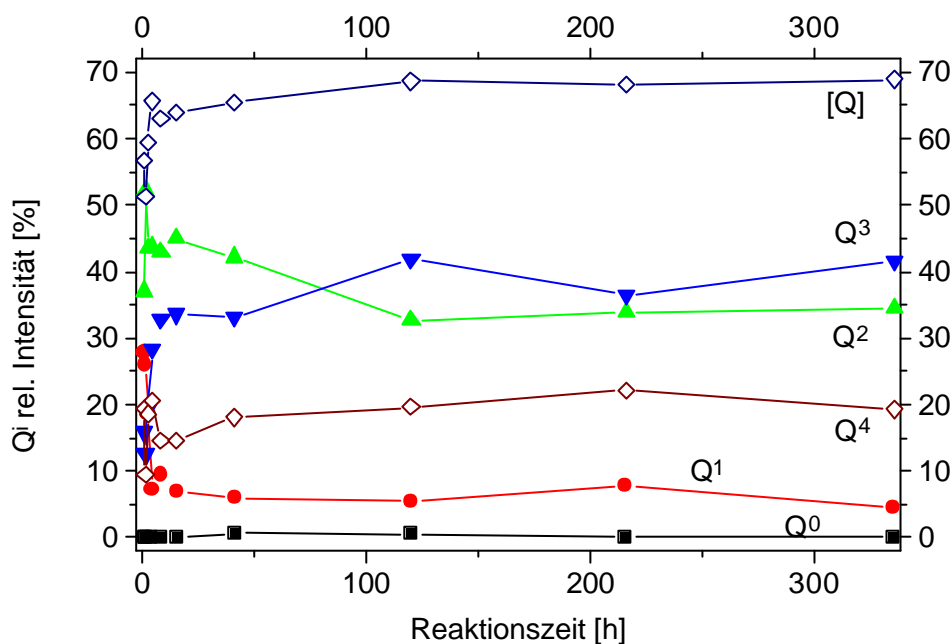


Bild 34: Q-Gruppenverteilung von MTKS 300/30-0,4 als Funktion der Reaktionszeit

Die entsprechenden Q-Gruppenverteilungen für die Systeme MT 0,2, MTKS 300/46-0,2, MT 0,3, MTKS 300/36-0,3 sowie MT 0,4 sind im Anhang, Kap. 7, Bild 102 bis Bild 106 abgebildet. Auf Fehlerbalken wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet, der relative Fehler wird jedoch mit $\approx 10\%$ abgeschätzt.

Trotz der Schwankungen in der Verteilung der einzelnen Gruppierungen verläuft der daraus errechnete auf Q-Gruppen bezogene Kondensationsgrad [Q] annähernd stetig und nähert sich ebenso wie der T-Gruppenkondensationsgrad [T] einem Gleichgewichtswert an.

Die Berechnung der theoretischen Q-Kondensationsgrade $[Q_{\text{theor.}}]$ erfolgt analog der Berechnung von $[T_{\text{theor.}}]$ (S. 41), jedoch muß hier zusätzlich der Kondensationsgrad des Kieselols berücksichtigt werden.

Die SiO₂-Nanopartikel enthalten unterschiedliche Atomgruppierungen, nämlich Q³-Gruppen an der Oberfläche und Q⁴-Gruppen im Inneren der Partikel. Um die prozentuale Verteilung dieser Gruppen in dem Kieselol Levasil[®] 300/30 (Bayer) zu bestimmen, wurde von dem Sol ein ²⁹Si-flüssig-NMR-Spektrum (3800 Scans) aufgenommen. Das Verhältnis Q³ : Q⁴ wurde durch Integration zu 23 : 77 % bestimmt. Daraus errechnet sich für die SiO₂-Partikel des Kieselols ein Kondensationsgrad [Q_{Kieselol}] von $23 \cdot \frac{3}{4} + 77 = 94$ %. TEOS und SiO₂ aus Kieselol stehen in den untersuchten MTKS-Systemen im molaren Verhältnis 17,2 zu 14,1, also 55 zu 45 %. Die theoretischen Q-Kondensationsgrade [Q_{theor.}] für die Systeme mit Kieselol berechnen sich also gemäß Gl. 12.

$$[Q_{\text{theor.}}] = 0,55 \cdot [Q_{\text{TEOS}}] + 0,45 \cdot [Q_{\text{Kieselol}}] \quad \text{Gl. 12}$$

Tabelle 14 zeigt die aus der Integration berechneten sowie die theoretischen Kondensationsgrade der Q-Gruppen im Gleichgewicht für die MTEOS-TEOS-Systeme mit und ohne Kieselol für die ROR-Werte 0,2, 0,3 und 0,4.

Tabelle 14: Auf Q-Gruppen bezogener Kondensationsgrad [Q] nach einer Reaktionszeit von 120 h für die MTEOS/TEOS-Systeme mit und ohne Kieselol bei unterschiedlichen ROR-Werten

ROR-Wert	MT Kondensationsgrad [Q] / [%]	Theoretischer Kond. Grad [Q _{TEOS}] / [%]	MTKS Kondensationsgrad [Q] / [%]	Theoretischer Kond. Grad [Q _{theor.}] / [%] (Gl. 12)
0,2	23 ± 5	40	45 ± 5	64
0,3	46 ± 5	60	67 ± 5	75
0,4	67 ± 5	80	69 ± 5	86

Bei den Systemen mit ROR 0,4 scheint das Kieselol den Q-Kondensationsgrad kaum zu beeinflussen. Für ROR-Werte 0,2 und 0,3 zeigen sich für Systeme mit und ohne Kieselol deutliche Unterschiede beim gemessenen Q-Kondensationsgrad. Offensichtlich fallen bei der durch eine so geringe Wassermenge bewirkten geringen Hydrolyse und Kondensation von Tetraethoxysilan die Q³- und Q⁴-Gruppen der Kieselol-SiO₂-Partikel stärker ins Gewicht als bei höheren ROR-Werten.

Die Kondensationsgrade [Q] bleiben tendenziell hinter den theoretischen Werten zurück, während die [T]-Werte die theoretischen Werte übertreffen (s. Tabelle 12, S. 54). Bei dem säurekatalysierten Reaktionsmechanismus ist die Hydrolyse von MTEOS gegenüber TEOS begünstigt. Offensichtlich führt die Konkurrenz zwischen MTEOS und TEOS bei der geringen

vorhandenen Wassermenge auch dazu, daß MTEOS hier stärker kondensiert als TEOS, obwohl die Kondensation von TEOS wegen der geringeren sterischen Hinderung normalerweise gegenüber MTEOS begünstigt ist.

Aus den [T] und [Q]-Werten können unter Gewichtung des eingesetzten Verhältnisses von MTEOS : (TEOS + SiO₂ aus Kieselsol) Gesamt-Kondensationsgrade berechnet werden. MTEOS, TEOS und SiO₂ aus Kieselsol stehen in den untersuchten MTKS-Systemen im molaren Verhältnis 68,7 : 17,2 : 14,1, das Verhältnis von T : Q_{gesamt} beträgt also etwa 69 : 31 %. Die Gesamt-Kondensationsgrade KG[%] berechnen sich für die Systeme mit Kieselsol also gemäß Gl. 13.

$$KG[\%] = 0,69 \cdot [T] + 0,31 \cdot [Q] \quad \text{Gl. 13}$$

Für die Systeme ohne Kieselsol berechnen sich die Kondensationsgrade KG[%] nach Gl. 14.

$$KG[\%] = 0,80 \cdot [T] + 0,20 \cdot [Q] \quad \text{Gl. 14}$$

Die entsprechend berechneten Gesamt-Kondensationsgrade sind in Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15: Mit Gl. 13 bzw. Gl. 14 berechnete Gesamt-Kondensationsgrade für die Systeme MT und MTKS mit den ROR-Werten 0,2, 0,3 und 0,4

ROR-Wert	MTEOS/TEOS Gesamt- Kond.Grad [%]	Theoretischer Kond. Grad [%] (nach Gl. 14)	MTEOS/TEOS/ Kieselsol Gesamt- Kond. Grad [%]	Theoretischer Kond. Grad [%] (nach Gl. 13)
0,2	44	40	47	47
0,3	60	60	67	65
0,4	77	80	77	82

Die aus den Meßwerten berechneten Gesamt-Kondensationsgrade stimmen im stationären Zustand der Sole recht gut mit den theoretischen Werten überein. Dabei liegt bei vollständig verbrauchtem Wasser der Kondensationsgrad [T] leicht über und [Q] unterhalb dem theoretischen Wert. Dies kann durch die aufgrund des induktiven Effekts (+ I-Effekt) schnellere Hydrolyse von CH₃-substituierten Silanen gegenüber dem Orthokieselsäureester TEOS erklärt werden [46].

Das System MT 0,4 pH 5 erreicht nach einer Standzeit von 69 d einen [Q]-Kondensationsgrad von ca. 65 %, der annähernd dem Q-Kondensationsgrad von MT 0,4 bei pH 1,5 entspricht (67 %). Während jedoch das System bei pH 1,5 diesen Kondensationsgrad

bereits nach 5 d erreicht, liegt [Q] in dem System mit pH 4 zu diesem Zeitpunkt noch bei ca. 55 %.

Die mit ^{29}Si -Flüssig-NMR-Spektroskopie und Karl-Fischer-Titration erhaltenen Ergebnisse belegen den Sachverhalt, daß ein Bindemittel auf der Basis MTEOS, TEOS, Kieselol und Säure einen ROR-Wert unterhalb 0,5 besitzen muß, um über einen längeren Zeitraum lagerfähig zu sein. Es konnte gezeigt werden, daß die in den Systemen erreichten Kondensationsgrade anhand des Wassergehalts relativ genau vorausberechnet und eingestellt werden können. Desweiteren konnte die Zeitdauer von der Solsynthese bis zum Vorliegen eines definierten Zustandes ermittelt werden. Die Ermittlung der Verteilung von Atomgruppierungen dient außerdem zu der in Kap. 4.2.1.4 beschriebenen Aufstellung eines Strukturmodells für MTKS 300/30-0,4.

4.2.1.2 Bestimmung von Teilchengrößen in MTKS-Solen mit Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Um Aussagen über Form und Größe der Partikel in verschiedenen MTKS-Solen zu erhalten, wurde die Photonenkorrelationsspektroskopie (dynamische Lichtstreuung, s. auch Kap. 6.5.6, S. 165) eingesetzt.

Die bei der Auswertung der PCS-Messungen verwendete Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 35, S. 167) gilt nur unter der Voraussetzung, daß sphärische Partikel vorliegen und die Wechselwirkung zwischen den Partikeln vernachlässigbar ist. Die Wechselwirkung zwischen den Partikeln sowie das Problem der Mehrfachstreuung wurde durch entsprechende Verdünnung der Proben minimiert. Das Vorliegen sphärischer Partikel wurde durch die Durchführung der PCS-Messungen unter verschiedenen Streuwinkeln und Auftragung der inversen Relaxationszeit τ gegen $\sin^2(\theta/2)$ überprüft. Erhält man als Ergebnis der Auftragung eine Ursprungsgerade, so läßt dies auf das Vorliegen sphärischer Teilchen schließen [47]. Diese Messungen wurden für Levasil[®] 300/30%, Levasil[®] 50/50%, MTKS300/30-0,4 sowie MTKS50/50-0,4 sowie zum Vergleich mit einem Polystyrol-Standard aus sphärischen Partikeln durchgeführt. Bild 35 zeigt die beschriebene Auftragung für einen Standard aus einer wäßrigen Suspension sphärischer Polystyrolteilchen.

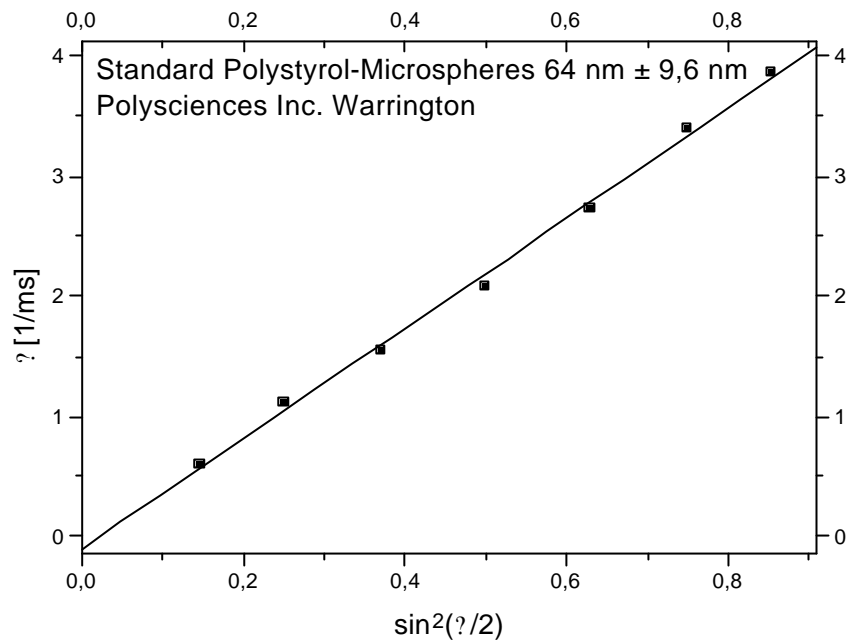


Bild 35: ϑ [1/ms], aufgetragen gegen $\sin^2(\vartheta/2)$ für eine wäßrige Suspension sphärischer Polystyrolteilchen, mittlerer Durchmesser laut Herstellerangaben 64 nm \pm 9,6 nm), Gerät und Probe auf 20,0 °C thermostatisiert

Die Meßpunkte liegen in guter Näherung auf einer Ursprungsgerade. Bild 36 zeigt ϑ aufgetragen gegen $\sin^2(\vartheta/2)$ für die Systeme Levasil 300/30 % und MTKS 300/30-0,4.

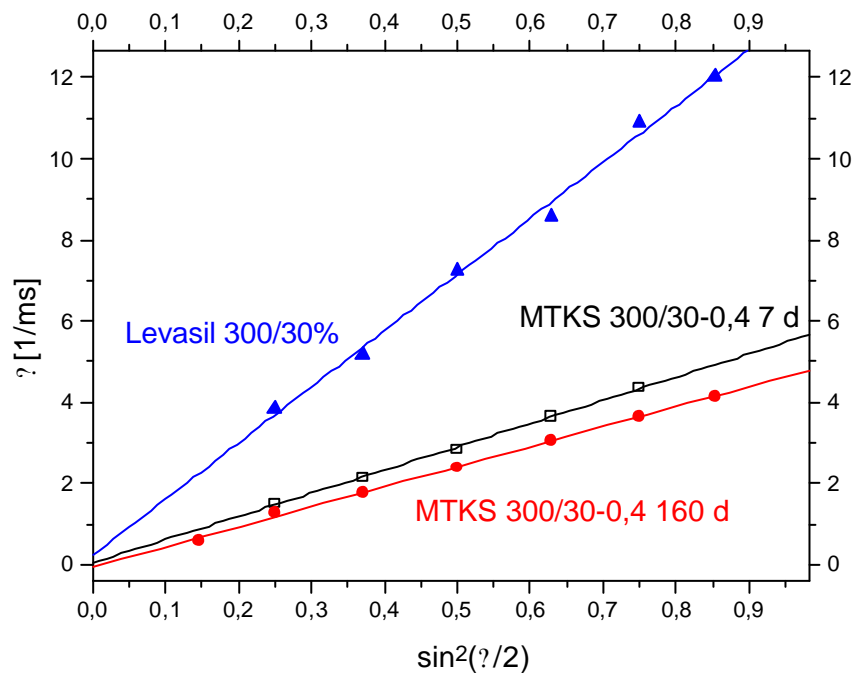


Bild 36: ϑ [1/ms], aufgetragen gegen $\sin^2(\vartheta/2)$ für Levasil 300/30 % sowie MTKS 300/30-0,4 nach Standzeiten von 7 d und 160 d

Bild 37 zeigt dieselbe Auftragung für die Systeme Levasil[®] 50/50 % und MTKS 50/50-0,4 nach einer Standzeit von 7 d.

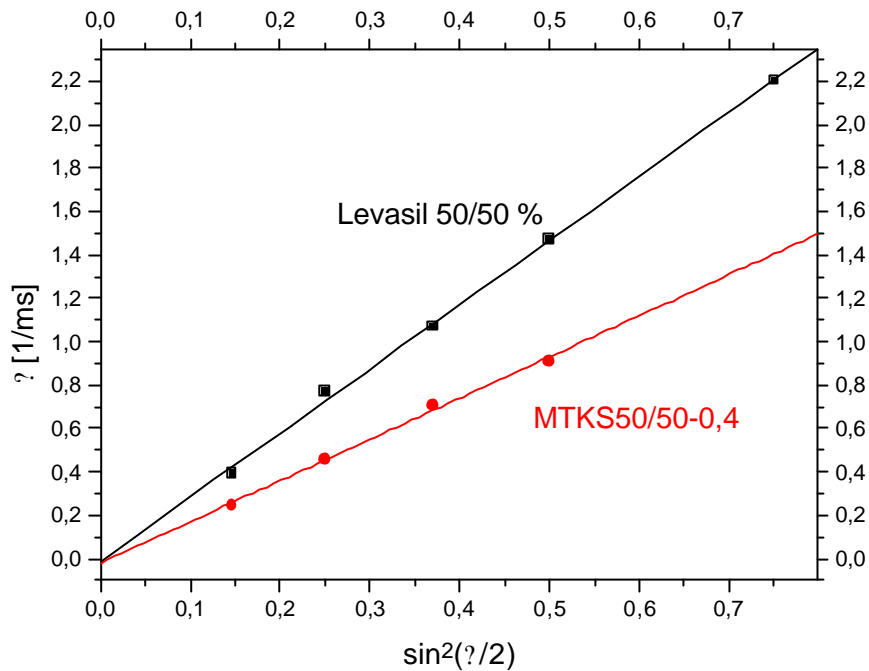


Bild 37: q [1/ms] aufgetragen gegen $\sin^2(\theta/2)$ für Levasil[®] 50/50 % und MTKS50/50-0,4 nach einer Standzeit von 7 Tagen

Sowohl für Levasil[®] 300/30 % und MTKS300/30-0,4 als auch für Levasil[®] 50/50 % und MTKS50/50-0,4 erhält man Ursprungsgeraden, was die sphärische Partikelgeometrie in diesen Systemen genau wie bei dem gemessenen Polystyrol-Standard bestätigt.

Dies bedeutet, daß die für die Auswertung der PCS-Messungen zugrundegelegte Stokes-Einstein-Beziehung prinzipiell gültig ist und die gemessenen Partikelradien, zumindest was das Auswerteverfahren betrifft, sinnvoll sind. Auch der gemessene Teilchendurchmesser von 70 nm für die Polystyrol-Vergleichsprobe (Herstellerangabe 64 nm \pm 9,6 nm) bestätigt die „Richtigkeit“ der mittels PCS gemessenen Partikelgrößen.

In Tabelle 16 sind die Parameter A und B sowie die Korrelationskoeffizienten R für die in Bild 35 bis Bild 37 gezeigten Regressionsgeraden der Form $y = A + B \cdot x$ angegeben.

Tabelle 16: Parameter A und B sowie Korrelationskoeffizienten für die Regressionsgeraden in der Auftragung von η [1/ms] gegen $\sin^2(\theta/2)$

Name	A [1/ms]	B [1/ms]	R
Standard Polystyrol Microspheres	-0,10049	4,58554	0,99822
Levasil [®] 300/30 %	0,23068	13,82292	0,99727
MTKS300/30-0,4 7 d	0,04799	5,71203	0,99926
MTKS300/30-0,4 160 d	-0,05488	4,93605	0,99922
Levasil [®] 50/50 %	-0,01309	2,95753	0,99925
MTKS50/50-0,4	-0,02027	1,89818	0,99792

Anhand der niedrigen Werte für den y-Achsenabschnitt A und der Korrelationskoeffizienten $>0,99$ kann die gute Übereinstimmung der Meßpunkte mit Geraden, die annähernd durch den Ursprung gehen, noch einmal verdeutlicht werden.

Da es sich bei den vorliegenden MTKS-Solen um ethanolische Lösungen von Polymeren bzw. Partikeln handelt, wurde zur Verdünnung wasserfreier Ethanol verwendet. Zum Vergleich wurden auch die Partikelgrößen der zur Solsynthese verwendeten Kieselsole Bayer Levasil[®] 300/30 % und Levasil[®] 50/50% gemessen. Da diese wäßrigen Kieselsole nicht mit Ethanol mischbar sind, wurde zur Verdünnung H_2O_{dest} verwendet. Die Ergebnisse der PCS-Messungen für Levasil[®] 300/30 % und Levasil[®] 50/50% sind in Tabelle 17 aufgeführt, Tabelle 18 zeigt die Ergebnisse der PCS-Messungen für die Sole MTKS 300/30-0,4 und MTKS 50/50-0,4 nach verschiedenen Standzeiten.

Tabelle 17: Ergebnisse der PCS-Messungen an Bayer Levasil® 300/30% und Levasil® 50/50%, mit deionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 0,01 resp. 0,0001 g/ml verdünnt*, Gerät und Lösung auf 20°C thermostatisiert

Streuwinkel	Teilchenradius Levasil® 300/30% [nm]	Teilchenradius Levasil® 50/50% [nm]
60 °	9,7 ? 0,5	48,6 ? 0,1
75 °	10,7 ? 0,6	51,6 ? 0,1
90 °	10,4 ? 0,5	50,9 ? 0,1
105 °	11,0 ? 0,6	49,6 ? 0,1
120 °	10,3 ? 0,7	50,8 ? 0,1
	Durchschnitt = 10,4 nm	Durchschnitt = 50,3 nm
	Radius lt. Hersteller = 4-5 nm	Radius lt. Hersteller 25 nm

*Mit steigender Partikelgröße müssen die Sole wegen der hohen Signalintensität stärker verdünnt werden.

Tabelle 18: Ergebnisse der PCS-Messungen an den Solen MTKS 300/30-0,4 und MTKS 50/50-0,4 nach verschiedenen Standzeiten nach der Synthese, vor der Messung mit abs. Ethanol auf einen Feststoffgehalt von ca. 0,03 g/ml bzw. 0,0003 g/ml verdünnt*, Gerät und Lösung auf 20,0 °C thermostatisiert.

Standzeit bei RT	Streuwinkel [°]	Teilchenradius MTKS 300/30-0,4 [nm]	Teilchenradius MTKS 50/50-0,4 [nm]
1 d	60	15,4 ? 0,1	71,1 ? 0,2
	75	12,5 ? 0,1	68,1 ? 0,1
	90	17,5 ? 0,1	71,4 ? 0,5
	105	13,2 ? 0,2	70,5 ? 0,3
	120	14,5 ? 0,2	67,0 ? 0,1
			Durchschnitt = 14,6 nm
7 d	60	21,4 ? 0,1	78,9 ? 0,2
	75	22,5 ? 0,2	74,9 ? 0,2
	90	22,9 ? 0,2	73,9 ? 0,2
	105	22,6 ? 0,2	72,8 ? 0,2
	120	22,4 ? 0,2	68,2 ? 0,1
			Durchschnitt = 22,4 nm
160 d	60°	25,5 ? 0,1	-
	75°	27,5 ? 0,1	-
	90°	27,3 ? 0,2	-
	105°	26,9 ? 0,2	-
	120°	26,7 ? 0,2	-
			Durchschnitt = 26,8 nm

*Mit steigender Partikelgröße müssen die Sole wegen der hohen Signalintensität stärker verdünnt werden. Die in der Tabelle fehlenden Werte konnten aus Zeitgründen nicht mehr gemessen werden.

Für die Kieselsolepartikel erhält man hier die über Messungen bei unterschiedlichen Streuwinkeln gemittelten Teilchenradien von 10,4 bzw. 50,3 nm. Der Hersteller gibt für die Kieselsole Levasil® 300/30% und Levasil® 50/50% mittels analytischer Ultrazentrifugation ermittelte Teilchengrößenverteilungen mit Maxima bei Partikeldurchmessern von 9,5 bzw. 50 nm an, was Teilchenradien von ca. 4-5 bzw. 25 nm entspricht (s. Kap. 4.2.1.3, Bild 41).

Die im Vergleich zu den Herstellerangaben gemessenen größeren Partikelradien sind offensichtlich darauf zurückzuführen, daß bei der PCS hydrodynamische Radien, d.h. Radien inklusive der die Partikel umgebenden Lösemittelwolke gemessen werden. Betrachtet man die erhaltenen Meßwerte jedoch als Relativwerte, so kann man deutliche Unterschiede in der Größe von Kieselolpartikeln vor und nach der Reaktion mit MTEOS / TEOS feststellen. Die Tatsache, daß bei reinem Kieselol Levasil[®] 300/30% ein mittlerer Teilchenradius von ca. 10 nm gemessen wird, während man für MTKS300/30-0,4 je nach der Standzeit Teilchenradien bis zu 27 nm erhält, spricht dafür, daß die gebildeten Polymere ausgehend von der Oberfläche der SiO₂-Kieselolpartikel wachsen, wahrscheinlich durch Ankondensieren an die Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche, ähnlich dem in früheren Arbeiten für MTKS 300/30-0,8 (Sol Nr. 9) entwickelten Strukturmodell [48].

Dies trifft auch für MTKS50/50-0,4 zu, bei dem gegenüber Levasil[®] 50/50% ein Radienzuwachs von ca. 50 auf 74 nm festgestellt wird. Ein Strukturmodell für MTKS-Sole wird in Kap. 4.2.1.4 eingehend diskutiert.

Nach einer Standzeit von 160 Tagen werden größere Partikelradien als nach 7 Tagen gemessen. Das bedeutet, daß bei sehr langen Standzeiten doch noch langsam strukturelle Änderungen in dem Sol auftreten und der nach wenigen Tagen erreichte Zustand nur „quasi-stationär“ ist (vgl. Kap. 4.2.1.1.2 - 4.2.1.1.6). Dies könnte z.B. durch die Verknüpfung von größeren Oligomer-Einheiten bzw. modifizierten Partikeln untereinander bedingt sein.

Um die erhaltenen Ergebnisse zu überprüfen und weitere Strukturinformationen zu erhalten, wurde als weitere Charakterisierungsmethode die Röntgenkleinwinkelstreuung eingesetzt (s. Kap. 4.2.1.3). Eine eingehende Diskussion von Strukturmodellen für MTKS-Sole folgt in Kap. 4.2.1.4.

4.2.1.3 Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-ray Scattering, SAXS)

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Charakterisierungsmethoden wurde die Röntgenkleinwinkelstreuung zur Strukturanalyse von MTKS 300/30-0,4 verwendet. Bei dieser Methode wird die Probe mit monoenergetischen Photonen (Röntgenstrahlung) durchstrahlt und die Intensität der Streustrahlung in Abhängigkeit vom Streuwinkel θ gemessen.

Im Falle einer statistisch isotropen Struktur ist die Streuintensität lediglich vom Betrag des Streuvektors q abhängig, der mit dem Streuwinkel θ und der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ in folgendem Zusammenhang steht:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\alpha}{2}$$

Gl. 15

Bei der Röntgenstreuung sind die gemessenen Partikelgrößen reziprok zum Streuvektor q , d.h. große Struktureinheiten erscheinen bei kleinen q -Werten und umgekehrt. Die Streuintensität ist sowohl von der Konzentration der streuenden Strukturen als auch vom Kontrast zwischen „fester“ Phase und Matrix (bedingt durch Unterschied in der Elektronendichte) abhängig.

Bild 38 zeigt eine schematische Streukurve für eine typische verdünnte Polymerlösung [49].

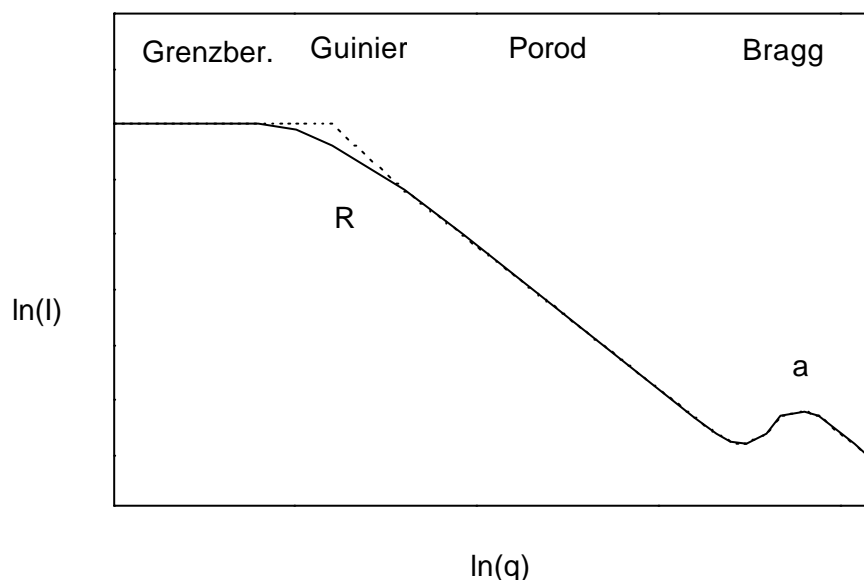


Bild 38: Schematische SAXS-Kurve für eine verdünnte Polymerlösung. Aufgetragen sind der Logarithmus der Streuintensität I (beliebige Einheiten) gegen den Logarithmus des Streuvektors q .

Diese Streukurve kann sinnvollerweise in vier Bereiche unterteilt werden. Bei großen Streuwinkeln ($q \gg 1 \text{ nm}^{-1}$) werden Strukturen in der Größenordnung chemischer Bindungslängen ($a \approx 0,1 \text{ nm}$) detektiert. Dies ist der Bereich der Röntgenweitwinkelstreuung, in dem das Bragg'sche Gesetz gilt. In kristallinen Systemen werden hier scharfe Peaks erwartet, aus denen Gitterkonstanten berechnet werden können. Für amorphe Sol-Gel-Systeme ist der Bragg-Bereich weniger von Bedeutung.

Im Grenzbereich für sehr kleine Winkel ($q \ll 1$), dessen Größenmaßstab Strukturen entspricht, die sehr viel größer als die zu messenden Inhomogenitäten sind, wird eine konstante

Streuintensität gemessen. Aus diesem Bereich kann für Sol-Gel-Systeme keine Strukturinformation erhalten werden.

Von Bedeutung sind vielmehr der Guinier-Bereich, aus dem der Gyrationradius R_g von Makromolekülen abgeleitet werden kann, sowie der Porod-Bereich, aus dem man Informationen über die Form und Oberflächenbeschaffenheit der Partikel erhält.

Bild 39 zeigt die Streukurven für das Bindemittelsol MTKS 300/30-0,4 und zum Vergleich für das Kieselsol Bayer Levasil² 300 / 30 %.

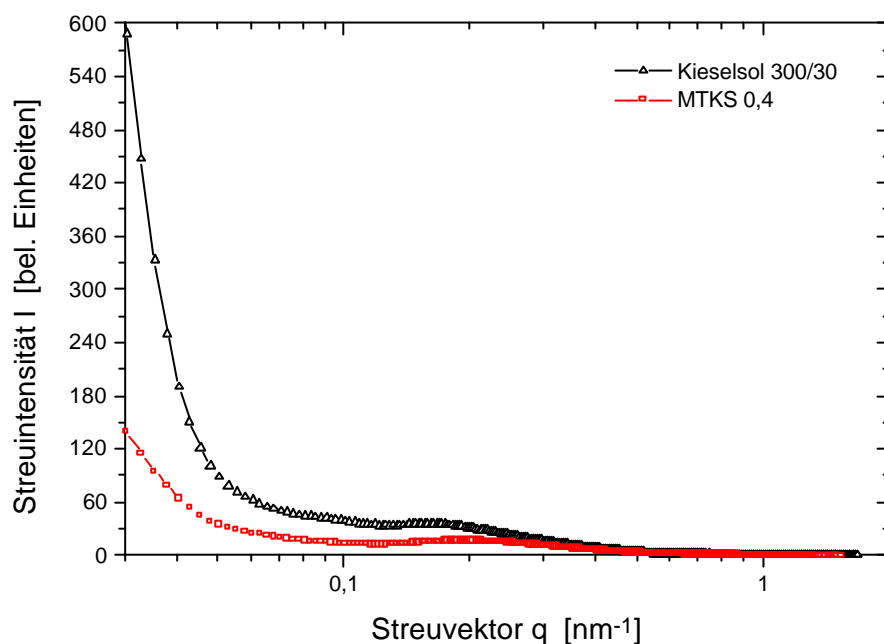


Bild 39: SAXS-Streukurven für das Bindemittelsol MTKS300/30-0,4 und Kieselsol Levasil 300/30 % (Bayer ?)

Zur Vermeidung von Mehrfachstreuung wurden die Proben vor der Messung verdünnt. Das Kieselsol wurde mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ auf einen SiO_2 -Gehalt von 1,0 Vol% verdünnt (0,826 ml Kieselsol + 12,39 ml $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$). Bei der MTKS-Probe wurde die Verdünnung so gewählt, daß die Konzentration der aus dem Kieselsol stammenden SiO_2 -Partikel ebenfalls 1,0 Vol% ergab (10,0 ml Sol + 9,4 ml Ethanol wasserfrei). Die absoluten Intensitäten der Streukurven sind aufgrund der unterschiedlichen Röntgenabsorptionen von Wasser ($\mu_{\text{Wasser}} = 10,25 \text{ cm}^{-1}$) und Ethanol ($\mu_{\text{Ethanol}} = 6,94 \text{ cm}^{-1}$) nicht direkt vergleichbar.

Aus dem Grenzbereich kommend erreicht man mit wachsendem q einen Bereich, in dem die größten Inhomogenitäten aufgelöst werden können. Da die Phasenverschiebungen zwischen

gestreuten Wellen größer werden, fällt die Intensität allmählich ab [50]. Dieser Abfall, die sog. Guinierstreuung, kann in erster Näherung durch eine Gaußfunktion beschrieben werden:

$$\lim_{q \rightarrow 0} I(q) \approx I_0 \cdot e^{-\frac{R_g^2 q^2}{3}} \quad \text{Gl. 16}$$

Durch Logarithmieren dieser Gleichung erhält man:

$$\ln(I) \approx \ln(I_0) - \frac{R_g^2}{3} q^2 \quad \text{Gl. 17}$$

Diese Näherung kann im Guinier-Bereich angewandt werden, und es können also, wie in Bild 40 gezeigt, aus der Steigung der Auftragung von $\ln(I)$ gegen q^2 die Gyrationradien R_g bestimmt werden.

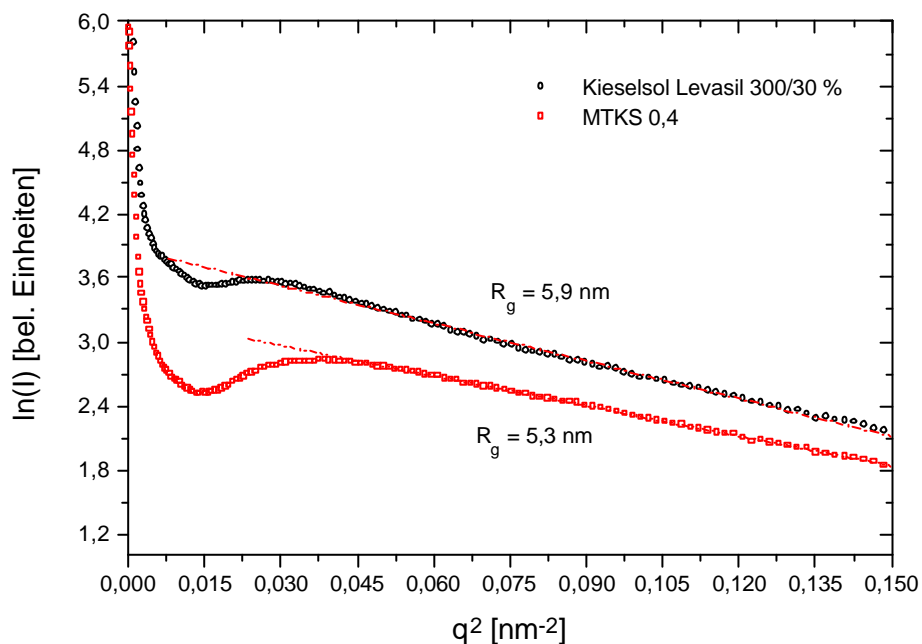


Bild 40: Guinier-Plots für MTKS300/30-0,4 sowie für Levasil® 300/30 %

Aus dieser Auftragung ergeben sich Primärpartikelradien zwischen 5 und 6 nm für das Kieselzol und das aus MTEOS, TEOS und Kieselzol bestehende Bindemittelsol MTKS300/30-0,4, d.h. die Größe der Primärpartikel ändert sich innerhalb der anzunehmenden Fehlergrenzen (ca. 10 %) durch die Modifizierung mit MTEOS/TEOS nicht signifikant. Die für das Kieselzol erhaltene Partikelgröße deckt sich recht gut mit der vom Hersteller angegebenen Partikelgrößenverteilung (siehe Bild 41), bei der die häufigste Partikelgröße bei 9,5 nm

liegt, wobei zu beachten ist, daß für mittlere Gyrationradien aufgrund der stärkeren Gewichtung größerer Partikel stets größere Werte als das arithmetische Mittel erhalten werden.

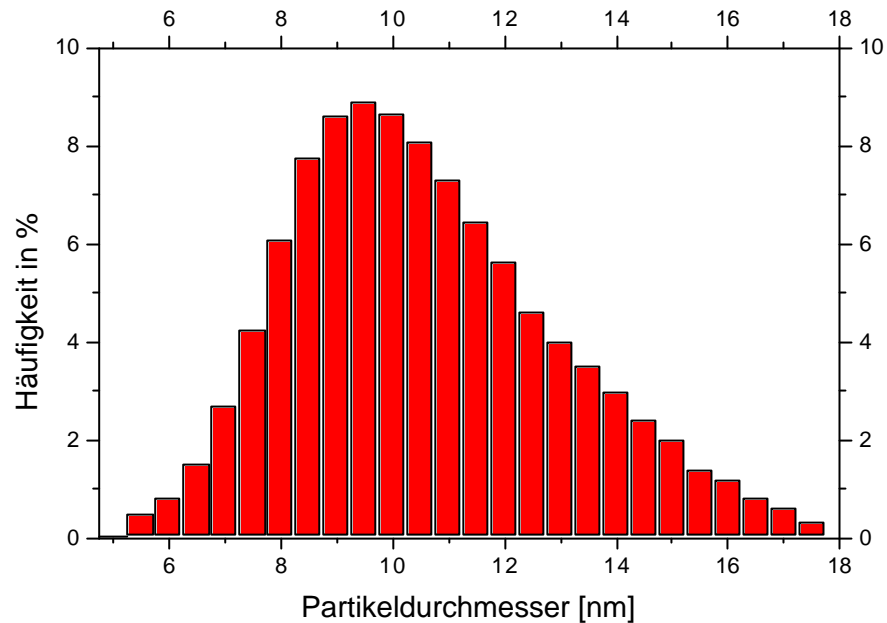


Bild 41: Von der Fa. Bayer AG angegebene Partikelgrößenverteilung für das Kieselsol Levasil² 300/30 %, bestimmt durch analytische Ultrazentrifugation

Informationen über die Form der gemessenen Partikel können aus dem Porod-Plot erhalten werden. Dabei ist die erhaltene Kurvenform aus der Auftragung von $I(q)q^3$ gegen q maßgeblich. Diese ist in Bild 42 für Levasil[®] 300/30 % und MTKS300/30-0,4 gezeigt.

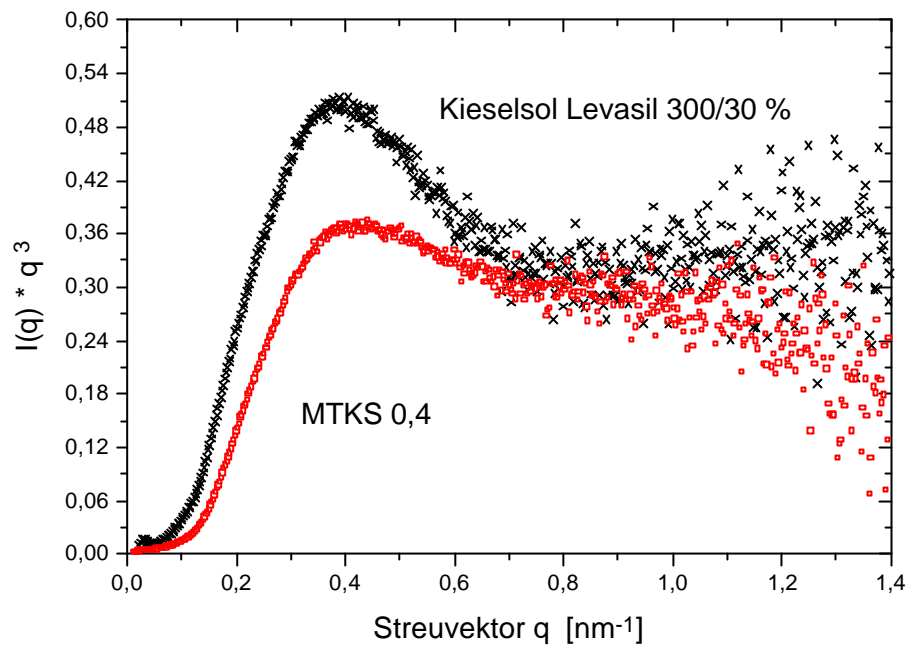


Bild 42: Porod-Plots für Kieselsol Levasil 300/30 % und für das Bindemittelsol MTKS 300/30-0,4

Aus dem Kurvenverlauf kann man erkennen, daß in beiden Fällen sphärische Partikel vorliegen [51, 52].

Im Porod-Bereich gilt die Näherung:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) \approx I_0 \cdot q^{-D} \approx K \quad \text{Gl. 18}$$

Durch Logarithmieren erhält man daraus:

$$\ln(I) \approx \ln(I_0) - D \cdot \ln(q) \quad \text{Gl. 19}$$

Aus der Steigung der Auftragung von $\ln(I)$ gegen $\ln(q)$ erhält man den Koeffizient D , wie in Bild 43 für Kieselsol Levasil 300/30 % und MTKS300/30-0,4 gezeigt.

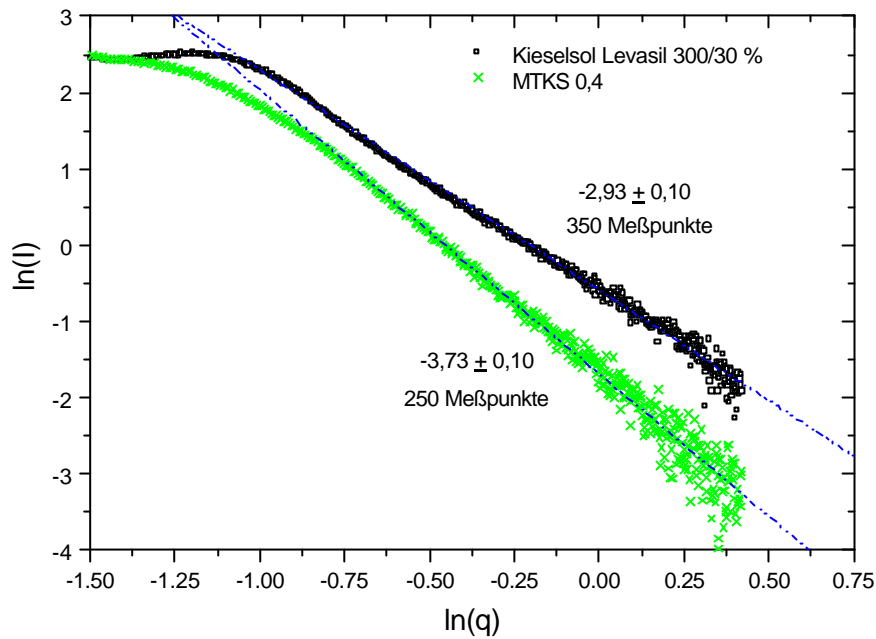


Bild 43: Auftragung von $\ln(I)$ gegen $\ln(q)$ für Kieselsol Levasil® 300/30 % und das Bin-demittelsol MTKS 300/30-0,4

Der für das Kieselsol erhaltene Koeffizient $D = -2,93$ entspricht annähernd dem bei der hier verwendeten Schlitzkollimation für eine glatte, scharfe Grenzfläche erwarteten Wert von -3. Bei der MTEOS/TEOS-Kieselsolprobe findet man eine signifikant höhere Steigung von -3,73. Dies erlaubt eine Zuordnung zu einer sog. „Fuzzy-Grenzfläche“ nach der Modifizierung mit MTEOS/TEOS; das bedeutet eine glatte, nicht scharfe Grenzfläche in dem Sinne, daß die Elektronendichte in der Grenzfläche kontinuierlich von der Dichte der Partikel auf die Dichte der Matrix fällt.

