

**Synthese und Charakterisierung anorganisch-organischer  
Beschichtungsmaterialien auf der Basis von  
3-Isocyanatopropyltriethoxysilan**

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

von  
Martin Kluge

Saarbrücken  
2005

Tag des Kolloquiums:	06.06.2006
Dekan:	Prof. Dr. K. Hegetschweiler
Erster Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Schmidt
Zweiter Berichterstatter:	Prof. Dr. W.F. Maier
Vorsitzender:	Prof. Dr. U. Kazmaier
Beisitzer:	Dr. F. Aubertin

---

## KURZFASSUNG

---

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden urethanbasierte anorganisch-organische Beschichtungsmaterialien auf der Basis von 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan (ICPTES) hergestellt. Der Syntheseweg erfolgte über die Blockierung des ICPTES und die Umsetzung mit verschiedenen aliphatischen und aromatischen Alkoholen. Neben den grundlegenden Untersuchungen zur anorganisch-organischen Netzwerkbildung dieser Materialien wurden über die Ermittlung mechanischer Kenndaten und der Korrelation mit praxisrelevanten Prüfmethode Struktur-Eigenschaftsbeziehungen herausgestellt.

Hohe Universalhärten und hohe E-Moduli bei gleichzeitig hohen elastischen Anteilen führten zu Beschichtungen mit den höchsten Abrieb- und Kratzfestigkeiten. Ein System bestehend aus einem 1,2,4-Triazol blockierten ICPTES-Addukt und Trimethylolpropan wurde ausgewählt und bezüglich der mechanischen Eigenschaften optimiert. Neben der Variation der Aushärteparameter wurde der Einfluß nanopartikulärer Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Durch die Optimierung des Beschichtungssystems konnten Beschichtungen mit sehr hoher Abriebbeständigkeit (1,2 mg Gewichtsverlust nach 1000 Zyklen Taber Abrader Test) im Vergleich zu rein organischen Polyurethanbeschichtungen hergestellt werden, die somit ein hohes Potential als urethanbasierte Kratzfestbeschichtungen aufweisen.

---

## ABSTRACT

---

In this work inorganic-organic coatings based on 3-isocyanatopropyltriethoxysilane (ICPTES) were developed. The synthesis was realized by blocking the ICPTES and reaction with different aliphatic and aromatic alcohols. Beside the basic investigations concerning the inorganic-organic network formation mechanical properties were determined, correlated with practical test methods and a relation between the structure and the properties of the coating matrix was established. Coatings with high hardness, high E-modulus and high elastic parts showed high abrasion and scratch resistance. A system based on a 1,2,4-triazole-ICPTES adduct and trimethylolpropane was selected and optimized concerning the mechanical properties. Coatings with very high abrasion resistance (1.2 mg weight loss after 1000 cycles Taber Abrader test) compared to pure organic polyurethane coatings were developed and therefore show high potential as scratch resistant urethane based coating materials.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ENTWICKLUNG VON HYBRIDMATERIALIEN ÜBER METALLALKOXIDE.....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>STAND DER TECHNIK .....</b>	<b>7</b>
3.1	Beschichtungen auf der Basis von Alkoxysilanen .....	7
<b>4</b>	<b>ZIELSETZUNG .....</b>	<b>13</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>15</b>
5.1	Präparative Methoden.....	15
5.1.1	Ansätze zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von ICPTES in verschiedenen Kondensationsmedien .....	16
5.1.2	Synthese der ICPTES-Addukte .....	16
5.1.2.1	Synthesen ohne Katalysator.....	16
5.1.2.1.1	<i>Synthese des ICPTES-Caprolactam-Adduktes.....</i>	<i>16</i>
5.1.2.1.2	<i>Synthese der weiteren ICPTES-Addukte .....</i>	<i>17</i>
5.1.2.2	Synthesen mit Katalysator .....	17
5.1.3	Herstellung der Beschichtungssole .....	18
5.1.3.1	Herstellung von Beschichtungssystem I-VIII .....	18
5.1.3.1.1	<i>System I.....</i>	<i>18</i>
5.1.3.1.2	<i>System II.....</i>	<i>18</i>
5.1.3.1.3	<i>System III.....</i>	<i>19</i>
5.1.3.1.4	<i>System IV .....</i>	<i>19</i>
5.1.3.1.5	<i>System V-VIII.....</i>	<i>19</i>
5.1.3.2	Herstellung von Beschichtungssystem A-D.....	19
5.1.3.3	Variation von System B mit Tetraethoxysilan .....	20
5.1.3.4	Variation von Beschichtungssol B mit SiO <sub>2</sub> -Nanopartikeln.....	21
5.2	Beschichtungstechnik.....	21
5.2.1	Substratmaterialien .....	21
5.2.2	Vorbehandlung der Substrate.....	22
5.2.3	Beschichten der Substrate.....	22
5.3	Charakterisierungsmethoden.....	23
5.3.1	Spektroskopische Methoden .....	23
5.3.1.1	Flüssig-NMR-Spektroskopie .....	23
5.3.1.1.1	<i><sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie .....</i>	<i>23</i>
5.3.1.1.2	<i><sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie .....</i>	<i>23</i>
5.3.1.1.3	<i><sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie .....</i>	<i>23</i>