Als weitere Strukturinformation kann man aus der Standardabweichung der im Guinier-Bereich angewandten Gaußfunktion die Breite der Grenzfläche ableiten.

Es gilt:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} (I(q) q^3) \approx q^2 \sigma^2 \approx K \quad \text{Gl. 20}$$

Die Standardabweichung σ erhält man also aus der Steigung der Auftragung von $\ln(Iq^3)$ gegen q^2 , wie in Bild 44 gezeigt.

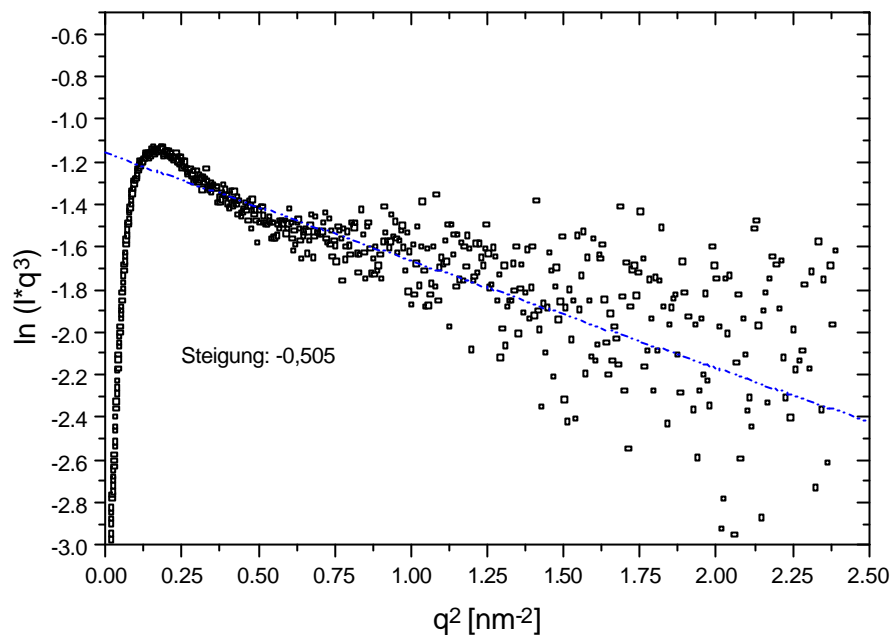


Bild 44: Auftragung von $\ln(I \cdot q^3)$ gegen q^2 für MTKS 300/30-0,4

Als Breite der Grenzfläche ergibt sich eine Gauss'sche Standardabweichung von 0,71 nm.

Als Vergleichsprobe zu der MTEOS/TEOS-Kieselsol-Lösung wurde eine entsprechende Lösung ohne Kieselsol hergestellt, nämlich MT 0,4.

Die Messung dieser Lösung ergab kein auswertbares Streusignal, sondern lediglich einen sehr breiten, hohen amorphen Untergrund. Dies spricht dafür, daß keine Partikel und sonstige Elektronendichteschwankungen in der Probe vorliegen, die eine Größe von 1 nm überschreiten. Der hohe Untergrund könnte von der Bildung kurzketziger Verbindungen kommen, die möglicherweise einige Angström groß sind.

In der Lösung mit MTEOS/TEOS und Kieselsol ist dieser Untergrund ebenfalls unverändert vorhanden. Das Streusignal der Kieselsolprobe zeigt den hohen amorphen Untergrund nicht.

Die Ergebnisse der SAXS-Messung werden in Kap.4.2.1.4 zusammen mit den Ergebnissen aus PCS, ^{29}Si -Flüssig-NMR und Karl-Fischer-Titration eingehend diskutiert.

4.2.1.4 Aufstellung eines Strukturmodells für MTKS

Im folgenden werden aufgrund der Ergebnisse aus ^{29}Si -flüssig-NMR, PCS, SAXS und theoretischen Überlegungen Strukturmodelle für MTKS-Sole diskutiert.

Aus den Ergebnissen der PCS-Messungen an reinem Kieselsol und MTKS läßt sich die Vermutung ableiten, daß durch die Kondensation von MTEOS und TEOS Polysiloxane entste-

hen, welche sich an die Oberfläche der SiO_2 -Partikel anbinden und so den hydrodynamischen Radius des Partikels vergrößern.

Im folgenden wird das Verhältnis der Anzahl der Silanolgruppen an der Partikeloberfläche zur Anzahl der MTEOS- und TEOS-Monomere abgeschätzt.

Die Konzentration von Silanolgruppen auf einer SiO_2 -Oberfläche kann als Anzahl von OH-Gruppen je nm^2 ausgedrückt werden (ρ_{OH} , „silanol number“). Zhuravlev [53] fand für 100 verschiedene SiO_2 -Proben ρ_{OH} -Werte zwischen 4 und 6 mit einem Mittelwert von 4,9.

Ein 100 ml-Ansatz des Bindemittelsols MTKS 300/30-0,4 besteht aus:

MTEOS	68,7 ml ? 61,5 g ? 0,345 mol ? $2,08 \cdot 10^{23}$ Moleküle
TEOS	19,2 ml ? 17,9 g ? 0,086 mol ? $5,18 \cdot 10^{22}$ Moleküle
Kieselzol	11,7 ml ? 14,16 g ? 4,25 g SiO_2 ? $1275 \text{ m}^2 = 1,275 \cdot 10^{21} \text{ nm}^2$ Oberfläche
HCl	0,387 ml

Legt man den Wert von $4,9 \text{ OH/nm}^2$ für das Kieselzol Bayer Levasil 300/30 % mit einer spezifischen Oberfläche von $300 \text{ m}^2/\text{g}$ zugrunde, so erhält man für einen 100 ml-Ansatz des Bindemittelsols MTKS 300/30-0,4 eine Oberfläche von $1,275 \cdot 10^{21} \text{ nm}^2$ mit $6,25 \cdot 10^{21}$ Silanolgruppen.

Diesen OH-Gruppen stehen zu Beginn der Reaktion $2,08 \cdot 10^{23} + 5,18 \cdot 10^{22} = 2,60 \cdot 10^{23}$ MTEOS- und TEOS-Monomere gegenüber, d.h. 42 Monomere je Oberflächen-OH-Gruppe.

Bilden sich aus den Monomeren kettenartige Strukturen, so können diese durch das in Bild 45 gezeigte Modell dargestellt werden.

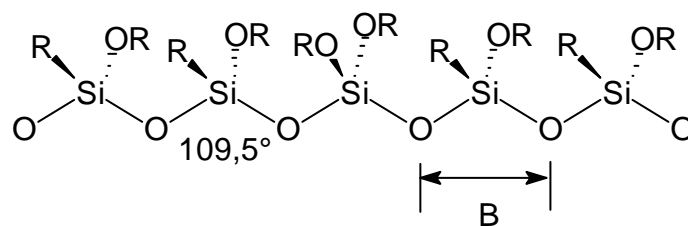


Bild 45: Ausschnitt aus einer theoretisch aus Siliciumalkoxid gebildeten Polysiloxankette

Unter der Annahme eines idealen Tetraeders mit dem O-Si-O-Bindungswinkel $109,5^\circ$ und einer Si-O-Bindungslänge von $0,16 \text{ nm}$ kann die Länge B anhand der Betrachtung eines gleichschenkligen Dreiecks, wie in Bild 46 gezeigt, berechnet werden.

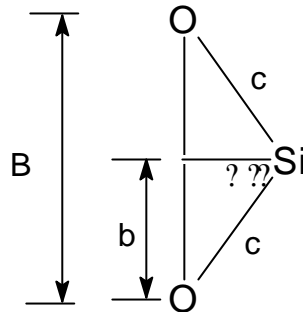


Bild 46: Modell eines gleichschenkligen Dreiecks einer O-Si-O-Struktur

Das gleichschenklige Dreieck lässt sich aufteilen in zwei rechtwinklige Dreiecke, in denen gilt:

$$\sin \frac{?}{2} = \frac{b}{c}$$

$$\text{d.h. } B = 2 \cdot c \cdot \sin \frac{?}{2}$$

Für $c = 0,16 \text{ nm}$ und $? = 109,5^\circ$ ergibt sich $B = 0,26 \text{ nm}$. Eine ideale Kette aus 42 Si-O-Einheiten hätte somit eine Länge von maximal $42 \times 0,26 \text{ nm} = 10,9 \text{ nm}$. Nimmt man an, daß an jede Si-OH-Gruppe eines Kieselolpartikels eine Kette aus 42 Si-O-Einheiten gebunden ist, so ergibt sich das folgende Bild:

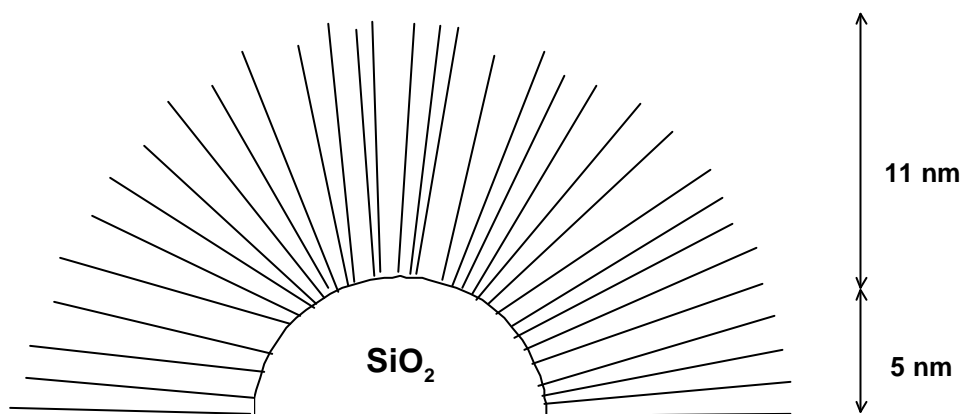


Bild 47: Modellvorstellung über einen an sämtlichen Oberflächen-Silanolgruppen mit idealen, unverknäuelten Siloxanketten belegten SiO_2 -Partikel, Darstellung der Hälfte eines sphärischen Partikels

Der Radius eines solchen Partikels dürfte also nach der Modifizierung der Oberfläche maximal $11 + 5 = 16$ nm betragen. Tatsächlich mißt man mittels PCS für das unmodifizierte Kieselzol einen Radius von 10,4 nm und für die Partikel in MTKS300/30-0,4 je nach Standzeit Radien zwischen 22,4 und 26,8 nm (s. Kap. 4.2.1.2.). Diese Abweichung könnte dadurch verursacht werden, daß mit PCS die hydrodynamischen Radien der Partikel, d.h. die Radien inklusive der sie umgebenden Lösemittelwolke erfaßt werden.

Eine entsprechende Berechnung für das Sol MTKS 50/50-0,4 und Kieselzol Levasil® 50/50% (spezifische Oberfläche der Partikel $50 \text{ m}^2/\text{g}$, Partikelgröße 50 nm) ergibt unter der Annahme von durchschnittlich 4,9 OH-Gruppen je nm^2 Oberfläche ein Verhältnis von 107 Monomeren je Oberflächen-Silanolgruppe. Eine ideale Kette aus 107 Si-O-Einheiten hätte nach obiger Berechnung eine Länge von $107 \times 0,26 \text{ nm} = 29 \text{ nm}$. Ein vollständig mit solchen Polysiloxanketten belegter Partikel hätte einen Radius von $25 + 29 = 54 \text{ nm}$ (vor der Modifizierung 25 nm). Mittels PCS wird hierfür ein Radius von 74 nm gemessen, für das unmodifizierte Kieselzol erhält man 50 nm (s. Kap. 4.2.1.2). Das Anwachsen des hydrodynamischen Radius um 24 nm wäre in erster Näherung mit dem beschriebenen Modell zu vereinbaren.

Durch die mittels ^{29}Si -flüssig-NMR erhaltenen Ergebnisse (s. Kap. 4.2.1.1.2) läßt sich jedoch das Vorliegen solcher unvernetzter Ketten ausschließen. In dem System MTKS 300/30-0,4 wird für die aus der Hauptkomponente MTEOS durch Kondensation entstandenen T-Atomgruppierungen ein Verhältnis $T^1 : T^2 : T^3 = 7 : 46 : 47$ gefunden, während für unvernetzte Ketten lediglich T^2 -Gruppen und je nach Kettenlänge mehr oder weniger T^1 -Gruppen gefunden werden dürften.

Auch die in Bild 48 dargestellten hyperverzweigten Polymerstrukturen [54] können für MTKS 300/30-0,4 aufgrund der ^{29}Si -flüssig-NMR-Ergebnisse ausgeschlossen werden.

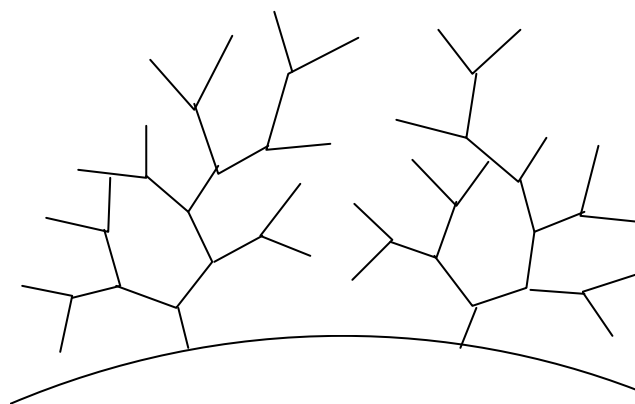


Bild 48: Modell von hyperverzweigten Polymeren auf einer Partikeloberfläche

Bei diesem Strukturtyp müßten für ein großes Polymer die gleiche Anzahl an T^1 -Endgruppen wie an T^3 -Vernetzungspunkten gefunden werden und die T^2 -Einheiten völlig fehlen.

Die in MTKS 300/30-0,4 vorliegenden Polymere besitzen offenbar eine Struktur, die „zwischen“ den linearen Ketten aus Bild 47 und den in Bild 48 gezeigten hyperverzweigten Polymeren liegt. Bild 49 zeigt ein Modell für ein an einen SiO_2 -Partikel gebundenes Polymer, dessen Vernetzung dem für MTKS300/30-0,4 gefundenen Verhältnis $T_1:T_2:T_3$ entspricht.

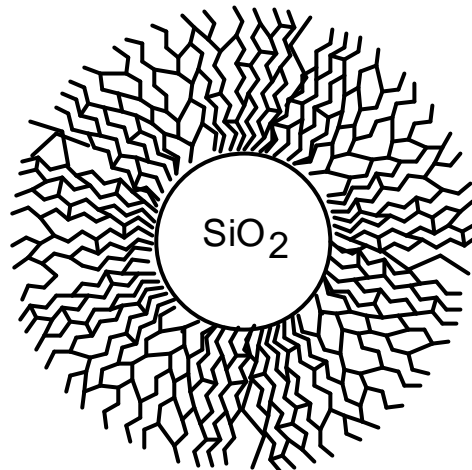


Bild 49: Modell eines an einen SiO_2 -Partikel gebundenen Polymernetzwerks mit dem für MTKS300/30-0,4 gefundenen Kondensationsgrad

Dieses Modell wird durch die Ergebnisse von ^{29}Si -flüssig-NMR und PCS unterstützt. Auch mit SAXS-Messungen wurde durch den Übergang von einer glatten, scharfen Grenzfläche für unmodifizierte Partikel zu einer „Fuzzy-Grenzfläche“ für MTKS 300/30-0,4 eindeutig eine Modifizierung der Partikeloberfläche nachgewiesen.

Jedoch kann in den SAXS-Messungen im Gegensatz zur PCS kein Anwachsen des Partikelradius durch die Modifizierung mit MTEOS/TEOS nachgewiesen werden. Wahrscheinlich unterscheidet sich die Elektronendichte des lockeren, lösemittelhaltigen Polymernetzwerks nicht genügend von derjenigen der Ethanolmatrix, um mit der Röntgenstreuung als Partikel erfaßt zu werden. Für diese Vermutung spricht auch, daß in der entsprechenden Probe ohne Kieselisol, nämlich MT 0,4, mit SAXS überhaupt keine Strukturen >1 nm nachgewiesen werden konnten. Der bei großen Winkeln gemessene starke Untergrund spricht dafür, daß in der die Partikel umgebenden Lösung neben dem Ethanol auch noch kurzkettige Siloxanverbindungen vorliegen. Dies würde bedeuten, daß in der Probe lediglich Strukturen aus maximal 3-4 Si-O-Einheiten vorliegen, die nicht alle an den Partikel gebunden sind, wie in Bild 50 schematisch dargestellt.

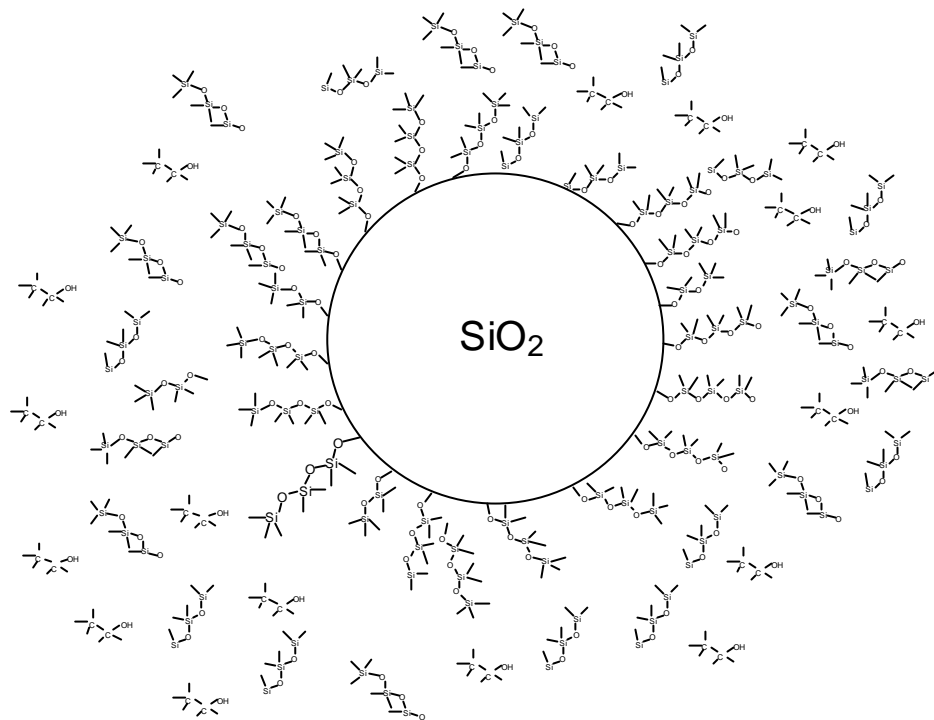


Bild 50: Modellvorstellung kurzketziger Siloxanverbindungen, an eine Partikel-oberfläche gebunden und in Lösung

Dieses Modell kann wegen des dafür zu geringen gemessenen Anteils an T^1 -Gruppen (7 %) ausgeschlossen werden. Das ausschließliche Vorliegen kleiner Ringstrukturen kann wegen des hohen Anteils an T_3 -Gruppen (47 %) ebenfalls verneint werden. Die Bildung ausschließlich kurzketziger Strukturen ist schon deshalb unwahrscheinlich, da mit der eingesetzten Wassermenge zwar keine 100 %ige Vernetzung möglich ist, jedoch theoretisch alle vorliegenden Monomere miteinander verknüpft werden können [55] und die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion unter HCl-Katalyse sehr heftig (Erwärmung des Reaktionsgemisches auf $> 60^\circ\text{C}$) abläuft.

Aufgrund der Gesamtheit der Meßergebnisse ist eine Struktur wie die in Bild 50 gezeigte am wahrscheinlichsten.

4.2.1.5 Viskosimetrie

Für die praktische Anwendung eines Sols als Bindemittel sind Viskositätsmessungen in Bezug auf die Verarbeitung (Auslegung von Pumpen und Sprühdüsen etc.) in den Produktionsanlagen von Bedeutung.

Um Viskositätsänderungen des Bindemittels während der Lagerung zu untersuchen, wurden am Rotationsviskosimeter nach unterschiedlichen Standzeiten des Sols Messungen durch-

geführt. Dabei wurden Sole mit unterschiedlichen Feststoffgehalten untersucht (36, 40, 50 und 60 Masse%). Die Sole mit höheren Feststoffgehalten wurden aus dem 36 %igen Grundsol durch Abdestillieren der jeweiligen Menge Ethanol am Rotationsverdampfer bei 50°C und 110 mbar erhalten. Die Ergebnisse sind in Bild 51 dargestellt.

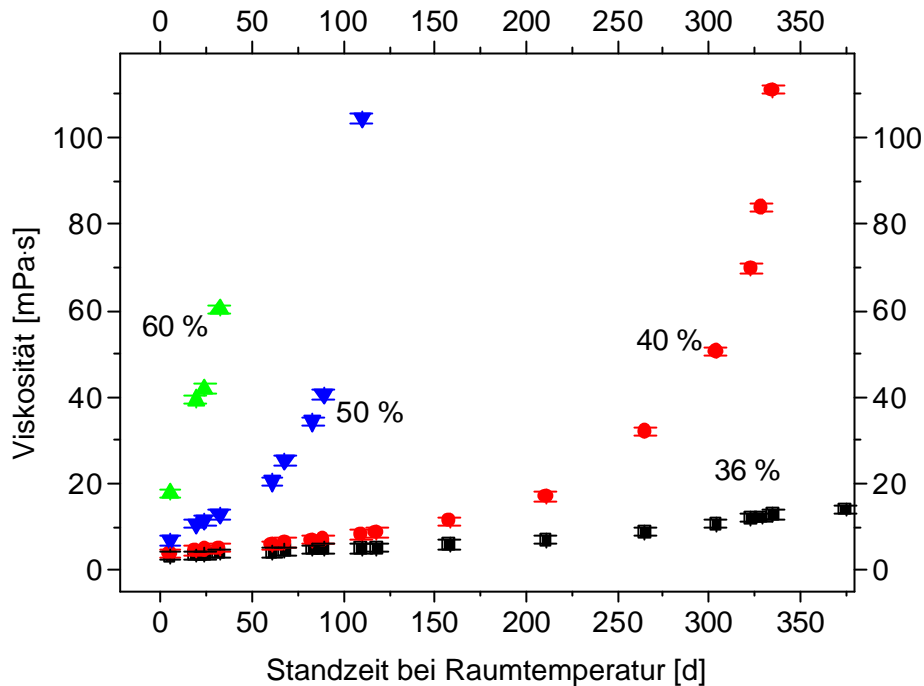


Bild 51: Viskosität des Sols MTKS 300/30-0,4, bei 20°C und einer Scherrate von 500 s^{-1} (Physica Rotationsviskosimeter) in Abhängigkeit von der Standzeit für verschiedene Feststoffgehalte (Prozentangaben = Feststoffgehalt in Masse %). Der relative Fehler wurde hier mit 5 % abgeschätzt.

Die Viskosität des nicht aufkonzentrierten Sols (36 Masse%) beträgt nach der Synthese ca. 3,3 mPa·s. Zum Vergleich liegt die Viskosität von Wasser bei 20°C bei 1,002 mPa·s, die von Ethanol bei 25°C bei 1,074 mPa·s [56]. Die Viskosität von Ethanol wurde mit dem Physica Rotationsviskosimeter bei 20°C und einer Scherrate von 500 s^{-1} zu 1,3 mPa·s bestimmt.

Während der Lagerung bei Raumtemperatur im geschlossenen Gefäß steigt die Viskosität des 36 %igen Sols kontinuierlich an. Dies geschieht jedoch so langsam, daß auch nach einer Lagerzeit von 5 Monaten erst eine Viskosität von 6 mPa·s und nach einem Jahr ca. 14 mPa·s erreicht ist. Zumindest was die Viskosität anbetrifft, ist hier eine Lagerstabilität von mindestens 6 Monaten gegeben.

Auch bei dem 40 %igen Sol ist der Viskositätsanstieg noch relativ langsam (von 3,9 mPa·s zu Beginn auf 11,4 mPa·s nach 158 Tagen).

Die Viskosität der Sole mit höheren Feststoffgehalten erhöht sich erwartungsgemäß schneller. So steigt die Viskosität bei dem Sol mit 50 % Feststoffanteil in 89 Tagen von 6,9 mPas auf 40,6 mPas. Danach wird der Anstieg steiler und nach 100 Tagen ist Gelierung eingetreten. Bei dem 60 %igen Sol ergibt sich ein analoges Bild, jedoch ist hier der Viskositätsanstieg schon zu Beginn steiler (in 32 Tagen von 17,8 auf 60,4 mPas). Nach 40 Tagen ist das Sol geliert.

4.2.2 Aktivierung des vorkondensierten Bindemittels

Um eine Gelierung und Aushärtung des Bindemittels zu ermöglichen, muß zu dem unterstöchiometrisch mit Wasser umgesetzten Sol zusätzliches Wasser zugegeben, das Sol also „aktiviert“ werden. Zur Erhöhung des ROR-Wertes von 0,4 auf 0,5 müssen für MTKS 300/30-0,4 zu 1 kg Sol 26 g Wasser hinzugefügt werden. Bei der unter Schütteln bzw. Rühren durchgeführten Umsetzung liegt nach einer anfänglichen Trübung innerhalb weniger Sekunden wieder eine klare Lösung vor. Die strukturellen Veränderungen in dem System nach der Wasserzugabe wurden mit verschiedenen Methoden untersucht und sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4.2.2.1 Viskosimetrische Untersuchung des Sols MTKS 300/30-0,4 nach Aktivierung

Das Gelierverhalten des Bindemittelsols MTKS 300/30-0,4 in einem geschlossenen Gefäß wurde durch Viskositätsmessungen zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Aktivierung untersucht.

Bild 52 zeigt die Viskosität des auf ROR 0,5 aktivierten Sols MTKS 300/30-0,4 in Abhängigkeit von der seit der Aktivierung vergangenen Zeit. Zum Vergleich sind sowohl die Viskositäten des nicht aktivierten Sols als auch von MTKS 300/30-0,8 als Funktion der Standzeit nach der Synthese aufgetragen.

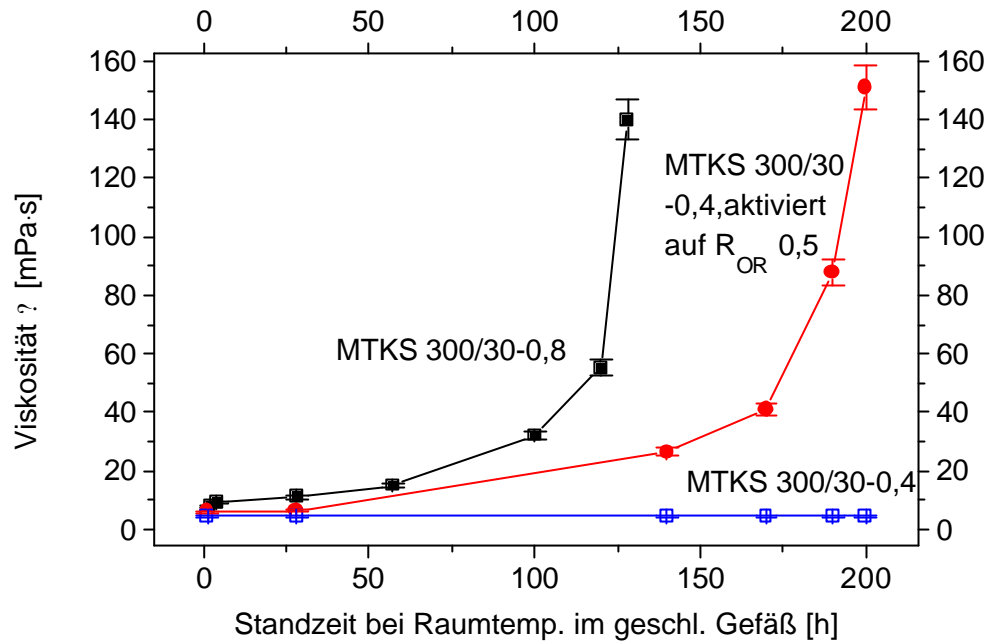


Bild 52: Viskosität von MTKS 300/30-0,4/0,5 als Funktion der Zeit nach der Aktivierung, zum Vergleich Viskosität von nicht aktiviertem MTKS 300/30-0,4 sowie von MTKS 300/30-0,8 in Abhängigkeit von der Zeit nach der Solsynthese, gemessen am Physica Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von 500 s^{-1} und 20°C .

Die Viskosität des Sols MTKS 300/30-0,4 erhöht sich nach der Aktivierung durch Wasserzugabe bei Raumtemperatur nur allmählich und steigt erst nach ca. 170 Stunden steil an. Nach ca. 200 Stunden ist das Sol vollständig geliert, während bei dem nicht aktivierten Sol noch keine Viskositätszunahme meßbar ist.

Der Viskositätsverlauf von MTKS 300/30-0,8 ist ähnlich, jedoch steigt die Viskosität bereits früher an, das Sol geliert ca. 130 Stunden nach der Synthese, was aufgrund des höheren Wassergehalts auch zu erwarten war.

4.2.2.2 Untersuchung der Partikelform in MTKS300/30-0,4/0,5 durch Viskosimetrie

Für die Ausbildung von Filmen, wie sie beispielsweise auch als Klebfähnchen beim Binden von Glasfasern benötigt werden, ist das Vorliegen von Partikeln mit länglicher Geometrie vorteilhaft gegenüber sphärischen Partikeln [57]. Um zu untersuchen, ob in dem als Bindemittel geeigneten Sol MTKS 300/30-0,4 während der Gelierung längliche Partikel gebildet werden, wurde das Sol auf R_{OR} 0,5 aktiviert und daran zeit- und konzentrationsabhängige Viskositätsmessungen durchgeführt.

Durch Viskositätsmessungen an Polymerlösungen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten (Verdünnungsreihe) läßt sich eine Aussage über die Form der gelösten Polymere bzw. Parti-

kel treffen. Aus der Polymerchemie stammt die Huggins-Gleichung [58] (Gl. 21), die für kettenförmige oder lineare Polymere gilt.

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C \quad \text{Gl. 21}$$

Hierbei bedeuten:

C = Feststoffkonzentration in g / 100 ml

η_{sp} = $\frac{\eta - \eta_{\text{Lösungsmittel}}}{\eta_{\text{Lösungsmittel}}}$ spezifische Viskosität

$\eta_{\text{Lösungsmittel}}$ = Viskosität von Ethanol

η = Viskosität der Probe

η_{sp}/C = reduzierte spezifische Viskosität

$[\eta]$ = intrinsische Viskosität = Staudinger-Index

k = Proportionalitätskonstante

Die intrinsische Viskosität oder Staudinger-Index ist definiert als der Wert der reduzierten spezifischen Viskosität η_{sp}/C bei unendlicher Verdünnung. Diese kann durch Auftragung von η_{sp}/C gegen C und Extrapolation auf $C = 0$ erhalten werden.

Für eine Lösung sphärischer Partikel ist η_{sp}/C konzentrationsunabhängig, wie aus der folgenden, von Einstein aufgestellten Gleichung (Gl. 22) ersichtlich ist.

$$\eta_{sp}/C = K \quad \text{Gl. 22}$$

K = Konstante

Trägt man η_{sp}/C gegen C im Konzentrationsbereich von 0 bis ca. 10 g/100 ml auf, so liegen die Meßpunkte näherungsweise auf einer Gerade, die bei zunehmender Steigung eine zunehmende Abweichung von einer sphärischen Partikelform zugunsten von eher langgestreckten Partikeln bzw. Polymeren widerspiegelt [59, 60].

Die unterschiedlich konzentrierten Lösungen wurden jeweils 10 min vor der Messung aus dem aktivierten Sol MTKS 300/30-0,4/0,5 durch Verdünnung mit wasserfreiem Ethanol hergestellt. Bild 53 zeigt die Auftragung von η_{sp}/C gegen C für das auf ROR 0,5 aktivierte Sol MTKS 300/30-0,4/0,5 zu mehreren Zeitpunkten zwischen Aktivierung und Gelierung.

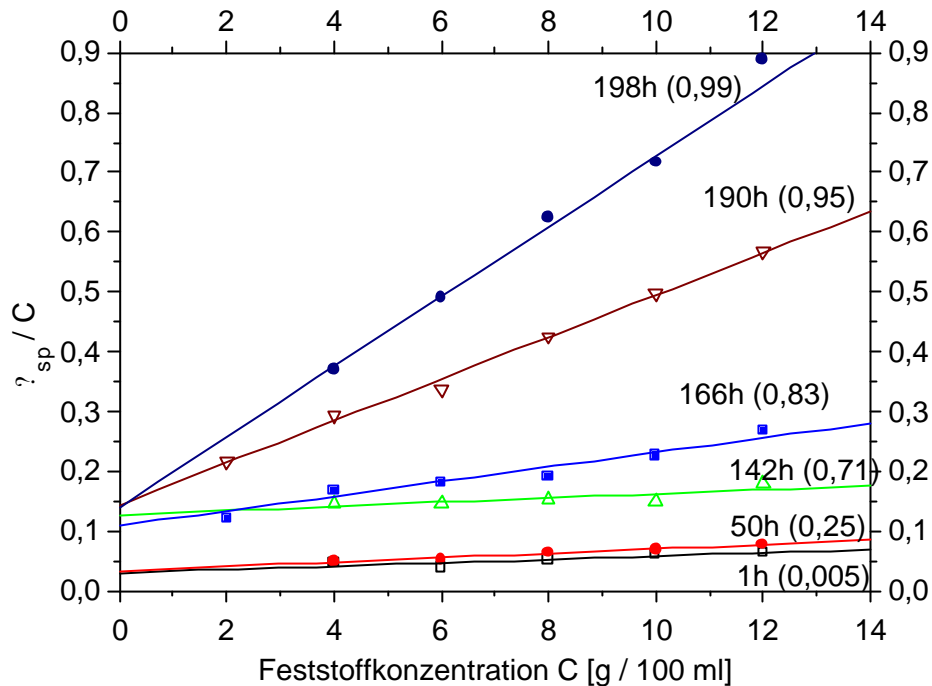


Bild 53: η_{sp}/C gegen C für MTKS 300/30-0,4 nach der Aktivierung auf ROR 0,5, verdünnt mit wasserfreiem Ethanol, Viskositäten gemessen am Rotationsviskosimeter (Physica) bei 20°C und einer Scherrate von $500s^{-1}$, die Zeitangaben im Diagramm geben die Zeit an, die seit der Aktivierung des Sols vergangen ist (in Klammern $t/t_{Gelierung}$, Zeit seit Aktivierung relativ zur Gelierzeit)

Bei MTKS 300/30-0,4 beobachtet man nach der Aktivierung auf ROR 0,5, daß die Geraden zunächst annähernd parallel zur x-Achse verlaufen. Die Unabhängigkeit von η_{sp}/C von der Konzentration kann gemäß Gl. 22 als Hinweis auf das Vorliegen sphärischer Partikel, entsprechend dem in Kap. 4.2.1.4 entwickelten Strukturmodell, gewertet werden. Die intrinsische Viskosität $[\eta]$ des aktivierten Sols steigt von ca. 0,03 (nicht aktiviert) bis auf 0,15 kurz vor der Gelierung ($t/t_{Gelierung} = 0,99$). Die Überschneidung der Geraden bei 142 h und 166 h ist offensichtlich auf Meßfehler zurückzuführen. Die Steigung der Geraden nimmt mit zunehmender Zeitdauer nach der Aktivierung bis zum Gelieren in kürzeren Zeitabständen immer stärker zu. Dies spricht für eine zunehmende Abweichung der Partikel von der Kugelgestalt kurz vor der Gelierung. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens ist die Bildung größerer Strukturen durch die Verknüpfung der kugelförmigen, oberflächenmodifizierten Partikel untereinander entsprechend der in Bild 54 gezeigten Modellvorstellung:

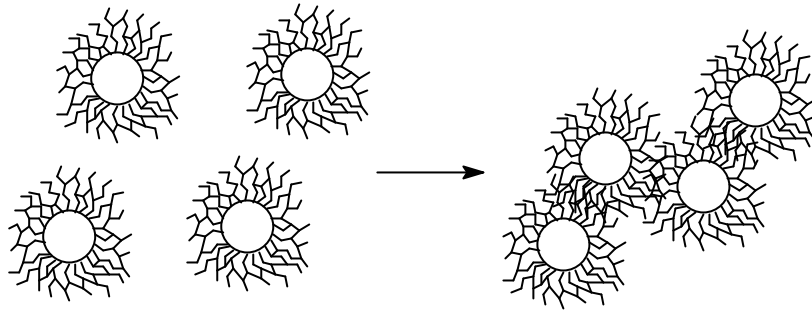


Bild 54: Modellschema der Verknüpfung der oberflächenmodifizierten sphärischen SiO_2 -Nanopartikel des Sols MTKS 300/30-0,4/0,5 zu größeren Polymerstrukturen

Durch die Verbindung mehrerer Partikel über ein Polysiloxanetzwerk entstehen Polymerstrukturen, deren Geometrie von der Kugelform eines Partikels abweicht. Eine genauere Aussage läßt sich jedoch mit den erhaltenen Daten nicht treffen.

Bild 55 zeigt den Viskositätsverlauf des Sols MTKS 300/30-0,4/0,5 in Abhängigkeit von der Scherrate zu den Zeiten 190 h und 198 h nach der Aktivierung ($t/t_{\text{Gelierung}} = 0,95$ bzw. $0,99$).

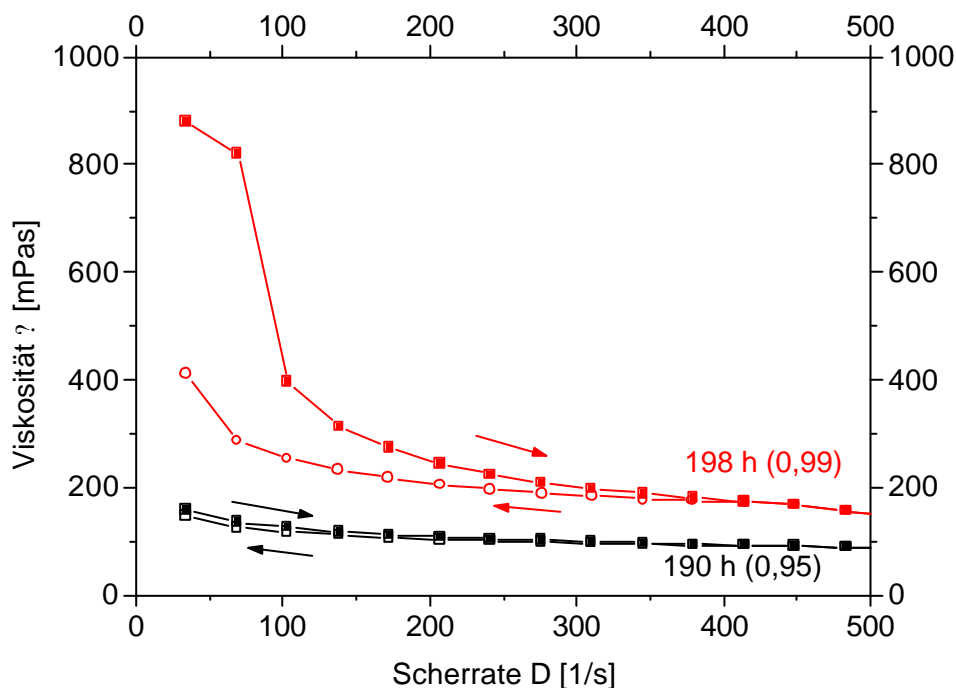


Bild 55: Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate für MTKS 300/30-0,4, 198 bzw. 190 Stunden nach der Aktivierung (Zahlenwert in Klammer = Standzeit nach Aktivierung relativ zur Gelierzeit). Der obere Kurvenast zeigt die Meßpunkte jeweils bei zunehmender Scherrate, der untere Kurvenast bei abnehmender Scherrate, Messung bei 20°C

Dabei wurde die Scherrate innerhalb von jeweils zwei Minuten von 0 auf 500 s^{-1} erhöht und wieder von 500 s^{-1} auf 0 s^{-1} erniedrigt. Erst kurz vor der Gelierung ($t/t_{\text{Gelierung}} = 0,99$) kann eine Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate festgestellt werden. Dies läßt auf das Vorliegen von Strukturviskosität in dem Sol kurz vor der Gelierung schließen. Da die Viskosität mit steigender Scherrate abnimmt und nach erneuter Erniedrigung der Scherrate immer noch niedriger ist als zu Beginn der Messung, kann man von einem thixotropen Verhalten des Sols ausgehen. Das Sol ändert kurz vor der Gelierung seine Eigenschaften von Newtonschem Verhalten hin zu Thixotropie. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die Bindungsknüpfung zwischen den Partikeln und der sie umgebenden Polysiloxanmatrix nach dem Erreichen einer gewissen Partikelgröße und der damit verbundenen Abweichung von einer sphärischen Polymergeometrie unmittelbar zur Gelierung führt.

4.2.2.3 Untersuchung des Partikelwachstums in MTKS 300/30-0,4 mit PCS nach Aktivierung

Zur Untersuchung des Partikelwachstums zwischen Aktivierung und Gelierung wurde das Sol MTKS 300/30-0,4 auf ROR 0,5 aktiviert und die Partikelgrößen als Funktion der Zeit bis kurz vor der Gelierung mit PCS gemessen. Die Proben wurden jeweils vor der Messung mit wasserfreiem Ethanol verdünnt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Bild 56 dargestellt.

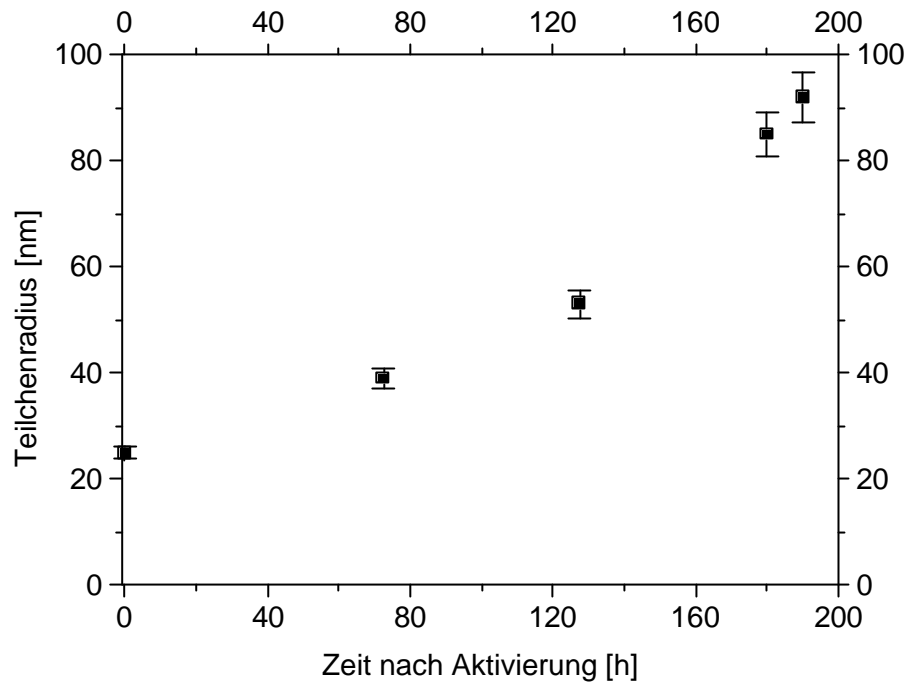


Bild 56 : Durch PCS bestimmter Partikelradius in dem Bindemittelsol MTKS300/30-0,4/0,5 (3 Tage Standzeit bei Raumtemperatur vor Aktivierung) in Abhängigkeit von der Standzeit nach der Aktivierung. Der Meßfehler wurde mit 5 % abgeschätzt

Der durch PCS gemessene Teilchenradius steigt innerhalb von 190 Stunden nach der Aktivierung bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß von 22 nm bis auf über 92 nm. Nach ca. 200 Stunden ist das Sol geliert. Der Verlauf des Anstiegs der Teilchengröße ist vergleichbar mit der in Bild 52, S. 86 gezeigten Viskositätskurve des aktivierten Sols, d.h. die Partikelgröße wächst zunächst annähernd linear mit der Zeit, wobei kurz vor der Gelierung ein zunehmend schnelleres Partikelwachstum beobachtet werden kann. Diese Beobachtung kann dadurch erklärt werden, daß neben der Vergrößerung von Partikeln durch das Aufwachsen eines Polysiloxannetzwerkes an die Partikeloberfläche auch zunehmend größere Verbunde durch die Verknüpfung mehrerer dieser oberflächenmodifizierten Partikel entstehen. Es ist zu beachten, daß mit PCS hydrodynamische Radien bestimmt werden. Die Messungen wurden unter verschiedenen Winkeln durchgeführt. Die Auswertung dieser Messungen hinsichtlich der Form der Partikel ist in Kap. 4.2.2.4 beschrieben.

4.2.2.4 Verfolgung der Änderung der Teilchenform nach Aktivierung mittels PCS

Um über die in Kap. 4.2.2.2 beschriebenen konzentrationsabhängigen Viskositätsmessungen hinaus Aussagen über die Form der Teilchen in dem aktivierten Bindemittelsol zu erhalten, wurden die in Kap. 4.2.2.3 beschriebenen PCS-Messungen für unterschiedliche Standzeiten

nach der Aktivierung unter verschiedenen Winkeln durchgeführt und wie in Kapitel 4.2.1.2 beschrieben die inverse Relaxationszeit ρ gegen $\sin^2(\theta/2)$ (θ = Streuwinkel) aufgetragen. Bild 57 zeigt diese Auftragung für MTKS 300/30-0,4/0,5.

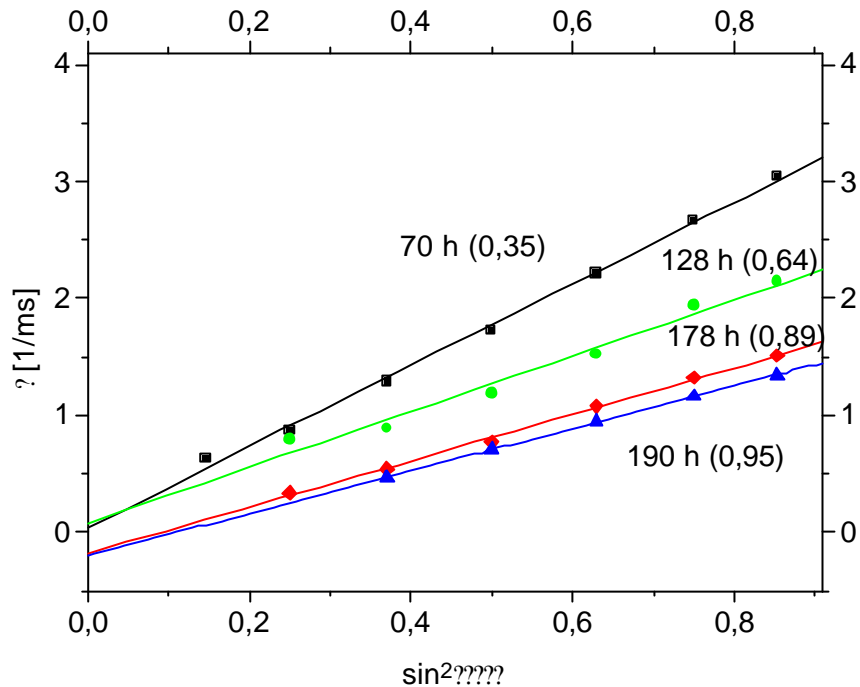


Bild 57: ρ [1/ms] aufgetragen gegen $\sin^2(\theta/2)$ für MTKS 300/30-0,4/0,5, die Standzeit nach der Aktivierung ist jeweils im Diagramm angegeben (in Klammern relativ zur Gelierzeit)

Zu Beginn der Reaktion verlaufen die Geraden wie im nicht aktivierten Sol durch den Ursprung, was auf sphärische Partikel hindeutet. Kurz vor der Gelierung weicht der Verlauf der entsprechenden Geraden zunehmend von dem einer Ursprungsgeraden ab. Dies deutet auf eine zunehmende Abweichung der Partikelgeometrie von der idealen Kugelgestalt kurz vor der Gelierung hin. Dieses Ergebnis stützt die in Kap. 4.2.2.2 durch konzentrationsabhängige Viskositätsmessungen erhaltenen Ergebnisse sowie das in Bild 54 gezeigte Modellschema zur Verknüpfung von Partikeln. Desweiteren ist zu beachten, daß die Zuverlässigkeit der für das aktivierte Bindemittelsol mit PCS gemessenen Partikelgrößen kurz vor der Gelierung abnimmt, da für die Auswertung sphärische Partikel vorausgesetzt werden.

4.2.2.5 Untersuchung der Strukturänderungen nach der Aktivierung mit ^{29}Si -Flüssig-NMR-Spektroskopie

Bereits in den ersten Stunden nach der Aktivierung ändern sich makroskopische Eigenschaften des Bindemittels MTKS 300/30-0,4 wie z.B. die Entwicklung einer ausgeprägten Klebrig-

keit, die in Kap. 4.2.2.6 näher diskutiert wird. Da sich in diesem Zeitraum weder Änderungen in der Viskosität (s. Kap. 4.2.2.2) noch in der Partikelgröße (s. Kap. 4.2.2.3) des Sols nachweisen ließen, wurden die strukturellen Änderungen in dem System MTKS 300/30-0,4 nach der Aktivierung mit ^{29}Si -Flüssig-NMR-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurde eine 4 Tage alte Probe des Bindemittelsols MTKS 300/30-0,4 durch Umsetzung mit einer definierten Wassermenge auf einen ROR-Wert von 0,6 aktiviert und nach verschiedenen Zeiten ^{29}Si -NMR-Spektren aufgenommen. Die Spektren sind beispielhaft für Zeiten zwischen 56 min und 19 h in Bild 58 dargestellt.

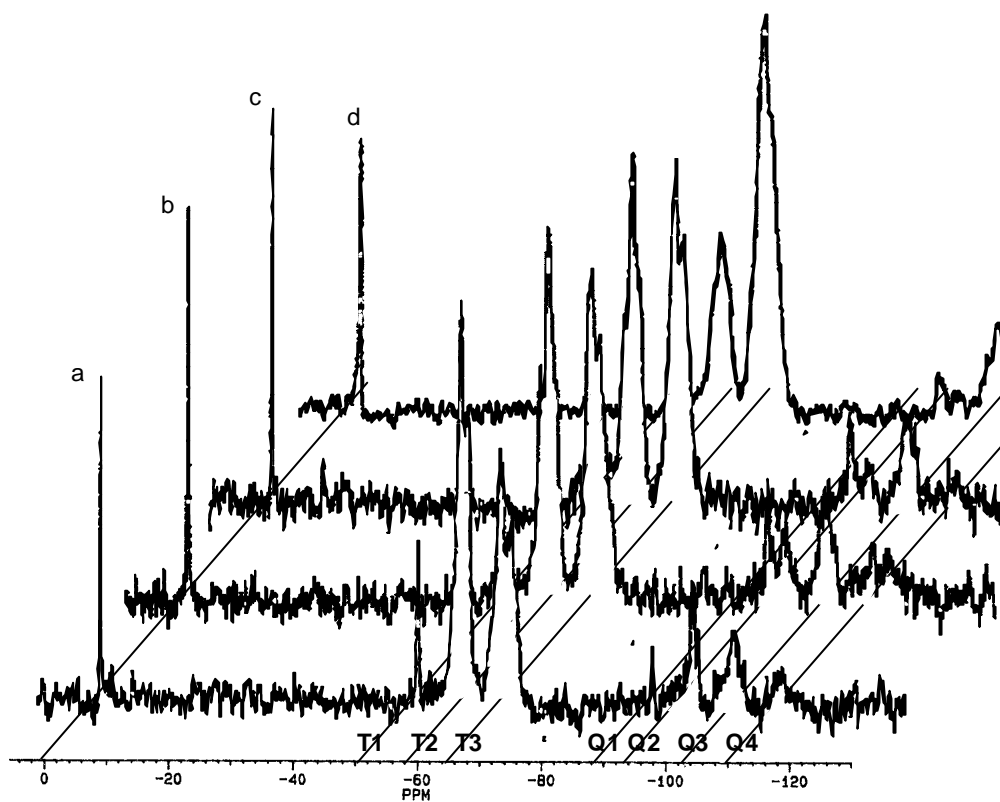


Bild 58: ^{29}Si -Flüssig-NMR-Spektren von MTKS 300/30-0,4, nach Aktivierung auf ROR 0,6, Locksubstanz Aceton-d6, externer Standard TMS.
a) ohne Aktivierung, b) 56 min nach Aktivierung, c) 90 min nach Aktivierung, d) 19h nach Aktivierung, jeweils bei Raumtemperatur

Die aus der Integration der Spektren abgeleiteten T-Gruppenverteilungen und entsprechend Gl. 7 (s. Kap. 4.2.1.1) berechneten T-Kondensationsgrade sind in Bild 59 als Funktion der Standzeit nach Aktivierung dargestellt.

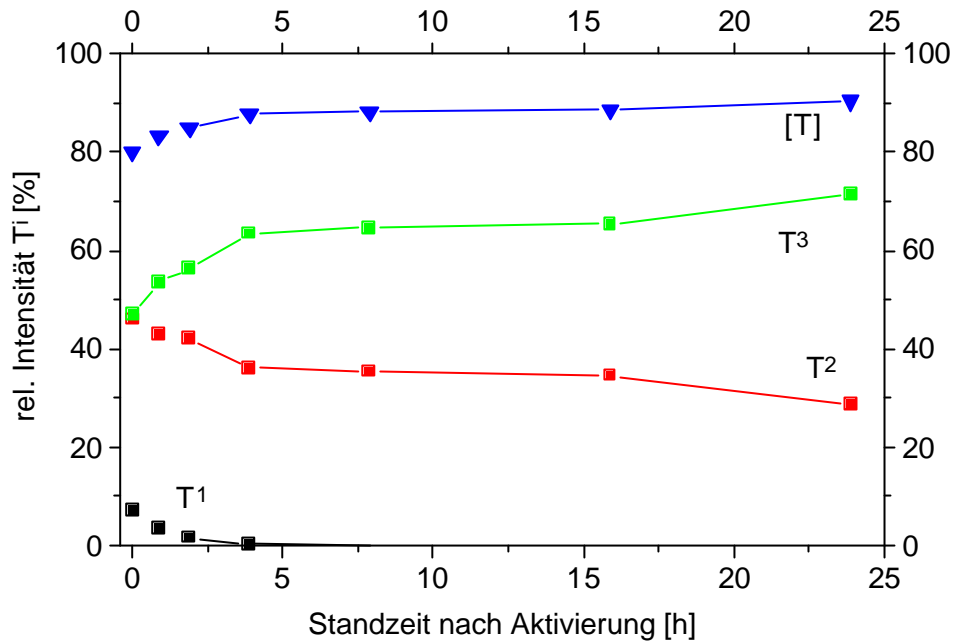


Bild 59: Prozentuale Verteilung der verschiedenen T-Baugruppen und Gesamt-T-Kondensationsgrad [T] für das System MTKS 300/30-0,4/0,6 als Funktion der Standzeit nach Aktivierung, die Verbindungen zwischen den Meßpunkten dienen lediglich der Übersichtlichkeit.

Auffällig ist hier das vollständige Verschwinden des T^1 -Signals bereits nach ca. 4 h. Das Verschwinden von T^1 -Einheiten (vgl. Bild 19 in Kap. 4.2.1.1) kann z.B. durch die Verknüpfung zweier Endgruppen unter der Bildung eines ausgedehnteren silikatischen Netzwerks bzw. der Verbindung mehrerer oberflächenmodifizierter Partikel erklärt werden.

Das System vernetzt zunehmend, so daß nunmehr auch die T^2 -Gruppierung zugunsten von T^3 -Gruppen abnimmt. Nach 24 h wird bereits ein T-Kondensationsgrad von ca. 90 % gemessen. (In dem aus dem Sol durch Gelierung erhaltenen Feststoff kann mit ^{29}Si -Festkörper-NMR ein T-Kondensationsgrad von ca. 94 % ermittelt werden, vgl. Kap. 4.2.5.9). Die Integration der Q-Gruppen erwies sich aufgrund des durch die kurze Meßzeit bedingten schlechten Signal-Rauschverhältnisses als unzuverlässig und soll hier nicht diskutiert werden.

Die mit den beschriebenen ^{29}Si -Flüssig-NMR-Messungen erfaßbaren Strukturänderungen gehen am schnellsten in den ersten 5 h nach der Aktivierung vonstatten. Dies bedeutet, daß bei der Verarbeitung des Bindemittels ca. 5 h nach der Aktivierung definierte Bedingungen vorliegen, die über einen Zeitraum von bis zu 10 h annähernd konstant bleiben. Je nach Art der Applikation des Bindemittels kann es jedoch erforderlich sein, ein System mit einem Kondensationsgrad $< 90\%$ einzusetzen. So war z.B. in Praxisversuchen in der Glaswolleproduktion der optimale Verarbeitungszeitpunkt für das Sol-Gel-Bindemittel bereits 30 min nach der

—

Aktivierung erreicht, während eine Verarbeitung des Bindemittels mehrere Stunden nach der Aktivierung nicht zu optimalen Produkten führte, da die Gelierung des beim Sprühen fein verteilten Binders hier teilweise bereits vor dem Auftreffen auf die Faser stattfand. In solchen Fällen darf immer nur gerade so viel Bindemittel aktiviert werden, wie innerhalb des „Verarbeitungsfensters“ verarbeitet werden kann. Die nach der Aktivierung stattfindende weitere Hydrolyse und Kondensation von Alkoxygruppen geht einher mit der Änderung makroskopischer Eigenschaften des Sol-Gel-Bindemittels, wie z.B. der in Kap. 4.2.2.6 beschriebenen Klebrigkeit, die in der Praxis mit sehr einfachen Mitteln nachgewiesen werden kann.

4.2.2.6 Klebrigkeit des Sol-Gel-Bindemittels

Der Begriff „Klebrigkeit“ wird in den folgenden Kapiteln näher erläutert und in Verbindung mit dem Sol-Gel-Bindemittel untersucht.

4.2.2.6.1 Definition der Klebrigkeit (Tack)

Die Klebrigkeit bewirkt die sofortige Adhäsion eines Materials auf einer Fläche ohne äußere Druckeinwirkung oder bei sehr leichtem Druck zur Gewährleistung eines vollständigen Kontaktes zwischen der Kontaktfläche und dem Klebstoff.

Man bezeichnet sie auch als die Eigenschaft, die es einem Material möglich macht, eine mechanische Verbindung herzustellen, die unmittelbar nach seinem Kontakt mit einer Fläche meßbar ist [61]. Die Klebrigkeit einer Klebschicht setzt eine relativ große Beweglichkeit der Makromoleküle voraus, daher besitzen kristalline oder stark vernetzte Polymere diese Eigenschaft nicht [4].

4.2.2.6.2 Anforderungen an das Sol-Gel-Bindemittel

Ein Bindemittel für Glasfaserdämmstoffe muß, um seine Funktion einwandfrei auszuführen, die Glasfasern benetzen, an den Kreuzungspunkten Klebfähnchen ausbilden, und im gewünschten Augenblick gelieren. Das heißt, es darf sich nach dem Aufsprühen nicht bereits vor dem Erreichen des Härteofens und der Formgebung verfestigen und muß nach dem Verlassen des Härteofens vollständig ausgehärtet sein.

Es ist keine primär notwendige Eigenschaft eines solchen Bindemittels, eine wie bei Haftklebstoffen vorhandene Klebrigkeit aufzuweisen. (Auch die bisher als Bindemittel verwendeten wäßrigen Phenolharz-Emulsionen besitzen keine ausgeprägte Klebrigkeit.)

Da sich jedoch in Praxisversuchen gezeigt hat, daß die Sol-Gel-Bindemittel nach ihrer Aktivierung von ROR 0,4 auf ROR 0,5 bzw. höher (z.B. MTKS 300/30-0,4/0,6) bei optimaler Zusammensetzung und am optimalen Verarbeitungszeitpunkt eine deutliche Klebrigkeit entwickeln, bietet sich zur Charakterisierung eine Bestimmung der Klebrigkeit des Bindemittels an.

4.2.2.6.3 Beschreibung der Klebrigkeit des Sol-Gel-Bindemittels

Das Sol-Gel-Bindemittel MTKS 300/30-0,4 stellt in seiner lagerfähigen Form eine alkoholische Suspension mit einem Feststoffgehalt von 36 Masse-% dar. Dieses Vorhydrolysat mit dem

ROR-Wert 0,4, d.h. 0,4 mol Wasser je mol hydrolysierbarer Alkoxygruppen, fühlt sich beim Verreiben zwischen den Fingern ölig an und klebt nicht.

Vor der Verarbeitung als Bindemittel muß das Sol mit einer definierten Wassermenge umgesetzt (aktiviert) werden. In verschiedenen Praxisversuchen zur Herstellung von Glasfaserdämmstoffen mit dem Sol-Gel-Bindemittel haben sich zur Aktivierung ROR-Werte zwischen 0,5 und 0,7 bewährt. Nach der Aktivierung stellt sich bei dem Bindemittel nach einer Standzeit von ca. 20-30 Minuten eine Klebrigkeit ein. Diese Veränderung ist beim Verreiben des Bindemittels zwischen Daumen und Zeigefinger nach Verdunstung des Ethanol als deutlicher „Tack“ zu spüren. Dieses empirische Testverfahren wird im folgenden als „Fingertest“ bezeichnet.

Der Tack diente in den vorausgegangenen Praxisversuchen als Hilfsmittel zur Einstellung eines optimalen ROR-Wertes und zur Ermittlung des optimalen Verarbeitungszeitpunktes. Desweiteren dient er zur Kontrolle der optimalen Bindemittelzusammensetzung allgemein.

4.2.2.6.4 Tack-Testmethoden

Der in Kap. 4.2.2.6.3 beschriebene Fingertest ist unter der Voraussetzung ausreichender Erfahrung des Prüfers ein sehr empfindliches Verfahren zur Überprüfung der optimalen Aktivierung und Bindemittelzusammensetzung. Die Fingerdruckprüfung wird trotz ihres sehr empirischen Charakters auch in der Literatur als das am häufigsten verwendete und zuverlässigste Verfahren beschrieben [63].

In der Literatur sind zahlreiche weitere Prüfverfahren beschrieben, die sich nach dem Versuchsaufbau und der zu messenden Größe prinzipiell in drei Gruppen einteilen lassen [62]:

- ?? Prüfverfahren mit rollenden Kugeln (Rolling Ball Tack Test), rollenden Zylinderformen (Rolling Cylinder Tack Test) und rotierenden Trommeln (Rolling Drum Tack Test), bei denen die Laufstrecke eines rotierenden Körpers auf einer mit einem Haftklebstoff bestrichenen Oberfläche gemessen wird. Diese Strecke wird als Maß für den Tack zugrundegelegt.
- ?? Schälprüfungen, bei denen Bänder oder Schlaufen auf einer Kleberoberfläche abgelegt und nach kurzer Zeit unter einem Winkel von 90° oder 180° wieder abgeschält werden. Die dazu notwendige Kraft wird gemessen und dient als Maß für die Klebrigkeit.
- ?? Sonden-Tests (Probe-Tests), bei denen die Spitze eines Kontaktstiftes mit niedrigem Druck kurze Zeit auf der Klebstoffoberfläche verbleibt und die gemessene Trennkraft, manchmal mit der zur Trennung erforderlichen Arbeit, den Tack-Wert repräsentiert.

Prüfverfahren mit rollenden Kugeln sind wegen der einfachen Durchführbarkeit und der ausreichenden Reproduzierbarkeit die bei Klebebandherstellern meistverbreiteten Verfahren zur Qualitätskontrolle [63]. Auch vor diesem Hintergrund wurde in der vorliegenden Arbeit die Klebrigkeit eines Sol-Gel-Bindemittels mit einem Rolling Ball Tack Test untersucht.

Tackprüfverfahren werden bisher kaum von DIN oder ISO-Normen beschrieben. Die existierenden Normen beruhen auf Vorschriften verschiedener Industrievereinigungen von Herstellern von Haftklebstoffen und selbstklebenden Produkten wie der A.F.E.R.A. (Association des Fabricants Européens de Rubans Autoadhésifs), der PSTC (Pressure Sensitive Tape Council) oder der FINAT (Fédération internationale des fabricants et transformateurs d'adhésifs et thermocollants sur papiers et autres supports) sowie der ASTM (American Society for Testing Materials). Hinzu kommt noch, daß jede Firma eigens modifizierte Testvarianten durchführt und die Meßwerte daher nur intern verglichen werden können [64]. Den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurde der europäische Normentwurf prEN 1721 vom November 1994 zugrundegelegt. Dieser beruht auf der Messung der Strecke, die eine auf einer definierten Rampe durch ihr Eigengewicht beschleunigte Stahlkugel auf der zu charakterisierenden Kleberschicht zurücklegt. Die Kleberschicht wird dazu auf eine Polyesterfolie aufgebracht. Von dem Normentwurf ist derzeit noch keine endgültige Norm erhältlich.

Eine Vielzahl von Parametern beeinflusst neben dem Versuchsaufbau die Ergebnisse des Tack-Tests. Solche Parameter sind z.B. der ROR-Wert des Sols nach der Aktivierung, die seit der Aktivierung vergangene Zeit, die Naßfilmdicke und die Standzeit des Kleberfilms auf der Folie.

Nach dem Aufrakeln des Bindemittels auf die Folie beginnt sofort die Verdunstung des Lösemittels, wobei die Oberfläche wie beim „Fingertest“ (vgl. Kap. 4.2.2.6.3) erst nach einer bestimmten Zeit klebrig wird und die Klebrigkeit nach dem vollständigen Trocknen des Bindemittels wieder verschwindet. Der Parameter „Standzeit des Kleberfilms“ muß daher besonders beachtet werden, d.h. man muß für jede Probe die Standzeit mit der maximalen Klebrigkeit ermitteln und diesen Parameter dann für alle Messungen an der Probe einhalten.

4.2.2.6.5 Ergebnisse des Rolling Ball Tack Tests für MTKS 300/30-0,4/0,6

Der Tack-Test wurde entsprechend der in Kap. 6.6.2 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt.

Für das auf ROR 0,6 aktivierte Bindemittelsol MTKS 300/30-0,4 nach einer Aktivierzeit von 60 min wurde der von den Stahlkugeln auf der Klebschicht zurückgelegte Weg in Abhängigkeit von der Standzeit des Films gemessen. Das Ergebnis ist in Bild 60 aufgetragen.

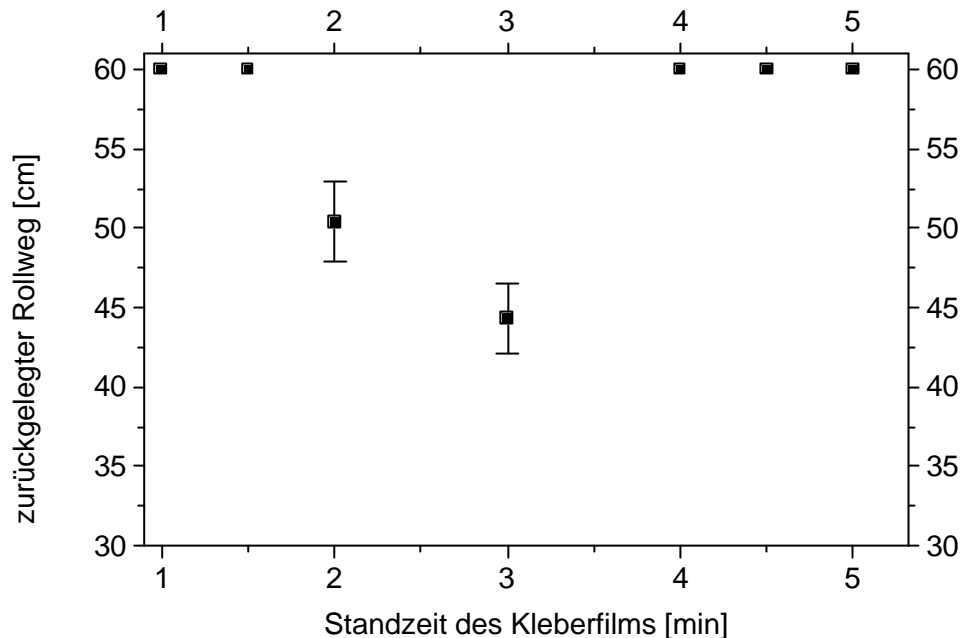


Bild 60: Im Tack-Test zurückgelegter Rollweg der Stahlkugeln für das Bindemittelsol MTKS 300/30-0,4/0,6, 60 min nach der Aktivierung auf ROR 0,6, in Abhängigkeit von der Standzeit des Solfilms, Naßfilmdicke 120 μm , Raumtemp. 21°C, rel. Luftfeuchte 46 %, der Fehler ergibt sich aus dem Ergebnis für jeweils 5 Kugeln

Die Rollstrecke für die Kugeln ist im Experiment auf eine Länge von 60 cm begrenzt. Die in obigem Diagramm angegebenen Meßwerte von 60 cm bedeuten daher Werte \geq 60 cm.

Nach einer Filmstandzeit von bis zu 1,5 min ist die Klebrigkeit des Solfilms noch nicht stark genug, um die Stahlkugel auf der gegebenen Rollstrecke zum Stillstand zu bringen. Nach 2 min legen die Kugeln noch eine Strecke von ca. 50 cm zurück und nach einer Standzeit des Solfilms von 3 min ist mit einer Rollstrecke von 44 cm das Maximum der Klebrigkeit erreicht. Nach 4 min ist der Film so weit getrocknet, daß keine Abbremsung der Kugel mehr erfolgt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für die beschriebene Probe bei der Ermittlung der Klebrigkeit nach verschiedenen Aktivierzeiten die Messung jeweils nach einer Film-Standzeit von 3 min durchgeführt. Bild 61 zeigt die gemessenen Weglängen in Abhängigkeit von der Aktivierzeit.

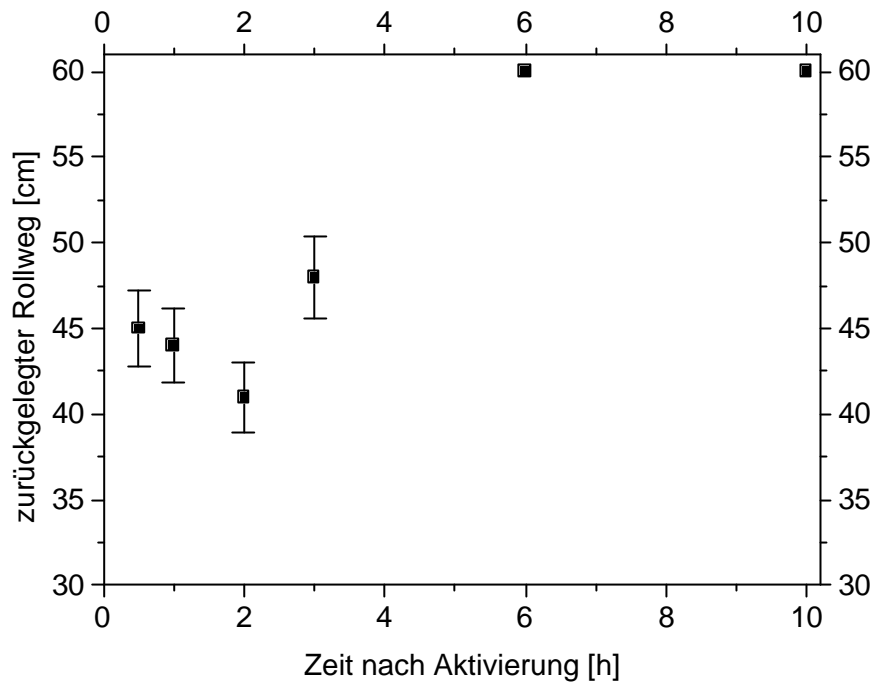


Bild 61: Im Tack-Test zurückgelegter Rollweg der Stahlkugeln für MTKS 300/30-0,4, aktiviert auf ROR 0,6, jeweils nach 3 min Standzeit des Solfilms, in Abhängigkeit von der Aktivierzeit, Naßfilmdicke 120 μm , Raumtemp. 21°C, rel. Luftfeuchte 46 %, der Fehler ergibt sich aus dem Ergebnis für jeweils 5 Kugeln

Die Rollstrecke für die Kugeln ist im Experiment auf eine Länge von 60 cm begrenzt. Die in obigem Diagramm angegebenen Meßwerte von 60 cm bedeuten daher Werte \geq 60 cm.

Bei Aktivierzeiten zwischen 30 min und 2 h ist die Klebrigkeit des Sols groß genug, um die Stahlkugeln auf einer Strecke zwischen 40 und 45 cm zum Stillstand zu bringen. Spätestens nach einer Aktivierzeit von 6 h wird die Stahlkugel auf der Strecke nicht mehr aufgehalten (auch nicht nach Filmstandzeiten von 1,5, 2 und 2,5 min), da die Klebrigkeit des Bindemittels nicht mehr stark genug ist bzw. nicht mehr lange genug anhält. Offensichtlich ist an diesem Punkt die Vernetzung des Sols bereits zu weit fortgeschritten (vgl. Kap. 4.2.2.5).

Der untersuchte „Rolling ball tack test“ kann aufgrund seiner Empfindlichkeit gegenüber einer Vielzahl von Parametern wie z.B. Luftfeuchte, Temperatur, gleichmäßige Filmauftragung, Reinigung der Kugeln etc. bis hin zur testenden Person nicht zur Charakterisierung von Sol-Gel-Bindemitteln empfohlen werden. Solche Tests wurden zur Untersuchung der Klebrigkeit von Haftklebstoffen, wie sie z.B. bei Klebebändern zum Einsatz kommen, entwickelt. Diese haben eine wesentlich längere offene Zeit als die untersuchten alkoholischen Sol-Gel-Bindemittel. Die Einhaltung des geeigneten Meßzeitpunkts bei dem Sol-Gel-Bindemittel ist dagegen kritisch. Der in Kap. 4.2.2.6.3 beschriebene „Fingertest“ hat sich jedoch als einfa-

ches und zuverlässiges Verfahren zur halbquantitativen Bestimmung der Klebrigkeit von Bindemittelzusammensetzungen erwiesen.

Bei weiteren im Labor durchgeführten Modifizierungen an den Bindemittelsolen (Einsatz alternativer Säuren zur Katalyse, „Neutralisation“ des Bindemittels, Einsatz alternativer Kieselsole etc.) wurde der im Fingertest ermittelte Tack als erstes Kriterium für die Eignung der erhaltenen Sole als Bindemittel herangezogen. Alle hierdurch als geeignet befundenen Solzusammensetzungen konnten in Praxisversuchen als Bindemittel für Glaswolle erfolgreich eingesetzt werden.

4.2.3 Variation der katalysierenden Säure bei der Solsynthese

Beim Sol-Gel-Prozeß werden silikatische Gele meist durch Hydrolyse und Kondensation von Alkoxid-Precursoren unter Verwendung von Mineralsäuren (z.B. HCl) oder Basen (z.B. NH_3) als Katalysator hergestellt. Die Art der Katalyse (sauer / basisch) sowie der ROR-Wert (Stoffmengenverhältnis von Wasser zu Alkoxygruppen) bestimmen dabei die Struktur der gebildeten Siloxanpolymere [65].

Unter Basenkatalyse und / oder hohen ROR-Werten entstehen sphärische Partikel (Extremfall „Stöber-Prozeß“, bei dem TEOS unter stark ammoniakalischen Bedingungen bei ROR-Werten von 4 bis über 12 unter Bildung monodisperser Partikel hydrolysiert und kondensiert wird [66]).

Sakka et al. fanden für die Hydrolyse von TEOS bei ROR-Werten zwischen 0,25 und 0,5 mit 0,11 Stoffmengen% HCl Sole, aus denen Fasern gezogen werden können [67].

Für ROR-Werte von ca. 2,5 und 0,35 Stoffmengen% HCl werden Sole mit filmbildenden Eigenschaften beschrieben [68].

Bei der Entwicklung des in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Sol-Gel-Bindemittelsystems wurde vom Labormaßstab bis zu den ersten Praxisversuchen zur Herstellung von Glasfaserdämmstoffen bei der Solsynthese HCl_{konz} als Katalysator eingesetzt. Neben dem bereits beschriebenen ROR-Wert von 0,4 im nicht aktivierten Zustand erwies sich eine Säuremenge von 0,44 Stoffmengen% (bez. auf die im Sol vorhandenen Komponenten MTEOS, TEOS, H_2O und SiO_2 aus Kieselsole) als optimal für die Synthese und Aushärtegeschwindigkeit. Mit dieser Säuremenge ergibt sich unter Verwendung der basischen Kieselsole Levasil 300/30 bzw. Levasil 50/50 (pH 9-10) ein pH-Wert des Bindemittelsols von 1,5 (zur Diskussion des pH-Werts in ethanolischen Lösungen s. Kap. 4.2.4.1).

Für bestimmte Anwendungen kann die Verwendung von HCl störend sein; so z.B. wenn bei der Herstellung von Isolationsmatten für Metallrohre aus Korrosionsschutzgründen im Produkt eine gewisse Konzentration an Chloridionen nicht überschritten werden darf. Für diesen Fall wurde die Möglichkeit zum Einsatz alternativer Säuren (z.B. H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4) bei der Bindemittelsynthese getestet.

4.2.3.1 Einsatz von H_2SO_4 zur Solsynthese

Hierbei wurde die Zusammensetzung des Bindemittelsols MTKS 300/30-0,4 konstant gehalten, nämlich:

MTEOS	30,8 g
TEOS	9,0 g
Kieselzol Levasil 300/30 %	7,1 g

Lediglich HCl_{konz} (37 %ig, normalerweise 193 μl , 2,3 mmol) wurde durch Schwefelsäure ersetzt. Bei der Verwendung von $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{konz}}$ (96 %ig) in der dem bisherigen Standardansatz entsprechenden molaren Menge (128 μl , 2,3 mmol H_2SO_4) ergibt sich in dem Sol eine so große Menge an festem Niederschlag, daß eine Ausfällung von SiO_2 aus dem gesamten eingesetzten Kieselzol angenommen werden kann. Dieses Problem konnte durch die Verwendung 40 %iger H_2SO_4 in der selben molaren Menge gelöst werden. Offensichtlich kann ein zu Beginn der Reaktion sehr großes Konzentrationsgefälle durch die Rührleistung des Magnetrührers nicht schnell genug ausgeglichen werden und wirkt sich negativ auf die Stabilisierung des Sols aus.

Um die optimale Säuremenge zu ermitteln, wurde diese zunächst unter Beibehaltung der übrigen Zusammensetzung in dem oben beschriebenen Ansatz variiert und das Reaktionsverhalten des Ansatzes beobachtet. Bild 62 zeigt die bis zum „Umschlag“ (s. Kap. 4.1.4) benötigte Reaktionszeit in Abhängigkeit von der eingesetzten Säuremenge.

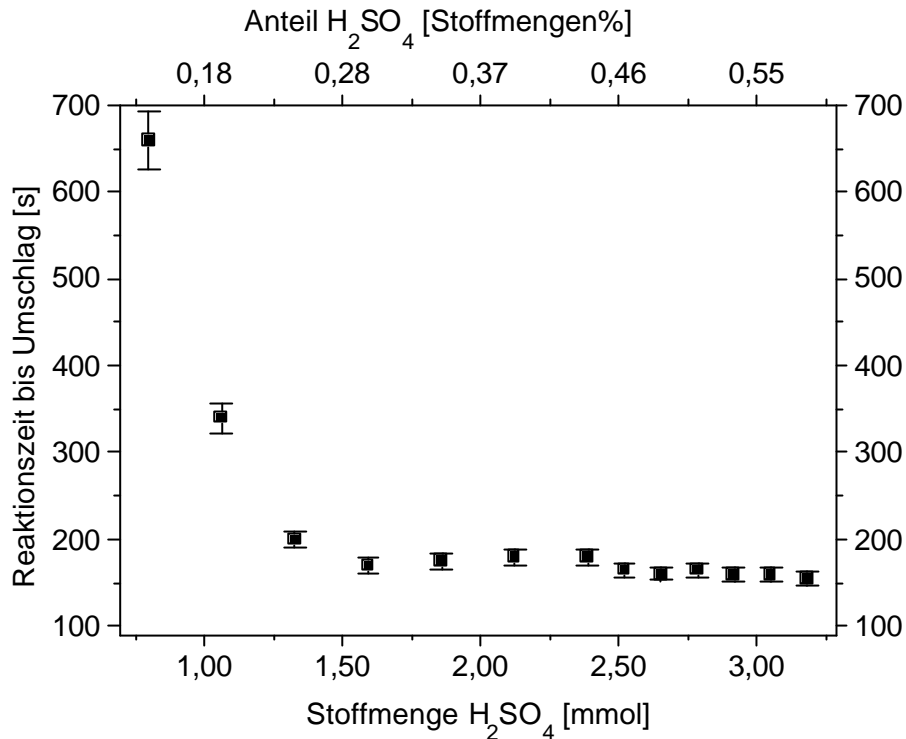


Bild 62: Benötigte Reaktionszeit des Solansatzes MTKS 300/30-0,4 bis zum „Umschlag“ in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an H₂SO₄ (bei Verwendung von 40 %iger Schwefelsäure). Der Anteil H₂SO₄ in Stoffmengen% bezieht sich auf die Summe aus MTEOS, TEOS, SiO₂ und H₂O aus Kieselisol

Bei Stoffmengenanteilen bis 0,2 % H₂SO₄ bezogen auf alle Ausgangskomponenten im Sol dauert es länger als 5 min, bis der Umschlag erreicht wird und die Sole bleiben nach dem Umschlag trüb. Erst oberhalb eines Anteils von ca. 0,25 Stoffmengen% H₂SO₄, also etwa der Hälfte der im „Standardsol“ eingesetzten HCl-Menge, werden die Unterschiede in den Reaktionszeiten geringer, wobei Werte zwischen 150 und 200 s erreicht werden. Die Sole werden nach dem Umschlag wieder klar.

Ausschlaggebend für die Optimierung der Säuremenge war jedoch nicht nur die Reaktionszeit bzw. das Verhalten beim Umschlag, sondern auch die Klebrigkeit (Tack, s.Kap. 4.2.2.6) der verschiedenen Ansätze. Tabelle 19 zeigt das im Fingertest (vgl. Kap. 4.2.2.6.3) untersuchte Klebrigkeitsverhalten des Bindemittelsols MTKS 300/30-0,4 in Abhängigkeit von der Säuremenge.

Tabelle 19: Klebrigkeitsverhalten des Sols MTKS 300/30-0,4, 1 h nach Aktivierung auf ROR 0,6, in Abhängigkeit von der bei der Synthese eingesetzten Menge an Schwefelsäure

Nr.	Stoffmenge H ₂ SO ₄ [mmol] bez. auf den auf S. 102 gegebenen Solansatz	Stoffmengenanteil H ₂ SO ₄ bez. auf Ausgangskomponenten [mol%]	Tack-Verhalten des aktivierten Sols (Fingertest) (s. Kap. 4.2.3)
1	1,59	0,29	wenig klebrig, eher ölig
2	2,39	0,44	stark klebrig über mehr als 10 min
3	3,18	0,57	stark klebrig, Klebrigkeit verschwindet jedoch schneller als bei Nr. 2

Von den hier untersuchten drei Zusammensetzungen zeigte der Ansatz Nr. 1 mit 0,29 Stoffmengen% H₂SO₄ 1 h nach der Aktivierung nicht die erwartete Klebrigkeit. Offensichtlich geht hier die durch die Aktivierung eingeleitete Hydrolyse restlicher Ethoxygruppen und Kondensation zu langsam vonstatten. Der Ansatz mit 0,44 Stoffmengen% H₂SO₄ weist das gleiche Klebrigkeitsverhalten auf wie der HCl-katalysierte Ansatz MTKS 300/30-0,4, der für die Anwendung in Anlagen zur Glasfaser-Dämmstoffproduktion optimiert wurde. Diese beiden Ansätze haben außerdem den gleichen Stoffmengenanteil an Säure, was bedeutet, daß für das Klebrigkeitsverhalten die Stoffmenge an starker Säure ausschlaggebend ist und die zweite Deprotonierungsstufe der Schwefelsäure hierauf keinen Einfluß hat. Die Bindemittelzusammensetzung Nr. 3 mit 0,57 Stoffmengen% H₂SO₄ besitzt ebenfalls eine starke Klebrigkeit, die jedoch durch das schnellere Abbinden rascher abnimmt als bei der Zusammensetzung Nr. 2. Daher wurde für den Einsatz als Bindemittel für Glasfaser-Dämmstoffe der Solansatz mit 0,44 Stoffmengen% H₂SO₄ favorisiert. Die Eignung dieser Bindemittelzusammensetzung zum Einsatz in den entsprechenden Fabrikationsanlagen konnte in Praxisversuchen bestätigt werden.

4.2.3.2 Einsatz weiterer starker Säuren zur Solsynthese

Auch mit HNO₃ konz (65 %ig) konnten bei einer Solzusammensetzung mit 0,44 Stoffmengen% Säure hinsichtlich der Klebrigkeit des erhaltenen Sols die gleichen Ergebnisse wie mit HCl konz (37 %ig) und H₂SO₄ 40 %ig erreicht werden.

Mit verschiedenen Mengen an H₃PO₄ in unterschiedlichen Konzentrationen konnte in keinem Fall ein entsprechendes Sol hergestellt werden, weil es schon während der Synthese zur

Gelierung kam. Zur Klärung der Gründe für dieses Verhalten bedarf es weiterer Untersuchungen.

4.2.4 Einfluß des pH-Werts auf die Klebrigkeit von MTKS 300/30-0,4

Wie bereits in Kap. 4.2.3 beschrieben, ist es eine allgemein bekannte Erfahrung, daß durch saure Katalyse entstandene Siloxanpolymere bevorzugt Kettenstrukturen aufweisen, die zur Ausbildung von Filmen geeignet sind, während entsprechend basisch katalysierte Kondensate zur Bildung kompakter, sphärischer Partikel neigen.

Für die Funktion eines Bindemittels für Glaswolle ist die Ausbildung von Klebfilmen bzw. Klebfähnchen notwendig; daher wird hier mit einem sauer katalysierten System gearbeitet. Das Sol MTKS 300/30-0,4 hat einen pH-Wert von ca. 1,5 (gemessen mit angefeuchtetem pH-Meßstäbchen, s. auch Kap. 4.2.4.1). Für bestimmte Anwendungen, wie z.B. Binden säureempfindlicher Naturmaterialien oder aufgrund anlagentechnischer Einschränkungen (korrosionsempfindliche Metalle) kann es erforderlich sein, ein Bindemittel mit höherem pH-Wert einzusetzen. Daher wurden Versuche unternommen, das Sol-Gel-Bindemittel MTKS 300/30-0,4 mit unterschiedlichen Basen zu neutralisieren, ohne dabei die Bindemittleigenschaften stark zu verändern. Als Basen wurden NaOH, Na-Formiat, Na-Acetat und Ammoniak getestet. Die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4.2.4.1 Problematik der pH-Messung in MTKS-Systemen

Die Definition des pH-Werts als negativ dekadischer Logarithmus der Oxoniumionenaktivität mit einer pH-Skala von 0-14 gilt nur für wäßrige Medien. Die in dieser Arbeit untersuchten Bindemittelsole mit einem ROR-Wert von 0,4 sind jedoch alkoholische Systeme mit einem Restwassergehalt von nur 0,1 % (s. Kap.4.2.1.1.3). Die im folgenden angegebenen pH-Werte wurden mit handelsüblichen pH-Meßstäbchen der Fa. Merck bestimmt, die zunächst mit H_2O_{dest} befeuchtet und anschließend in das jeweilige Sol eingetaucht wurden. Nach 30 s wurde der pH-Wert abgelesen.