5.3.1.2	Festkörper-NMR-Spektroskopie .....	24
5.3.1.2.1	<sup>29</sup> Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie .....	24
5.3.1.2.2	<sup>13</sup> C-Festkörper-NMR-Spektroskopie .....	24
5.3.1.3	Massenspektroskopie .....	24
5.3.1.4	FT-Infrarotspektroskopie .....	24
5.3.2	Thermoanalytische Methoden .....	25
5.3.2.1	Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie .....	25
5.3.3	Mechanische Methoden .....	26
5.3.3.1	Universalhärtemessungen .....	26
5.3.3.2	Nano-Scratch-Test-Messungen .....	29
5.3.3.3	Taber-Abrader-Test .....	30
5.3.4	Morphologische Messungen .....	30
5.3.4.1	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) .....	30
5.3.4.2	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM) .....	31
5.3.4.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	32
5.3.5	Weitere Meßmethoden .....	32
5.3.5.1	Schichtdickenbestimmung .....	32
5.3.5.2	Gitterschnittprüfung / Tape Test .....	32
5.3.5.3	Zetapotentialmessungen .....	32
<b>6</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>33</b>
6.1	3-Isocyanatopropyltriethoxysilan als Komponente für anorganisch-organische Hybridmaterialien .....	33
6.1.1	Grundlegende Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von ICPTES in verschiedenen Kondensationsmedien bezüglich Ausbildung des anorganischen Netzwerkes und Umsetzung der NCO-Funktion .....	33
6.2	Entwicklung anorganisch-organischer Beschichtungsmaterialien aus blockierten 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan-Addukten .....	45
6.2.1	Schutzgruppenauswahl für 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan .....	47
6.2.2	Synthese und Charakterisierung der geblockten Isocyanatopropyltriethoxysilan-Addukte .....	48
6.2.3	Bestimmung der Deblockierungstemperaturen der Isocyanatopropyltriethoxysilan-Addukte mittels thermogravimetrischer Analyseverfahren .....	53
6.2.4	Bestimmung der Deblockierungstemperaturen der blockierten ICPTES-Addukte mittels FT-Infrarotspektroskopie .....	58
6.2.5	Bestimmung der minimalen Aushärtetemperaturen .....	62
6.2.6	Einfluß der anorganischen Vorvernetzung auf die Deblockierungsreaktion der Addukte .....	65
6.2.7	Organische Vernetzungsreaktion der blockierten ICPTES-Addukte .....	67
6.2.8	Einfluß von Katalysatoren auf die ICPTES-Addukte .....	74
6.2.9	Untersuchungen zur anorganischen Netzwerkbildung der geblockten	

---

ICPTES Derivate mittels $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie .....	79
6.2.9.1 <i>Anorganische Vernetzung des ICPTES-Caprolactam-Adduktes in Abhängigkeit der Reaktionszeit</i> .....	80
6.2.9.2 <i>Anorganische Vernetzung des ICPTES-Caprolactam-Adduktes in Abhängigkeit von der Wassermenge</i> .....	82
6.2.9.3 <i>Anorganische Vernetzung des ICPTES-Caprolactam-Adduktes im System BCAPPENT</i> .....	84
6.2.9.4 <i><math>^{29}\text{Si}</math>-NMR-Festkörperuntersuchungen am System BCAPPENTV</i> .....	86
6.2.9.5 <i>Einfluß des Blockierungsmittels auf die anorganische Kondensation</i> .....	87
6.3 Beschichtungsmaterialien auf der Basis der geblockten ICPTES-Derivate .....	89
6.3.1 Haftungsuntersuchungen auf verschiedenen Metallsubstraten.....	92
6.3.2 Mechanische Eigenschaften der Beschichtungssysteme A-D .....	96
6.3.2.1 <i>Universalhärtemessungen an System A-D</i> .....	96
6.3.2.2 <i>Taber-Abrader-Test der Beschichtungen A-D</i> .....	99
6.3.2.3 <i>Nano-Scratch-Test der Beschichtungen A-D</i> .....	102
6.3.3 Mechanische Eigenschaften von Beschichtungssystem B.....	104
6.3.3.1 <i>Einfluß der Aushärtetemperatur auf Beschichtungssystem B</i> .....	104
6.3.3.2 <i>Einfluß von TEOS auf die mechanischen Eigenschaften von System B</i> .....	109
6.3.3.3 <i>Untersuchungen zur Modifizierung von ICPTES-Triazol mit nanoskaligen SiO<sub>2</sub>-Partikeln</i> .....	114
6.3.3.3.1 <i>Stabilitätsuntersuchungen mit Hilfe von Zetapotentialmessungen</i> .....	118
6.3.3.3.2 <i>Morphologische Untersuchungen</i> .....	121
6.3.4 Untersuchungen zur Modifizierung von ICPTES-Triazol mit GPTES und nanoskaligen SiO <sub>2</sub> -Partikeln .....	127
<b>7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....	<b>135</b>
<b>8 ANHANG</b> .....	<b>138</b>
<b>9 LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>153</b>

## Verzeichnis der Abkürzungen

A/o	Anorganisch-organisch
ATR	Abgeschwächte Total Reflektion
BACXPENTV	Beschichtungssystem aus ICPTES-Acetonoxim vorhydrolysiert und 1,5-Pentandiol
BCAPPENT	Beschichtungssystem aus ICPTES-Caprolactam und 1,5-Pentandiol
BCAPPENTV	Beschichtungssystem aus ICPTES-Caprolactam vorhydrolysiert und 1,5-Pentandiol
bICPTES	Blockiertes 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan
BTRIAZPENTV	Beschichtungssystem aus ICPTES-1,2,4-Triazol vorhydrolysiert und 1,5-Pentandiol
BPA	2,2-Bis-4-hydroxyphenylpropan
Co(II)acac	Cobalt(II)acetylacetonat
Co(III)acac	Cobalt(III)acetylacetonat
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DMA	Dynamisch mechanische Analyse
DMF	Dimethylformamid
DMP	3,5-Dimethylpyrazol
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	dm/dt Differentielles Meßsignal
DBZDAc	Dibutylzinndiacetat
DBZDL	Dibutylzinndilaurat
EtOH	Ethanol
FT-IR	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie
GPTS	3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan
GPTES	3-Glycidylxypropyltriethoxysilan
GT/TT	Gitterschnitt/Tape Test
H-REM	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie
ICPTES	3-Isocyanatopropyltriethoxysilan
ICPTMS	3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan
KG	Kondensationsgrad
MAPTMS	Methacryloxypropyltrimethoxysilan
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
PU/S	Polyurethan-Nanokomposit
PUR	Polyurethan
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
System A	Beschichtungssystem aus ICPTES-Triazol mit 1,5-Pentandiol
System B	Beschichtungssystem aus ICPTES-Triazol mit 1,1,1-Trishydroxymethylpropan
System C	Beschichtungssystem aus ICPTES-Triazol mit Trishydroxyphenylethan
System D	Beschichtungssystem aus ICPTES-Triazol mit 2,2-Bis-4-hydroxyphenylpropan

TEA	Triethylamin
TEOS	Tetraethoxysilan
TG	Thermogravimetrie
THPE	Trishydroxyphenylethan
TMP	1,1,1-Trishydroxymethylpropan
TMOS	Tetramethoxysilan
TMS	Tetramethylsilan
Quinu	Quinuclidin
Znacac	Zinkacetylacetonat-Hydrat

# 1 Einleitung und allgemeine Zielsetzung

Die Ausstattung von Werkstoffoberflächen mit funktionellen Beschichtungen zum Schutz vor äußeren Einflüssen, wie z.B. mechanischen oder korrosiven Beanspruchungen gewinnt in zunehmendem Maße an Bedeutung.