4.2.4.2 Variation des pH-Werts von MTKS 300/30-0,4 durch Zugabe von NaOH

Um die Einsetzbarkeit von MTKS 300/30-0,4 als Bindemittel bei unterschiedlichen pH-Werten zu testen, wurde die Klebrigkeit des Sols in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge NaOH untersucht. Jeweils 100 g Sol wurden durch Umsetzung mit 5,2 g Wasser, in dem zusätzlich verschiedene Mengen NaOH gelöst waren, auf ROR 0,6 aktiviert. Die dadurch eingestellten pH-Werte wurden entsprechend Kap. 4.2.4.1 mit pH-Meßstäbchen bestimmt und die Klebrig-

keit (Tack) zu unterschiedlichen Zeiten nach der Aktivierung entsprechend Kap. 4.2.2.6.3 im Fingertest überprüft. Die ermittelten pH-Werte und eine halbquantitative Bewertung des Tack sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: „pH“-Werte und Tackverhalten für das Bindemittelsol MTKS 300/30-0,4 nach der Aktivierung auf ROR 0,6 unter Zugabe unterschiedlicher Mengen NaOH

Stoffmenge NaOH je 100 g Sol [mmol]	Masse NaOH je 100 g Sol [g]	„pH“	Zeit nach Aktivierung		
			30 min	1 h	17 h
0,0	0,0	1,5	starker Tack	starker Tack	starker Tack
2,5	0,10	3,0	leichter Tack	starker Tack	starker Tack
3,0	0,12	3,5	leichter Tack	starker Tack	starker Tack
3,75	0,15	5,0	leichter Tack	starker Tack	starker Tack
4,0	0,16	6-7	kein Tack	kein Tack	kein Tack
5,0	0,20	8,5	kein Tack	kein Tack	geliert
6,0	0,24	10	kein Tack	starker Tack	geliert

Es zeigte sich, daß durch genaue Dosierung der NaOH beliebige pH-Werte eingestellt werden können. Im sauren Bereich zwischen pH 3 und pH 5 zeigt das Sol ein Tackverhalten ähnlich dem bei pH 1,5, mit der Einschränkung, daß die Sole ihre maximale Klebrigkeit erst ca. 1 h nach Aktivierung entfalten, während dies bei pH 1,5 bereits nach ca. 30 min der Fall ist. Mit den entsprechenden auf pH-Werte zwischen 3 und 5 eingestellten Solen konnten Praxisversuche zur Produktion von Glasfaserdämmstoffen erfolgreich durchgeführt werden. Dabei ist zu beachten, daß das Bindemittelsol wie bisher stark sauer katalysiert hergestellt wird und die Basenzugabe erst nach einer Standzeit des Sols von mindestens einem Tag erfolgt. Außerdem konnten säureempfindliche Naturstoffe wie z.B. Stroh oder Baumwolle unbeschädigt gebunden werden. Im neutralen pH-Bereich entwickelt das Sol keine Klebrigkeit. Offensichtlich ist die durch die Aktivierung eingeleitete Hydrolyse noch vorhandener Ethoxygruppen in diesem pH-Bereich so langsam, daß keine weitere Vernetzung stattfindet. Bei der Einstellung basischer pH-Werte findet bereits innerhalb weniger Stunden Gelierung statt. Dies ist offenbar durch die im Basischen stark begünstigte Kondensation bedingt.

4.2.4.3 Variation des pH-Werts von MTKS 300/30-0,4 durch Zugabe verschiedener Basen

Um wie bereits in Kap. 4.2.4.2 beschrieben den pH-Wert des Sols MTKS 300/30-0,4 zu erhöhen, sollten außer NaOH auch schwächere Basen eingesetzt werden, um hier Puffersysteme zu bilden bzw. allgemein die Dosierung zu vereinfachen. Hierzu wurden jeweils 3 mmol Na-Formiat, Na-Acetat oder Ammoniak im Aktivierwasser zu 40 g Sol zugegeben. Die ermittelten pH-Werte und eine halbquantitative Bewertung des Tack sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 21: Tack und pH-Wert des Bindemittelsols MTKS 300/30-0,4 nach Aktivierung auf ROR 0,6 und Zugabe von 3,0 mmol der jew. Base zu 40 g Sol in Abhängigkeit von der verwendeten Base und der Aktivierzeit

Im Aktivierwasser gelöste Base	„pH“	Zeit nach Aktivierung						
		25 min	35 min	40 min	50 min	60 min	2 h	1 d
keine	1,5	leichter Tack	starker Tack	starker Tack	starker Tack	starker Tack	starker Tack	kurzzeitig starker Tack
Na-Formiat	4	kein Tack	kein Tack	kein Tack	kein Tack	kein Tack	kein Tack	kein Tack
Na-Acetat	5	kein Tack	kein Tack	kein Tack	kein Tack	kein Tack	kein Tack	kein Tack
NH ₃	8	kein Tack	kein Tack	kein Tack	kein Tack	kein Tack	kein Tack	kein Tack

Bei der Zugabe der beschriebenen Mengen an Na-Formiat und Na-Acetat stellten sich die erwarteten pH-Werte von 4 bzw. 5 ein. Diese Sole zeigten jedoch unabhängig von der seit der Aktivierung vergangenen Zeit keinen Tack. Offensichtlich behindern Na-Formiat und Na-Acetat die Kondensation und Gelierung des Bindemittels, so daß ein mit diesen Puffern neutralisiertes Bindemittel nicht unter den gleichen Bedingungen wie das saure Bindemittel eingesetzt werden kann. Das gleiche Ergebnis erhält man auch mit dem bei der Aktivierung zugegebenen Ammoniak (pH 8). Daher wurde für alle weiteren pH-Wert-Änderungen von MTKS 300/30-0,4 als Base NaOH eingesetzt.

4.2.5 Mechanische Eigenschaften

4.2.5.1 Klebfestigkeit und Hochtemperaturstabilität des Bindemittels

Bei der Auswahl eines Verfahrens für die Prüfung von Klebstoffen muß man zunächst unterscheiden, ob physikalisch definierte Größen an vorgegebenen Materialien zu messen sind, z.B. der Schubmodul eines Polymers, oder ob ein komplexes Beanspruchungsverhalten zu ermitteln ist, z.B. die Klebfestigkeit einer Klebung [4]. Letztere Prüfung dient dazu, bei relativ einfacher Durchführbarkeit die Praxisbeanspruchungen so weit wie möglich zu berücksichtigen.

Bei einer Anwendung als Bindemittel für Glasfaserdämmstoffe sind hierbei die mechanischen Eigenschaften einer gebundenen Glasfasermatte ausschlaggebend. Die Herstellung einer solchen Matte, die in der Produktion nach dem in Bild 1, Kap. 2.2 gezeigten Schema durchgeführt wird, ist jedoch im Labor nicht definiert nachvollziehbar. Daher wurden alternative Verfahren zur Messung der Klebfestigkeiten gesucht.

Bild 63 zeigt allgemein übliche Verfahren zur Prüfung von Klebungen.

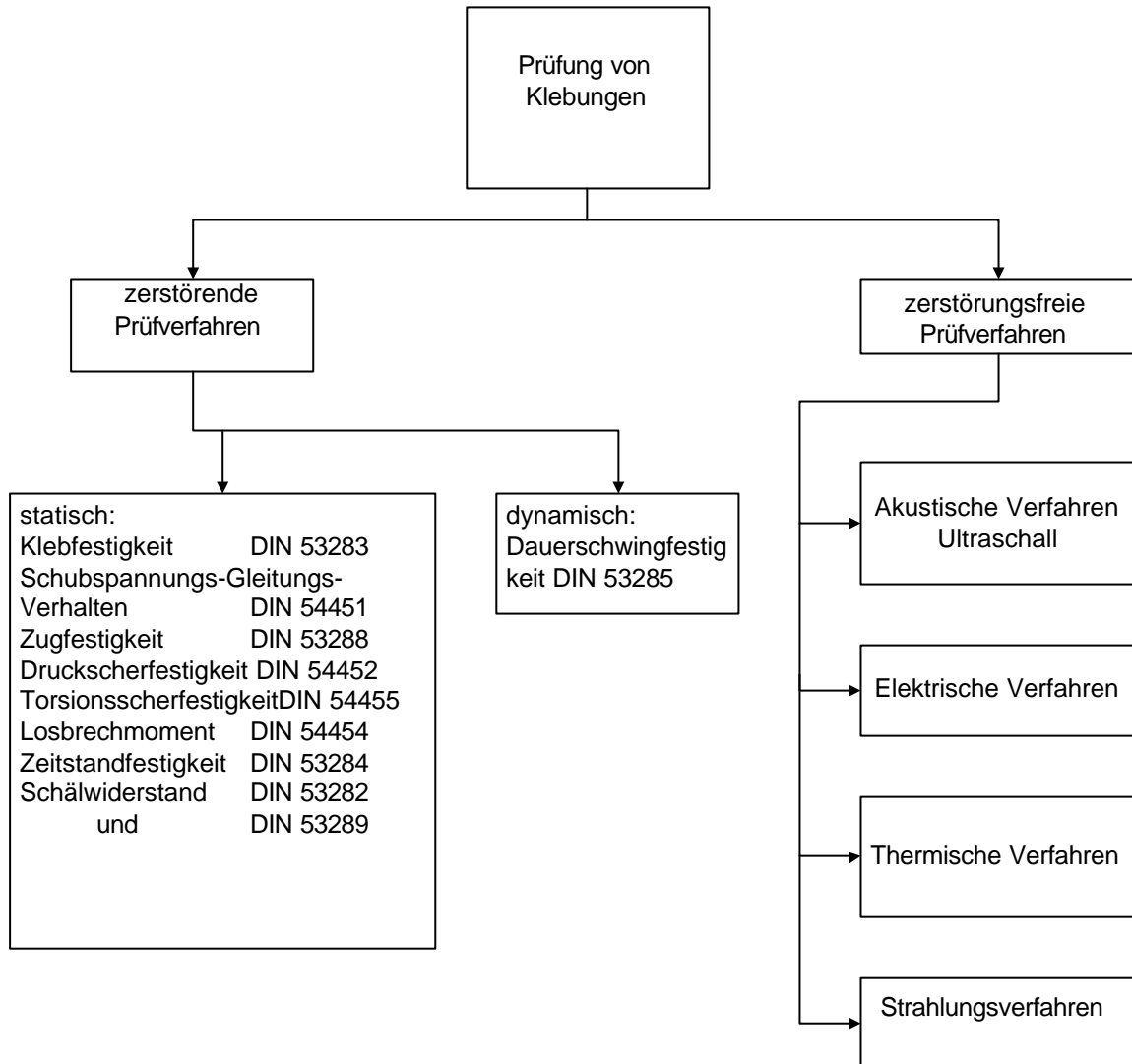


Bild 63: Prüfverfahren für Klebungen [4]

Zerstörungsfreie Prüfverfahren werden mit hohem apparativen Aufwand für konkrete Problemstellungen entwickelt, wobei ein Zusammenhang zwischen der gemessenen Größe und der zu bestimmenden mechanischen Eigenschaft bekannt sein muß. Aufgrund dieses hohen Aufwandes wurde der Einsatz zerstörungsfreier Prüfverfahren zur Beurteilung von Bindemiteleigenschaften nicht in Erwägung gezogen.

Ein häufig zur Ermittlung von Klebfestigkeiten eingesetztes zerstörendes Prüfverfahren ist der Druckscherversuch. Versuche zur Anwendung eines solchen Prüfverfahrens auf Sol-Gel-Bindemittel sind in Kap. 4.2.5.2 beschrieben.

4.2.5.2 Druckscherversuche an verklebten Glasplättchen

Zur Ermittlung der Klebfestigkeit des Bindemittels sollten Druckscherversuche an zusammengeklebten Glasplättchen durchgeführt werden.

Es wurden Glasplättchen der Dimension $5 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ verwendet. MTKS 300/30-0,4 wurde auf ROR 0,6 aktiviert und nach einer Wartezeit von 30 min die Glasplättchen damit bestrichen. Diese wurden dann in einer Einspannvorrichtung derart überlappend aufeinandergelegt, daß eine Klebfläche von exakt $5 \times 20 \text{ mm}^2$ erzeugt wurde. Hierbei wurden verschiedene Varianten getestet. Einmal wurden die Plättchen direkt aufeinandergelegt, bei einem anderen Versuch wurden zwischen die Plättchen Drahtstücke von 25 μm Durchmesser als Abstandshalter gelegt. Die Proben wurden dann 2 h bei 140 $^\circ\text{C}$ ausgehärtet.

Es konnten weder ohne noch mit den 25 μm -Abstandhaltern durchgehende Kleberschichten erreicht werden. Die Schichten waren jeweils nach dem Aushärten gerissen, so daß keine genaue Aussage über die Größe der Klebfläche gemacht werden konnte und außerdem eine undefinierte Vorschädigung vorlag. Gründe für das Reißen der Schichten sind wohl einerseits, daß das Lösemittel Ethanol aus der Klebschicht nur schlecht abdampfen kann und andererseits die Tatsache, daß mit den verwendeten Solen aufgrund der Schrumpfung beim Aushärten rißfreie Schichten auf einem Substrat lediglich im Bereich von einigen μm Dicke erreichbar sind. Durch das Auflegen eines zweiten Glasplättchens auf die Klebschicht wird die kritische Schichtdicke im Vergleich zu einer „offenen“ Schicht auf einem Substrat weiter verringert, da hier auch eine Schrumpfung senkrecht zur Substratoberfläche zu starken Spannungen und letztlich zur Zerstörung der Schicht führt.

Mit den erhaltenen gerissenen Schichten sind keine reproduzierbaren Druckscherversuche durchführbar. Daher wurden weitere Methoden zur Ermittlung der Klebfestigkeit von MTKS-Bindemitteln untersucht, wie in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4.2.5.3 Zugscherversuch an zusammengeklebten Glasgewebebändern

Da Glasgewebe aus einzelnen Glasfasern besteht, können Lösemittel bei dessen Verklebung und Aushärtung problemlos verdampfen und es besteht ein naher Bezug zur Praxis (Verklebung von Glasfasern). Deshalb wurden Glasgewebebänder mit MTKS-Bindemittel auf einer Fläche von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ zusammengeklebt und im Zugscherversuch an einer Universalprüfmaschine (UPM) der Firma Zwick auseinandergezogen und die hierzu notwendige Kraft aufgenommen (Genaue Beschreibung der Vorgehensweise s. experimenteller Teil, Kap. 6.3.2).

Es zeigte sich, daß die Verdünnung des Bindemittels sehr sorgfältig eingestellt werden mußte, da bei einer zu hohen Feststoffkonzentration beim Zugscherversuch nicht die Verklebungen, sondern die Bänder selbst zerstört wurden. Bei einer zu hohen Verdünnung war der Zusammenhalt der Bänder so schwach, daß die Verklebung bereits beim Einspannen in die UPM zerstört wurde. Als optimal erwies sich die Verdünnung auf einen Feststoffgehalt von 200 g je kg Lösung.

Zum Vergleich wurde dieselbe Untersuchung auch mit einem Phenolharzbindemittel durchgeführt. Hierzu wurde eine Phenolharzlösung mit Harnstoff und Härter hergestellt (s. Kap. 6.2.5). Um hier ebenfalls einen Feststoffgehalt von 200 g je kg Lösung zu erhalten, wurden 15 g der Phenolharzlösung mit 26,3 g deionisiertem Wasser verdünnt. Die Proben wurden der gleichen Wärmebehandlung unterzogen wie die mit dem Sol-Gel-Bindemittel gebundenen (vgl. Kap. 6.3.2). Die Zug-Scherfestigkeiten der Verklebungen sind in Bild 64 gegen die Temperatur bei der Wärmebehandlung aufgetragen.

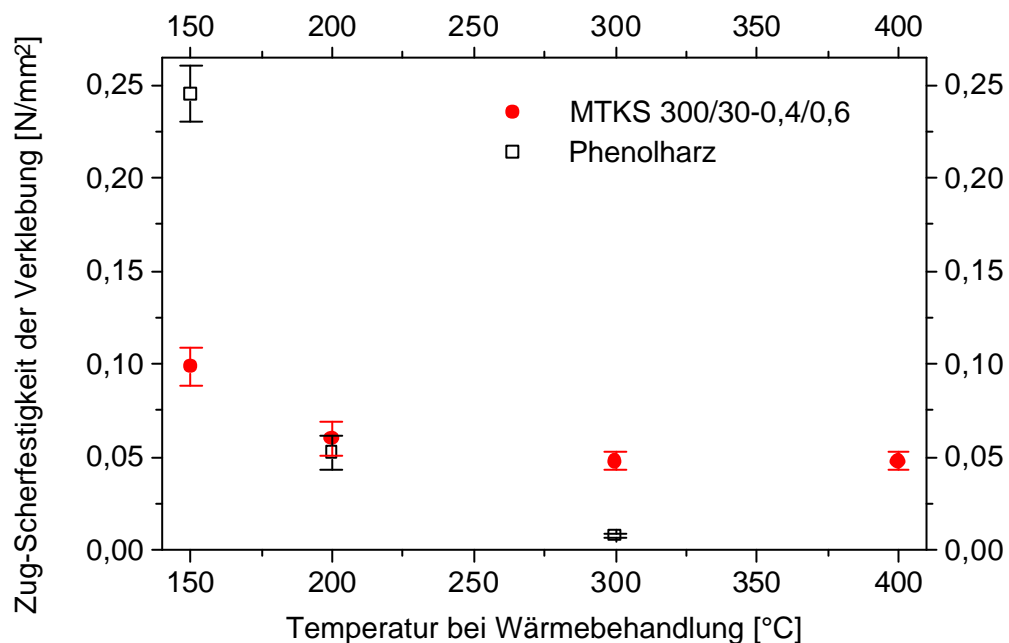


Bild 64: Zug-Scherfestigkeit der Verklebung für Glasgewebebänder mit MTKS 300/30-0,4/0,6 und Phenolharz in Abhängigkeit von der Temperatur bei 10-stündiger Wärmebehandlung. Der Fehler wurde mit 10 % abgeschätzt.

Die Applikation des Bindemittels erfolgte hier durch Eintauchen der Glasgewebebänder in die entsprechende Bindemittellösung. Die von ihrer Schlichte befreiten Bänder saugen das Bindemittel zum Teil auf. Daher und aufgrund der unterschiedlichen Viskositäten der Phenolharz- und der Sollösung und der Verdünnung mit unterschiedlichen Lösemitteln ist nicht sichergestellt, daß sich an den Verklebungen jeweils dieselbe Menge an festem Bindemittel befindet.

Da der Test empfindlich auf die Menge des Bindemittels reagiert, kann mit der beschriebenen Methode kein direkter Vergleich der Klebfestigkeit prinzipiell unterschiedlicher Bindemittel vorgenommen werden. Es ist jedoch möglich, relative Werte für die Klebkraft vor und nach der Wärmebehandlung anzugeben wie aus dem in Bild 65 gezeigten Diagramm ersichtlich:

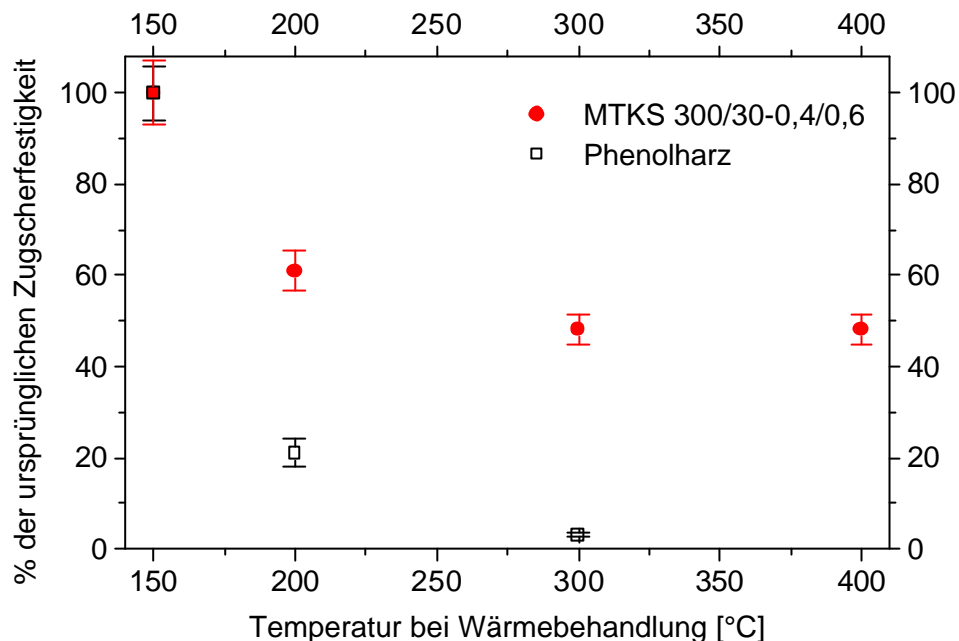


Bild 65: Klebfestigkeit von MTKS 300/30-0,4/0,6 und Phenolharz nach 10-stündiger Wärmebehandlung bei der angegebenen Temperatur relativ zur Klebfestigkeit nach dem Aushärten. Der Fehler wurde mit 10 % abgeschätzt.

Während die phenolharzgebundenen Proben bereits nach der Wärmebehandlung bei 300 °C nur noch eine minimale Festigkeit besitzen und bei 400 °C keinerlei Bindemittel mehr vorhanden ist, besitzen die sol-gel-gebundenen Proben auch nach der Behandlung bei 400 °C noch fast 50 % der ursprünglichen Klebfestigkeit, was ausreicht, um ein gebundenes Glasfaserteil in Form zu halten. Selbst bei 500 °C ist die Verklebung noch intakt, während das Glasgewebe selbst so spröde geworden ist, daß es beim Zugscherversuch reißt.

Da aufgrund der beschriebenen Unzulänglichkeiten dieses Verfahren nicht als absolute Meßmethode geeignet ist, wurden, wie in den folgenden Kapiteln beschrieben, weitere Versuche unternommen, die Klebfestigkeit von Sol-Gel-Bindemitteln zu bestimmen.

4.2.5.4 Dreipunkt-Biegeversuche an Proberiegeln aus gebundenem Sand

Um ein weiteres, reproduzierbares Verfahren zur Kontrolle der Klebfestigkeit von Sol-Gel-Bindemitteln in Anlehnung an eine Norm zu testen, sollten definierte Formkörper gebunden und mechanisch untersucht werden.

In Gießereien werden mit Bindemitteln verfestigte Sandformen und -kerne zum Abgießen bestimmter Strukturen verwendet. So existieren im Gießereiwesen auch Normen zur Prüfung von Bindemitteln. Der Normentwurf P71E des VDG (Verein Deutscher Gießereifachleute) vom Februar 1996 beschreibt die Prüfung von Bindemitteln über die Herstellung von Proberiegeln aus gebundenem Sand und anschließenden Dreipunkt-Biegeversuch. In Anlehnung an diesen Normentwurf wurden entsprechende Sandriegel hergestellt und im Dreipunkt-Biegeversuch getestet.

Da keine der in Gießereien verwendeten, mit Druckluft betriebenen Kernschießmaschinen zur Verfügung stand, wurden homogene Sand-Bindemittel-Gemische hergestellt (s.Kap.6.3.3) und von Hand in eine Aluminiumform für 10 getrennte Proberiegel eingefüllt (16 g Gemisch je Riegel, Riegel 100 mm x 10 mm x 10 mm) und die einzelnen Riegel mit einer Kraft von 20 kN verdichtet. Die noch kalte Form wurde 90 min in einen 150°C warmen Trockenschrank gestellt und anschließend auf RT abkühlen gelassen (ca. 1 weitere Stunde). Die Riegel wurden dann aus der Form herausgedrückt.

Als Bindemittel wurden Phenolharz (Herstellung der Lösung s. Kap. 6.2.5) und Sol-Gel-Bindemittel MTKS 300/30-0,4 (aktiviert auf ROR 0,6) getestet, wobei der Anteil so bemessen wurde, daß die ausgehärteten Riegel jeweils 5 Masse% festes Bindemittel enthalten. Die Riegel wurden bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C wärmebehandelt (5 K/min aufheizen, 2 h halten bei Endtemperatur). Die Biegefestigkeit der Riegel wurde im Dreipunkt-Biegeversuch ermittelt und ist in Bild 66 gegen die Temperatur bei der Wärmebehandlung aufgetragen.

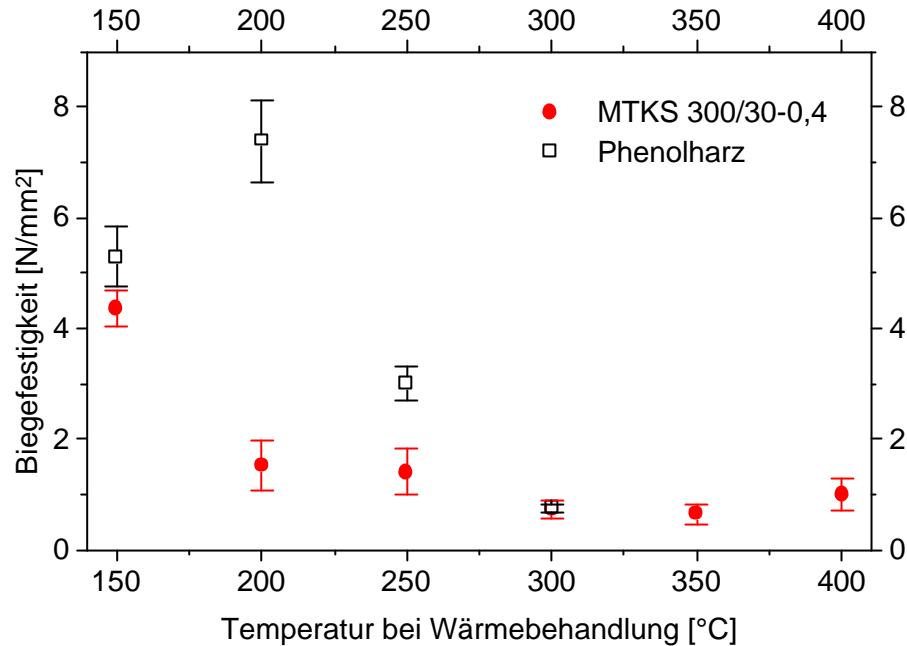


Bild 66: Biegefestigkeit von Sandriegeln (10 mm x 10 mm x 100 mm) mit 5 Masse% Bindemittel bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Wärmebehandlung (mit 5 K/min aufgeheizt, 2 h bei Endtemperatur gehalten), ermittelt im Dreipunkt-Biegeversuch (Stützweite 70 mm, Radius der Druckfinne 5 mm), der Fehler wurde mit 15 % abgeschätzt.

Die einzelnen Biegefestigkeiten stellen jeweils einen Mittelwert aus 8 Messungen dar. Die Meßwerte bei 150°C wurden an Proberiegeln ermittelt, die nach der Aushärtung keiner weiteren Wärmebehandlung unterzogen wurden. Die Riegel wurden vor dem Biegeversuch 1-2 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

Die mit Phenolharz gebundenen Riegel besitzen nach der Aushärtung etwas höhere Biegefestigkeitswerte als die mit MTKS 300/30-0,4 gebundenen Sandriegel ($5,3 \text{ N/mm}^2$ gegenüber $4,4 \text{ N/mm}^2$). Die Festigkeit der Phenolharz-Riegel steigt sogar bei Wärmebehandlung bei 200°C durch Nachhärtung noch an ($7,4 \text{ N/mm}^2$), fällt dann jedoch bei höheren Temperaturen ab. Ab 350°C besitzen die Riegel keinen Zusammenhalt mehr. Die Veränderung des organischen Bindemittels geht einher mit einer Verfärbung (150°C gelb, 200°C orange, 250°C braun, 300°C schwarz).

Die Biegefestigkeit der mit Sol-Gel-Bindemittel gebundenen Sandriegel fällt nach einer Wärmebehandlung bei 200°C auf einen Wert von 35 % der ursprünglichen Biegefestigkeit ab. Dies kann möglicherweise mit der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Sand und Bindemittel erklärt werden, welches bei 200°C noch ein Xerogel mit Methyl- und Ethoxygruppen darstellt. Bei der Erwärmung kann es zu Spannungen an der Grenzfläche zwischen Sand und dem im Vergleich zu Phenolharz etwas spröderen Sol-Gel-Bindemittel kommen.

Die Biegefestigkeit der Sol-Gel-gebundenen Sandriegel bleibt jedoch bei Temperaturen bis 400°C fast konstant, wobei die Riegel noch mechanischen Zusammenhalt besitzen und sich problemlos handhaben lassen. Dies ist der für Anwendungen im Hochtemperaturbereich entscheidende Unterschied zum Phenolharz.

Dennoch ist der mit der Methode festgestellte starke Abfall der Biegefestigkeit der Sol-Gel-gebundenen Riegel bereits nach einer Wärmebehandlung bei 200°C zunächst unerwartet und wohl auf die Art und Weise der Herstellung der Proberiegel zurückzuführen. Neben der im Vergleich zum Kernschießen ungleichmäßigeren Verteilung des Sandes kann es bei der Entnahme des Riegels aus der Form zur Vorschädigung der Riegel kommen, welche sich bei dem weniger spröden Phenolharz-Bindemittel weniger stark bemerkbar macht. Um den Einfluß von Rissen an der Oberfläche der Sandriegel auf die Festigkeit zu minimieren, wurden an entsprechenden Probekörpern auch Druckfestigkeiten gemessen, wie in Kap. 4.2.5.5 beschrieben.

4.2.5.5 Druckversuche an Probekörpern aus gebundenem Sand

Die Probekörper wurden hergestellt, indem aus den in Kap.4.2.5.4 beschriebenen Proberiegeln aus gebundenem Sand Quader mit den Abmessungen 20 x 10 x 10 mm² gesägt wurden. Diese Quader wurden zwischen zwei planparallelen Druckplatten bis zur Zerstörung belastet und die hierzu aufgewendete Kraft aufgezeichnet. Die Druckfestigkeit der mit unterschiedlichen Bindemitteln gebundenen Quader nach der Aushärtung bei 150°C ist in Bild 67 gezeigt.

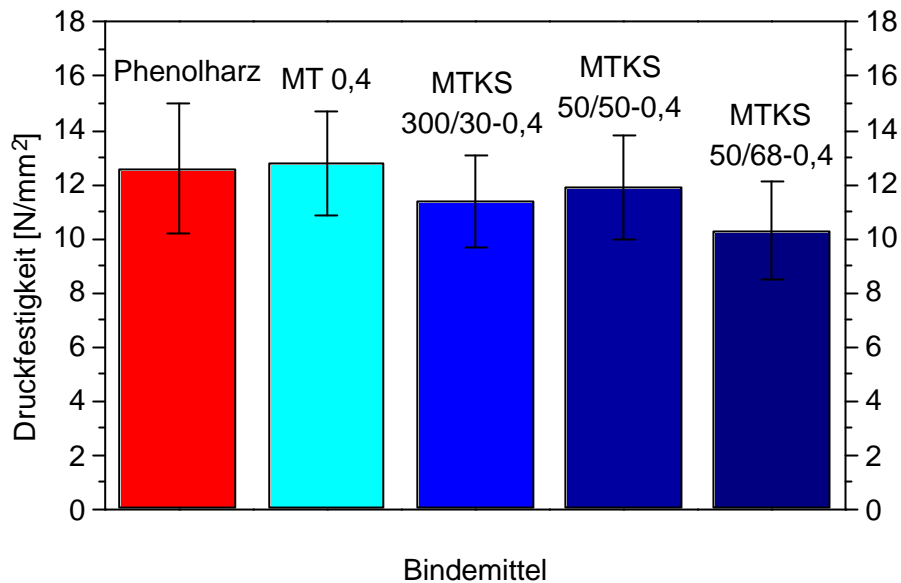


Bild 67: Druckfestigkeit von Quadern aus gebundenem Sand für verschiedene Bindemittel nach dem Aushärten bei 150 °C, jeweils 5 Masse% Bindemittel

Mit dem beschriebenen Verfahren kann zwischen den Druckfestigkeiten der mit Phenolharz und mit den unterschiedlichen MT- und MTKS-Systemen gebundenen Sandriegel kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die Druckfestigkeiten liegen zwischen ca. 10 und 12 N/mm², was für einen Quader mit der Grundfläche 10 x 20 mm² bedeutet, daß dieser erst bei einer Belastung von über 200 kg zerstört wird. Mit reinem Kieselsol (Levasil² 300/30 bzw. 50/50) kann unter den angewandten Bedingungen keine Bindung erreicht werden. Demgegenüber ist auch eine aus MTEOS und TEOS ohne Kieselsol aufgebaute Matrix prinzipiell als Bindemittel geeignet.

Weitere Unterschiede, vor allem zwischen den mit Phenolharz und Sol-Gel-Bindemittel hergestellten Probekörpern, bestehen jedoch in der Druckfestigkeit nach Temperaturbehandlung. Bild 68 zeigt die Druckfestigkeit der aus Sand gebundenen Quader nach Temperaturbehandlung bei 200°C.

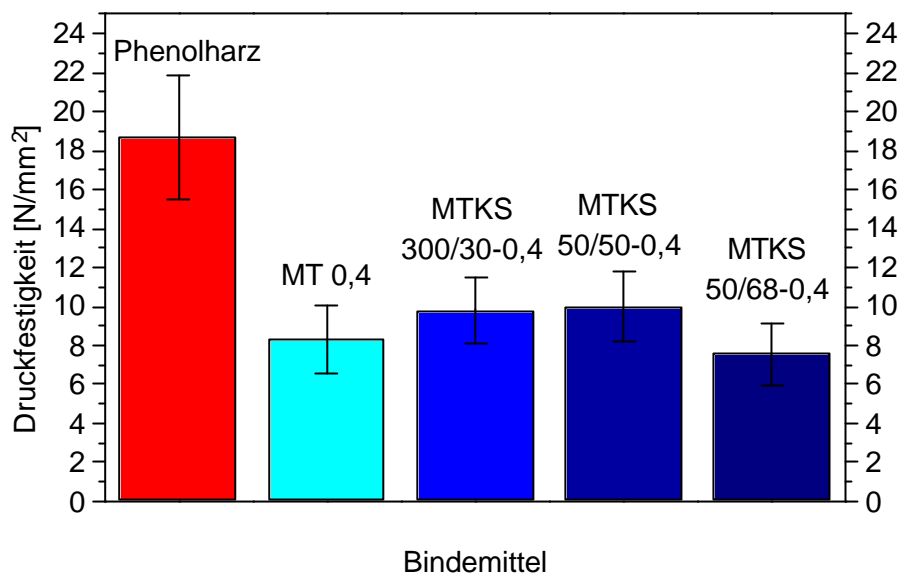


Bild 68: Druckfestigkeit von Quadern aus gebundenem Sand für verschiedene Bindemittel nach Temperaturbehandlung bei 200 °C (5 Masse% Bindemittel, aufgeheizt mit 5 K/min, 2 h gehalten)

Durch die Wärmebehandlung bei 200°C wird die Druckfestigkeit der phenolharzgebundenen Quader durch Nachhärtung auf Werte um 18..19 N/mm² erhöht, während die Sol-Gel-gebundenen Quader leicht auf Festigkeiten zwischen 8..10 N/mm² abfallen. Dies bedeutet für die Sol-Gel-gebundenen Quader Druckbelastbarkeiten zwischen 160..200 kg.

Die höhere Temperaturbeständigkeit des Sol-Gel-Bindemittels gegenüber Phenolharz zeigt sich jedoch bereits nach der Temperaturbehandlung bei 300°C, wie in Bild 69 anhand der Druckfestigkeit von gebundenen Sandquadern gezeigt.

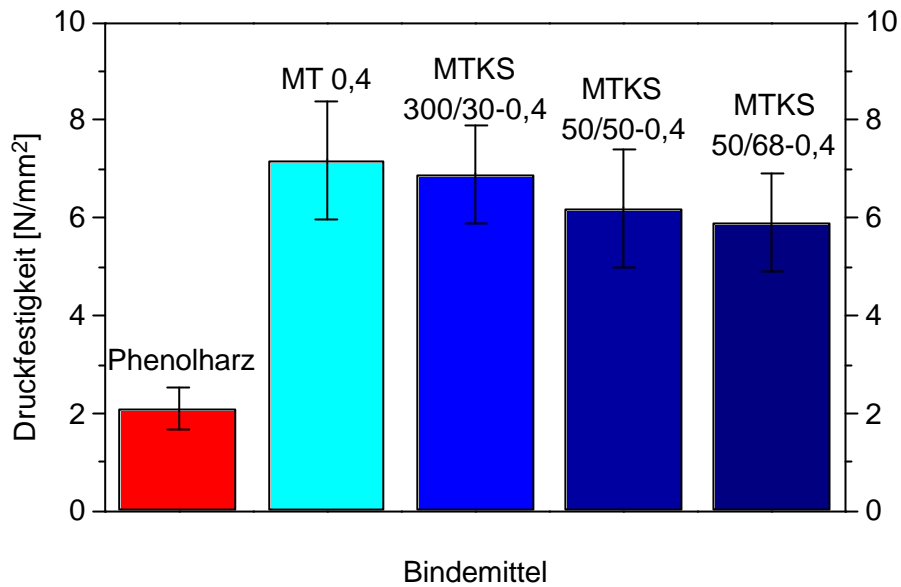


Bild 69: Druckfestigkeit von Quadern aus gebundenem Sand für verschiedene Bindemittel nach Temperaturbehandlung bei 300 °C (5 Masse% Bindemittel, aufgeheizt mit 5 K/min, 2 h gehalten)

Nach der Temperaturbehandlung bei 300°C fällt die Druckfestigkeit der phenolharzgebundenen Sandquader stark ab (2 N/mm² im Vergleich zu 18 N/mm² bei 200°C). Dies geht einher mit einer Schwarzfärbung der Probekörper durch Verkohlung des organischen Bindemittels. Die Druckfestigkeit der Sol-Gel-gebundenen Sandquader fällt auf Werte zwischen 6..7 N/mm² (vgl. 200°C 8..10 N/mm²). Dieser neuerliche Abfall der Druckfestigkeit kann durch das Ausbrennen der an die Bindemittelmatrix gebundenen Ethoxygruppen bei Temperaturen um 300°C (s. Kap. 4.2.5.8) und die damit verbundene leichte Versprödung des Bindemittels erklärt werden. Bild 70 zeigt die Druckfestigkeit von Quadern aus gebundenem Sand nach Wärmebehandlung bei 400°C.

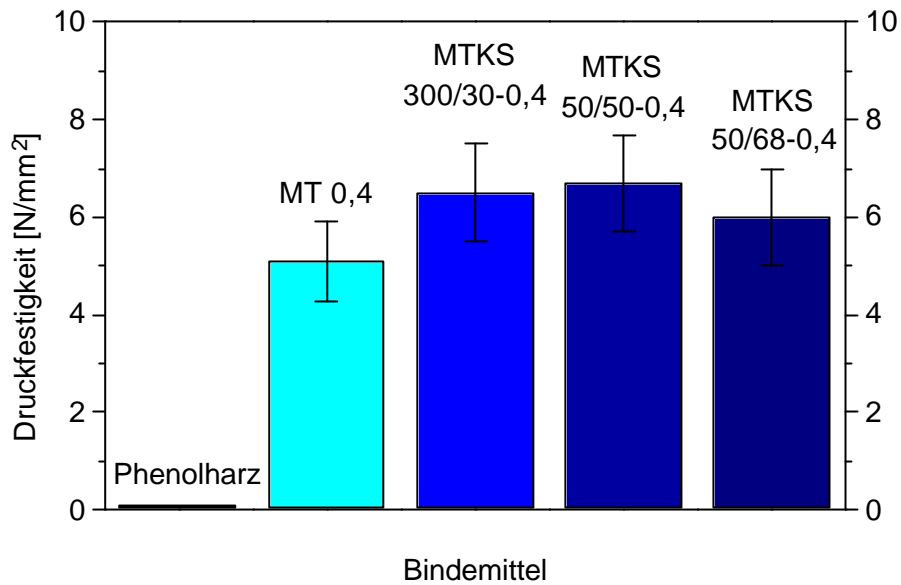


Bild 70: Druckfestigkeit von Quadern aus gebundenem Sand für verschiedene Bindemittel nach Temperaturbehandlung bei 400 °C (aufgeheizt mit 5 K/min, 2 h gehalten)

Nach Wärmebehandlung bei 400°C ist das Phenolharz fast vollständig ausgebrannt und bewirkt keinen Zusammenhalt der Probekörper mehr (Druckfestigkeit 0,0 N/mm²). Demgegenüber besitzen die Sol-Gel-gebundenen Quader noch Druckfestigkeiten zwischen 5..7 N/mm², was einer Belastbarkeit von ca. 100..140 kg entspricht.

Bild 71 zeigt die Druckfestigkeit von Quadern aus gebundenem Sand nach Temperaturbehandlung bei 500°C.

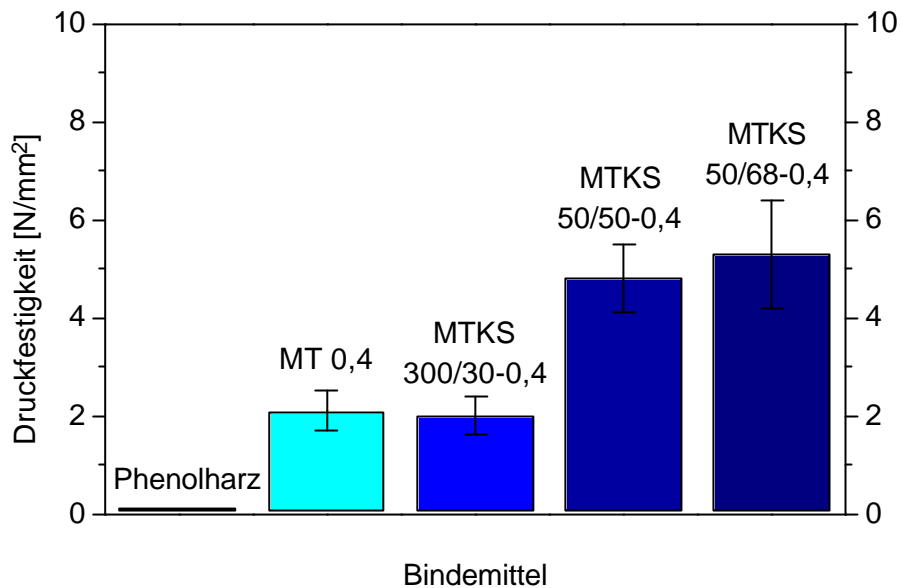


Bild 71: Druckfestigkeit von Quadern aus gebundenem Sand für verschiedene Bindemittel nach Temperaturbehandlung bei 500 °C (aufgeheizt mit 5 K/min, 2 h gehalten)

Während Phenolharz bereits bei Temperaturen unter 400°C seine Klebfestigkeit vollständig verliert, besitzen die mit den Solssystemen MT 0,4 und MTKS 300/30-0,4 gebundenen Probekörper nach Temperaturbehandlung bei 500°C noch Druckfestigkeiten von ca. 2 N/mm² (entspr. 40 kg). Die Systeme MTKS 50/50-0,4 und MTKS 50/68-0,4 mit ihrem höheren Kieselanteil zeigen sogar noch Druckfestigkeiten von ca. 5 N/mm² (entspr. 100 kg).

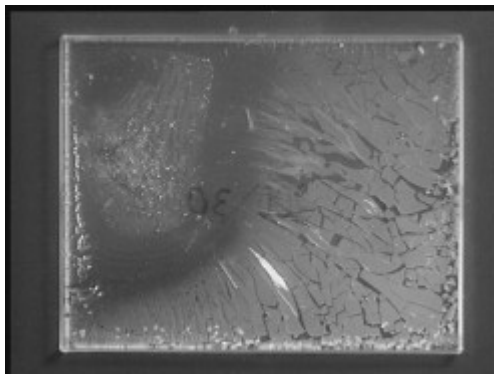
Der Abfall der Druckfestigkeit gegenüber der Wärmebehandlung bei 400°C kann durch das Ausbrennen von Methylgruppen und somit eine zunehmende Versprödung der Bindemittelmatrix verbunden mit einem Masseverlust erklärt werden. Außerdem kann durch die beim Ausbrennen organischer Anteile entstehenden gasförmigen Produkte das Gefüge der Proberiegel beschädigt werden. Eine Begründung für den deutlichen Unterschied in der Druckfestigkeit zwischen den Systemen ist der durch den Einbau von Kiesel sol erhöhte SiO₂-Anteil. SiO₂ bleibt als anorganische Komponente auch bei Temperaturen oberhalb 500°C bestehen, so daß der Massenverlust bei Wärmebehandlung bei den Zusammensetzungen mit höherem Kiesel solgehalt geringer ist. Die in Kap. 4.2.5.8 beschriebene Verschiebung des Ausbrennens der Methylgruppen zu höheren Temperaturen mit steigendem Kiesel solgehalt sollte bei der hier durchgeführten zweistündigen Wärmebehandlung nicht für die erhöhte Druckfestigkeit verantwortlich sein. Es kann jedoch festgestellt werden, daß sich mit steigendem Kiesel solgehalt die Temperaturbeständigkeit des Sol-Gel-Bindemittels erhöht.