Die Anforderungen an die Materialien sind vielfältig und haben im Laufe der Zeit zu einer Vielzahl von Beschichtungsmaterialien geführt. Neben rein organischen Materialien finden hierbei auch keramische, metallische oder Verbund- bzw. Kompositmaterialien Verwendung. Zur Klasse der Kompositmaterialien gehören auch die anorganisch-organischen Hybridmaterialien auf der Basis des Sol-Gel-Prozesses. Diese Materialien finden bereits Anwendung in den verschiedensten Bereichen der Oberflächentechnik. Verbesserte mechanische und chemische Beständigkeit ist hierbei ein Hauptcharakteristikum, wobei die heutigen Hybridmaterialien oftmals einen Kompromiß zwischen Elastizität und Abriebfestigkeit darstellen. Durch den Einsatz solcher Hybridmaterialien konnte bereits die Abrieb- und Kratzfestigkeit von Polymeroberflächen deutlich verbessert werden [1, 2].

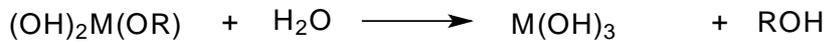
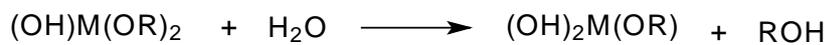
Im Bereich der klassischen Beschichtungsstoffe nehmen organische Polyurethansysteme (PUR) durch ihre außergewöhnlichen Eigenschaften eine dominierende Rolle ein. Die große Anzahl verfügbarer Polyisocyanate und Polyole erlaubt eine Vielfalt von Formulierungen wie sie bei keiner anderen Bindemittelklasse möglich ist. Das Anwendungsspektrum der Polyurethane ist daher sehr weit gefächert und reicht von Schaumstoffen und Elastomeren bis hin zu einer Vielzahl von Beschichtungen im Automobil- und Industrielackierbereich. Die Variation der chemischen Zusammensetzung ermöglicht die Herstellung von PUR-Beschichtungen mit einstellbarem Eigenschaftsprofil bezüglich Kratz-, Abrieb- und Schlagfestigkeit, zudem haften sie im allgemeinen sehr gut auf verschiedensten Substraten und besitzen hervorragende Glanz- und Witterungsbeständigkeit [3]. Die hervorragenden Grundeigenschaften der organischen PUR-Beschichtungen zeigen das Potential der Polyurethanchemie für die Entwicklung neuer anorganisch-organischer Hybridmaterialien auf. Ziel dieser Arbeit ist es daher, aufbauend auf den klassischen polyurethanbasierten Materialien und den anorganisch-organischen Hybridwerkstoffen auf der Basis des Sol-Gel-Prozesses, grundlegende Untersuchungen zu den Synthesemöglichkeiten anorganisch-organischer Polyurethanmaterialien durchzuführen. Hierbei wird das Organosilan 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan (ICPTES) zur Herstellung der urethanbasierten anorganisch-organischer Hybridmaterialien verwendet, da es neben der Ausbildung von Urethanstrukturen die Möglichkeit zur Ausbildung anorganischer Netzwerke über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen besitzt. Es lassen sich somit Hybridmaterialien herstellen, in denen organische und anorganische Bestandteile kovalent miteinander verbunden sind.

Über die grundlegende Untersuchung der Einflußgrößen, die zur Ausbildung eines anorganisch-organischen Netzwerkes aus ICPTES führen, soll zunächst festgestellt werden, auf welche Weise ein anorganisch-organisches Polyurethansystem herstellbar ist, welches als Beschichtungsmaterial verwendet werden kann. Weiterführend liegt das Hauptaugenmerk der Untersuchungen auf den mechanischen Eigenschaften ausgewählter Systeme, die hinsichtlich der Einflußgrößen auf Kratz- und Abriebfestigkeit untersucht werden sollen. Schließlich soll der Einbau von Nanopartikeln in eine anorganisch-organische Urethanmatrix untersucht werden, um somit letztendlich zu einem neuartigen Nanokompositmaterial zu gelangen, welches die Vorteile der Urethan- und Sol-Gel-Chemie in sich vereint.

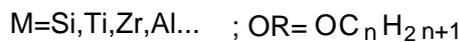
## 2 Entwicklung von Hybridmaterialien über Metallalkoxide

Die Synthesemöglichkeiten anorganisch-organischer Hybridmaterialien über den Sol-Gel-Prozeß sind in den letzten Jahren intensiv erforscht worden. Neben rein physikalischen Verknüpfungen (van der Waals, ionische oder Wasserstoffbrücken-bindungen, hydrophobe-hydrophile Wechselwirkungen), die durch die Mischung der organischen und anorganischen Phase im Nanometer bzw. Submikrometerbereich entstehen, können auch kovalente Bindungen zwischen den Komponenten auftreten. Die Eigenschaften des resultierenden Materials ist dann nicht nur durch die Summe der individuellen Verteilung beider Phasen gegeben, sondern häufig spielt dann die innere Grenzfläche eine dominierende Rolle [4]. Kovalente oder ionisch-kovalente Bindungen zwischen organischer und anorganischer Matrix sind in anorganisch-organischen Precursoren, den Metallalkoxiden verwirklicht. Neben Alkoxygruppen, die zur Ausbildung des anorganischen Netzwerkes befähigt sind, enthalten diese Verbindungen stabile organometallische Bindungen. Organisch modifizierte Alkoxysilane stellen die einfachsten Vertreter diese Materialklasse dar. Die Synthese anorganisch-organischer Hybridmaterialien aus diesen Metallalkoxiden lässt sich über den Sol-Gel-Prozeß durchführen, der den Aufbau anorganischer Netzwerke unter milden Reaktionsbedingungen ermöglicht. Die Hydrolyse und Kondensation dieser Verbindungen führt zunächst zu einem Solzustand, bei dem die einzelnen Hydrolyse- und Kondensationsspezies in kolloidaler Lösung vorliegen und sich gegenseitig nicht berühren (Inkohärenz), das gesamte System ist flüssig oder fließfähig. Die einzelnen Spezies wachsen weiter, bis sie sich berühren und durch weitere Kondensation miteinander vernetzen, es kommt zur Ausbildung von makromolekularen Netzwerken, die als Gel bezeichnet werden. Im Gelzustand sind sowohl das Dispersionsmittel als auch die vernetzten Strukturen gegenseitig miteinander verbunden (Kohärenz). Der Sol-Gel-Prozeß kann formal in Hydrolyse und Kondensationsreaktion unterteilt werden. Die Hydrolysereaktion erfolgt in mehreren Stufen, die Kondensation kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. In Bild 2.1 ist der vereinfachte Mechanismus der Sol-Gel-Reaktion für ein Trialkoxysilan dargestellt. Die Reaktionsbedingungen beeinflussen die Bildung der einzelnen Spezies erheblich, so daß die Struktur und Morphologie der entstehenden Netzwerke stark variieren kann [5].

1. Hydrolyse:



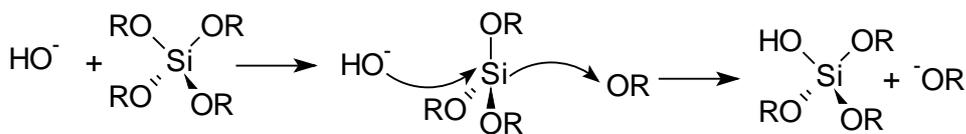
2. Kondensation:



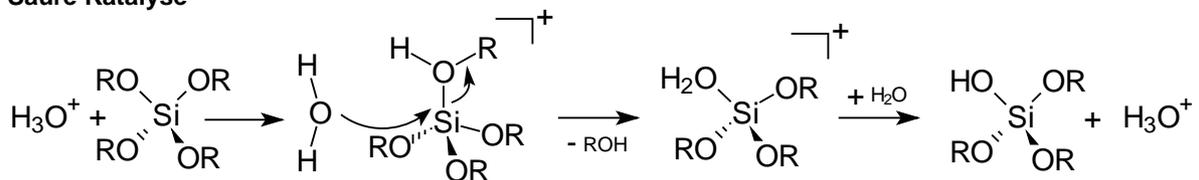
**Bild 2.1:** Die Hydrolyse und Kondensationsreaktionen eines Trialkoxysilans im Sol-Gel-Prozeß.

Aufgrund der relativ geringen Elektrophilie des Siliciums und der resultierenden Alkoxide werden die Hydrolyse und Kondensationsgeschwindigkeiten häufig durch Zugabe von sauren, basischen oder nukleophilen Katalysatoren erhöht. Die hiermit einhergehende Änderung der pH-Werte hat direkten Einfluß auf die Ausbildung des anorganischen Netzwerkes. Die Mechanismen der sauren und basischen Katalyse sind in Bild 2.2 dargestellt.