4.2.5.6 Struktur der festen MTKS-Matrix

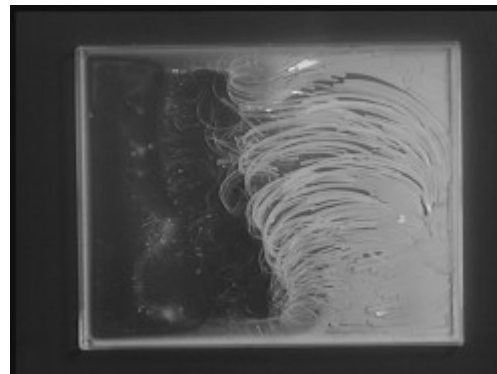
Mit MT- und MTKS-Systemen können mehrere 100 µm dicke Folien hergestellt werden, die ausreichend flexibel sind, um unbeschadet aus der zum Gießen verwendeten Schale entnommen, wärmebehandelt und gebogen werden zu können. Mit unmodifiziertem Kieselisol entstehen bei analoger Vorgehensweise (Ausgießen und Trocknen bei Raumtemperatur) keine zusammenhängenden Folien, sondern lediglich wenige mm große Bruchstücke, die sich je nach der Partikelgröße des Kieselisols in Form und Größe leicht unterscheiden.

Die „kurzen“, starren Bindungen zwischen den kompakten SiO₂-Partikeln werden durch die bei der Schrumpfung durch Verdunstung von Wasser auftretenden Spannungen aufgebrochen. Für die Bildung von Folien sind flexible Strukturen wie z.B. die aus MTEOS und TEOS gebildeten Polysiloxannetzwerke, mit denen in MTKS-Systemen die Partikeloberfläche modifiziert wird, notwendig.

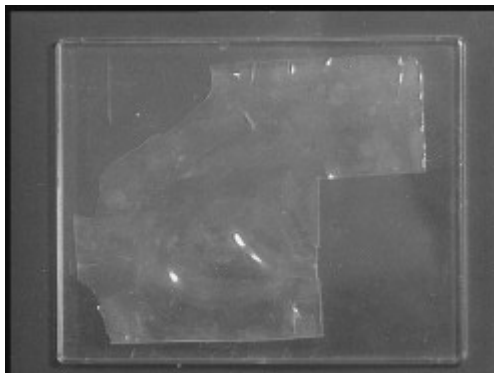
Bild 72 zeigt die aus zwei verschiedenen Kieselisolen durch Trocknung erhaltenen Bruchstücke sowie die aus den entsprechenden MTKS-Systemen hergestellten Folien.



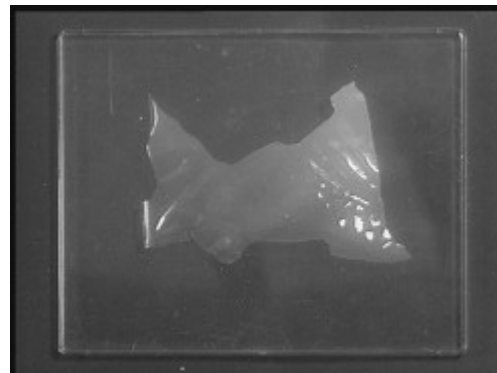
Levasil 300/30



Levasil 50/50



MTKS300/30-0,4/0,6



MTKS50/50-0,4/0,6

Bild 72: Aus den Kieselsolen Levasil 300/30 und Levasil 50/50 sowie den MTKS-Systemen MTKS 300/30-0,4/0,6 und MTKS 50/50-0,4/0,6 durch Trocknung erhaltene Xerogele

Aufgrund des in Kap.4.2.1.4. aufgestellten Strukturmodells für MTKS-Sole und der Vorstellung, daß sich bei der Aushärtung der Festkörper durch die Vernetzung von sterisch stabilisierten SiO_2 -Partikeln über ein Polysiloxannetzwerk bildet, kann man annehmen, daß die SiO_2 -Partikel im Festkörper eine gewisse Ordnung bzw. einen bevorzugten Abstand voneinander einnehmen. Diese Annahme wird, wie im folgenden erläutert, durch SAXS-Messungen bestätigt. Bild 73 zeigt die SAXS-Streukurven für Folien aus MTKS 300/30-0,4 nach Wärmebehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen sowie für eine Referenzfolie aus MT 0,4.

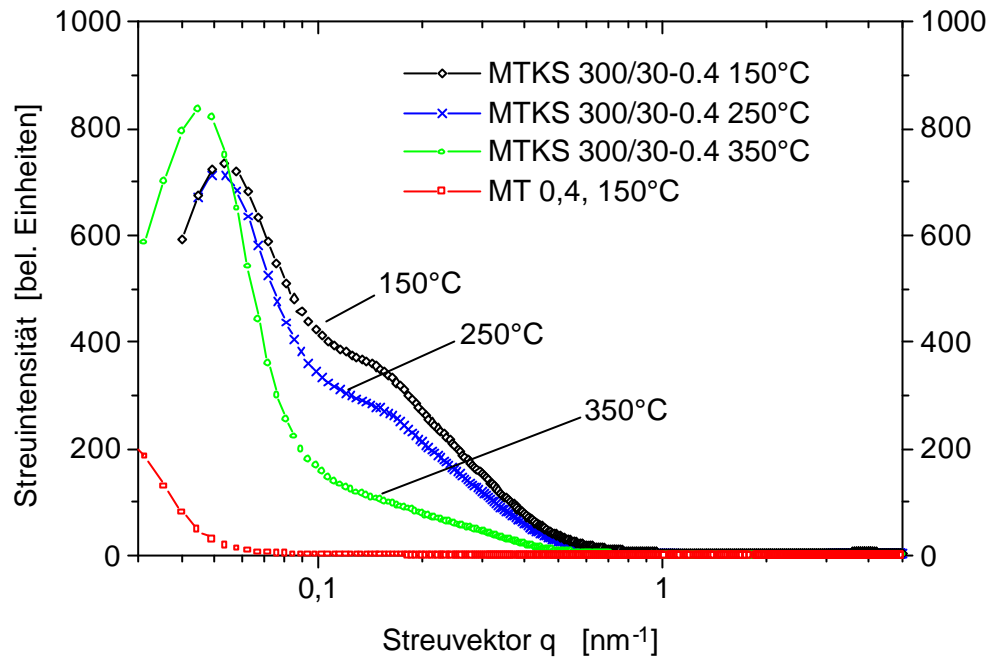


Bild 73: SAXS-Streukurven für Folien aus MTKS 300/30-0,4/0,6 nach 10-stündiger Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen sowie für eine MT 0,4-Referenzfolie

Die partikelfreie Matrix MT 0,4 streut nur sehr wenig; bei hohen q -Werten ist praktisch keine Streuung zu detektieren. Damit ist das Streusignal bei MTKS 300/30-0,4/0,6 eindeutig den eingearbeiteten Partikeln zuzuordnen. Mit zunehmender Verdichtungstemperatur wird die Streuintensität in dem für die Strukturinformation relevanten Bereich ($q \approx 0,1..0,4$, vgl. Kap. 4.2.1.3) geringer. Dies kann daran liegen, daß der Streukontrast (Elektronendichte der Partikel - Elektronendichte der Matrix) geringer wird, weil die Matrix sich verdichtet und die Partikel somit zunehmend für den Röntgenstrahl in der Matrix verschwinden. In Bild 74 ist die Guinier-Auswertung (vgl. Kap. 4.2.1.3) für die in Bild 73 gezeigten Streukurven aufgetragen.

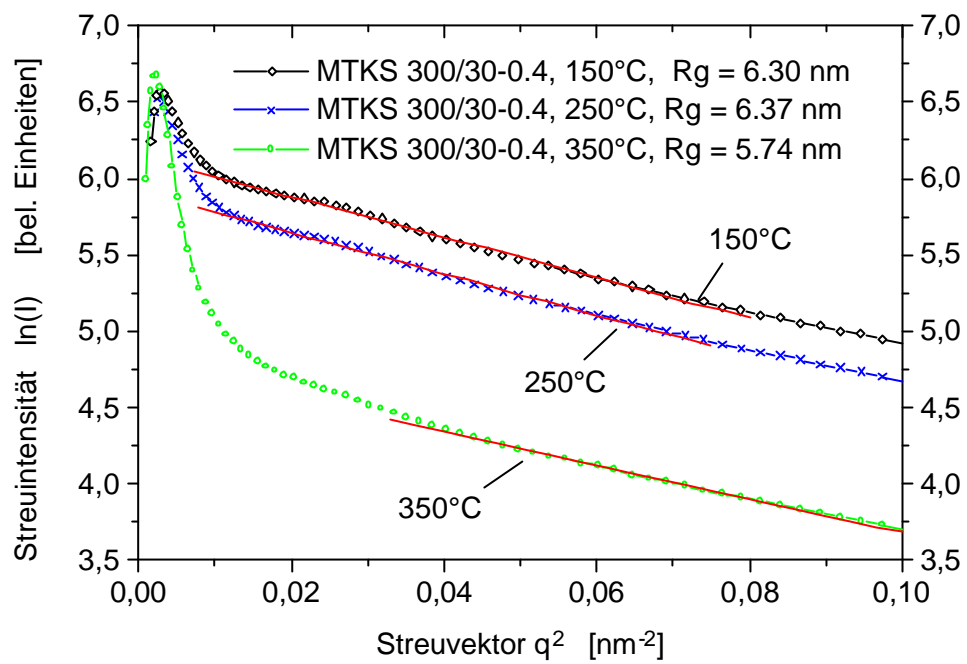


Bild 74: Guinier-Auswertung von SAXS-Messungen an Folien aus MTKS 300/30-0,4/0,6 nach 10-stündiger Wärmebehandlung bei den im Bild angegebenen Temperaturen

Die Kurven zeigen alle einen gut ausgeprägten, weiten linearen Bereich für die Primärpartikel mit Gyrationradien um 6 nm. Bild 75 zeigt die Streukurven für Folien aus MTKS 300/30-0,4/0,6 nach Subtraktion des Referenzspektrums ohne Partikel (MT 0,4).

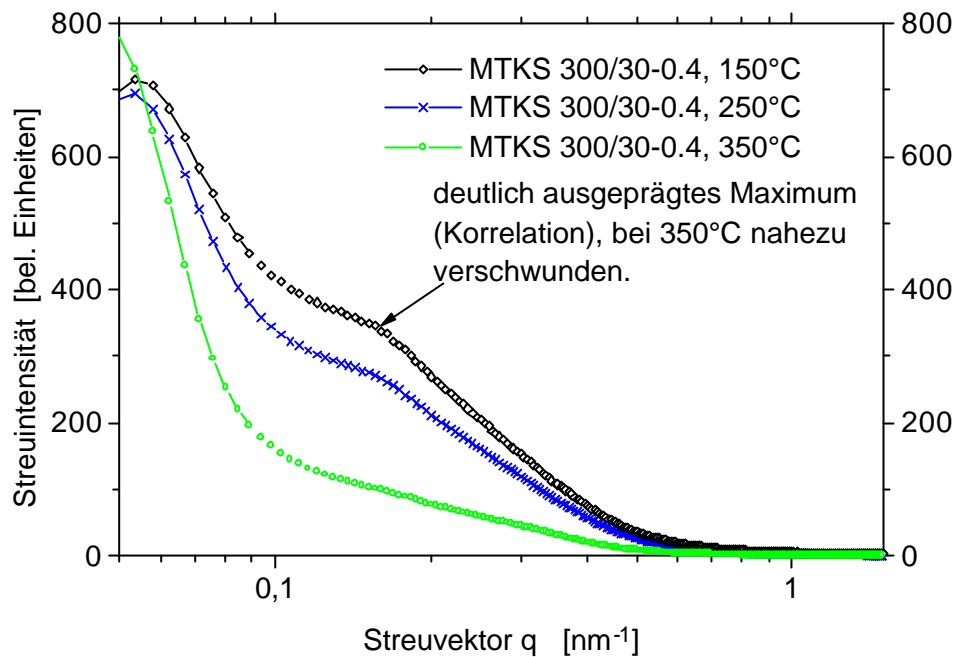


Bild 75: Streukurven für MTKS 300/30-0,4 nach Wärmebehandlung bei den im Bild angegebenen Temperaturen, nach Subtraktion des Referenzspektrums MT 0,4

In der Streukurve ist ein deutlich ausgeprägtes Maximum (im Bild mit Pfeil gekennzeichnet) zu erkennen, welches typisch für eine Korrelation ist, d.h. die Partikel nehmen auch im Festkörper eine bestimmte Ordnung mit einem bevorzugten Abstand ein. Die Intensität des Maximums sinkt jedoch mit steigender Verdichtungstemperatur und ist bei 350°C nahezu verschwunden. Dies könnte mit einer Aufweichung der Ordnung zusammenhängen, ist jedoch wahrscheinlicher durch den mit zunehmender Verdichtung der Matrix abnehmenden Kontrast zwischen Partikel und Matrix bedingt.

Um zu untersuchen, ob auch in einer ausgehärteten Folie eine Oberflächenmodifizierung der eingebauten SiO₂-Partikel nachgewiesen werden kann, wurden für SAXS-Messungen an Folien aus MTKS 300/30-0,4/0,6 der Logarithmus der Streuintensität $\ln I$ gegen den Logarithmus des Streuvektors $\ln q$ aufgetragen. Diese Auftragung ist in Bild 76 gezeigt.

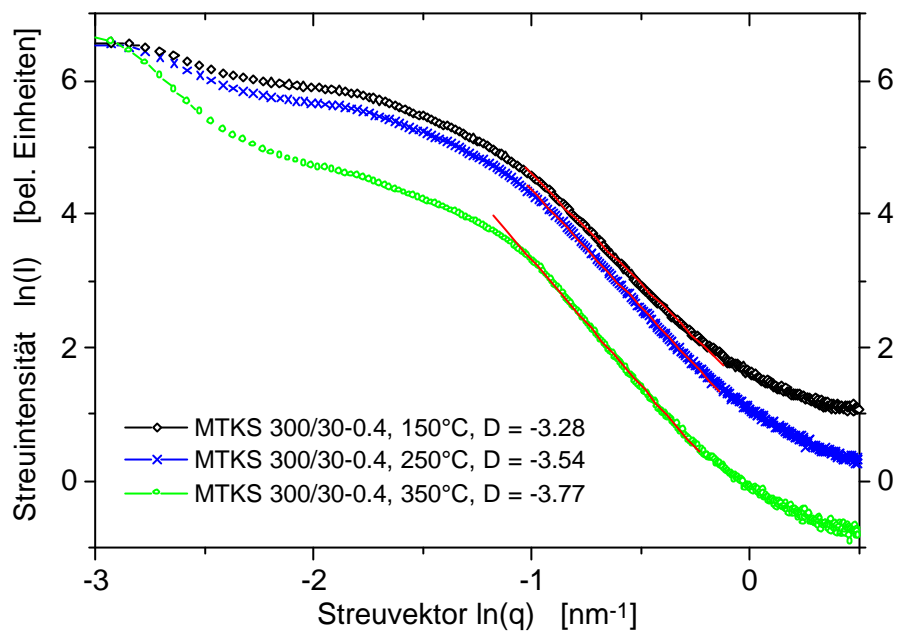


Bild 76: $\ln I$ gegen $\ln q$ für Folien aus MTKS 300/30-0,4 nach Wärmebehandlung bei den im Bild angegebenen Temperaturen

Auch für die Partikel im Festkörper werden, wie im flüssigen Bindemittel (s. Kap. 4.2.1.3) für D Werte zwischen $-3,3$ und $-3,8$ gemessen. Das heißt, die durch Oberflächenmodifizierung der Partikel erhaltene „Fuzzy-Grenzfläche“ ist auch im Festkörper noch vorhanden, was als Indiz für die Anbindung der Partikel an die Polysiloxanmatrix gewertet werden kann.

Man kann also davon ausgehen, daß es sich bei dem bei 150°C ausgehärteten MTKS-Bindemittel bzw. den daraus gegossenen Folien um feste Polysiloxanmatrices handelt, in die nanoskalige SiO_2 -Partikel über deren modifizierte Oberfläche eingebunden sind. Diese Partikel nehmen im Festkörper eine bevorzugte Ordnung, d.h. einen bestimmten Abstand ein, entsprechend dem in Bild 77 gezeigten Strukturmodell.

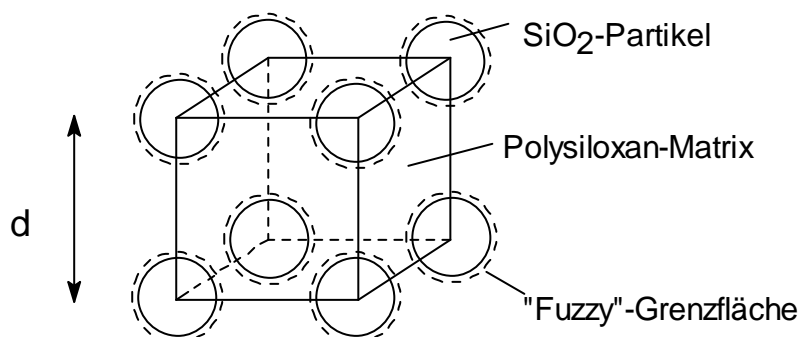


Bild 77: Strukturmodell für eine feste MTKS-Matrix

In diesem Ausschnitt aus einem idealisierten Strukturmodell sind die Kieselolpartikel regelmäßig auf festen Plätzen innerhalb der Matrix angeordnet. Unter der Annahme dieser Ordnung kann bei Kenntnis des Volumenanteils an Partikeln in der Matrix und der Partikelgröße der durchschnittliche Abstand d zwischen zwei Partikeln berechnet werden (s. weiter unten).

Der Volumenanteil an Partikeln kann durch die Menge und den Feststoffgehalt des Kieselols eingestellt werden und errechnet sich nach Gl. 23.

$$\text{Vol\% SiO}_2 \text{ ? Partikel ? } \frac{\text{Vol. Partikel}}{\text{Gesamtvol. Festkörper}} \cdot 100$$

Gl. 23

Das Partikelvolumen kann aus der Masse der eingesetzten SiO_2 -Partikel und deren Dichte berechnet werden. Das Gesamtvolumen des festen Bindemittels ergibt sich aus der aus dem entsprechenden Bindemittelsol erhaltenen Masse an Feststoff und der Dichte dieses Feststoffs.

In Tabelle 22 sind die Feststoffgehalte von MTKS-Systemen mit unterschiedlichen Kieselolgehalten sowie die jeweiligen Stoffmengen- und Massenverhältnisse zwischen MTEOS, TEOS und SiO_2 aus Kieselol für das Sol und den daraus gebildeten Festkörper angegeben.

Tabelle 22: Stoffmengen- und Massenverhältnisse zwischen MTEOS, TEOS und SiO₂ aus Kieselzol sowie Feststoffgehalte in MTKS-Systemen mit unterschiedlichen Kieselzolgehalten

Name	Molverh. MTEOS : TEOS : Kieselzol-SiO ₂	Massenverh. MTEOS : TEOS : Kieselzol-SiO ₂	Massenverh. H ₃ C-SiO _{3/2} : TE- OS-SiO ₂ : Kiesel- sol-SiO ₂	Feststoff- geh. des Sols [Mas- se %]
MT 0,4	80 : 20 : 0	77 : 23 : 0	82 : 18 : 0	35
MTKS 300/12-0,4	76 : 19 : 5	76 : 22 : 2	78 : 17 : 5	35
MTKS 300/22-0,4	72 : 18 : 10	75 : 21 : 4	74 : 16 : 10	35
MTKS 300/30-0,4	69 : 17 : 14	73 : 21 : 6	71 : 16 : 13	35
MTKS 300/39-0,4	64 : 16 : 20	72 : 20 : 8	66 : 14 : 20	36
MTKS 300/46-0,4	60 : 15 : 25	70 : 20 : 10	63 : 14 : 23	37
MTKS 300/53-0,4	56 : 14 : 30	68 : 20 : 12	59 : 13 : 28	39
MTKS 50/50-0,4	58 : 14 : 28	69 : 20 : 11	60 : 14 : 26	38
MTKS 50/58-0,4	52 : 13 : 35	66 : 19 : 15	55 : 12 : 33	41
MTKS 50/64-0,4	48 : 12 : 40	64 : 19 : 17	52 : 12 : 36	42
MTKS 50/68-0,4	44 : 11 : 45	61 : 18 : 21	47 : 10 : 43	44

Das Molverhältnis zwischen MTEOS und TEOS beträgt in allen untersuchten Systemen 4 : 1. Der Kieselzolgehalt wurde unter Konstanthaltung des ROR-Werts 0,4 durch den Einsatz unterschiedlich konzentrierter wässriger Kieselsole variiert (zur Nomenklatur s. Kap.4.1.6).

Die Dichten der MT-Matrix, des SiO₂ aus dem Kieselzol und der festen MTKS-Matrices mit unterschiedlichen Kieselzolgehalten wurden an den entsprechenden Pulvern mit einem Gaspyknometer bestimmt (s. Kap. 6.5.1) und sind in Bild 78 als Funktion des Kieselzolgehalts dargestellt.

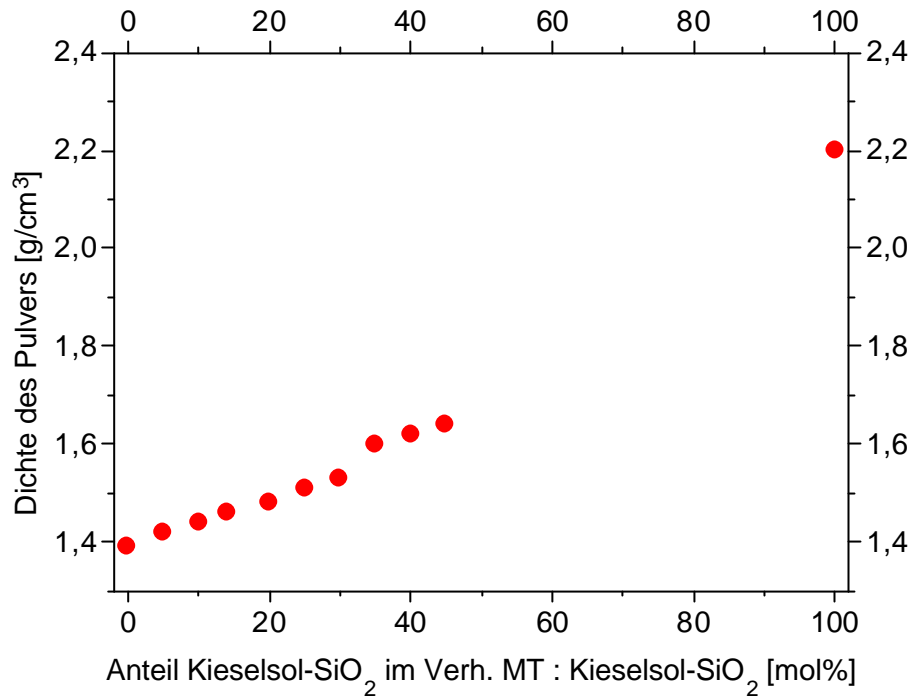


Bild 78: Dichte von Pulvern aus MTKS als Funktion des Kieselolgehalts, bestimmt mit Gaspiknometer

Die Dichte der Pulver steigt annähernd linear mit dem molaren Anteil an Kieselol-SiO₂ an. Aus den erhaltenen Werten wurden gemäß Gl. 23 die Volumenanteile an Kieselolpartikeln in den unterschiedlichen MTKS-Matrices berechnet. Diese sind in Bild 79 als Funktion des entsprechenden molaren Anteils an Kieselol-SiO₂ dargestellt.

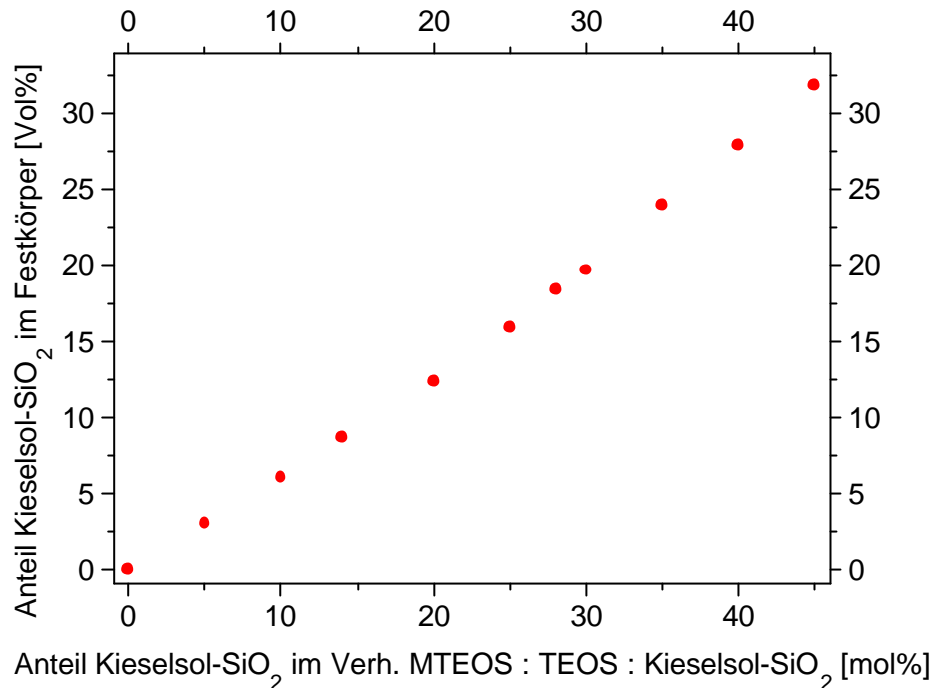


Bild 79: Volumenanteil Kieselolpartikel im MTKS-Festkörper nach Aushärtung bei 150°C als Funktion des Stoffmengenanteils an Kieselolpartikeln

Unter der Vorgabe des ROR-Werts 0,4 und des Einbaus von SiO₂-Partikeln ausschließlich aus wässrigen Kieselolen lag der höchste erreichbare Partikelanteil im Festkörper bei ca. 32 Vol%. Um diesen zu erreichen, mußte Kieselol Levasil 50/50 % auf einen Feststoffgehalt von 68 Masse% aufkonzentriert werden. Bei noch höheren Konzentrationen ist das Kieselol aufgrund der hohen Viskosität und der schnellen Gelierung nicht mehr verarbeitbar. Bei den Standardsystemen MTKS 300/30-0,4 und MTKS 50/50-0,4 werden Partikel-anteile von 8,7 bzw. 18,4 Vol% im Festkörper erreicht. Der mittlere Abstand d zwischen zwei Partikelmittelpunkten berechnet sich daraus wie folgt:

Jeder der in Bild 77 abgebildeten Partikel gehört zu 8 Würfeln. Da der Würfel 8 Ecken besitzt, entfällt auf jeden Würfel $1/8 \cdot 8 = 1$ Partikel. Das Volumen eines sphärischen Partikels berechnet sich gemäß Gl. 24:

$$V_{\text{Kugel}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad \text{Gl. 24}$$

Für das Volumen des Würfels gilt:

$$V_{\text{Würfel}} = d^3 \quad \text{Gl. 25}$$

Über die Berechnung des Volumenanteils der Partikel ist $V_{\text{Kugel}} / V_{\text{Würfel}}$ bekannt.

Es gilt:

$$V_{\text{Kugel}} / V_{\text{Würfel}} = \frac{4/3 \pi r^3}{d^3} \quad \text{Gl. 26}$$

Durch Umformung ergibt sich daraus:

$$d = \sqrt[3]{\frac{4 \pi r^3}{3 V_{\text{Kugel}} / V_{\text{Würfel}}}} \quad \text{Gl. 27}$$

Die mittleren Partikelabstände d wurden mit Gl. 27 für MTKS-Systeme mit unterschiedlichen Kieselsolanteilen berechnet. Diese sind in Bild 80 für MTKS-Systeme mit Kieselsol Levasil 300 als Funktion des Partikelanteils dargestellt.

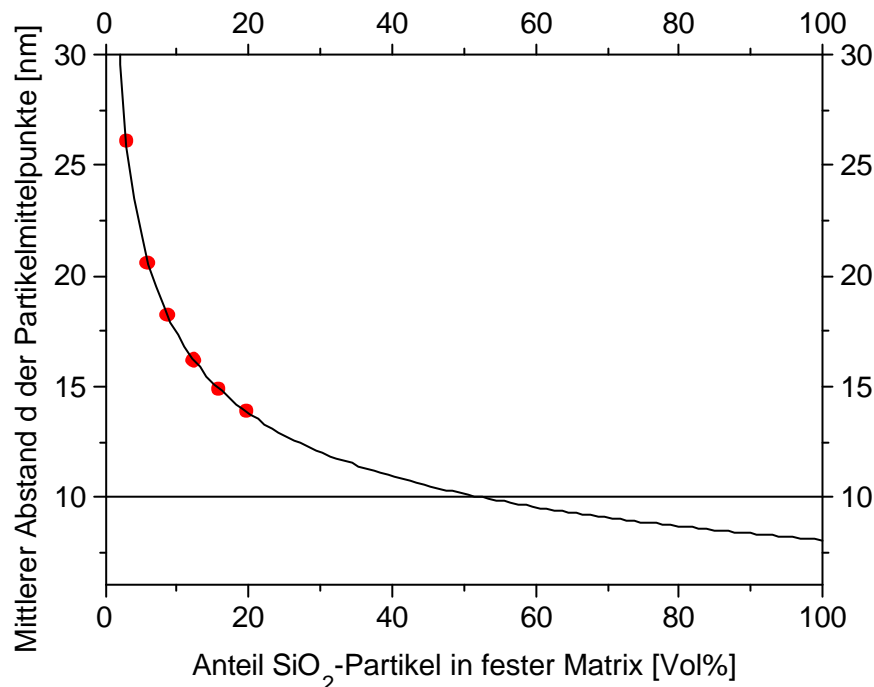


Bild 80: Berechneter mittlerer Abstand zwischen zwei SiO₂-Partikeln in einer MTKS-Matrix als Funktion des Partikelanteils, Kieselsol Levasil 300, Primärpartikelradius 5 nm

Die durchgezogene Kurve entspricht der in Gl. 27 angegebenen Funktion. Die den zusätzlich eingetragenen Punkten entsprechenden Partikelanteile wurden durch unterschiedlich konzentrierte Kieselsole basierend auf Levasil 300/30 praktisch verwirklicht. Es wurde in dieser Meßreihe ein maximaler Partikelanteil von 19,7 Vol% erreicht, entsprechend einem berechneten mittleren Partikelabstand von 14 nm. Bei einem mittleren Abstand von 10 nm berühren sich theoretisch alle benachbarten Partikel (Radius 5 nm). Diese Grenze wird entsprechend obiger Berechnung bei einem Partikelanteil von 53 Vol% erreicht. Die mechanischen Eigen-

schaften E-Modul und Mikrohärtigkeit der MTKS-Matrices mit unterschiedlichen Kieselsolgehalten werden in Kap. 4.2.5.7. diskutiert.

In Bild 81 sind die mittleren Partikelabstände d für MTKS-Systeme mit Kieselsol Levasil 50 als Funktion des Kieselsolanteils aufgetragen.

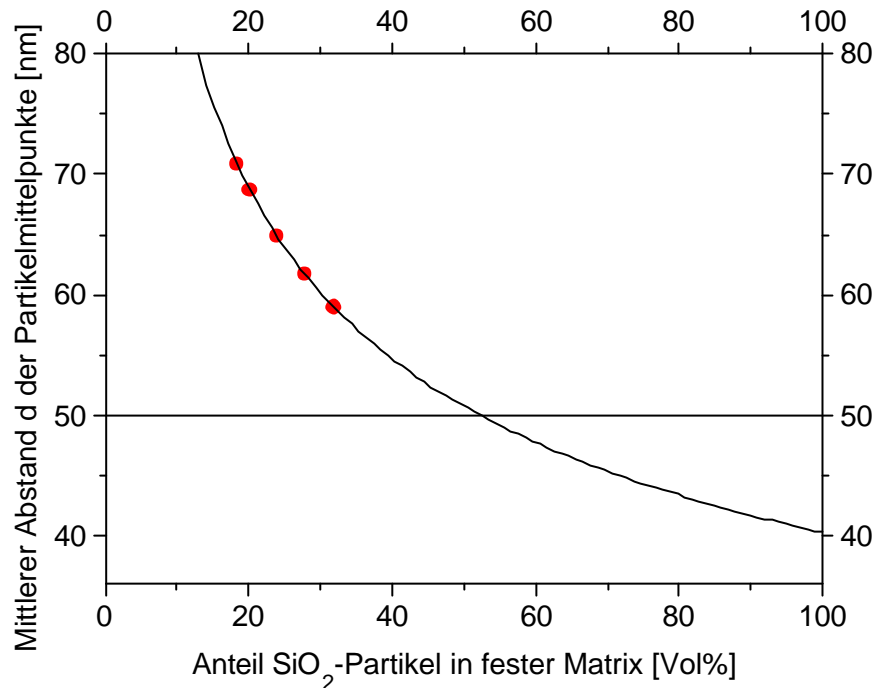


Bild 81: Berechneter mittlerer Abstand zwischen zwei SiO₂-Partikeln in einer MTKS-Matrix als Funktion des Partikelanteils, Kieselsol Levasil 50, Primärpartikelradius 25 nm

Die durchgezogene Kurve entspricht der in Gl. 27 angegebenen Funktion. Die den zusätzlich eingetragenen Punkten entsprechenden Partikelanteile wurden durch unterschiedlich konzentrierte Kieselsole basierend auf Levasil 50/50 praktisch verwirklicht. In dieser Meßreihe wurde ein maximaler Partikelanteil von 31,9 Vol% erreicht, entsprechend einem berechneten mittleren Partikelabstand von 59 nm. Bei einem mittleren Abstand von 50 nm berühren sich theoretisch alle benachbarten Partikel (Radius 25 nm). Diese Grenze wird entsprechend obiger Berechnung bei einem Partikelanteil von 52 Vol% erreicht. Die mechanischen Eigenschaften E-Modul und Mikrohärtigkeit der MTKS-Matrices mit unterschiedlichen Kieselsolgehalten werden in Kap.4.2.5.7 diskutiert.

4.2.5.7 Universalhärte und Elastizitätsmodul in Abhängigkeit vom Partikelanteil in der MTKS-Matrix

Zur mechanischen Charakterisierung von Materialien werden vielfach die Größen Härte und Elastizitätsmodul (E-Modul) herangezogen. Diese Begriffe sowie die Vorgehensweise bei der Messung werden in Kap. 6.4.4 ausführlich erläutert.

Der Einbau von Kieselöl in MT-Matrices bzw. die Variation des Kieselölgehalts und der Partikelgröße beeinflussen die Struktur der festen Matrix, wie in Kap. 4.2.5.6 beschrieben.

Um den Einfluß des Kieselöls auf die mechanischen Eigenschaften der MTKS-Matrix zu untersuchen, wurden aus den in Kap. 4.2.5.6 beschriebenen Solen Folien hergestellt und daran, teilweise nach Temperaturbehandlung, im Eindringversuch Universalhärte und E-Modul gemessen. Bild 82 zeigt die Universalhärte von MTKS-Folien als Funktion des Partikelgehalts nach Temperaturbehandlung.

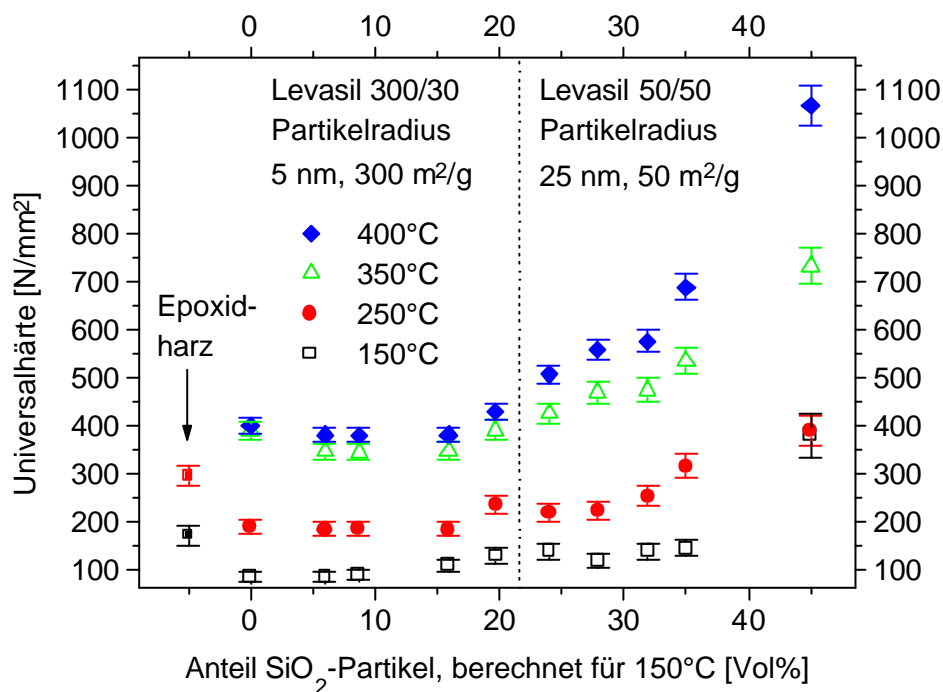


Bild 82: Universalhärte von MTKS-Folien als Funktion des Partikelgehalts nach Temperaturbehandlung bei den im Bild angegebenen Temperaturen. Links der gestrichelten senkrechten Linie wurde als Kieselöl Levasil 300/30 mit dem mittleren Partikelradius 5 nm in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt, rechts davon Levasil 50/50 mit dem mittleren Partikelradius 25 nm.

Für die Temperaturbehandlung wurden die Folien mit einer Rate von 10 K/min auf die jeweilige Endtemperatur aufgeheizt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten.

Im Bereich zwischen 0 und 15 Vol% SiO₂-Partikel ist die Härte der Folie vom Partikelgehalt unabhängig. Erst oberhalb eines Füllgrads von 20 Vol% steigt die Härte leicht mit dem Partikelgehalt an. Dies gilt insbesondere für die Meßwerte nach Temperaturbehandlung. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß die für unterschiedliche Temperaturen bei demselben Partikelgehalt aufgetragenen Meßwerte an derselben Folie, jedoch nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen gemessen wurden. Die Partikelgehalte in Vol% wurden für MTKS-Matrices nach Aushärtung bei 150°C berechnet, d.h. nach Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen ist der volumenmäßige Partikelanteil durch die fortschreitende Verdichtung der Matrix höher als in Bild 82 angegeben.

Zwischen den MTKS-Matrices mit SiO₂-Partikeln mit Radien von 5 bzw. 25 nm (in Bild 82 links bzw. rechts der gestrichelten Linie) gibt es keinen „Sprung“, d.h. die Härte ist zwar abhängig vom volumenmäßigen Partikelgehalt, nicht jedoch von der Partikelgröße bzw. -oberfläche.

In Kap. 4.2.5.6 wurde bereits erläutert, daß der unter Einhaltung des ROR-Werts 0,4 mit wäßrigem Kieselsol maximal erreichbare Partikelgehalt im MTKS-System bei ca. 32 Vol% liegt. Höhere Partikelgehalte konnten jedoch durch Zugabe von Kieselsolen auf Alkoholbasis zu den MTKS-Solen unmittelbar nach der Synthese erreicht werden. Die in Bild 82 angegebenen Partikelgehalte von 35 und 45 Vol% wurden durch Zugabe einer entsprechenden Menge an „Organosol“ (Fa. Bayer, 30,3 Masse% SiO₂ in Isopropanol, mittlerer Teilchenradius 4,5 nm) zu MTKS 50/68-0,4 erreicht. Man kann deutlich erkennen, daß bei einem Partikelgehalt von 45 Vol% die Härte gegenüber den niedrigeren Gehalten steil ansteigt. Dies kann mit der in Kap. 4.2.5.6 hergeleiteten Beziehung erklärt werden, nach der sich benachbarte Partikel sowohl mit Radien von 5 nm als auch von 25 nm bei einem Partikelgehalt von 52..53 Vol% berühren.

Bei einem Gehalt von 45 Vol% sind die Abstände zwischen den Partikeln bereits sehr gering. Die mechanischen Eigenschaften des Festkörpers werden bereits stark durch die Eigenschaften der Partikel geprägt. Die Herstellung von zusammenhängenden Folien mit mehreren 100 µm Dicke ist mit einem solchen System noch möglich, jedoch ist die zunehmende Sprödigkeit bereits am leichten Bruch einer solchen Folie bei der Handhabung festzustellen.

Zum Vergleich ist in Bild 82 auch die Universalhärte für eine Folie aus einem handelsüblichen Epoxidharz aufgetragen. Nach Temperaturbehandlung bei 150 bzw. 250°C ist die Härte einer solchen Folie etwas höher als die der MTKS-Systeme, nach 2 h bei 350°C ist diese jedoch völlig verkohlt, während die MTKS-Folien unverändert aussehen und mit steigender Temperatur zu eher glasartigem Charakter übergehen.

Bei der Temperaturbehandlung müssen die Folien zwischen zwei planparallelen Platten, z.B. Lochblechen, fixiert werden, um sich nicht zu verwerfen. Aufgrund der mit steigender Temperatur zunehmenden Sprödigkeit der Folien war es bei einer Temperaturbehandlung bei 500°C nicht möglich, genügend große, flache Bruchstücke für die Härtemessung zu erhalten. Daher sind keine Meßwerte für Temperaturen oberhalb 400°C angegeben.

Auch der E-Modul der Folien wurde anhand der Eindringversuche bestimmt. Bild 83 zeigt den reduzierten E-Modul von MTKS-Folien nach Temperaturbehandlung als Funktion des Partikelgehalts.

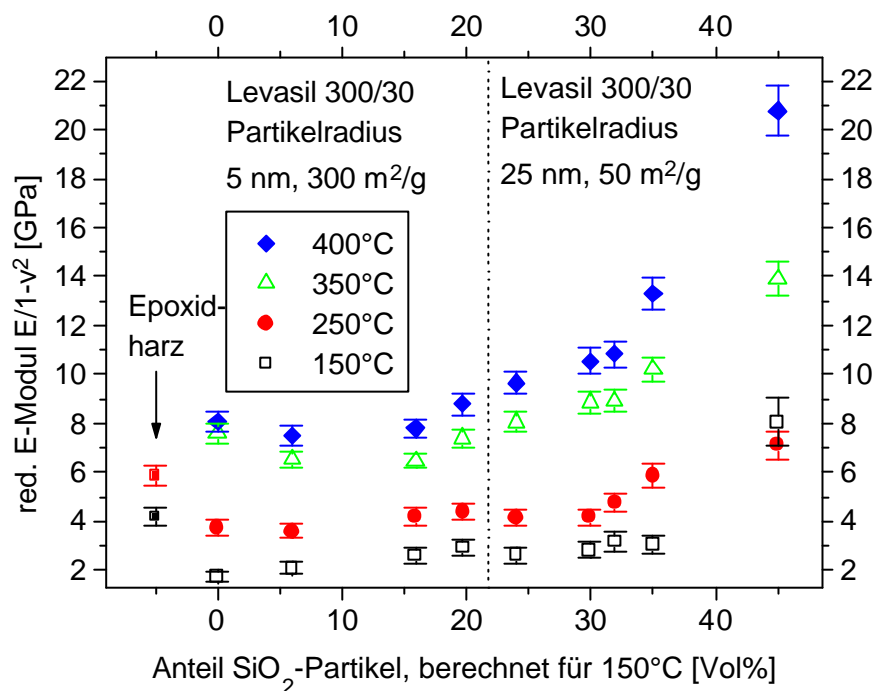


Bild 83: Reduzierter E-Modul von MTKS-Folien als Funktion des Partikelgehalts nach Temperaturbehandlung bei den im Bild angegebenen Temperaturen. Links der gestrichelten senkrechten Linie wurde als Kieselzol Levasil 300/30 mit dem mittleren Partikelradius 5 nm in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt, rechts davon Levasil 50/50 mit dem mittleren Partikelradius 25 nm.