**Basische Katalyse**



**Saure Katalyse**

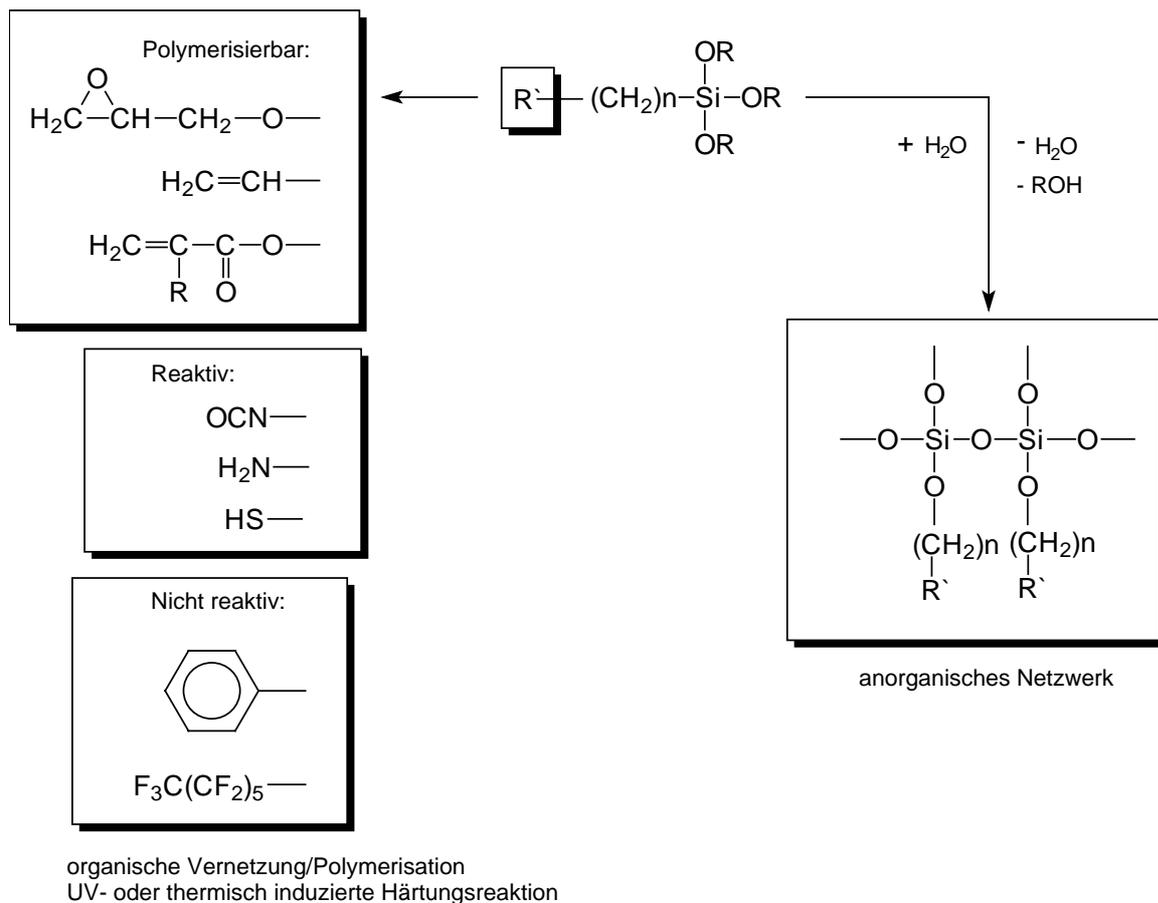


**Bild 2.2:** Mechanismus der basischen und sauren Katalyse von Metallalkoxiden.

Bei der basischen Katalyse erfolgt eine nukleophile Substitution von  $-OR$  durch  $-OH$ . Die Geschwindigkeit des nukleophilen Angriffs hängt dabei von der Elektronendichte am Reaktionszentrum und von der Größe des Substituenten R ab. Man erhält im allgemeinen

Clusterstrukturen aus kolloidalen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln. Bei der sauren Katalyse erfolgt zunächst die Protonierung einer Alkoxygruppe mit anschließender nukleophiler Substitution unter Anlagerung eines Wassermoleküls und Abpaltung eines Alkohol-Moleküls. Durch einen Deprotonierungsschritt erhält man  $(\text{RO})_3\text{Si-OH}$ -Einheiten, die sofort zu Siloxanen kondensieren. Im sauren Medium bilden sich daher vorwiegend leicht vernetzte dreidimensionale Netzwerkstrukturen aus.

Durch gezielte Steuerung der Reaktionsparameter, die starken Einfluß auf die Strukturbildung haben, lassen sich somit aus den Metallalkoxiden eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien herstellen [6]. Organofunktionelle Silane als Netzwerkbildner werden sehr häufig für die Darstellung von Hybridmaterialien verwendet. Diese Silane, die industriell hauptsächlich als Haftvermittler in Faser-verstärkten Polymeren Verwendung finden [7], können aufgrund ihrer verschiedenen organischen funktionellen Gruppen, wie z.B. Methylmethacryl-, Vinyl-, Amino- oder Epoxygruppen direkt zur Herstellung anorganisch-organischer Beschichtungsmaterialien genutzt werden, wie in Bild 2.3 gezeigt.



**Bild 2.3:** Multifunktionelle Alkoxysilane für a/o-Hybridmaterialien (nach [12]).

Nach thermisch- oder UV-induzierter Härtung resultieren dann Hybridmaterialien mit Struktureinheiten, die gängigen Polymeren entsprechen. Diese Materialien werden in der Literatur als ORMOSILe (**O**rganically **m**odified **S**ilanes) oder ORMOCERe (**O**rganically **m**odified **C**eramics) bezeichnet [8-11]. Ein weiterer Schritt ist die Einbindung von Nanopartikeln in diese anorganisch-organischen Matrices, man erhält sogenannte Nanokompositmaterialien (Nanomere<sup>®</sup>). Hierbei lassen sich festkörperphysikalische Eigenschaften der Nanopartikel, wie z.B. Brechungsindex, Halbleitereigenschaften, Härte oder katalytische Eigenschaften in die Matrix einbringen. Aufgrund der geringen Rayleigh-Streuung der Nanopartikel lassen sich so Beschichtungen mit hoher Transparenz darstellen.

### 3 Stand der Technik

In den letzten Jahren ist die Entwicklung anorganisch-organischer Hybridmaterialien über Alkoxysilane stetig vorangetrieben worden. Im folgenden werden Forschungsarbeiten beschrieben, die sich neben grundlegenden Untersuchungen mit der Applikation solcher Systeme als Beschichtungsmaterial befassen und in denen das Alkoxysilan eine matrixbildende Funktion einnimmt.

#### 3.1 Beschichtungen auf der Basis von Alkoxysilanen

Epoxybasierte Silane werden sehr häufig zur Herstellung anorganisch-organischer Hybridmaterialien verwendet. Insbesondere für Kunststoffe gibt es seit längerer Zeit Bestrebungen die Abrieb- und Kratzfestigkeit durch Beschichtungen unter Verwendung von Epoxysilanen zu erhöhen. Bereits 1976 wird von Sandvig in US 4042749 ein System bestehend aus Titanetraaisopropylat und 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan (GPTS) als abriebfeste Beschichtung beschrieben, welches auf Kunststoffsubstraten eine Abriebfestigkeit in einem oszillierenden Abrader Test (Eigenkonstruktion) von bis zu 30 p.s.i. (pounds per square inch) aufweist. Die Härtingszeit beträgt jedoch 16 Stunden bei 75°C, desweiteren wird keine Hydrolyse der Komponenten, insbesondere des GPTS zum gezielten Aufbau eines anorganischen Netzwerkes durchgeführt [13].

Zur Kratzfestbeschichtung von Kunststoffbrillengläsern aus CR<sup>39</sup> wurde von Schmidt et al. ein System aus GPTS, Metalltetraalkoxiden (Metall=Titan, Zirkon, Aluminium) und Tetramethoxysilan (TMOS) hergestellt, welches Ritzhärten von bis zu 50 g bei Schichtdicken von  $\geq 10 \mu\text{m}$  aufweist [14]. Mehrere Patente beschreiben ebenfalls Kratzfestbeschichtungen für Kontaktlinsen unter Einsatz derartiger Systeme [15-17]. Yoldas et al. beschreibt ein System, welches durch Einsatz geringer Wassermengen, die bei der Hydrolyse des GPTS verbraucht werden, eine Kokondensation mit Tetraethyltitanat ermöglicht. Anschließend kann das System als wasserbasiertes System auf Polycarbonat gehärtet werden. Nach einem nicht näher spezifizierten Bayer Test (300 Zyklen) beträgt der Streulichtverlust lediglich 2.1%, während unbeschichtetes Polycarbonat einen Verlust von 60-65% aufweist. Das System wird jedoch recht aufwendig gehärtet (Lufttrocknung 30 Minuten, 1 Stunde Aufheizen von 40 auf 130°C, 3 Stunden Härtung bei 130°C) [18].