Für den Verlauf der E-Moduli gelten dieselben Abhängigkeiten wie weiter oben für die Universalhärte beschrieben. Der E-Modul ist unterhalb eines Partikelgehalts von 15 Vol% von diesem unabhängig und steigt erst oberhalb von ca. 15 Vol% mit dem Partikelgehalt an. Die Partikelgröße bzw. -oberfläche beeinflusst dabei den E-Modul nicht. Bei 45 Vol% findet ebenso wie bei der Mikrohärtة auch ein steiler Anstieg der E-Moduli statt, bedingt durch die starke Annäherung der Partikel. Die E-Moduli einer Vergleichsfolie aus Epoxidharz sind nach Temperaturbehandlung bei 150 bzw. 250°C etwas höher als die E-Moduli der MTKS-Folien. Nach einer Temperaturbehandlung bei 350°C ist die Epoxidfolie jedoch vollständig verkohlt.

4.2.5.8 DTA-Messungen an Pulvern aus MTEOS / TEOS / Kieselsol-Systemen

Beim Erhitzen von Xerogelen (z.B. in Form von Pulver oder Folien), die durch die Hydrolyse und Kondensation von Organoalkoxysilanen und anschließende Trocknung erzeugt worden sind, werden zunächst noch vorhandene Alkoxygruppen unter Bildung von Si-O-Si-Bindungen bei Temperaturen um die 300°C als Ether abgespalten [69]. Bei weiter ansteigender Temperatur brennen schließlich die direkt an Silicium gebundenen organischen Gruppen aus dem Feststoff heraus, bis ein reines SiO₂-Gerüst zurückbleibt. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß durch in die Matrix eingebaute SiO₂-Nanopartikel die Verbrennung von direkt an Silicium gebundenen Methylgruppen bei DTA-Messungen zu höheren Temperaturen verschoben wird [70].

Um diesen Effekt sowie die Abhängigkeit des Effekts von Partikelgehalt und -größe auch an dem Sol-Gel-Bindemittelsystem zu untersuchen, wurden Pulver aus MTKS-Systemen der in Kap. 4.2.5.6 und 4.2.5.7 beschriebenen Zusammensetzungen (0..45 Vol% SiO₂-Partikel) hergestellt und daran DTA-Messungen durchgeführt.

Bild 84 zeigt DTA-Kurven von MTKS-Pulvern mit Partikelgehalten von 0..19,7 Vol% (Kieselsol Levasil 300/30 %).

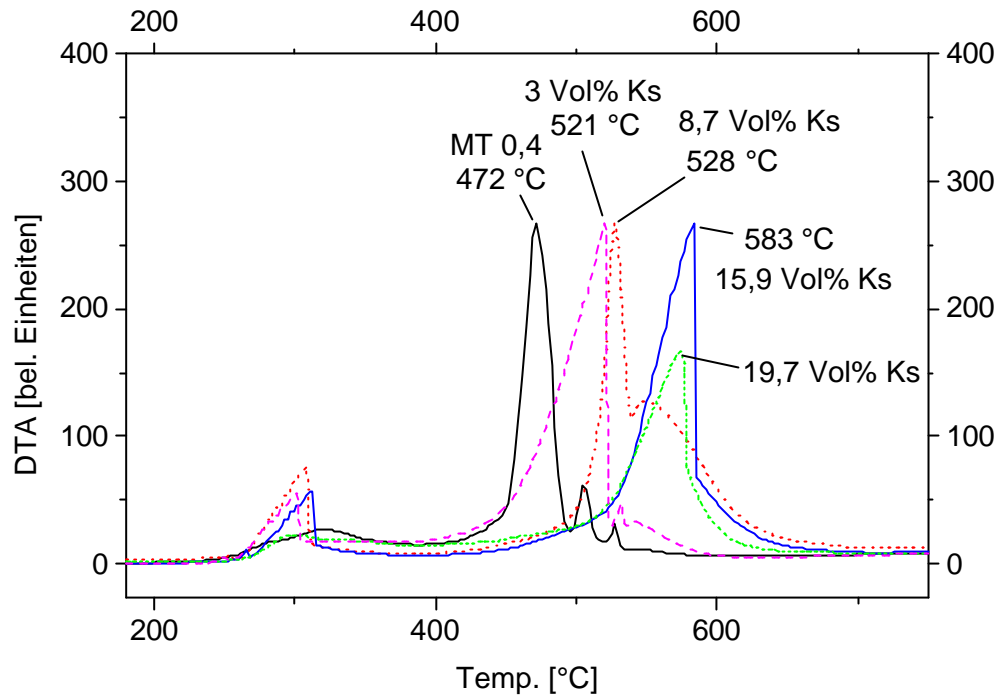


Bild 84: DTA-Kurven von MTKS-Systemen mit unterschiedlichen Partikelgehalten aus Kieselol Levasil 300/30, Partikelradius 5 nm, Referenz Al_2O_3 , Aufheizrate 10 K/min, Prozentangaben bedeuten den Volumenanteil an SiO_2 -Nanopartikeln in der Matrix, Peaks nach oben = exotherm, Atmosphäre = synth. Luft

Die exothermen Peaks bei ca. 300°C zeigen, wie oben beschrieben, das Ausbrennen nicht hydrolysierter, noch in der Matrix vorhandener Ethoxygruppen an. Ein Zusammenhang zwischen der Ausbrenntemperatur und dem Kieselolgehalt ist hier jedoch nicht nachzuweisen.

Die im Bereich von ca. 450..600°C auftretenden exothermen Peaks werden durch die Oxydation der direkt an Silicium gebundenen Methylgruppen (aus MTEOS) verursacht. Man erkennt, daß eine Dotierung der MTEOS-TEOS-Matrix mit SiO_2 -Partikeln im Vergleich zu dem System MT 0,4 eine deutliche Verschiebung der Oxydation von Methylgruppen zu höheren Temperaturen hin bewirkt. So ruft ein Partikelgehalt von nur 3 Vol% gegenüber MT 0,4 bereits eine Verschiebung des Peaks von 472°C auf 521°C hervor. Der langsame Anstieg des DTA-Signals beginnt hier jedoch bereits bei ca. 450°C, was durch eine Erhöhung des Partikelgehalts auf 8,7 Vol% auf knapp unter 500°C verschoben werden kann (Peakmaximum dann bei 528°C). Eine weitere Erhöhung des Gehalts an Kieselolpartikeln auf 15,9 Vol% verschiebt das Peakmaximum sogar bis auf 583°C, bei 19,7 Vol% Partikeln ist eine weitere Erhöhung der Ausbrenntemperatur nicht mehr zu erkennen. Da mit Kieselol Levasil 300/30, wie bereits in Kap. 4.2.5.6 beschrieben, unter Einhaltung des ROR-Werts 0,4 Partikelgehalte über 20 Vol% nicht erreicht werden konnten, wurden weitere DTA-Messungen an MTKS-Systemen mit dem Kieselol Levasil 50/50 durchgeführt. Ein SiO_2 -Partikelanteil von 45 Vol% wurde un-

ter Einhaltung des ROR-Werts 0,4 erreicht, indem zusätzlich zu dem wäßrigen Kieselsol Levasil 50/50 eine entsprechende Menge an „Organosol“ auf Isopropanolbasis zu dem Sol zugegeben wurde.

Bild 85 zeigt DTA-Kurven von MTKS-Pulvern mit Partikelgehalten von 0..45 Vol% (Kieselsol Levasil 50/50 % und „Organosol“, vgl. Kap. 4.2.5.7).

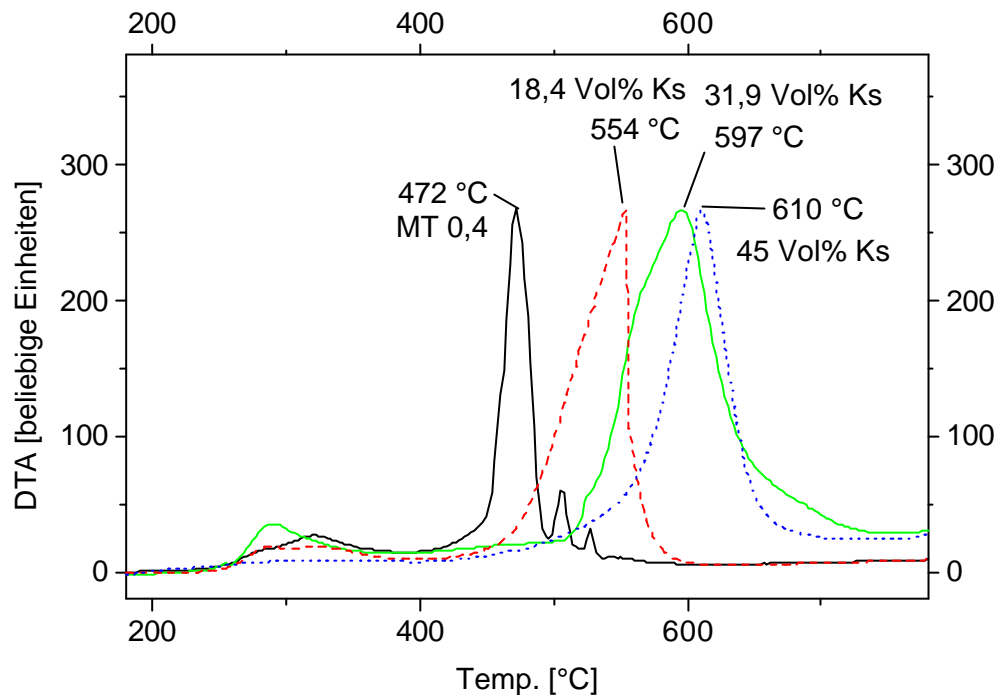


Bild 85: DTA-Kurven von MTKS-Systemen mit unterschiedlichen Partikelgehalten aus Kieselsol Levasil 50/50, Partikelradius 25 nm, Prozentangaben bedeuten den Volumenanteil an SiO_2 -Nanopartikeln in der Matrix. Das System mit 45 Vol% Kieselsol enthält zusätzlich SiO_2 -Partikel aus „Organosol“ auf Isopropanolbasis, Peaks nach oben = exotherm, Atmosphäre = synth. Luft

Auch bei diesen Systemen kann bezüglich der Temperatur der Abspaltung von Ethoxygruppen (um 300°C) keine Abhängigkeit vom Kieselsolgehalt festgestellt werden. Die Oxydation der im System gebundenen Methylgruppen wird jedoch auch hier mit steigendem Kieselsolgehalt zu deutlich höheren Temperaturen verschoben. Die durch Zugabe von „Organosol“ (SiO_2 -Nanopartikel in Isopropanol) zu MTKS 50/68-0,4 erreichte, bereits in Kap. 4.2.5.7 beschriebene, Erhöhung des Partikelanteils auf 45 Vol% bewirkt hier eine Verschiebung des Peaks auf eine Temperatur von 610°C .

In [70] wird in DTA-Messungen an Pulvern aus MTEOS / TEOS / Kieselsol ebenfalls mit steigendem Kieselsolgehalt eine Verschiebung der zur Methylgruppenoxydation zugeordneten Peakmaxima beobachtet. Dies wird mit einer lokal dichteren Anordnung des silikatischen

Netzwerks um die Kieselsoleilchen begründet, welche einen Sauerstoffzutritt erschwert und damit die thermische Zersetzung verzögert. Um zu untersuchen, ob sich diese Modellvorstellung auf die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systeme übertragen läßt, wurde die Temperatur der Methylgruppenoxydation für die in Bild 84 und Bild 85 gezeigten Systeme in Bild 86 gegen den Volumenanteil an Partikeln in der Matrix aufgetragen.

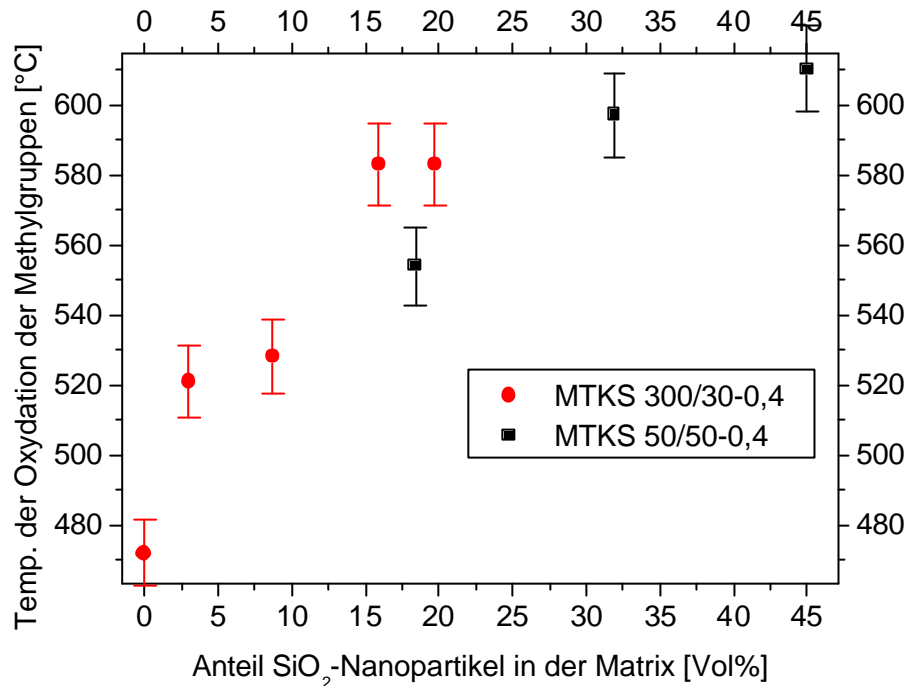


Bild 86: Mit DTA gemessene Temperatur, bei der die Methylgruppen in MTKS unter Luftereinwirkung oxydiert werden, als Funktion des Volumenanteils an SiO₂-Partikeln

Man erkennt, daß die Ausbrenntemperatur mit steigendem Volumen- bzw. damit bei gleicher Dichte der Kieselsoleilchen auch Massenanteil annähernd kontinuierlich zu höheren Temperaturen verschoben wird. Zwischen den Systemen mit Levasil 300/30 und Levasil 50/50 ist kein deutlicher „Sprung“ zu erkennen.

Da diese beiden Kieselsole sich stark in der spezifischen Oberfläche ihrer Partikel unterscheiden, wurde auch die Abhängigkeit der Ausbrenntemperatur der Methylgruppen von der Oberfläche der SiO₂-Nanopartikel untersucht. Die entsprechende Auftragung ist in Bild 87 dargestellt.

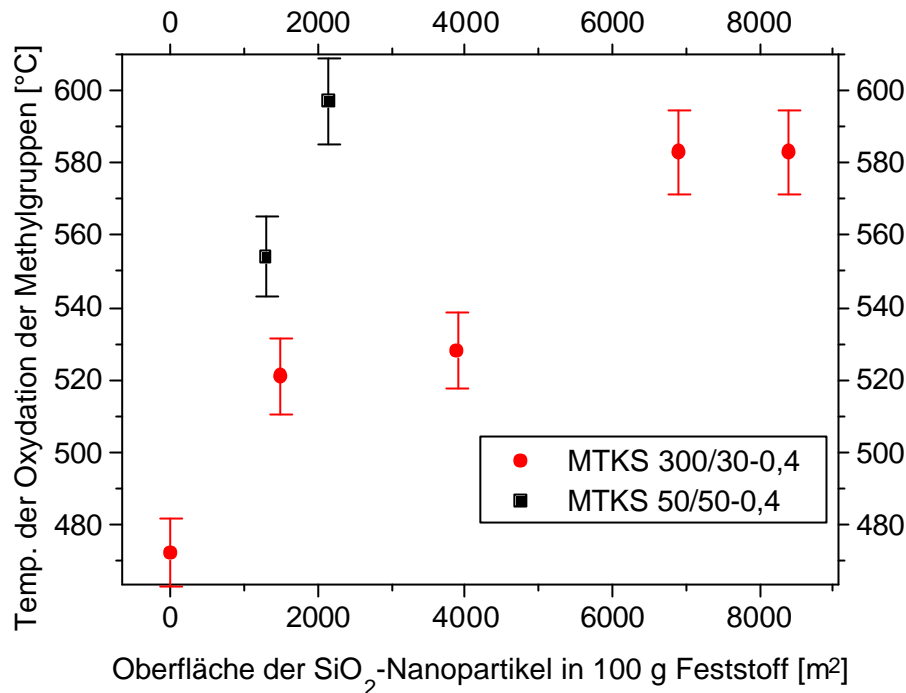


Bild 87: Mit DTA gemessene Temperatur, bei der die Methylgruppen in MTKS unter Luftereinwirkung oxydiert werden, als Funktion der Partikeloberfläche im System

Man kann hier erkennen, daß zwischen den Systemen mit unterschiedlichen Kieselsole kein kontinuierlicher Verlauf stattfindet. Die Verschiebung der Oxydation der Methylgruppen ist nicht in erster Linie von der in das System eingebrachten inneren SiO₂-Oberfläche abhängig, sondern vom Volumen (bzw. damit auch der Masse) der ins System eingebauten Partikel. Dieser Befund scheint der Annahme einer Erhöhung der Temperatur der Methylgruppenoxydation durch die Auswirkung der SiO₂-Partikel auf die silikatische Netzwerkstruktur zunächst zu widersprechen, zumal diese in [70] mit einer Wirkung der Oberflächen-SiOH-Gruppen als Kondensationskeim für Alkoxide begründet wird. In den in der vorliegenden Arbeit untersuchten MTEOS / TEOS und MTEOS / TEOS / Kieselsole-Systemen konnte mit ²⁹Si-NMR-Spektroskopie im Gegensatz zu [70] kein Einfluß des Kieselsoles auf das Kondensationsverhalten der Alkoxide nachgewiesen werden, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß in [70] Systeme mit ROR 0,8 untersucht wurden. Die Frage, ob in MTEOS / TEOS / Kieselsole-Bindersystemen mit steigendem Kieselsoleanteil die Methylgruppen tatsächlich auch bei Wärmeeinwirkung über einen längeren Zeitraum erst bei höheren Temperaturen herausbrennen und ob sich mit einem solchen Effekt eine höhere Temperaturbeständigkeit der festen Bindermatrix über den Effekt eines höheren anorganischen Anteils hinaus erklären läßt, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr geklärt werden. Die Untersuchung dieses Zusammenhanges sollte in weiterführenden Arbeiten fortgesetzt werden.

4.2.5.9 Untersuchung von MTKS-Pulvern mit ^{29}Si und ^{13}C Festkörper-NMR

In Kap. 4.2.5.8 wurde erläutert, daß aus den untersuchten MT- und MTKS-Systemen zwischen 200 und 300°C Ethoxygruppen herausbrennen. Da das Ausbrennen solcher Gruppen aus einem mit dem Sol-Gel-Bindemittel hergestellten Produkt unter Temperatureinwirkung zu unerwünschten Emissionen führen kann, wurden Versuche unternommen, eine möglichst vollständige Abspaltung der Ethoxygruppen zu erreichen. Es wurde untersucht, ob die Menge der nicht hydrolysierten Gruppen von der zur Aktivierung eingesetzten Wassermenge bzw. vom pH-Wert des Sols abhängt. Die Abschätzung der Ethoxygruppenkonzentration in dem Festkörper erfolgte anhand von ^{13}C -Festkörper-NMR-Untersuchungen an entsprechenden aus MTKS hergestellten Pulvern. Die Pulver wurden nach Trocknung bei Raumtemperatur 2 min bei 250°C wärmebehandelt, um die Bedingungen in der Dämmstoffproduktion nachzustellen. In der Produktion verbleiben die Dämmatten ca. 2 min im Härteofen, der mit einer Temperatur von maximal 250°C betrieben werden kann. Bild 88 zeigt die ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren für Pulver aus MTKS 300/30-0,4 für verschiedene pH-Werte des Sols sowie unterschiedliche ROR-Werte bei der Aktivierung.

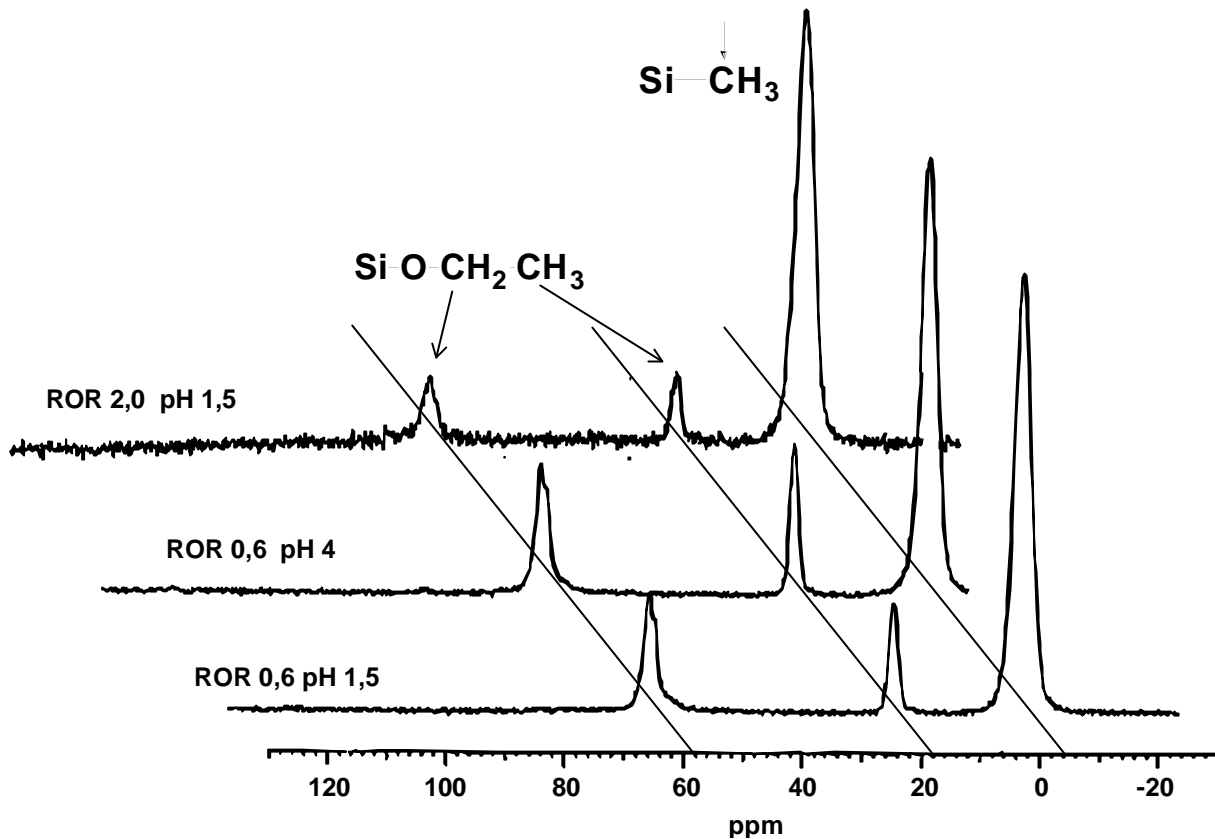


Bild 88: ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren (CP, MAS 3 kHz) von ausgehärtetem MTKS 300/30-0,4, Variation von pH und ROR-Wert bei Aktivierung, Pulver 2 min bei 250°C wärmebehandelt

In allen drei Spektren sind jeweils drei unterschiedliche Signale zu erkennen, die der CH_3 -Gruppe des MTEOS ($-3,8$ ppm), der $-\text{CH}_3$ -Einheit der Ethoxygruppe (18 ppm) und der $-\text{CH}_2$ -Einheit der Ethoxygruppe (59 ppm) zuzuordnen sind.

Eine Abschätzung der Signalintensitäten erfolgte durch „Linesim“, d.h. Anpassung von Gauß-funktionen an die jeweiligen Peaks und Berechnung der Peakfläche. Dabei ergaben sich schätzungsweise die in Tabelle 23 aufgeführten Verhältnisse zwischen den Methylgruppen der MTEOS-Komponente und den im Feststoff noch vorhandenen Ethoxygruppen. Das den Methylgruppen zugeordnete Signal wurde als Referenz betrachtet, da ein Einfluß von pH- und ROR-Wert auf dessen Intensität nicht zu erwarten ist.

Tabelle 23: Verhältnis von Methyl- zu Ethoxygruppen, abgeleitet aus den in Bild 88 gezeigten ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren, sowie berechnet für die eingesetzten Edukte

Probe	rel. Intensität CH_3 (MTEOS)	rel. Intensität Ethoxygruppen	Restl. Ethoxygruppen relativ zur eingesetzten Menge [%]
pH 1,5, ROR 0,6	1	0,18	4,5
pH 4, ROR 0,6	1	0,21	5,2
pH 1,5, ROR 2,0	1	0,10	2,5
eingesetzte Edukte	1	4,0	100

In den auf ROR 0,6 aktivierten Proben liegt ein größerer Anteil an Ethoxygruppen vor als in der auf ROR 2,0 aktivierten Probe. Erwartungsgemäß findet durch die größere eingesetzte Wassermenge eine verstärkte Hydrolyse von Ethoxygruppen und deren Abspaltung als Ethanol statt. Bezogen auf das berechnete Verhältnis von Methyl- zu Ethoxygruppen der eingesetzten Edukte kann man abschätzen, daß bei der Aushärtung der auf ROR 0,6 aktivierten Systeme ca. 95 % der eingesetzten Ethoxygruppen entfernt wurden und bei dem auf ROR 2,0 aktivierten System ca. 97 %. Zwischen den Systemen mit pH 1,5 und pH 4 kann bei dem ROR-Wert 0,6 kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

Es ist deutlich erkennbar, daß die bei der Aktivierung eingesetzte Wassermenge die Konzentration der bei der Aushärtung im System verbleibenden Ethoxygruppen beeinflusst. Soll die Konzentration an Ethoxygruppen minimiert werden, muß mit viel Wasser aktiviert werden. Dabei ist allerdings zu beachten, daß dadurch gleichzeitig die Gelierzeit herabgesetzt und die Zeit der Verarbeitbarkeit des Bindemittels verkürzt wird. Es muß der für die jeweilige Anwendung passende Kompromiß gefunden werden.

Neben der Vollständigkeit der Hydrolyse von Ethoxygruppen sollte auch der Einfluß von pH- und ROR-Wert auf die Kondensation des anorganischen Polymers untersucht werden. Daher wurden von den in Bild 88 gezeigten Systemen auch ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen.

Bild 89 zeigt die ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren für Pulver aus MTKS 300/30-0,4 für verschiedene pH-Werte des Sols sowie unterschiedliche ROR-Werte bei der Aktivierung.

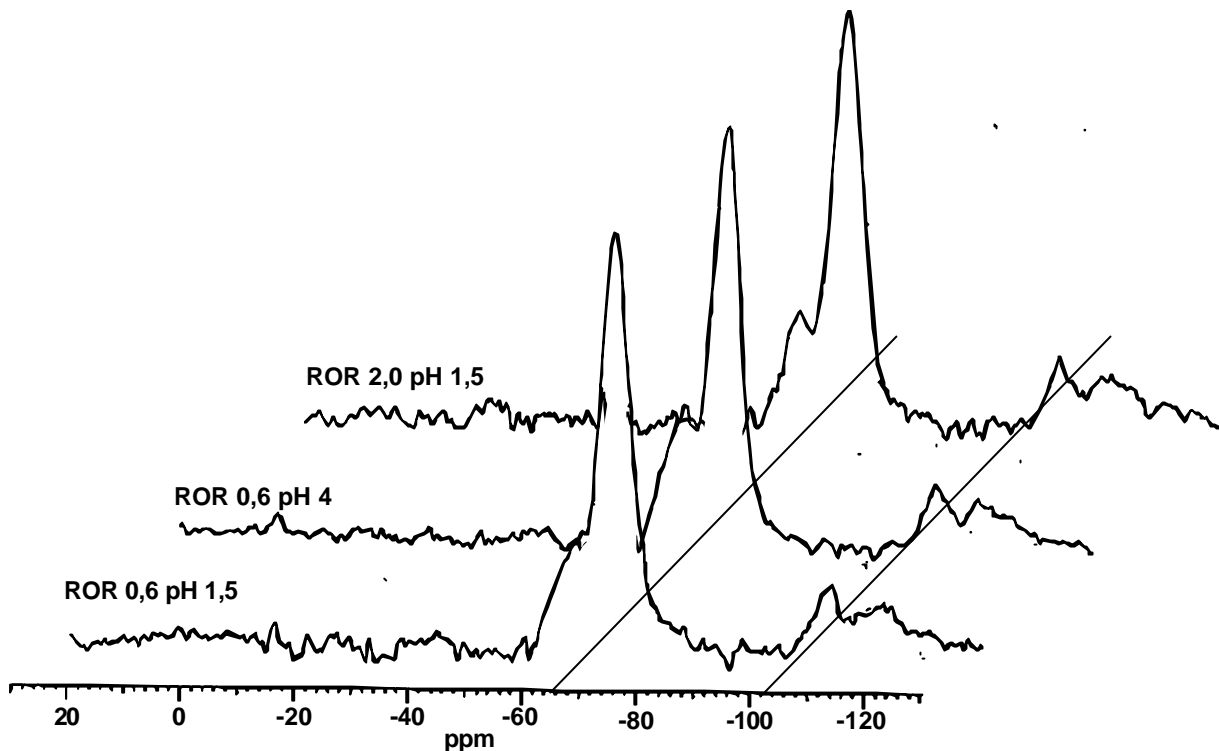


Bild 89: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren (HPDEC, MAS 3 kHz) von ausgehärtetem MTKS 300/30-0,4, Variation von pH und ROR-Wert bei Aktivierung, Pulver 2 min bei 250°C wärmebehandelt

In den Spektren können folgende Atomgruppierungen anhand der chemischen Verschiebung identifiziert werden: T^2 bei $-55,9$ ppm, T^3 bei $-64,7$ ppm, Q^3 bei $-102,6$ ppm sowie Q^4 bei $-111,2$ ppm. Trotz der teilweisen Überschneidungen konnten die Intensitäten der einzelnen Peaks durch „Linesim“ erhalten werden. Die Atomgruppenverteilung ist in Tabelle 24 angegeben.

Tabelle 24: Si-Baugruppenverteilung in ausgehärtetem MTKS 300/30-0,4, für verschiedene pH- und ROR-Werte bei der Aktivierung, erhalten durch ^{29}Si -Festkörper-NMR

Probe	T^2	T^3	Q^3	Q^4	T:Q
ROR 0,6, pH 1,5	15	68	8	9	4,8 : 1
ROR 0,6, pH 4	17	67	7	9	5,2 : 1
ROR 2,0, pH 1,5	14	67	9	10	4,4 : 1

Es ist zu beachten, daß das berechnete T:Q-Verhältnis für alle Proben $2,25 : 1$ beträgt, während im Experiment etwa doppelt so große Werte gefunden werden. Wahrscheinlich werden die Si-Atome der Kieselsockkomponente (hauptsächlich Q^4 -Einheiten) aufgrund langer Relaxa-

tionszeiten unter den verwendeten Meßbedingungen nicht erfaßt. Das bedeutet, daß die beiden Q-Signale in den Spektren im wesentlichen von den TEOS-Kondensationsprodukten herühren.

In den drei Proben liegen nahezu vergleichbare Verteilungen der Si-O-Struktureinheiten und damit auch vergleichbare mittlere Kondensationsgrade der T-Einheiten (ca. 94 %) und der Q-Einheiten (ca. 88 %) vor. Der Effekt von pH-Wert und ROR-Wert bei der Aktivierung auf die Si-Struktur des anorganischen Netzwerks scheint im untersuchten Rahmen nur von untergeordneter Bedeutung zu sein.

4.2.5.10 Untersuchung des Einflusses von Phenyltriethoxysilan und Dimethyldiethoxysilan auf E-Modul und Mikrohärtigkeit der MTKS-Bindermatrix

Für bestimmte Anwendungen einer Bindemittelmatrix kann die Anpassung der mechanischen Größen Mikrohärtigkeit und Elastizitätsmodul bzw. eine Flexibilisierung notwendig sein.

Neben dem Einfluß auf die Gelierzeit (s. Kap. 4.1.3.1) erwartet man von dem Einbau von Phenylsilanen bzw. Dimethylsilanen in eine MTEOS-TEOS-Kieselmatrix durch die sterischen Eigenschaften des voluminösen Benzolrings bzw. die netzwerkmodifizierenden Dimethylsilaneinheiten eine Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften der festen Matrix. Ausgehend von dem System MTKS 300/30-0,4 wurde MTEOS in bestimmten Anteilen durch Phenyltriethoxysilan (PTEOS) und Dimethyldiethoxysilan (DMDEOS) ersetzt.

Um Mikrohärtigkeit und E-Modul der entsprechenden ausgehärteten Matrices zu bestimmen, wurden Folien aus den Materialien hergestellt und im Indenterversuch untersucht. Die Herstellung der Folien ist in Kap. 6.3.4 beschrieben, zum Indenterversuch s. Kap. 6.4.4. Tabelle 25 zeigt die Zusammensetzung der zur Folienherstellung verwendeten Sole.

Tabelle 25: Kurzbezeichnungen und Zusammensetzung der zur Folienherstellung verwendeten Sole (PTEOS = Phenyltriethoxysilan, DMDEOS = Dimethyldiethoxysilan)

Sol	Stoffmengenverhältnis			Si aus Silanen [mol%]	Si aus Kieselol [mol%]
	MTEOS	PTEOS (bzw. DMDEOS)	TEOS		
MTKS 300/30-0,4	80	0	20	86	14
PMTKS 20	60	20	20	86	14
DMTKS 20	60	20 (DMDEOS)	20	86	14

Die Folien wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 150 und 400°C wärmebehandelt. Bild 90 zeigt die an den Folien gemessene Universalhärte in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Wärmebehandlung.

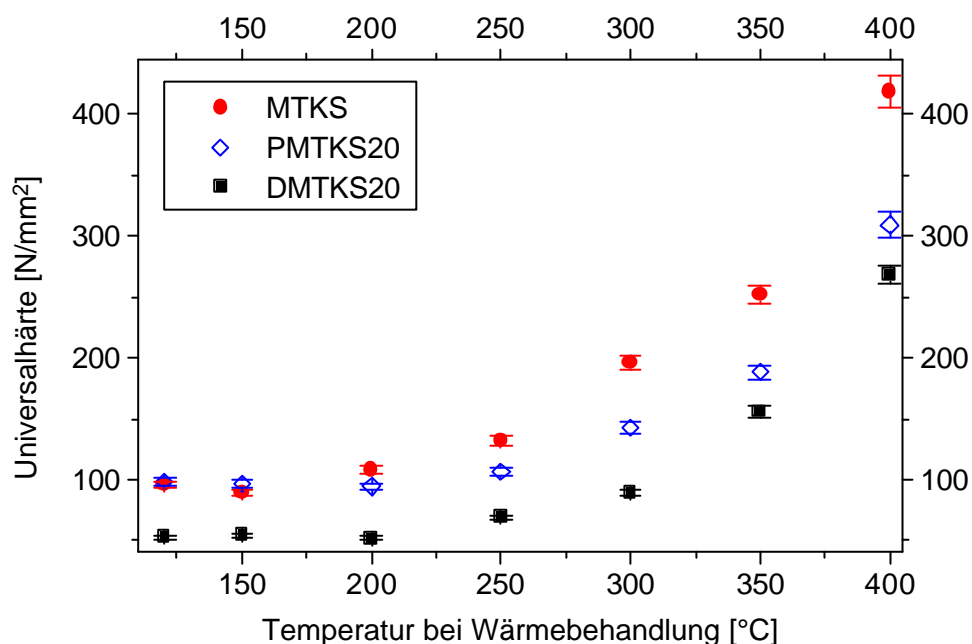


Bild 90: Universalhärte [N/mm^2] (bei Raumtemperatur im Indenterversuch mit Vickersdiamant gemessen, s. Kap. 6.4.4) der aus den Solen der in Tabelle 25 angegebenen Zusammensetzung gegossenen Folien in Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung (Aufheizrate 10 K/min, 2 h bei Endtemperatur gehalten)

Die Härte der Folien steigt erwartungsgemäß mit der Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen an. Nach einer Wärmebehandlung bei 500°C waren die Folien so spröde, daß sie nicht mehr für eine Härtemessung präpariert werden konnten.

Bei Temperaturen unterhalb 200°C ergeben sich zwischen MTKS und der mit 20 % Phenyltriethoxysilan modifizierten Matrix nur geringe Unterschiede in der Härte. Erst nach einer Temperaturbehandlung oberhalb 200°C wächst die Abweichung der Härtewerte von denen der unmodifizierten MTKS-Matrix und liegt erwartungsgemäß bei niedrigeren Werten. Die Universalhärte der mit 20 % Dimethyldiethoxysilan modifizierten Matrix liegt nach Wärmebehandlung bei allen Temperaturen unterhalb der Werte der unmodifizierten Matrix und leicht unterhalb der mit 20 % PTEOS modifizierten Matrix.

Die gegenüber der MTKS-Matrix geringere Härte der modifizierten Folien gibt die durch die Modifikationen weniger vernetzte bzw. aufgelockerte Netzwerkstruktur wieder. Die Härte der Folien wird durch Dimethyldiethoxysilan stärker verringert als durch Phenyltriethoxysilan, da an den Dimethylsilaneinheiten gegenüber Methylsilan und Phenylsilan jeweils zwei Vernetzungspunkte durch Methylgruppen blockiert sind.

Aus den Entlastungskurven der oben beschriebenen Eindringversuche wurden auch die entsprechenden E-Moduli der Folien berechnet (vgl. Kap. 6.4.4). Bild 91 zeigt die entsprechenden E-Moduli in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Wärmebehandlung.

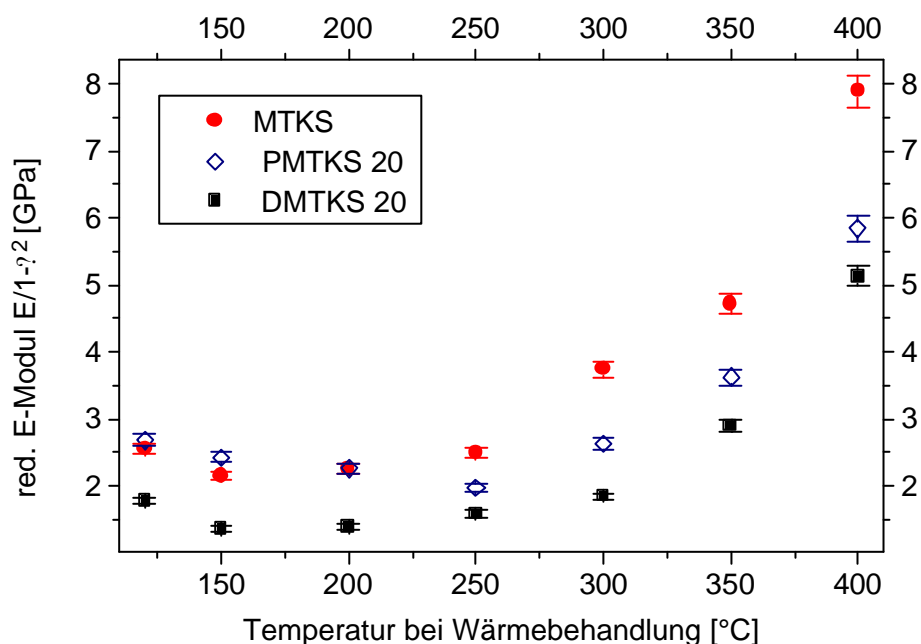


Bild 91: Reduzierter E-Modul E_r der aus den Solen der in Tabelle 25 aufgeführten Zusammensetzung gegossenen Folien in Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung (Aufheizrate 10 K/min, 2 h bei Endtemperatur gehalten), bestimmt aus Indenterversuchen (s. Kap. 6.4.4)

Der Kurvenverlauf der E-Moduli ähnelt dem der Universalhärte. Ab 250°C steigt der E-Modul mit der Temperatur der Wärmebehandlung stetig an. Dies geht offensichtlich einher mit dem

Ausbrennen der noch in der Matrix vorhandenen Ethoxygruppen (für MTKS bei ca. 280°C). Erwartungsgemäß weist unmodifiziertes MTKS hier die größten E-Moduli auf, gefolgt von den „aufgelockerten“ Netzwerken mit Phenyl- und Dimethylsilanmodifikation. Wärmebehandlung bei Temperaturen unterhalb 250°C hat nur geringfügige Auswirkungen auf den E-Modul zur Folge. Der E-Modul des aus MTEOS, TEOS und Kieselsol bestehenden Bindemittelsystems ist durch die Wahl der Aushärtetemperatur und entsprechende Modifikationen mit Phenyltriethoxysilan bzw. Dimethyldiethoxysilan in weiten Grenzen einstellbar (ca. 1,5 - 8 GPa) und so an die jeweiligen Anforderungen anzupassen. Der Einbau von Dimethylsilaneinheiten hat neben der Erniedrigung von E-Modul und Mikrohärtigkeit auch eine deutliche Verringerung der Sprödigkeit und Erhöhung der Flexibilität der Folien zur Folge.

Durch eine Erhöhung des Anteils an Phenylsilan bzw. Dimethylsilan ist eine weitere Erniedrigung von E-Modul und Härte zu erwarten. Dies sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte nach dem Sol-Gel-Verfahren ein anorganisch-organisches Hybridbindemittel („Nanobinder“) auf der Basis oberflächenmodifizierter, räumlich dispergierter SiO_2 -Partikel in einem methylmodifizierten silikatischen Netzwerk entwickelt werden.

Das neue Bindemittel besitzt aufgrund seiner aufgelockerten Netzwerkstruktur einerseits von organischen Polymeren bekannte Eigenschaften, nämlich die Ausbildung von Klebfilmen mit einer Flexibilität, die ausreichend ist, um damit beispielsweise elastische Glasfaserdämmstoffe herzustellen. Andererseits ist das Bindemittel aufgrund seines anorganischen Anteils von mehr als 85 Masse% nicht brennbar und besitzt eine wesentlich höhere Temperaturbeständigkeit als organische Polymere.

Die Synthese des Nanobinders verläuft über säurekatalysierte Hydrolyse und Kondensation eines Gemischs von Alkoxysilanen mit einem wässrigen Kieselgel. Als Alkoxysilane werden hauptsächlich Methyltriethoxysilan (MTEOS) und Tetraethoxysilan (TEOS) eingesetzt. Hydrolyse und Kondensation von TEOS führt im Sauren zur Ausbildung eines Sols mit dreidimensionalen SiO_2 -Netzwerkstrukturen in einer durch Hydrolyse von Ethoxygruppen gebildeten ethanolischen Lösung. Der Einbau von MTEOS bewirkt eine Flexibilisierung des im getrockneten Zustand spröden SiO_2 -Netzwerks, da beim MTEOS gegenüber TEOS eine potentielle Vernetzungsstelle durch die hydrolysestabile Methylgruppe abgesättigt ist. Durch Variation des Verhältnisses MTEOS : TEOS konnte die Flexibilität der erzeugten Bindermatrix sowie die Benetzung von Glasfasern durch das entsprechende Sol optimiert werden.

Bei der Aushärtung des Sol-Gel-Bindemittels bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C bildet sich nach dem Verdampfen des Ethanols ein Xerogel, welches noch Rest-Ethoxygruppen sowie Methylgruppen enthält. Eine weitere Temperaturerhöhung, beispielsweise durch erhöhte Einsatztemperaturen bzw. im Brandfall, bewirkt zunächst das Ausbrennen der Ethoxygruppen bei ca. 270°C und dann das Ausbrennen der Methylgruppen bei ca. 500°C. Dies kann z.B. anhand der in DTA-Messungen bei den entsprechenden Temperaturen auftretenden exothermen Peaks gezeigt werden. Das Ausbrennen der organischen Bestandteile aus der Matrix führt zu einer zunehmenden Versprödung der Matrix, wobei das zurückbleibende SiO_2 -Gerüst auch nach einer Wärmebehandlung bei 500°C noch genügend Festigkeit besitzt, um ein damit gebundenes Glasfaserbauteil in Form zu halten, während ein phenolharzgebundenes Bauteil bereits bei 300°C seinen Zusammenhalt vollständig verliert.

Durch den Einbau nanoskaliger SiO₂-Partikel mit Radien zwischen 5 nm und 25 nm konnte der anorganische Anteil und damit die Temperaturbeständigkeit des Sol-Gel-Bindemittels erhöht werden. Bis zu einem Partikelanteil von 20 Vol% in der festen Matrix beeinflussen die Partikel nicht deren mechanische Eigenschaften Elastizitätsmodul und Mikrohärtigkeit. Eine weitere Erhöhung des Partikelanteils bewirkt prinzipiell eine Erhöhung der Temperaturbeständigkeit des Bindemittels, führt jedoch auch zu einer Erhöhung der Sprödigkeit der Matrix.