Neben den Metallalkoxiden führte der Einsatz von nanoskaligen Metalloxiden ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) zu einer weiteren Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in diesen Systemen. Mehrere Patente beschreiben Kratzfestbeschichtungen für Kontaktlinsen unter Einsatz nanoskaliger Partikel. White et al. verwendet hydrolysiertes GPTS, Metallalkoxide

und Aluminiumkomplexe, sowie kolloidales Siliciumdioxid als Füllerkomponente um eine weitere Erhöhung der Kratzfestigkeit zu erzielen. Im Bayer- und Stahlwolletest konnten so hohe Abriebfestigkeiten erreicht werden, wobei hier Härtingszeiten bei 100-150°C von mehreren Stunden nötig waren [19]. Insbesondere mit nanoskaligem Böhmit (AlOOH) konnten Epoxysilan-basierte Beschichtungen mit hoher Kratzfestigkeit hergestellt werden, die eine Kratzfestigkeit von 120 g (modifizierter Erichsen-Test) aufweisen [20-22]. Die hohe Kratzfestigkeit konnte hier jedoch erst bei einer Schichtdicke von 30 µm erhalten werden. Verglichen mit einem Ormocer®-Referenzsystem konnte die Kratzfestigkeit jedoch um den Faktor 6 gesteigert werden. Durch den Einsatz von fluorierten Alkoxysilanen lassen sich weitere Eigenschaften wie Antifogging oder Antisoiling einbringen [23, 24]. Ein System mit GPTS und 3-Glycidyoxypropyltriethoxysilan (GPTES) konnte nach Vorhydrolyse und Vakuumdestillation zur Reduzierung des Alkoholgehaltes mit einer wäßrigen Kieseloldispersion (Bayer Levasil® 200S) modifiziert und so ein wasserbasiertes Beschichtungssystem erhalten werden. Als Katalysator für die organische und anorganische Kondensation wurde das Aminosilan N-(2-aminoethyl-3-aminopropyl)-trimethoxysilan verwendet. Auf Polycarbonat konnten so Beschichtungen mit einem Streulichtverlust von 2-4% nach 1000 Zyklen Taber-Abraser Test (CS-10F-Rollen, 500 g Last je Rad) erhalten werden. Die Haftung war sehr gut (GT/TT 5/5) und erste Bewitterungstests über 200 Stunden zeigten keine Veränderungen der Haftungs- sowie der mechanischen Eigenschaften. Auf Aluminiumsubstraten konnte im Salzsprühstest keine Korrosion bis zu 700 Stunden festgestellt werden [25]. Nachteilig ist hier jedoch die relativ lange Aushärtung der Beschichtungen von 30 Minuten bei RT und anschließend 4 Stunden bei 130°C. Ein System aus GPTS, einem Aluminiumkomplex als Härtingkatalysator und einer alkoholischen SiO<sub>2</sub>-Dispersion ist von Leclair beschrieben. Im Stahlwolle und Bayertest zeigen sich nach Härtung bei 100°C und 3 Stunden auf optalmischen Linsen hohe Abrieb- und Kratzfestigkeiten [26]. Von Schmidt et al. wird eine Deckschicht für pulverlackierte Haushaltsgeräte beschrieben, die aus einem Vorhydrolysat aus GPTS, Tetraethoxysilan und Aluminiumtributoxyethanolat als Härtingkatalysator, sowie einem sauren Böhmitsol besteht. Es wurden Schichten auf pulverlackierte Bleche appliziert, die jedoch bei einer Härtung von 30 Minuten bei 160°C Rißbildung zeigten. Durch Zugabe von 3,4-Epoxyhexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat konnten rißfreie Schichten mit einer Schichtdicke von 6 µm erhalten werden, die im Taber Abrader Test 4 mg Gewichtsverlust (1000 Zyklen, CS-10F-Rollen, 500g Last je Rolle) zeigen und hohe Temperaturwechsel- sowie Säurebeständigkeit aufweisen [27]. Neben der thermischen Härtung, die bei allen erwähnten Systemen relativ lange Trocknungszeiten erfordert, sind UV-härtende Systeme entwickelt worden. Tarshiani et al. beschreibt Beschichtungsmaterialien bestehend aus einem Epoxysilan, einem Alkoxysilan als Vernetzungsmittel, einer kolloidalen wässrigen

SiO<sub>2</sub>-Partikeldispersion und einem UV-Photoinitiator zur kationischen Polymerisation der Epoxygruppen. Im Stahlwolle und Bayertest konnten hier gute Abrieb- und Kratzfestigkeiten erreicht werden. Nach der UV-Härtung von 30 Sekunden musste jedoch eine thermische Nachhärtung von 3 Stunden bei 105°C erfolgen [28].

Acrylatbasierte Silane werden aufgrund der Fähigkeit zur radikalischen Polymerisation für UV-härtende Beschichtungen verwendet. Sie finden daher verstärkt Einsatz in Bereichen in denen aufgrund der Temperaturempfindlichkeit des Substrates keine hohe Temperaturhärtung erfolgen kann. Von Olson et al. wurden bereits 1981 Beschichtungen für Polycarbonat bestehend aus Hexandiolacrylat, kolloidalem Siliciumdioxid, Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MAPTMS) und Photoinitiator beschrieben. Die Autoren konnten durch Variation des Mischungsverhältnisses der Komponenten eine Abriebfestigkeit im Taber Test (300 Zyklen, CS-10F, 500 g Last je Rad) von 3.9% Haze (Streulichtverlust) erreichen, während das reine Acrylatssystem 14.4 % Haze zeigte [29]. Von Gilberts et al. wurden Polyesteracrylate und Polyurethanacrylate mit Tetraethoxysilan, 3-Methacrylpropyltrimethoxysilan und einem Photoinitiator versetzt. Das Beschichtungssol wurde durch Rakelauftrag auf Polycarbonatplatten aufgetragen. Um eine Deaktivierung des Photoinitiators durch Sauerstoff zu vermeiden wurden die Schichten in einer Stickstoffatmosphäre mit UV-Strahlung gehärtet. Im Taber Test (CS 10F, 500g Last je Rad) konnten die Autoren die Abriebfestigkeit im Vergleich zu nicht beschichtetem Polycarbonat deutlich steigern. Der Transmissionsverlust nach 300 Zyklen mit dem Polyesteracrylatssystem betrug lediglich 20%, während unbeschichtetes Polycarbonat 48% Verlust aufweist. Für die anorganische Kondensation dieser Schichten ist jedoch eine aufwendige thermische Nachhärtung nötig (50°C 20 h, 90°C 1h und 4h bei 130°C). Im Falle des Polyurethanacrylates konnte nur eine sehr geringe Verbesserung der Abriebfestigkeit durch Einsatz der Alkoxysilane beobachtet werden [30].

Bei den reaktiven Alkoxysilanen, die nicht polymerisierbar sind, wird häufig eine Kombination mit polymerisierbaren Alkoxysilanen oder gängigen Polymeren angestrebt.

Hosokawa et al. beschreiben Systeme, bei denen ein OH-funktionelles Acrylat mit 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan (ICPTMS) umgesetzt wird und mit einem Kieselsäuresol (XBA-ST, 30% SiO<sub>2</sub> in organischen Lösungsmitteln, Nissan) und Photopolmerisationsinitiator ein beschichtungsfähiges Sol ergibt. Dieses urethanfunktionalisierte Acrylat wurde auf Polycarbonat zunächst 10 Minuten bei 100°C vorgehärtet und anschließend UV-gehärtet. Im Taber-Test nach 100 Zyklen (CS-10F, 500 g Last je Rad) konnte ein geringer Hazewert von  $\Delta H=0.6\%$  gemessen werden, während unbeschichtetes PC einen Wert von  $\Delta H=46,7\%$  aufwies [31]. Desweiteren beschreiben Gregorovich et al. Beschichtungen als Klarlack für den Automobilbereich, die aus Amino-, Isocyanato- und Epoxysilanen bestehen, die jeweils mit organischen Polymeren (Isocyanate, Epoxide, Carbonsäureanhydride, Carbonsäuren,

Polyole) umgesetzt wurden und sprühappliziert werden können. Eigenschaften der Beschichtungen werden jedoch nicht erwähnt [32]. Harisiades et al. konnten durch Umsetzung von Di- und Triisocyanaten mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) Harnstoffaddukte erhalten, die nach Zugabe von Diphenylsilandiol und 20% TiO<sub>2</sub>, sowie Lichtstabilisatoren nach Härtung bei 130°C und 6 Stunden auf Glas unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre sehr haffeste (> 45 kg/cm<sup>2</sup>) und witterungsbeständige Beschichtungen auf Glas ergeben. Um die Härtungszeit auf 1,5 Stunden zu reduzieren wurde Zinn(II)octoat zugegeben. Diese Beschichtung ist jedoch nicht transparent und die Synthese ist recht aufwendig (3-Stufen-Prozeß). Desweiteren wird die Umsetzung von APTES mit 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan (ICPTES) zu einem Harnstoff-Addukt beschrieben, welches nach Erhitzen mit Diphenylsilandiol und Zinn(II)octoat eine klare, leicht gelbliche Beschichtungszusammensetzung ergibt. Nach Härtung bei 130°C für 1,5 Stunden wird laut Autoren eine harte Beschichtung erhalten, die gegenüber siedendem Wasser 36 Stunden lang stabil ist. Ähnliche Ergebnisse werden mit einem Urethan-Siloxan auf Basis von ICPTES und 1,3-Pentandiol erhalten [33].

Die Funktionalisierung von Polyurethanen mit organofunktionellen Silanen wurde von Pascault et al. durch Kopplung von Polyethylenoxid mit Isophorondiisocyanat und anschließende Umsetzung mit Aminosilanen verwirklicht. Man erhält somit ein Urethanmakromonomer mit endständigen Alkoxyfunktionalitäten [34, 35], Eigenschaften dieses Materials werden jedoch nicht beschrieben. Wilkes et al. beschreibt in einem Artikel aus dem Jahr 1992 den Einsatz von ICPTES zur Herstellung abrasionsbeständiger Beschichtungen auf Kunststoffen [36]. Durch Umsetzung von ICPTES mit di und trifunktionellen aliphatischen und aromatischen Aminen und anschließender säurekatalysierter Hydrolyse und Kondensation werden beschichtungsfähige Sole erhalten und auf Polycarbonat appliziert. Die Abrasionsbeständigkeit im Taber-Test (Rollenmaterial CS 10, 250g Last) kann gegenüber unbeschichtetem PC erhöht werden. Mit Hilfe von Messungen des Transmissionsverlustes im UV-VIS-Bereich können so nach 200 Zyklen Lichtverluste von etwa 2% bei einem Diethylentriamin-funktionalisiertem ICPTES-Beschichtungssystem gemessen werden, während unbeschichtetes Polycarbonat 15 % Verlust aufweist.

Als nachteilig ist hier vor allem der zeitaufwendige Aushärteprozeß der Beschichtungen (12h Vorhärtung bei 60°C, dann 12h Härtung bei 132-142 °C) zu sehen, zudem entspricht die Methode zur Messung des Transmissionsverlustes keiner üblichen Methode zur Quantifizierung der Abriebbeständigkeit. Zur Hydrolyse und Kondensation wird eine starke Säurekonzentration (1N HCl) verwendet, so dass die Topfzeit nur wenige Minuten beträgt.