Mit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) konnte gezeigt werden, daß die SiO₂-Nanopartikel durch die Umsetzung mit den Alkoxysilanen an ihrer Oberfläche modifiziert werden („Fuzzy-Grenzfläche“ zwischen Partikel und Polysiloxannetzwerk) und sowohl im Sol als auch in der ausgehärteten Matrix eine Ordnung mit einem bevorzugten Abstand einnehmen. PCS-Messungen (Photonenkorrelationsspektroskopie) bestätigten durch gemessene Radienzuwächse, daß sich die aus den Alkoxysilanen gebildeten Polysiloxannetzwerke an der Oberfläche der Nanopartikel anlagern.

Als eine entscheidende Größe sowohl für die Haltbarkeit als auch für die Verarbeitbarkeit des Sol-Gel-Bindemittels erwies sich der ROR-Wert (= molares Verhältnis von eingesetztem Wasser zu hydrolysierbaren Alkoxygruppen). Der ROR-Wert 0,5 z.B. bedeutet eine halbstöchiometrische Umsetzung von Alkoxysilanen mit Wasser, wobei rein rechnerisch gerade alle Alkoxygruppen in dem System hydrolysiert werden können, da bei einer Kondensationsreaktion zwischen zwei OH-Gruppen wieder ein Molekül Wasser frei wird. Zeitabhängige ²⁹Si-Flüssig-NMR-Messungen zeigten, daß man durch die exakte Einstellung des ROR-Werts Polysiloxanlösungen mit definierten Kondensationsgraden erzeugen kann, welche mit den theoretisch berechneten sehr gut übereinstimmen. In den Solen mit ROR < 0,5 stellen sich mehrere Tage nach der Synthese konstante Kondensationsgrade ein, welche sich bei einer Lagerung über Monate hinweg nur unwesentlich ändern. Beispielsweise stellt sich bei einem als Bindemittel besonders geeigneten Sol mit ROR 0,4 ein konstanter Kondensationsgrad von 80 % ein. Dies äußert sich auch in der über Monate annähernd konstanten Viskosität von ca. 5-6 mPa·s, was der für technische Anwendungen geforderten Lagerstabilität zugute kommt, während die entsprechenden Sole mit ROR > 0,5 im geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur innerhalb von 8-10 Tagen gelieren.

Durch Karl-Fischer-Titration konnte gezeigt werden, daß in den MTEOS / TEOS / Kieselsole-Systemen mit ROR 0,4 nach dem Erreichen eines Kondensationsgrades von 80 % annähernd das gesamte eingesetzte Wasser verbraucht ist (Restwassergehalt 0,1 %). Somit können noch vorhandene Ethoxygruppen nicht hydrolysiert werden, was sich darin äußert, daß die MTEOS / TEOS / Kieselsole-Systeme mit ROR 0,4 beim Gelierzeittest auf einer 140°C heißen

Metallplatte nicht gelieren, sondern nach Verdampfen des Ethanols eine ölige Konsistenz behalten. Durch definierte Wasserzugabe vor der Verarbeitung kann jedoch die Gelierung ermöglicht und die Gelierzeit bei 140°C in weiten Grenzen eingestellt werden. So werden nach der Aktivierung auf ROR-Werte zwischen 0,46 und 0,8 Gelierzeiten bei 140°C zwischen 10 min und 10 s gemessen. Dadurch konnte das Aushärteverhalten so an die in der Dämmstoffproduktion eingesetzten Phenol-Formaldehydharze (Gelierzeit bei 140°C ca. 3 min) angepaßt werden, daß ein Einsatz des Sol-Gel-Bindemittels auf den vorhandenen Dämmstoff-Produktionsanlagen möglich wurde. Dies wurde in mehreren Praxisversuchen bei der Fa. Pfeleiderer Dämmstofftechnik bewiesen, wo unter Produktionsbedingungen mit dem Sol-Gel-Bindemittel Dämmmatten in unterschiedlichen Rohdichten sowie Rohrschalen hergestellt wurden.

Mit dem Nanobinder hergestellte Glasfaser-Dämmmatten sind in Flexibilität und Festigkeit den phenolharzgebundenen Matten gleichwertig. Sie entwickeln im Brandfall keine brennbaren Gase und behalten ihre Form, wodurch ihre Einstufung in die Baustoffklasse A1 (nicht brennbar nach DIN 4102, Teil 1 „Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen“) [71] gegenüber den hinsichtlich des Brandschutzes niedrigeren Baustoffklassen A2 (nicht brennbar) bzw. B1 (schwer entflammbar) für entsprechende phenolharzgebundene Produkte erfolgte. Durch die erhöhte Temperaturbeständigkeit dieser Dämmstoffe wird auch die Verwendung für Hochtemperaturisolutionsanwendungen möglich wie z.B. als Rohrschalen für industrielle Anlagen, aber auch als Isolation in Öfen, wofür bisher beispielsweise die schlecht zu verarbeitenden Glasnadelmatten eingesetzt werden. Die Einsatztemperatur der sol-gel-gebundenen Dämmstoffe wird nicht mehr durch das Bindemittel, sondern durch die T_g der Glasfasern, ca. 550°C, begrenzt. Dies stellt eine deutliche Verbesserung und Erweiterung des Eigenschaftsprofils von Glasfaserdämmstoffen dar.

6 EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 Verwendete Chemikalien

Die folgende Tabelle zeigt die bei den durchgeführten Versuchen eingesetzten Chemikalien, deren Abkürzungen und, soweit angegeben, deren Reinheit sowie die Bezugsfirma.

Tabelle 26: Verwendete Chemikalien und Abkürzungen

Name	Abkürzung	Reinheit	Bezugsfirma
Tetraethoxysilan	TEOS	98 %	Aldrich
Methyltriethoxysilan	MTEOS	95 %	Acros
Phenyltrimethoxysilan	PTMOS	> 97 %	Fluka
Phenyltriethoxysilan	PTEOS	98 %	Aldrich
Kieselzol Levasil 300 / 30 %			Bayer
Salzsäure, rauchend	HCl	37 %	Aldrich
Ameisensäure		95-97 %	Aldrich
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	40 %	Merck
Natriumacetat	NaOAc	99 %	Aldrich
Natriumformiat	Na-Formiat	p.a.	Fluka
Natriumhydroxid	NaOH	p.a.	Fluka
Ammoniak	NH ₃	Lösung 30%	Aldrich

6.2 Solsynthese

6.2.1 Synthese der Sole Nr. 1-11 (MTKS-Sole mit Kieselzol Levasil² 300/30 %, ROR-Wert 0,8, Variation des Verhältnisses MTEOS : TEOS)

Die einzusetzenden Mengen sind jeweils Tabelle 27 zu entnehmen. Der Syntheseablauf ist in Bild 92 schematisch dargestellt.

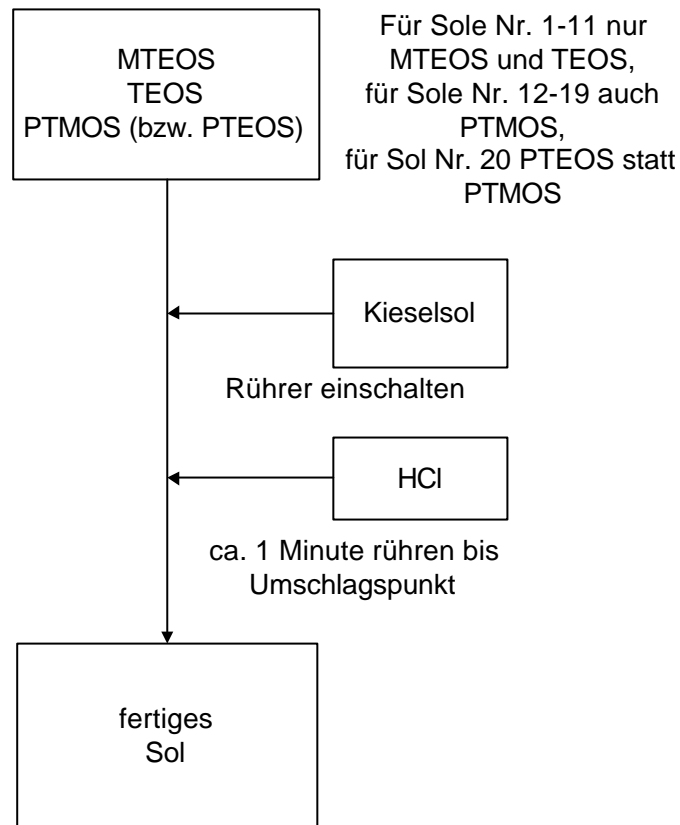


Bild 92: Syntheschema für die Sole Nr. 1-20

MTEOS und TEOS werden gemischt und in einem 50 ml-Schnappdeckelglas mit Magnet-
rührstab vorgelegt. Zu diesem Gemisch wird das Kieselzol Bayer Levasil⁷ 300/30 % gege-
ben, welches sich zunächst wegen der höheren Dichte im Reaktionsgefäß unten absetzt.
Nach ca. 2 Sekunden wird der Magnetrührer eingeschaltet und unmittelbar danach bei der
größtmöglichen Rührgeschwindigkeit die konz. Salzsäure zugegeben. Es wird bis zum „Um-
schlagspunkt“ weitergerührt. (Nach ca. 1 min Rühren erwärmt sich die Lösung spürbar und
es tritt ein „Umschlagspunkt“ auf, d.h. die Lösung wird schlagartig milchig weiß und danach
wieder klar). Nach erfolgtem Umschlag ist die Solsynthese abgeschlossen.

Tabelle 27: Zusammensetzung der MTKS-Sole mit ROR-Wert 0,8 (Sole Nr. 1-11)

Sol Nr.	Menge MTEOS		Menge TEOS		Kieselzol Levasil 300/30 % /		HCl konz./ ml
	g	mmol	g	mmol	g	mmol SiO ₂	
1	0,0	0	21,4	103	8,5	42	0,18
2	1,9	11	19,5	94	8,3	42	0,18
3	3,8	21	17,6	84	8,2	41	0,18
4	5,7	32	15,6	75	8,1	41	0,18
5	7,8	44	13,5	65	8,0	40	0,18
6	9,8	55	11,5	55	8,0	40	0,18
7	12,0	67	9,3	45	7,9	39	0,18
8	14,2	80	7,1	34	7,7	39	0,17
9	16,5	92	4,9	23	7,6	38	0,17
10	18,8	105	2,4	12	7,5	38	0,17
11	21,3	120	0,0	0	7,4	37	0,17

6.2.2 Synthese der Sole Nr. 12-15 (Sole aus MTEOS, PTMOS, TEOS, Kieselzol Levasil² 300/30 %, ROR-Wert 0,8, Variation des PTMOS-Anteils)

Die einzusetzenden Mengen sind jeweils Tabelle 28 zu entnehmen. Der Syntheseablauf ist in Bild 92 schematisch dargestellt.

MTEOS, PTMOS und TEOS werden gemischt und in einem 50 ml-Schnappdeckelglas mit Magnetrührstab vorgelegt. Zu diesem Gemisch wird das Kieselzol Bayer Levasil² 300/30 % gegeben, welches sich zunächst wegen der höheren Dichte im Reaktionsgefäß unten absetzt. Nach ca. 2 Sekunden wird der Magnetrührer eingeschaltet und unmittelbar danach bei der größtmöglichen Rührgeschwindigkeit die konz. Salzsäure zugegeben. Es wird bis zum „Umschlagspunkt“ weitergerührt. (Nach ca. 1 min Rühren erwärmt sich die Lösung spürbar und es tritt ein „Umschlagspunkt“ auf, d.h. die Lösung wird schlagartig milchig weiß und danach wieder klar). Nach erfolgtem Umschlag ist die Solsynthese abgeschlossen.

Tabelle 28: Zusammensetzung der Sole aus MTEOS, TEOS, PTMOS und Kieselzol Levasil² 300/30 % mit ROR-Wert 0,8 (Sole Nr. 12-15)

Sol Nr.	Menge MTEOS		Menge TEOS		Menge PTMOS		Kieselzol Levasil 300/30 % /		HCl konz./ ml
	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol SiO ₂	
12	15,5	87	4,9	23	1,2	6	7,6	38	0,17
13	14,5	81	4,9	23	2,3	12	7,6	38	0,17
14	13,5	76	4,9	23	3,5	17	7,6	38	0,17
15	12,4	70	4,9	23	4,7	23	7,6	38	0,17

6.2.3 Synthese der Sole Nr. 16-20 (Sole aus MTEOS, PTMOS bzw. PTEOS, TEOS, Kieselzol Levasil² 300/30 %, ROR-Wert 0,61, Variation des PTMOS-Anteils)

Die einzusetzenden Mengen sind Tabelle 29 zu entnehmen. Der Syntheseablauf ist in Bild 92 schematisch dargestellt. Die Synthese wird analog der Vorschrift für die Sole Nr. 12-15 (Kap.6.2.2) durchgeführt. Für Sol Nr. 20 wird PTEOS statt PTMOS verwendet.

Tabelle 29: Zusammensetzung der Sole aus MTEOS, TEOS, PTMOS (bzw. PTEOS) und Kieselzol mit ROR-Wert 0,61 (Sole Nr. 16-20)

Sol Nr.	Menge MTEOS		Menge TEOS		Menge PTMOS (bzw. PTEOS in Sol Nr. 20)		Kieselzol Levasil 300/ 30 %		Vol. HCl konz. ml
	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol SiO ₂	
16	16,3	92	5,0	24	1,2	6	6,1	31	0,15
17	15,3	86	5,1	25	2,3	12	6,2	31	0,15
18	14,2	80	5,1	25	3,5	18	6,2	31	0,15
19	13,2	74	5,1	25	4,9	25	6,2	31	0,15
20	13,8	77	5,0	24	4,3	18	6,2	31	0,15

6.2.4 Synthese der Sole Nr. 21-27 (Sole aus MTEOS, PTMOS bzw. PTEOS, TEOS, Kieselzol Levasil² 300/30 %, Variation des ROR-Wertes zwischen 0,3 und 0,5)

Die einzusetzenden Mengen sind Tabelle 30 zu entnehmen. Der Syntheseablauf ist in Bild 93 schematisch dargestellt.

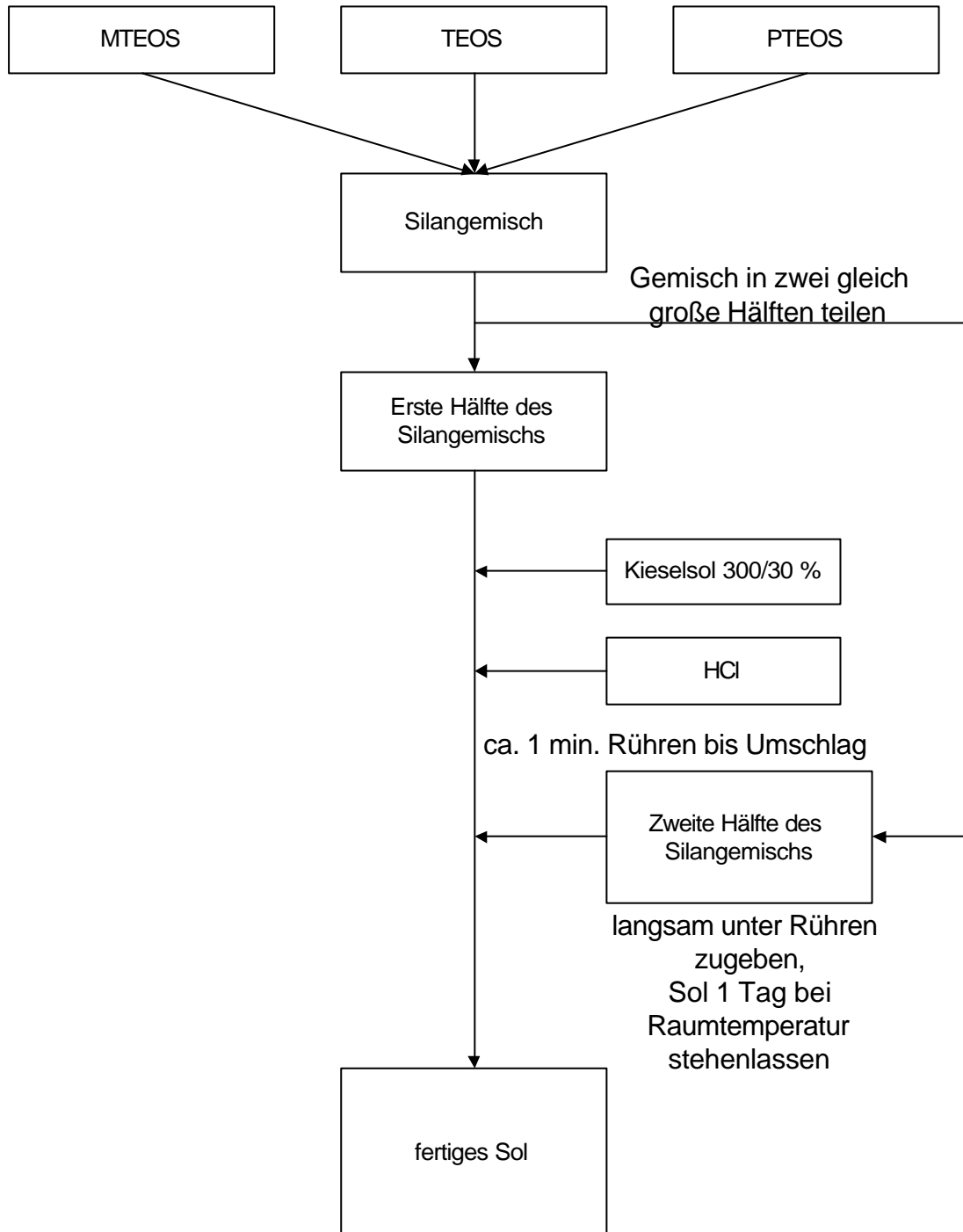


Bild 93: Syntheschema für die Sole Nr. 21 - 27

MTEOS, TEOS und ggf. PTEOS werden gemischt und der Ansatz in zwei gleich große Hälften geteilt. Die erste Hälfte der Alkoxysilane wird in einem 50 ml-Schnappdeckelglas mit Magnetrührstab vorgelegt und Kieselso Levasil[?] 300/30 % zugegeben. Nach ca. 2 Sekunden wird der Magnetrührer eingeschaltet und unmittelbar danach bei der größtmöglichen Rührgeschwindigkeit die konz. Salzsäure zugegeben. Nach ca. 1 min Rühren erwärmt sich die Lö-

sung spürbar und es tritt ein „Umschlagspunkt“ auf, d.h. die Lösung wird schlagartig milchig weiß und danach wieder klar. 15 sec nach dem Umschlag wird die zweite Hälfte der Alkoxysilane innerhalb von ca. 5 sec unter Rühren zu dem Reaktionsgemisch gegeben, wobei sich die Lösung leicht trübt.

Vor dem Einsatz als Bindemittel wird das Sol einen Tag lang bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß stehengelassen.

Tabelle 30 gibt die bei der oben beschriebenen Solsynthese einzusetzenden Mengen an TEOS, MTEOS, PTEOS, Bayer Kieselöl 300/30% und konz. Salzsäure an.

Tabelle 30: Zusammensetzung der Sole aus MTEOS, TEOS, PTEOS und Kieselöl Levasil² 300/30 % mit ROR-Werten zwischen 0,3 und 0,5 (Sole Nr. 21-27)

Sol Nr.	ROR-Wert	Masse MTEOS / g	Masse TEOS / g	Masse PTEOS / g	Masse Kieselöl Levasil 300/30% / g	Vol HCl konz. / ml
21	0,30	15,0	5,4	4,7	3,1	0,10
22	0,35	14,8	5,3	4,6	3,6	0,11
23	0,38	14,7	5,2	4,6	4,0	0,11
24	0,40	14,6	5,2	4,6	4,1	0,11
25	0,50	14,1	5,1	4,4	5,1	0,13
26	0,415	14,5	5,2	4,5	4,2	0,12
27	0,40	18,4	5,4	0,0	4,2	0,12

6.2.5 Synthese der MT- und MTKS-Systeme mit ROR-Werten von 0,2, 0,3 und 0,4 für ²⁹Si-Flüssig-NMR-Untersuchungen

Die einzusetzenden Mengen sind Tabelle 31 zu entnehmen.

Zur Synthese der Sole MT 0,2 bis MT 0,4 werden MTEOS und TEOS gemischt und in einem 50 ml-Schnappdeckelglas mit Magnetrührstab vorgelegt. Zu diesem Gemisch wird das deionisierte Wasser zugegeben, welches sich zunächst aufgrund der höheren Dichte unten im Reaktionsgefäß absetzt. Unmittelbar danach wird der Magnetrührer eingeschaltet und bei der größtmöglichen Rührgeschwindigkeit die konz. Salzsäure zugegeben. Nach ca. 3 min Rühren tritt wegen der fortgesetzten Hydrolyse eine kräftige Erwärmung auf und aus dem zweiphasigen Gemisch entsteht eine einphasige klare Lösung.

Zur Herstellung des Sols MT 0,4 pH 5 wird MT 0,4 synthetisiert und unmittelbar nach der Bildung einer einzigen Phase die angegebene Menge NaOH-Lösung (Masse NaOH in H₂O 1:5)

zugegeben. Der eingestellte pH-Wert wird durch Eintauchen eines mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{Dest}}$ angefeuchteten pH-Teststäbchens (Merck) verifiziert.

Die MTKS-Sole werden analog der Vorschrift in Kap. 6.2.4 entsprechend dem in Bild 93 gezeigten Syntheschema synthetisiert. Die benötigten Kieselsole mit Feststoffgehalten von 36 und 46 Masse% (zur Nomenklatur vgl. Kap. 4.1.6) werden aus dem wäßrigen Kieselol Levasil⁷ 300/30 % durch Abdestillieren von Wasser am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 50 °C und einem Druck von 50 mbar hergestellt. Von vorgelegten 100 g Kieselol werden zur Erzielung eines Feststoffgehalts von 36 bzw. 46 Masse% 17 g bzw. 35 g Wasser abdestilliert.

Tabelle 31: Zusammensetzung der Sole aus MTEOS, TEOS bzw. MTEOS, TEOS und Kieselol Levasil⁷ 300/30 % mit ROR 0,2, 0,3 und 0,4

Bezeichnung der Probe	Masse MTEOS [g]	Masse TEOS [g]	SiO ₂ -Geh. des Kieselols [Masse%]	Masse Kieselol [g]	Masse H ₂ O [g]	Vol. HCl conc [μl]	Zusatz
MT 0,2	17,12	5,00	-	-	1,38	38	-
MT 0,3	17,12	5,00	-	-	2,07	38	-
MT 0,4	17,12	5,00	-	-	2,77	38	-
MT 0,4 pH5	17,12	5,00	-	-	2,77	38	100 mg NaOH/H ₂ O 1:5
MTKS 300-46/0,2	16,22	4,74	46	2,43	-	87	-
MTKS 300-36/0,3	16,22	4,74	36	3,09	-	92	-
MTKS 300-30/0,4	16,22	4,74	30	3,74	-	102	-

6.2.6 Synthese von MTKS-Systemen mit den Kieselolen Levasil 300/30%, Levasil 50/50%, ROR-Wert 0,4, unterschiedliche Partikelanteile

Die einzusetzenden Mengen sind Tabelle 32 zu entnehmen. Die Synthese wird analog der in Kap. 6.2.4 angegebenen Vorschrift entsprechend dem in Bild 93 gezeigten Syntheschema durchgeführt. Für die Ansätze werden Kieselsole mit SiO₂-gehalten zwischen 12 und 68 Masse% benötigt. Diese werden für die Ansätze, deren Bezeichnung mit MTKS 300 beginnt, aus Levasil⁷ 300/30 % hergestellt, für die Ansätze mit MTKS 50 aus Levasil⁷ 50/50 %. Zur Einstellung des gewünschten SiO₂-gehaltes wird zu dem jeweiligen Kieselol die in Tabelle 32 angegebene Wassermenge zugegeben (+) bzw. am Rotationsverdampfer bei 50°C und 50 mbar davon abdestilliert (-).

Tabelle 32: Zusammensetzung der MTKS-Systeme mit den Kieselsole Levasil 300/30%, Levasil 50/50%, ROR-Wert 0,4, unterschiedliche Partikelanteile

Bezeichnung der Probe	Masse MTEOS [g]	Masse TEOS [g]	Masse Kieselzol [g]	SiO ₂ -Geh. des Kiesel-sols [Masse%]	Masse H ₂ O, zu 100 g Kieselzol zuzugeben (+) bzw. abzudestillieren (-) [g]	Vol HCl conc [μl]
MT 0,4	20,55	6,00	3,3 g H ₂ O	0	-	45
MTKS 300/12-0,4	20,10	5,87	3,69	12	+ 150	116
MTKS 300/22-0,4	19,77	5,78	4,09	22	+ 36	120
MTKS 300/30-0,4	19,46	5,68	4,49	30	0	122
MTKS 300/39-0,4	19,02	5,56	5,04	39	- 23,1	128
MTKS 300/46-0,4	18,61	5,44	5,57	46	- 34,8	129
MTKS 300/53-0,4	18,1	5,29	6,22	53	- 43,4	132
MTKS 50/50-0,4	18,34	5,36	5,92	50	0	130
MTKS 50/58-0,4	17,65	5,15	6,79	58	- 13,8	138
MTKS 50/64-0,4	16,98	4,96	7,62	64	- 21,9	148
MTKS 50/68-0,4	16,44	4,80	8,30	68	- 26,5	155

6.2.7 Herstellung der Phenolharzlösung

Als Referenzprobe für das Sol-Gel-Bindemittel bezüglich Gelierzeit, Hochtemperaturstabilität, Benetzungsverhalten usw. wurde ein von der Firma Pfeleiderer Dämmstofftechnik als Bindemittel verwendetes Phenol-Formaldehydharz verwendet. Eine gebrauchsfertige Lösung wurde folgendermaßen hergestellt:

In 100 g wässriger Phenol-Formaldehydharzlösung (von der Fa. Pfeleiderer Dämmstofftechnik zur Verfügung gestellt) wurden 38 g Harnstoff unter Rühren gelöst und 5 min bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlung auf 20 °C wurden zur Lösung 17,5 g einer Härterlösung (wässr. Ammoniumsulfatlösung) unter Rühren zugegeben.

6.2.8 Homogenisierung des Sol-Gel-Bindemittels mit Wasser

500 ml deionisiertes Wasser wurde in einem Homogenisator (Rotor-Stator-Mischer mit 4000 W-Drehstrommotor, Fa. Cavitron, Wuppertal) im Kreis gepumpt und währenddessen 100 ml Sol zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Auslaßventil so weit geschlossen, daß sich in der Mischkammer ein Druck von ca. 4-5 Bar aufbaute. Nach ca. 30 sec wurde der Homogenisator abgeschaltet und die Emulsion entnommen.

6.3 Probenpräparation

6.3.1 Herstellung von gebundenen Glaswolleproben

Zur qualitativen Beurteilung der Eignung verschiedener Sole als Bindemittel wurden gebundene Glaswolleproben folgendermaßen hergestellt:

Ca. 8 g Glaswolle (Firma Pfeleiderer Dämmstofftechnik, Faserdurchmesser 5 - 10 µm, unter der Schleudertrommel abgegriffen, nicht vorbehandelt) wurde von Hand aufgelockert und zu einer losen Lage ausgelegt. Auf diese wurde mit einer Druckluft-Sprühpistole das Bindemittel von oben bei einem geringen Luftdurchtritt aufgesprüht, bis die Fasern deutlich feucht waren. Die Lage wurde gewendet und die Prozedur wiederholt (insgesamt ca. 2,5 g pures Sol oder 14 g wäßrige Emulsion, so daß die Proben ca. 10 % festen Bindemittelanteil aufwiesen). Die Glaswolle wurde dann von Hand zusammengepreßt, zwischen zwei Lochbleche (15 x 8 cm, 60 g) gelegt und ohne weitere Druckausübung im Umlufttrockenschrank bei 140 °C ausgehärtet (je nach Probe unterschiedliche Zeitdauer: Sole 1-16: 2 h, Sole 17-23: 24 h).

Anhand dieser Proben kann qualitativ die Bindemittelwirkung und die Haftung auf der Faser beurteilt werden. Unter dem Mikroskop kann die Benetzung der Fasern mit dem Bindemittel beurteilt werden.

6.3.2 Zusammenkleben von Glasgewebebändern zum Zugscherversuch

Um die Klebfestigkeit des Bindemittels zu testen, wurden Glasgewebebänder mit dem zu untersuchenden Sol verklebt und einem Zugscherversuch unterzogen. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen:

Nach einer Standzeit von 3 Tagen bei Raumtemperatur wurden 15 g eines Bindemittelsols mit ROR 0,4 durch Vermischung (Schütteln) mit 780 mg deionisiertem Wasser aktiviert (von ROR-Wert 0,4 auf 0,6), 10 Minuten reagieren gelassen und dann mit 11 g Ethanol verdünnt.

Glasgewebebänder (Fa. Deuss, 20 mm breit) wurden zur Entfernung der organischen Schlichte (Stärke) zunächst ca. 20 min bei 500 °C wärmebehandelt. Diese Bänder wurden

dann in das aktivierte, mit Ethanol verdünnte Bindemittel eingetaucht, mit einer Fläche von 20 x 20 mm² aufeinandergelegt, die Klebfläche mit einem Gewicht von 300 g beschwert und 2 h bei 140 °C ausgehärtet.

Um die Hochtemperaturstabilität der Verklebung zu testen, wurden die Bänder jeweils bei einer bestimmten Temperatur (200, 300, 400, 500°C) 10 Stunden lang wärmebehandelt. Hierzu wurden die Bänder in einen unbeheizten Ofen gelegt und der Ofen dann innerhalb einer Stunde auf die jeweilige Temperatur aufgeheizt und die Temperatur 10 Stunden gehalten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die Bänder dem Ofen entnommen.

6.3.3 Herstellung von Proberiegeln aus Sand

Die Herstellung der Proberiegel wurde in Preßformen aus Aluminium mit je 10 Aussparungen à 100 mm x 10 mm x 10 mm und den entsprechenden Stempeln durchgeführt.

Für die Herstellung von 30 Proberiegeln wurden 73 g des zu untersuchenden Sols (ROR 0,4) zur Aktivierung auf einen ROR-Wert von 0,6 mit 3,8 g Wasser geschüttelt und zu 510 g Sand (Seesand, gereinigt und geglüht zur Analyse, Merck) gegeben. Sand und Bindemittel wurden sofort in einem geschlossenen Gefäß 2 min mit einem „Turbula“-Taufmischer auf mittlerer Geschwindigkeitsstufe vermischt. Für jeden Riegel wurden 16 g des Sand-Bindemittel-Gemischs abgewogen, mit einem Spatel gleichmäßig in einer Aussparung einer Aluminium-Preßform verteilt und der Stempel von Hand leicht aufgedrückt. Nachdem alle 10 Aussparungen einer Form mit dem Sand-Bindemittel-Gemisch gefüllt waren, wurde jeder Stempel mit einer Hydraulikpresse bei einem Druck von 20 kN angedrückt.

Die Form wurde dann 90 min in einen 150°C warmen Trockenschrank gestellt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Boden der Form abgenommen und die Riegel nach unten mit der Hydraulikpresse herausgedrückt.

Formen und Stempel wurden vor jeder Benutzung von anhaftendem Sand gereinigt und mit PTFE-Spray eingesprüht.

6.3.4 Herstellung von Folien aus MT- und MTKS-Matrices

Für die mechanische Charakterisierung und Strukturaufklärung der Bindemittelmatrices wurden aus MTEOS-TEOS und MTEOS-TEOS-Kieselolmatrices sowie entsprechenden mit Phenyltriethoxysilan und Dimethyldiethoxysilan modifizierten Systemen Folien mit einer Dicke von mehreren hundert µm hergestellt. Hierzu wurden die entsprechenden Sole nach einer Standzeit von 3 Tagen durch Wasserzugabe von ROR 0,4 auf ROR 0,6 aktiviert. Jeweils 50 g eines aktivierten Sols wurden in eine rechteckige Schale der Fläche 16 cm x 12 cm gegossen

und bei Raumtemperatur offen stehengelassen. Nach mehreren Stunden (je nach Solzusammensetzung unterschiedlich) wurden die gebildeten, noch alkoholhaltigen Gele der Schale entnommen, zwischen zwei Lochbleche derselben Größe gelegt, mit einem Gewicht von 300 g beschwert und 1 h bei 80°C sowie 1 h bei 120°C getrocknet.

6.3.5 Herstellung von Pulvern aus MT- und MTKS-Matrices

Aus MTEOS-TEOS und MTEOS-TEOS-Kieselsolmatrices sowie entsprechenden mit Phenyltriethoxysilan und Dimethyldiethoxysilan modifizierten Systemen wurden Pulver hergestellt, indem gemäß der in Kap. 6.3.4 beschriebenen Vorgehensweise aus den entsprechenden Zusammensetzungen Folien hergestellt und diese nach der Trocknung bei 80°C zermörsert wurden. Die Pulver wurden danach 1 h bei 120°C getrocknet.

6.4 Mechanische Prüfmethode

6.4.1 Zugscherversuch an zusammengeklebten Glasgewebebändern

Die gemäß Kap. 6.3.2 hergestellten Bänder wurden an einer Universalprüfmaschine der Fa. Zwick im Zugscherversuch auseinandergezogen und die dazu notwendige Kraft bis zur Zerstörung der Verklebung aufgezeichnet.

6.4.2 Dreipunkt-Biegeversuch an Proberiegeln aus gebundenem Sand

Die in Kap. 6.3.3 beschriebenen Proberiegel wurden an einer Universalprüfmaschine der Fa. Zwick im Dreipunkt-Biegeversuch mit einer Stützweite von 70 mm unter Verwendung einer Druckfinne mit einem Radius von 50 mm getestet.

6.4.3 Druckversuch an Quadern aus gebundenem Sand

Aus den in Kap. 6.3.3 beschriebenen Proberiegeln wurden Quader mit den Abmessungen 20 mm x 10 mm x 10 mm gesägt. Diese wurden an einer Universalprüfmaschine der Fa. Zwick zwischen zwei planparallelen Platten im Druckversuch getestet.

6.4.4 Indenterversuche an Folien zur Messung von Mikrohärtigkeit und Elastizitätsmodul

Die Härte ist definiert als der Widerstand eines Körpers gegen das Eindringen eines anderen (härteren) Körpers [72]. Bei den klassischen Härteprüfverfahren wird die zu charakterisierende Probenoberfläche durch einen Prüfkörper mit definierter Geometrie (z.B. Stahlkugel oder Diamantpyramide) statisch belastet. Die Fläche des nach der Entlastung verbleibenden Eindrucks wird dann im Meßmikroskop bestimmt. Der Quotient aus der aufgetragenen Last und

dieser Fläche wird als Härte angegeben. Ein Nachteil dieser Vorgehensweise ist, daß nur der plastische Verformungsanteil der Probe erfaßt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Messung von Härte und E-Modul von festen Sol-Gel-Materialien die in den letzten 20 Jahren entwickelte registrierende Eindringtiefenmessung (Universalhärtemessung) eingesetzt [73, 74, 75]. Diese Meßmethode basiert auf der kontinuierlichen und zeitgleichen Erfassung von Last und Eindringtiefe des Prüfkörpers (=Indenter, hier Vickersdiamant) in die Probenoberfläche. Die Kontaktfläche des Indenters berechnet sich aus der Indentergeometrie und der gemessenen Eindringtiefe. Bild 94 zeigt eine typische Be- und Entlastungskurve bei einem Eindringexperiment. Dabei ist die Last gegen die Eindringtiefe aufgetragen.

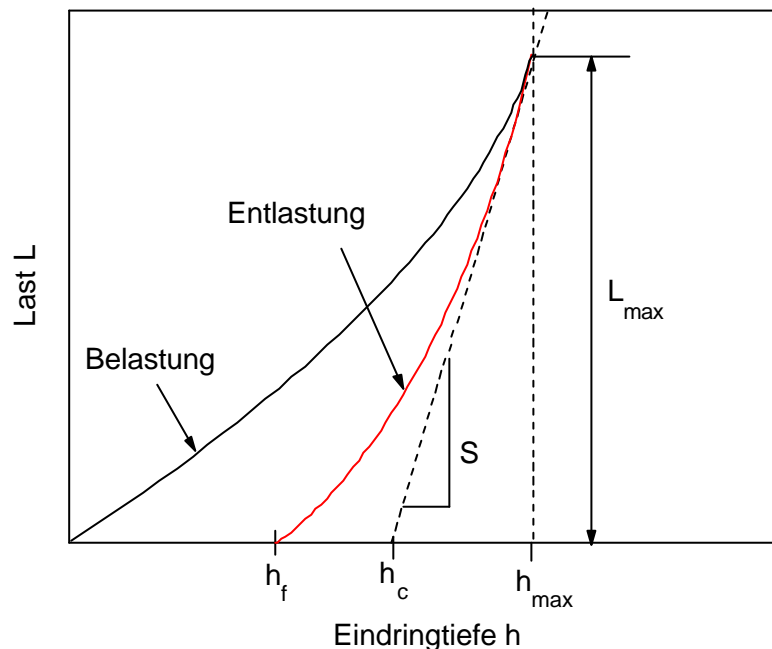


Bild 94: Schematischer Verlauf der Be- und Entlastungskurven bei einem Eindringexperiment

- Dabei bedeuten:
- L_{max} = Maximallast
 - h_{max} = Eindringtiefe bei Maximallast
 - h_c = Kontakttiefe
 - h_f = verbleibende Eindringtiefe nach Entlastung
 - S (= L/h) = Kontaktsteifigkeit zu Beginn der Entlastung

An den Anfang der Entlastungskurve wird eine Tangente angelegt, aus deren Steigung S und aus deren Schnittpunkt mit der x-Achse h_c bestimmt wird.

Aus den erhaltenen Größen berechnen sich Universalhärte H und reduzierter E-Modul E_r mit Gl. 28 und Gl. 29.

$$H = \frac{L_{\max}}{A} \quad \text{Gl. 28}$$

$$E_r = \frac{\sqrt{h_c}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A}} \quad \text{Gl. 29}$$

Die Kontaktfläche zwischen Indenter und Oberfläche A ergibt sich dabei aus der Indentergeometrie und der Kontakttiefe h_c .

Der reduzierte E-Modul E_r setzt sich aus dem E-Modul der Probe E und dem E-Modul des Indenters E_0 gemäß Gl. 30 zusammen.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_0^2}{E_0} \quad \text{Gl. 30}$$

Dabei bedeuten: ν = Poissonzahl der Probe

ν_0 = Poissonzahl des Indenters

Zur Durchführung von Indenterversuchen wurden aus den in Kap. 6.3.4 beschriebenen Folien 20 mm x 20 mm große Stücke ausgeschnitten und mit einem handelsüblichen Cyanacrylatkleber auf Glasobjektträger aufgeklebt. Die Indenterversuche wurden durchgeführt mit dem Mikrohärtemeßsystem Fischerscope H100 mit Vickersdiamant (Fa. Helmut Fischer GmbH + Co, D-7032 Sindelfingen). Dabei wurde die Last in 60 Schritten von je 0,5 s Dauer bis auf einen Wert von 100 mN erhöht, dann 10 s gehalten (Kriechen) und wiederum in 60 Schritten von je 5 s Dauer entlastet.

6.5 Analytische Meßmethoden

6.5.1 Dichtemessung an Pulvern mit Gaspyknometer

Für die Dichtemessung wurden aus den gelierten Proben Pulver hergestellt und anschließend 24 h bei 80°C getrocknet. Die Messung wurde mit ca. 3 g Probe an dem Helium-Gaspyknometer AccuPyc 1330 der Fa. Micromeritics durchgeführt.

6.5.2 Differentialthermoanalyse DTA

Zur Durchführung von DTA/TG-Messungen wurde die DTA-Einheit SSC/5200 der Fa. Seiko eingesetzt. Gemessen wurde in Pt-Tiegeln mit Probenmengen von ca. 25 mg gegen Al_2O_3 als Referenz unter Durchfluß von 300 ml/min synthetischer Luft. Die verwendete Heizrate ist jeweils im Ergebnisteil angegeben.

6.5.3 Karl-Fischer-Titration

Die Karl-Fischer-Titrationen wurden an einem dem Titrationsautomaten MKA-210 von Kyoto Electronics unter Verwendung von Titrationsreagenz Hydranal-Composite 5 K und Hydranal-Arbeitsmedium K von Riedel-de-Haën durchgeführt.

6.5.4 ^{29}Si -Flüssig-NMR-Messungen

Für die ^{29}Si -Flüssig-NMR-Messungen wurde ein Bruker AC 200 NMR-Spektrometer mit ^{29}Si -Meßsonde eingesetzt. Die Sole wurden unverdünnt in einem Teflon-Röhrchen unter Zugabe von 40 μl gesättigter Chrom(III)-acetylacetonatlösung in Chloroform als relaxationszeitverkürzendem Reagenz zu 2 ml Sol mit d_6 -Aceton als externer Locksubstanz sowie TMS als externem Standard vermessen. Für jede Messung wurden 360 Scans akkumuliert.

6.5.5 Festkörper-NMR-Messungen

Die Festkörper ^{29}Si -NMR-Messungen wurden durchgeführt nach dem HPDEC-Verfahren, MAS 3 kHz, 60 s repetition time, Akkumulation der Spektren ca. 12 h.

Die Festkörper ^{13}C -NMR-Messungen wurden durchgeführt nach dem Kreuzpolarisations-Verfahren, MAS 3 kHz, 5 s repetition time, Akkumulation der Spektren zwischen 5 und 11 h.

6.5.6 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) oder Dynamische Lichtstreuung (DLS) bzw. Quasielastische Lichtstreuung (QELS) ist eine Methode zur optischen Bestimmung von Partikelgrößen im Bereich von ca. 1-1000 nm. Die Verbreitung der PCS ist vor allem auf die schnelle und einfache Durchführbarkeit der Messung zurückzuführen.

Bild 95 zeigt eine typische PCS-Versuchsanordnung.

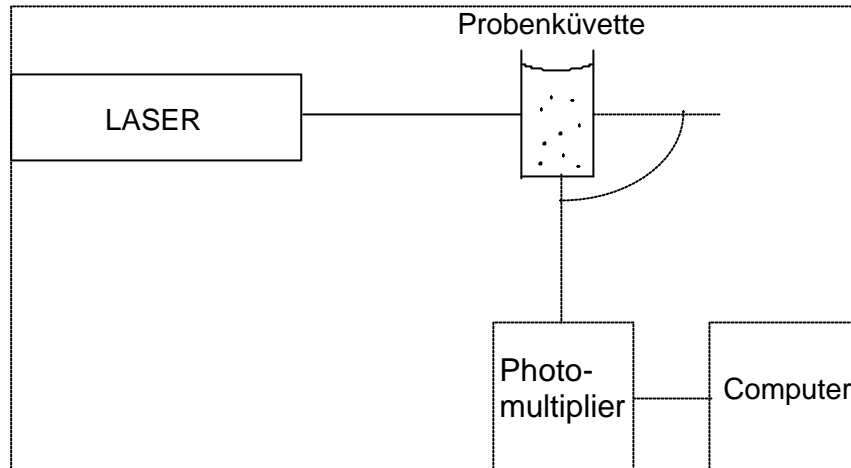


Bild 95: Versuchsanordnung für die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Bei dieser Versuchsanordnung wird die untersuchte Dispersion mit kohärentem monochromatischem Licht bestrahlt (z.B. He-Ne-Laser mit $\lambda_0=633 \text{ nm}$). Die Intensität des Streulichts (Rayleigh-Streuung) wird unter einem bestimmten Winkel θ ($45^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$) mit einem Photo-multiplier zeitabhängig gemessen.

Da sich die Partikel in einer kontinuierlichen Brownschen Bewegung befinden, unterliegt das von ihnen gestreute Licht einer zeitlichen Fluktuation. Aus dieser zeitlichen Intensitätsänderung erhält man bei der PCS die Information über die Bewegung der Partikel.

Die Autokorrelationsfunktion G beschreibt eine Abhängigkeit von der Streulichtintensität I zu den Zeitpunkten t und $t+\tau$ [76].

$$G(\tau) = \langle I(t) I(t + \tau) \rangle \quad \text{Gl. 31}$$

Diese Korrelationsfunktion ist nur von der Zeitspanne τ , jedoch nicht vom Zeitpunkt t abhängig. (Die Klammer $\langle \rangle$ bedeutet einen Durchschnittswert für das Produkt $I(t)I(t+\tau)$ zu verschiedenen Zeiten t).

Für monodisperse Partikel kann G durch eine mit wachsender Zeitspanne τ abklingende Exponentialfunktion ausgedrückt werden.

$$G(\tau) = A + B e^{-\tau/\tau_c} \quad \text{Gl. 32}$$

Die Konstanten A und B sind abhängig von Versuchsaufbau und Probe, wobei der Quotient B/A als Qualitätsfaktor für die Messung betrachtet werden kann. Die Abklingkonstante τ_c steht mit dem Diffusionskoeffizient D der Partikel in folgender Beziehung:

$$D \propto q^{-2} \quad \text{Gl. 33}$$

Hierbei steht q für den Streuvektor.

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Gl. 34}$$

mit n = Brechungsindex des Lösemittels

λ_0 = Wellenlänge des monochromatischen Lichts

θ = Streuwinkel

Mit der PCS wird also primär der Diffusionskoeffizient der Partikel bestimmt. Die Partikelgröße muß erst aus dem Diffusionskoeffizient D abgeleitet werden. Für diesen Zusammenhang besteht keine allgemeingültige mathematische Beziehung. Oftmals wird, wie auch in der vorliegenden Arbeit, für die Auswertung die Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 35) zugrundegelegt:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad \text{Gl. 35}$$

mit k_B = Boltzmannkonstante

r = Partikelradius

T = absolute Temperatur

D = Diffusionskoeffizient der Partikel in Lösung

η = Viskosität der Lösung

Mit Gl. 35 wurden die in der Arbeit angegebenen Partikelradien berechnet.

Für die Messung wurden die MT- und MTKS-Sole mit wasserfreiem Ethanol, die wäßrigen Kieselsole mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ auf die jeweilige im Text angegebene Konzentration verdünnt und bei 20 °C unter verschiedenen Winkeln gemessen.

Gemessen wurde an einem Laser Goniometer Modell ALV / SP.125 (ALV Laser Vertriebsgesellschaft) mit Photomultiplier Thorn EMI Modell RFI-QL-30F. Das Gerät und die Probe wurden vor der Messung auf 20°C thermostatisiert.

6.5.7 Röntgenkleinwinkelstreuung, Small Angle X-Ray Scattering (SAXS)

Zur Durchführung der SAXS-Messungen wurden die flüssigen Proben mit den im Ergebnisteil angegebenen Verdünnungen in Kieselglas-Probenröhrchen eingefüllt und luftdicht verschlossen. Die festen Proben wurden als ca. 100 µm dicke Folien in den Strahlengang einge-

bracht. Die Streukurven wurden mit einer Kratky-Kamera der Fa. Anton Paar mit einem ortsempfindlichen Detektor von Braun aufgenommen. Als Strahlungsquelle diente ein Siemens Kristalloflex Generator (Cu K α -Linie, Energie 8048 eV, gefiltert mit Ni-Folie). Die Auswertung der Streukurven erfolgte mit dem Programm Origin.

6.5.8 Viskosimetrie

Die Viskositätsmessungen wurden mit der Universal-Meßeinrichtung UM (Rotationsviskosimeter) der Fa. Physica Meßtechnik GmbH u. Co KG Stuttgart unter Verwendung des Meßsystems Z1 und der Physica Rheo-Logic-Software durchgeführt. Das Gerät und die Probe wurden während der Messung auf 20°C thermostatisiert.

6.6 Spezielle Prüfmethoden

6.6.1 Messung der Gelierzeit bei 140 °C

Für die Bestimmung der „B-Zeit“ wurde ein beheiz- und regelbarer Metallblock mit kugelschaligen Vertiefungen von 30 mm Durchmesser und 9 mm Tiefe verwendet. In eine Vertiefung des auf 140°C aufgeheizten Blocks wurde 1 ml Harzlösung bzw. Sol gegeben und dabei eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Mit einem Glasstab wurde so lange gerührt, bis die Flüssigkeit ihre Konsistenz deutlich änderte und vom Glasstab abriß. Die bis dahin vergangene Zeit wurde gestoppt und als B-Zeit bzw. Gelierzeit bei 140°C angegeben.

6.6.2 Rolling Ball Tack Test

Das auf seine Klebrigkeit zu untersuchende Sol wurde durch Umsetzung mit einer definierten Wassermenge auf ROR 0,6 aktiviert und nach einer bestimmten Standzeit (jeweils im Ergebnisteil angegeben) gleichmäßig auf eine 50 µm dicke Polyesterfolie aufgerakelt (Naßfilmdicke ca. 90 µm). Nach einer exakt einzuhaltenden Standzeit des Films (Werte zwischen 0-5 min, jeweils im Ergebnisteil angegeben) wurden fünf durch Abrollen auf einer schiefen Ebene beschleunigte Stahlkugeln (Schräge mit muldenartiger Kugelführung, Anfangshöhe 55 mm, Neigungswinkel 21,5°) mit einem Durchmesser von 10 mm nebeneinander über die waagrecht positionierte Klebschicht rollen gelassen. Die auf der Schicht von den Kugeln zurückgelegte Strecke wurde gemessen und dient als Maß für die Klebrigkeit der Schicht. Die angegebenen Meßwerte sind jeweils der Mittelwert aus fünf Kugeln. Raumtemperatur und relative Luftfeuchtigkeit wurden gemessen und jeweils angegeben.

7 ANHANG

In Bild 96 bis Bild 101 sind mit ^{29}Si -NMR-Spektroskopie bestimmte T-Gruppenverteilungen und [T]-Kondensationsgrade für MTEOS / TEOS- und MTEOS / TEOS / Kieselzol-Systeme mit ROR 0,2, 0,3 und 0,4 sowie die an die Meßwerte gefitteten Funktionen gezeigt.

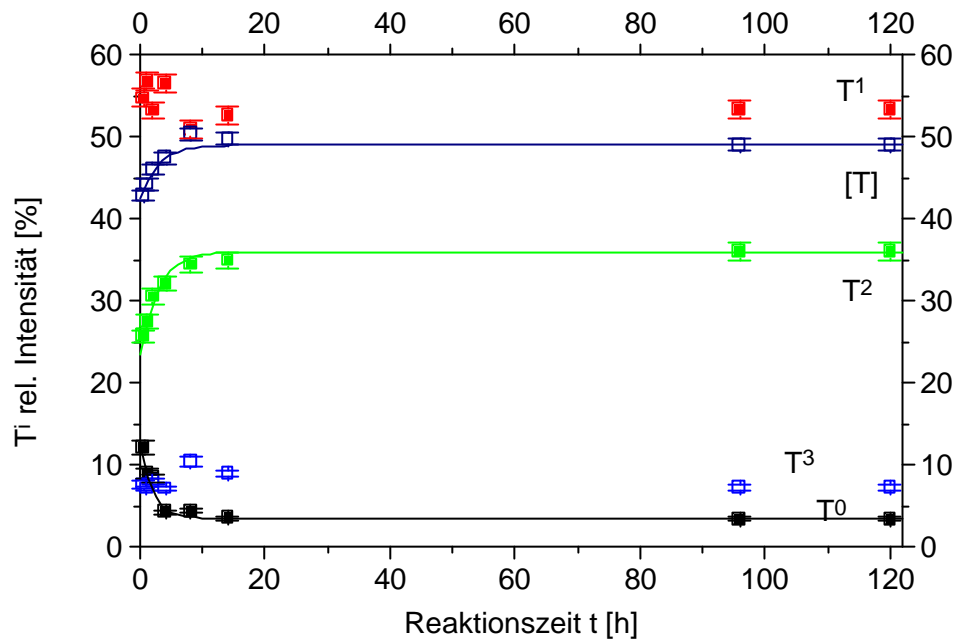


Bild 96: T-Gruppenverteilung von MT 0,2 als Funktion der Reaktionszeit, gefittet mit der Exponentialfunktion in Gl. 10, S. 50, Parameter s. Tabelle 11

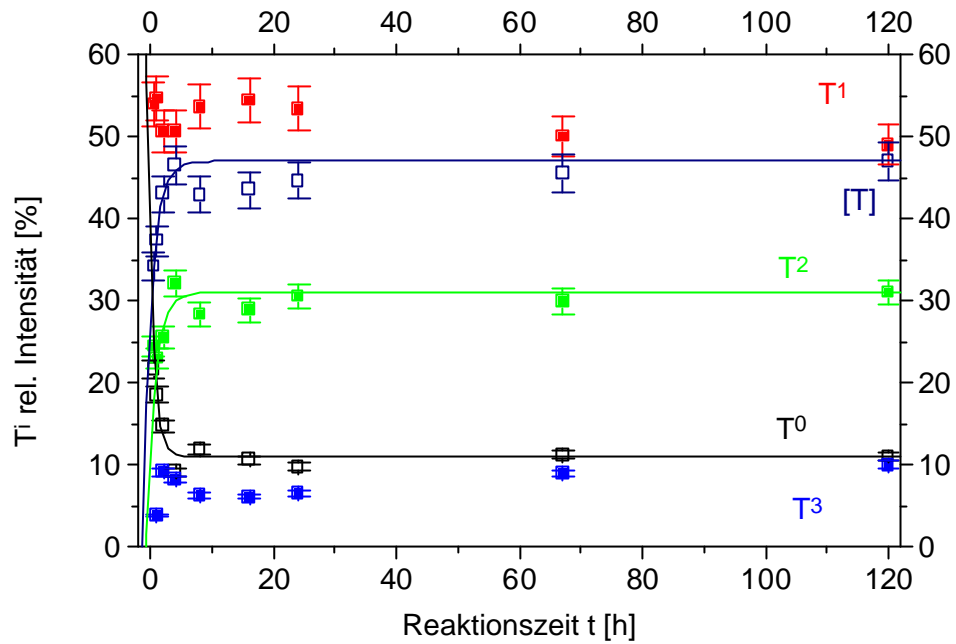


Bild 97: T-Gruppenverteilung von MTKS 300-46/0,2 als Funktion der Reaktionszeit, gefittet mit der Exponentialfunktion in Gl. 10, S. 50, Parameter s. Tabelle 11

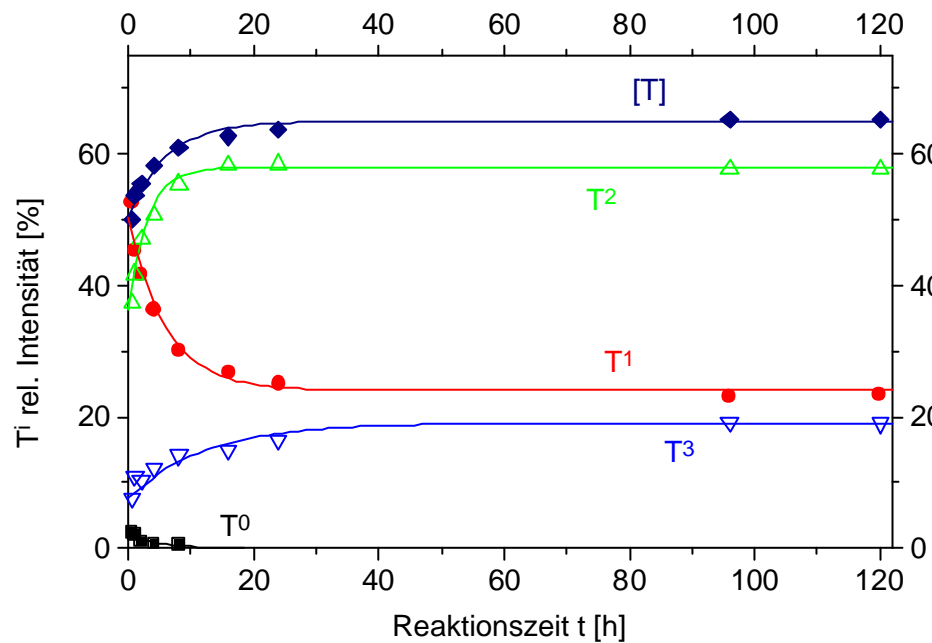


Bild 98: T-Gruppenverteilung von MT 0,3 als Funktion der Reaktionszeit, gefittet mit der Exponentialfunktion in Gl. 10, S. 50, Parameter s. Tabelle 11

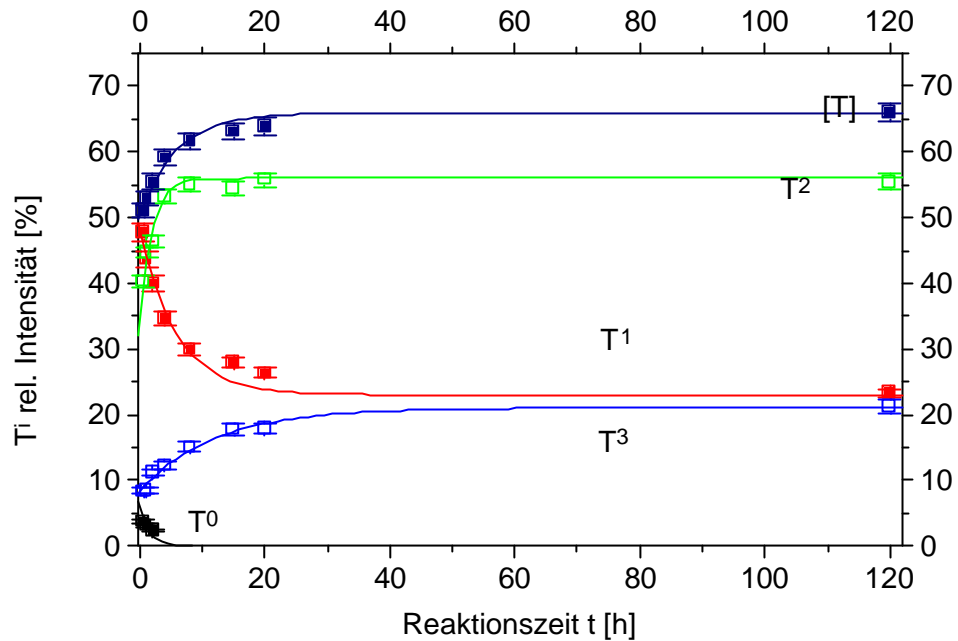


Bild 99: T-Gruppenverteilung von MTKS 300-36/0,3 als Funktion der Reaktionszeit, gefittet mit der Exponentialfunktion in Gl. 10, S. 50, Parameter s. Tabelle 11

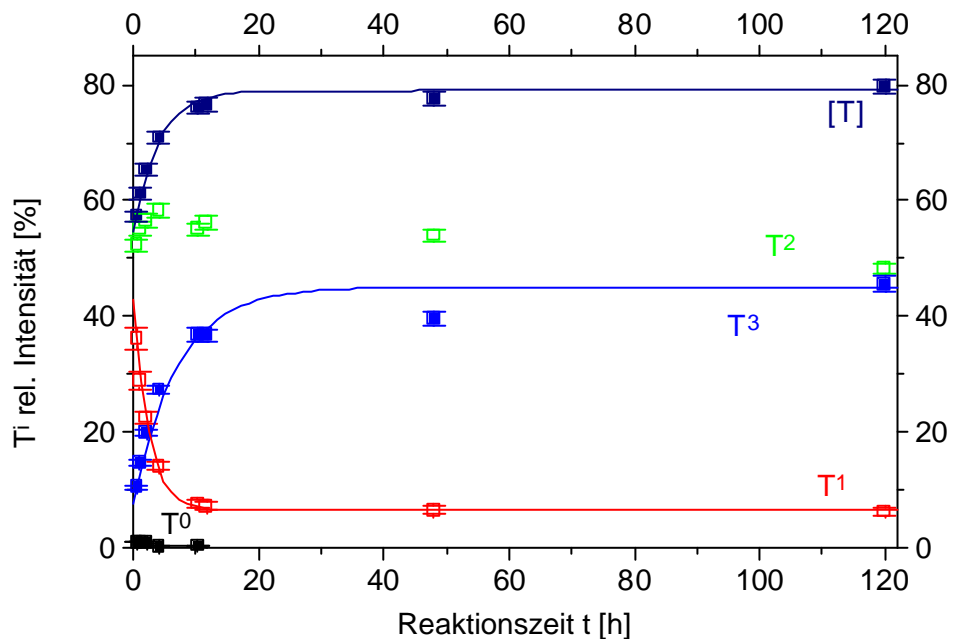


Bild 100: T-Gruppenverteilung von MT 0,4 als Funktion der Reaktionszeit, gefittet mit der Exponentialfunktion in Gl. 10, S. 50, Parameter s. Tabelle 11

Da sich bei dem System MT 0,4 mit dem ROR-Wert 0,4 weitere strukturelle Änderungen nach einer Reaktionszeit von 120 h andeuten, wurde der Erfassungszeitraum für das in Praxisversuchen etablierte Standard-Bindemittelsystem Sol MTKS 300/30-0,4 auf 336 h (14 d) verlängert (s. Bild 101).

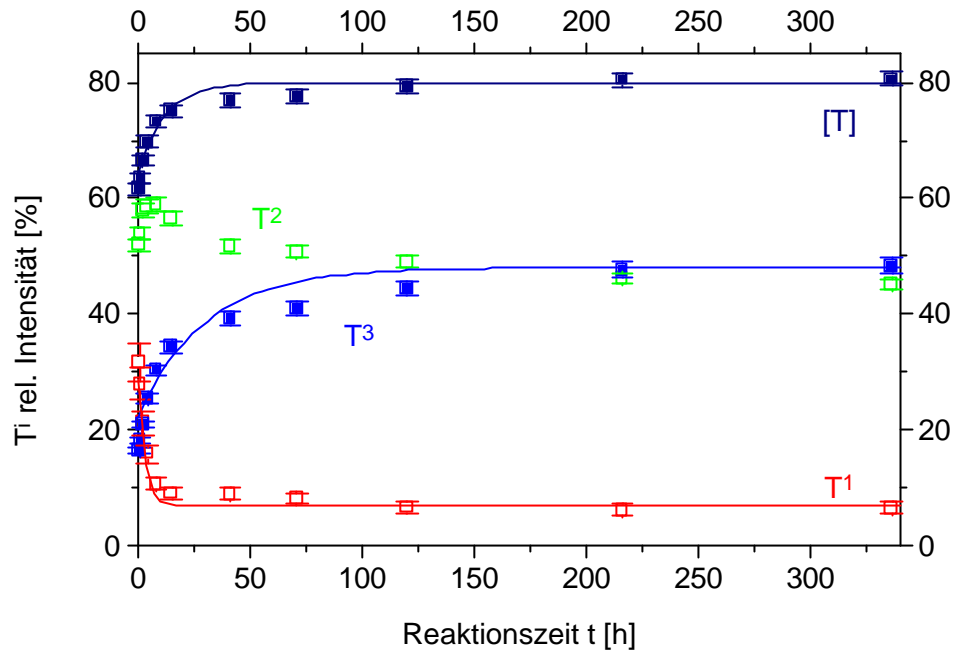


Bild 101: T-Gruppenverteilung von MTKS 300/30-0,4 als Funktion der Reaktionszeit, gefittet mit der Exponentialfunktion in Gl. 10, S. 50, Parameter s. Tabelle 11

In Bild 102 bis Bild 106 sind mit ^{29}Si -NMR-Spektroskopie bestimmte Q-Gruppenverteilungen und [Q]-Kondensationsgrade für MTEOS/TEOS- und MTEOS/TEOS/Kieselsol-Systeme mit ROR 0,2, 0,3 und 0,4 gezeigt.

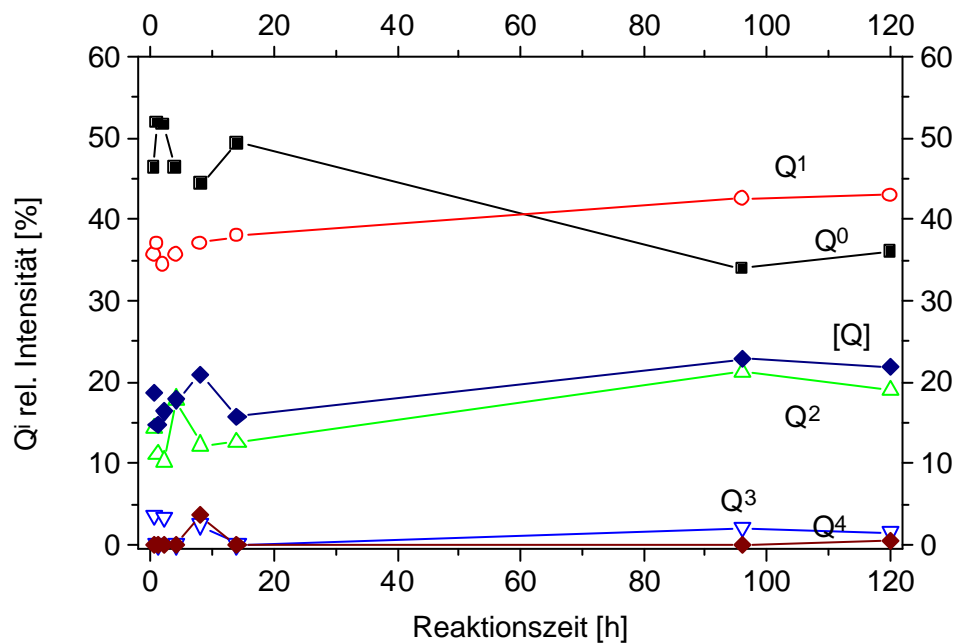


Bild 102: Q-Gruppenverteilung von MT 0,2 als Funktion der Reaktionszeit

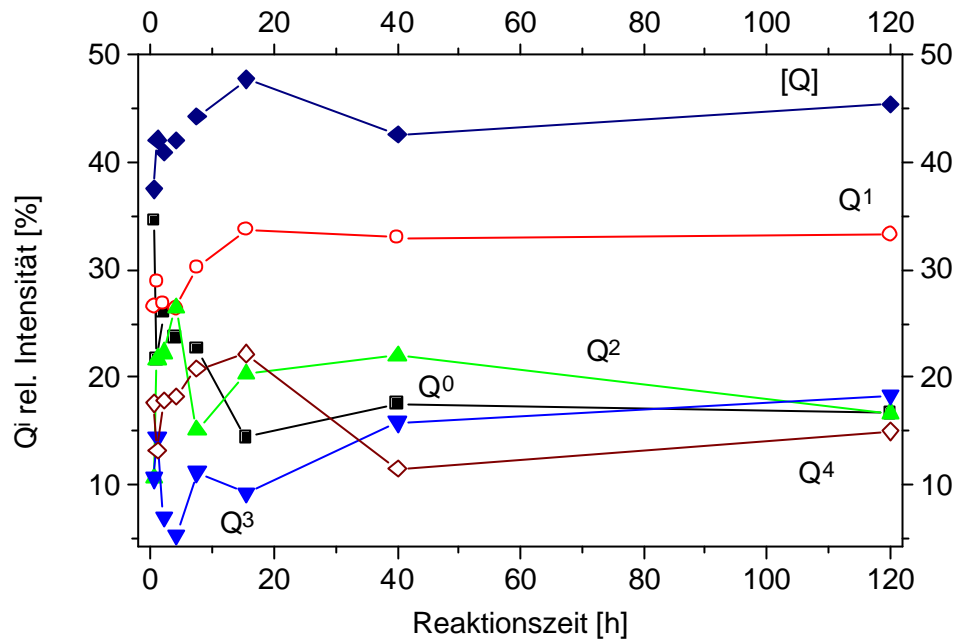


Bild 103: Q-Gruppenverteilung von MTKS 300/46-0,2 als Funktion der Reaktionszeit

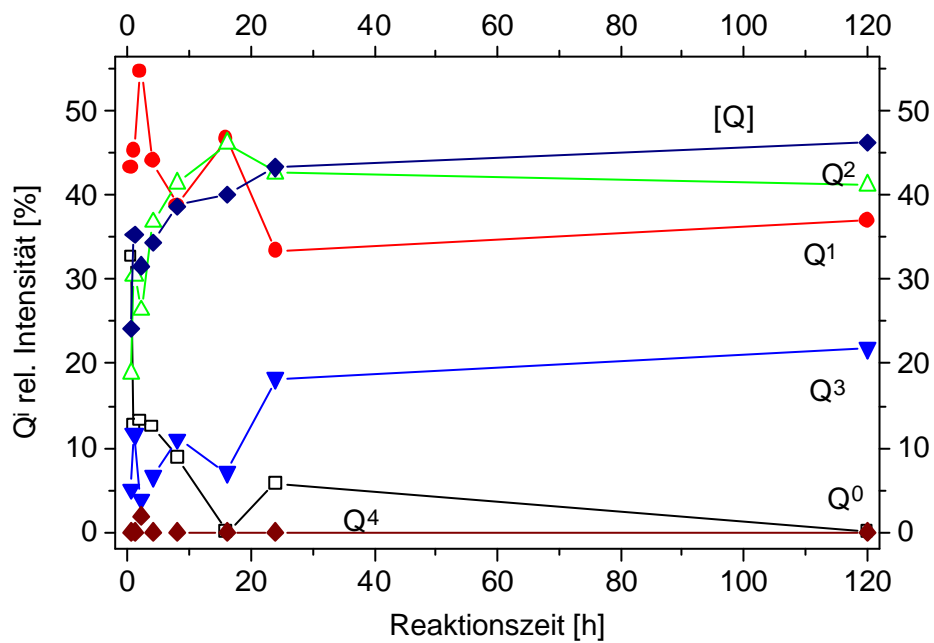


Bild 104: Q-Gruppenverteilung von MT 0,3 als Funktion der Reaktionszeit

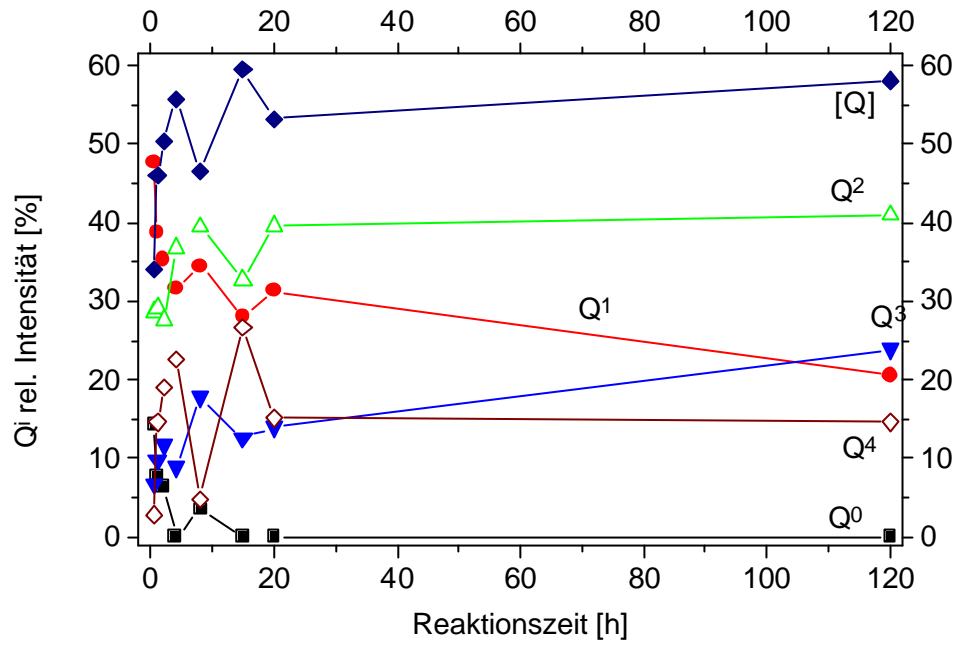


Bild 105: Q-Gruppenverteilung von MTKS 300/36-0,3 als Funktion der Reaktionszeit

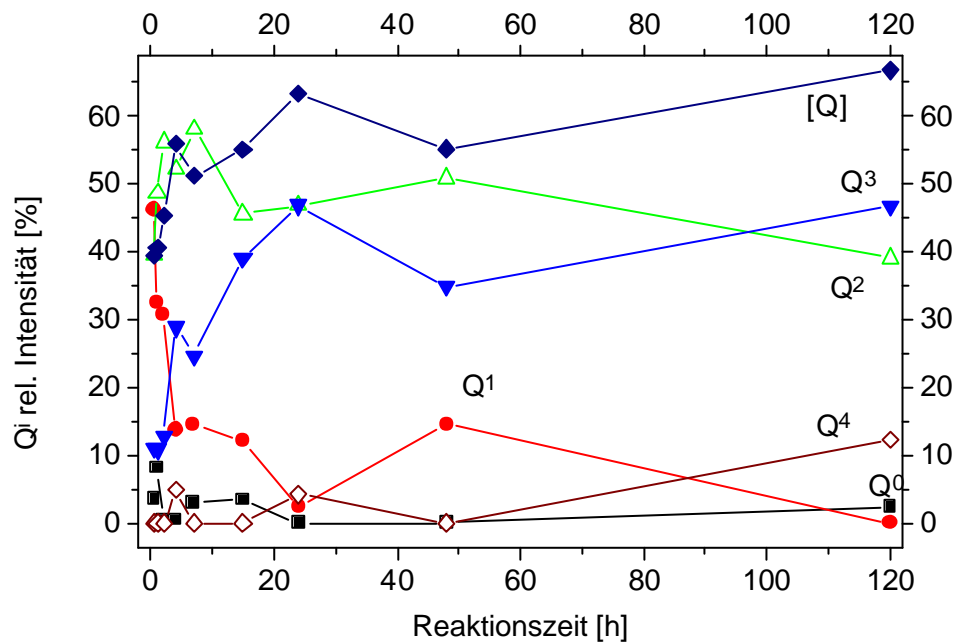


Bild 106: Q-Gruppenverteilung von MT 0,4 als Funktion der Reaktionszeit

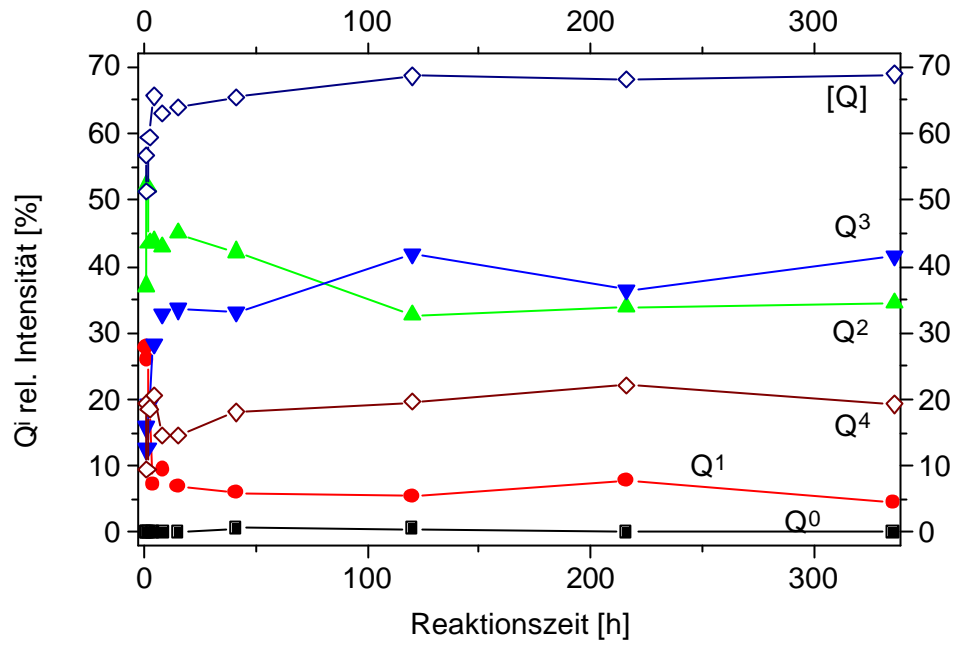


Bild 107: Q-Gruppenverteilung von MTKS 300/30-0,4 als Funktion der Reaktionszeit

7.1 Verwendete Abkürzungen

CP	Kreuzpolarisationsverfahren
DMDEOS	Dimethyldiethoxysilan
DTA	Differentialthermoanalyse
HPDEC	High power decoupling - Breitbandenkoppelung
INM	Institut für Neue Materialien gem. GmbH
MAS	Magic Angle Spinning
MTEOS	Methyltriethoxysilan
NMR	Magnetische Kernresonanz
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PTEOS	Phenyltriethoxysilan
PTMOS	Phenyltrimethoxysilan
SAXS	Small angle X-ray scattering – Röntgenkleinwinkelstreuung
TEOS	Tetraethoxysilan
TMS	Tetramethylsilan

7.2 Danksagungen

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Schmidt für die interessante Themenstellung, die Möglichkeit zur Anfertigung meiner Dissertation am Institut für Neue Materialien sowie für sein förderndes Engagement.

Herrn Prof. Dr. H. Roggendorf danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Ich danke meinen Eltern und meiner Freundin Andrea, die mit Ihrer stetigen Unterstützung und mit Ihren kleinen und großen Hilfen die Fertigstellung dieser Arbeit ermöglicht haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Roman Rupp, der durch sein Interesse und seine ständige Diskussionsbereitschaft in hohem Maße zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ebenso danke ich Herrn Dr. Axel Kalleder für die Anregungen und seine Diskussionsbereitschaft bei der Fertigstellung der Arbeit.

Herrn Diplomphysiker Bernd Kutsch danke ich für die Durchführung der SAXS-Messungen, die große Hilfe bei der Auswertung und insbesondere dafür, daß er mir das Verständnis der Röntgenkleinwinkelstreuung erleichtert hat.

Herrn Dr. D. Hoebbel danke ich dafür, daß er mit seinem reichhaltigen Erfahrungsschatz nicht nur im Bereich der NMR-Spektroskopie immer hilfsbereit war und mir wertvolle Anregungen gab.

Herrn Dr. R. Rein danke ich für seine Unterstützung bei den mechanischen Prüfungen und für die Vermittlung von Einblicken in die Werkstoffprüfung.

Ich danke Herrn Dr. G. Jonschker und Herrn Dr. M. Mennig für die Betreuung und die wertvollen Anregungen zu Beginn der Anfertigung meiner Arbeit.

Ich danke auch allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt des INM für die Hilfsbereitschaft und die Verwirklichung meiner „Sonderwünsche“.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dipl. Ing. Andreas Gier, Herrn Dipl. Chem. Andreas Frantzen und Herrn Dipl. Ing. Rainer Kreuzer für die unvergleichliche Atmosphäre in T 3.02.

Ich danke allen netten INM-Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen für das freundliche Arbeitsklima.

8 LITERATUR

- 1) Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry. Vol A11, 5th, completely revised edition 1988, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim
- 2) H.-G. Elias: Makromoleküle - Technologie: Rohstoffe, Industrielle Synthesen, Polymere, Anwendungen. 5., völlig Neubearb. Aufl., Verlag Hüthig, Basel, 1992
- 3) DE 3937472 A1: Dämmstoff aus Mineralwolle und Kieselgurbindemittel sowie Herstellungsverfahren. Anmelder: F. Willich Dämmstoffe + Zubehör GmbH & Co, 4600 Dortmund, Erfinder: G. Leske, 4630 Bochum, 13.06.1990
- 4) G. Habenicht, Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen. 2., völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Verlag Springer, Berlin 1990
- 5) G. Fauner, W. Endlich: Ein Beitrag zur Systematisierung von Klebstoffen und der Verklebbarkeit von Werkstoffen. Adhäsion 20 (1976), 240-244, 285-288
- 6) R. Köhler: Zur Systematik der Klebstoffe. Adhäsion 8 (1964), 160-164
- 7) R. Köhler: Zur Systematik der synthetischen Klebstoffe. Kunstst. 48 (1958), 441-444
- 8) W. Brockmann: Anwendungsmöglichkeiten des Metallklebens unter besonderer Berücksichtigung neuartiger, warmfester Klebstoffe. DFBO-Mitt. 22 (1972) 3, 54-58
- 9) P.M. Hergenrother: High-Temperature Adhesives. Chemtech 14 (1984), 496-502
- 10) B. Vollmert: Wärmebeständige Polymere. Kunstst. 56 (1966) 680-694
- 11) M. Grimberg: Neuartige Silikonkleber. Adhäsion 8 (1964), 207-212
- 12) D.F. Merrill: Silicone PSA's: Types, Properties and Uses. Adhes. Age 22 (1979) 3, 39-41
- 13) H. Reuther: Über Siliconklebstoffe - Sinn und Grenzen ihrer Anwendungen. Plaste u. Kautsch. 22 (1975) 513-514
- 14) Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985
- 15) B.G. Achhammer, M. Tryon, G.M. Kline: Beziehungen zwischen chemischer Struktur und Beständigkeit Polymerer. Kunstst. 49 (1959), 600-608
- 16) DT 2617601 A1: Wärmedämmstoff. Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen, Erfinder: Dr. J. Adlkofer, 6700 Ludwigshafen, Dr. B. Leutner, 6710 Frankenthal, 1977
- 17) DE 2942087 A1: Wärmeisoliertkörper sowie Verfahren zu seiner Herstellung. Anmelder: Grünzweig + Hartmann Glasfaser AG, 6700 Ludwigshafen, Erfinder: H. Kummermehr, 6700 Ludwigshafen, 30.04.1981
- 18) EP 0307315 A1 und B1: Panneaux composites thermoformés. Anmelder: Isover Saint-Gobain, F-92400 Courbevoie, Erfinder: A. De Sech, P.-F. Boilly, R. Gest, P. Egly, 15.03.1989
- 19) DE 3010457 A1: Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Massen mit einem günstigen Verhältnis vom Raumgewicht zur Festigkeit. Anmelder und Erfinder: H. Litwin, 4570 Quakenbrück, 24.09.1981

-
- 20) DE 2714889, Bindemittel auf Basis von Alkalisilikatlösungen, Anmelder: Henkel, Erfinder: Freyhold, H.v., Pesch, W., 02.04.1977
 - 21) DDR Pat. 146797, Bindemittel für die Herstellung keramischer Maskenformen, Anmelder: VEB Kombinat Gießereianlagenbau, Erfinder: Gelsinnus, G., Liesch, G., Horn, G., 04.03.1981
 - 22) US 5545253, Binder for storable coating compositions, Anmelder: Fa. Hüls, Marl, Erfinder: Edelmann, R., Schnippering, F., Fliedner, C., Matthes, R., 1996
 - 23) US 5186743, Low volatile organic content hybrid silica binder, Anmelder: Akzo, Erfinder: Flasch, J.R., Adrian, M., 1990
 - 24) DE 2037154, Bindemittel für Präzisionsgießformen, Anmelder: Monsanto Co., Erfinder: Teicher, H., Marotta, R., 1970
 - 25) BR 768232
 - 26) US 2842445, Binding liquid for molds used in precision casting, Anmelder: Rolls Royce, 1958
 - 27) US 3576652, Bonding liquids for refractory material, Anmelder: Monsanto, Erfinder: Teicher, H., Marotta, R., 1971
 - 28) US 3682668, Organic-inorganic silicate binder for refractory processes, Erfinder: Fujita, T. et al., 1972
 - 29) US 3961968
 - 30) US 4378996
 - 31) US 3898090, Foundry mold and core compositions, Anmelder: Dow Corning Corp., Midland, Mich., Erfinder: Clark, H.A., 1974
 - 32) US 5223030, Hybrid binder having reduced organic solvent content for use in refractory molds, Anmelder: Akzo, 1993
 - 33) EP 0207864, Binders for manufacture of precision casting molds, Anmelder: Nissan Chemical Ind., Erfinder: Watanabe, Y. et al., 1987
 - 34) EP 0242798 A2: Wässerige Emulsionen von Organopolysiloxan und Verwendung solcher Emulsionen. Anmelder: Wacker-Chemie GmbH, D-8000 München, Erfinder: Dr. H. Mayer, H. Wilhelm, Dr. B. Deubzer, 28.10.87
 - 35) EP 0068671 A2: Siloxane compositions and process for treatment of materials. Anmelder: Dow Corning Limited, South Glamorgan, Wales, Großbritannien, Erfinder: P.J. Clark, N.J. Whitfield, S.K. Lucas, J.G.C. Price, 05.01.1983
 - 36) H.E. Bergna: The Colloid Chemistry of Silica. Advances in Chemistry Series 234, American Chemical Society, Washington DC, 1994
 - 37) P. Judeinstein; C. Sanchez: Hybrid materials: An alternative to glasses ?
 - 38) H. Schmidt: Werkstoffe aus organisch modifizierten Silicaten. Umschau 6 (1985), 346-349
 - 39) M. Mennig, G. Jonschker und H. Schmidt, SPIE Vol. 1758, Sol-Gel Optics II (1992), 125
 - 40) A. Gier, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 1995
 - 41) L. W. Kelts, N. J. Effinger und S. M. Melpolder, J. Non-Cryst. Solids 83 (1986) 353

-
- 42) I. Hasegawa et al., Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition, Vol. 98-655 (1990) 35-39
 - 43) I. Hasegawa, J. Sol-Gel Sci. Technol. 1, 57-63 (1993)
 - 44) I. Hasegawa, J. Sol-Gel Sci. Technol. 2, 127-130 (1994)
 - 45) G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Dritte, durchgesehene Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1987
 - 46) H. Schmidt, H. Scholze und A. Kaiser, J. Non-Cryst. Solids 63 (1984) 1
 - 47) J.C. Brown, P.N. Pusey, J.W. Goodwin, R.H. Ottewill, J. Phys. A: Math. Gen.8 (1975) 664
 - 48) G. Jonschker, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes
 - 49) D. W. Schaefer und K. D. Keefer, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 32, Elsevier Science Publishing Co., 1984
 - 50) J. Fricke und A. Emmerling in Structure and Bonding 77, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992
 - 51) F. Surivet, T. Lam und J. Pascault, Macromolecules 25 (1992), 5742-5751
 - 52) C. Mai, F. Livet und G. Vigier, Metallurgica 15 (1981), 1179-1182
 - 53) H. E. Bergna, The Colloid Chemistry of Silica, s. 28 ff, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1994
 - 54) A. Burgath, H. Frey, GIT Labor-Fachzeitschrift 5 (1998) 516-520
 - 55) E. Konrad, O. Bächle, R. Signer, Ann. 474 (1929) 276
 - 56) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition, 1995-96, CRC Press
 - 57) A. Yoshida, Y. Watanabe, M. Andoo und K. Tanimoto, A Method for Preparing New Elongated-Shaped Silica Sols, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64 (1991), 1682-1683
 - 58) M.L. Huggins, J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) 2716
 - 59) S. Sakka und K. Kamiya, J. Non-Crystalline Solids 48 (1982) 31-46
 - 60) M.L. Huggins: The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. IV Dependence on Concentration. J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) 2716-18
 - 61) Eine neue Methode zur Bestimmung der Klebrigkeit (Tack), S. Lombard und P. Borg, Adhäsion 1978, S. 338-339
 - 62) Ein Beitrag zur Klärung der Adhäsionsmechanismen von Haftklebstoffen, R. Hüther, Aachen: Shaker, 1995, zugl.: Kaiserslautern, Univ., Diss., 1995, ISBN 3-8265-0840-8
 - 63) Tack, Known by many names, it's difficult to define, J. Johnston, Adhes. Age, Nov. 1983, S.34-38
 - 64) Persönliche telefonische Mitteilung von Herrn Dr. Kahl, Mitarbeiter der „Tesa“-Forschung der Beiersdorf AG
 - 65) C. J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel-Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing, Academic Press Inc., 1990
 - 66) W. Stöber, A. Fink und E. Bohn, J. Colloid and Interface Sci., 26 (1968), 62-69

-
- 67) S. Sakka in *Better Ceramics Through Chemistry*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark und D.R., Ulrich (North-Holland, New York, 1984) p 91
 - 68) S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita und Y. Yamamoto, *J. Non-Crystalline Solids*, 63 (1984), 223-235
 - 69) W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1968
 - 70) G. Jonschker, Dissertation, Universität des Saarlandes, 1998
 - 71) DIN 4102 Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen, Teil 1, Baustoffe - Begriffe, Anforderungen und Prüfungen, Mai 1981, Beuth Verlag, Berlin
 - 72) DIN 50359-1 Universalhärteprüfung, Entwurf Oktober 1996
 - 73) R. Rein, Jahrestätigkeitsbericht 1993 des Instituts für Neue Materialien, Saarbrücken
 - 74) W. C. Oliver und G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564
 - 75) M. F. Doerner und W. D. Nix, *J. Mater. Res.* 1 (1986) 601
 - 76) N. De Jaeger et al., *Particle Sizing by Photon Correlation Spectroscopy, Part. Part. Syst. Charact.* 8 (1991), 179-186