In weiterführenden Arbeiten von Wilkes et al. werden weitere Amine (4,4'-Diaminophenylsulfon, Bis(3-Aminophenoxy-4'-phenyl)phosphinoxid, 4,4'-Diaminophenylmethan) zur Funktionalisierung von ICPTES eingesetzt. Im Taber-Test (Rollenmaterial CS 10, 250 g Last) haben die Autoren eine Erhöhung der Abriebbeständigkeit gegenüber unbeschichtetem PC mit allen Beschichtungssystemen nach 200 Zyklen nachweisen können (PC beschichtet: ca. 3%, PC rein: 15%) [37, 38]. Desweiteren haben Wang und Wilkes den Einfluß von Titanisopropylat und Zirkon-n-propylat auf die Abriebbeständigkeit untersucht. Der Einbau von Zirkon-n-propylat konnte die Abrasionsbeständigkeit nochmals steigern (Transmissionsverlust nach 500 Zyklen: 1.5-2%), während mit Titanisopropylat Transmissionsverluste von 3-4% bestimmt wurden [39].

In einem Patent aus dem Jahr 1994 beschreibt Wang et al. ebenfalls abrasionsbeständige Beschichtungen auf Basis von ICPTES. Durch Cohydrolyse von Metallalkoxiden (Titanisopropylat, Zirkon-n-propylat) mit organisch modifiziertem ICPTES (Umsetzungsprodukte aus ICPTES mit 4,4'-Diaminophenylsulfon, Bis(3-Aminophenoxy-4'-phenyl)phosphinoxid, Diethylentriamin) und säurekatalysierter Hydrolyse und Kondensationsreaktion wurden beschichtungsfähige Sole erhalten und auf Kunststoffsubstraten (Polycarbonat, Polyimid) thermisch gehärtet. Im Taber-Test (Rollenmaterial CS 10) auf Polycarbonat konnten mit einer UV-VIS-Methode geringe Transmissionsverluste (3-6% beschichtet, 10% PC rein) nach 200 Zyklen gemessen werden [40]. In weiteren Arbeiten von Wilkes et al. wurden organische Aminverbindungen (Diethylentriamin, 3,3'-Iminobispropylamin) sowie einfache Diole und Triole (Ethylenglykol, Butandiol, Hexandiol, Glycerin) mit ICPTES funktionalisiert [41, 42]. Durch die zusätzliche Verwendung von Tetramethoxysilan (TMOS) ließ sich die Abriebbeständigkeit von Beschichtungen auf Polycarbonat erhöhen. Hierbei hatte jedoch nur ein Einsatz von 40-60 Gewichtsprozent TMOS im Sol eine Erhöhung der Abriebbeständigkeit der Beschichtungen im Taber-Test (Rollenmaterial CS 10, Last 250 g) zur Folge (Transmissionsverlust nach 500 Zyklen: 1.5-2 %). Neben Tetramethoxysilan wurden Aluminium-trisekündärybutylat, Titansekündärybutylat und Zirkon-n-propylat als anorganische Komponenten verwendet. Die Abrasionsbeständigkeit war jedoch wesentlich geringer als bei Verwendung von TMOS (Transmissionsverluste nach 500 Zyklen:  $\geq 3\%$ ). Von Mager et al. wurden Hybridmaterialien auf der Basis von ICPTES durch Ankopplung der Isocyanatfunktion an OH bzw. NH-funktionelle organische Polymere und anschließende Mischung mit einer Nanopartikeldispersion und Tetraethoxysilan unter Wasserzugabe erhalten. Es konnten so transparente rissfreie Beschichtungen mit erhöhter Verschleiß-beständigkeit (Bleistifthärte: 6H) hergestellt werden [43].

Neben diesen direkten Umsetzungen von ICPTES mit H-aktiven Verbindungen werden in DE 199 10876A1 Verfahren zur Herstellung bewitterungsbeständiger Beschichtung beschrieben, die auf einem blockierten 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan-Derivat beruhen [44]. Durch thermische Abspaltung des Blockierungsmittels und anschließende Reaktion mit H-aktiven Reaktionspartnern konnten die Autoren in QUV-B-Tests Bewitterungsbeständigkeiten von Beschichtungen bis 1500 Stunden erreichen. Durch Zugabe von Tetraethoxysilan (TEOS) konnte desweiteren die Universalhärte signifikant erhöht werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß alkoxy-silanbasierte Beschichtungen bereits vermehrt Verwendung finden. Die Entwicklungen konzentrieren sich hierbei hauptsächlich auf Kratzfestbeschichtungen für Kunststoffe, als Matrixbildner werden hierbei epoxy- und methacrylfunktionalisierte Silane bevorzugt verwendet. Aufgrund der Polymerisierbarkeit ermöglichen diese Silane Netzwerke mit organischen Kettenstrukturen, wie sie auch bei gängigen organischen Beschichtungsstoffen zu finden sind. Beschichtungen auf der Basis von Isocyanatosilanen als Matrixbildner werden in deutlich geringerem Maße beschrieben, die Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten dieser Silane mit H-aktiven Verbindungen (Alkohole, Amine, Carbonsäuren etc.) bietet jedoch ein vielversprechendes Potential zur Entwicklung anorganisch-organischer Hybridmaterialien. Besonders die Fähigkeit zur Ausbildung von Polyurethanstrukturen ist hierbei von Interesse, da polyurethanbasierte Beschichtungen unter anderem für die Automobillackierung aufgrund ihres hervorragenden Eigenschaftsprofiles eine herausragende Bedeutung besitzen, so daß grundlegende Untersuchungen zur Reaktivität und zum Aufbau des anorganisch-organischen Netzwerkes aus diesen Silanen und Materialentwicklungen auf der Basis dieser Komponenten einen vielversprechenden Weg zur Weiter- bzw. Neuentwicklung von anorganisch-organischen Beschichtungen darstellen.

## 4 Zielsetzung

Aus dem Stand der Technik geht hervor, daß in zunehmendem Maße anorganisch-organische Hybridmaterialien als Kratzfestbeschichtungen für Kunststoffe Verwendung finden. Isocyanatosilane finden hierbei zurzeit als Netzwurkbildner vergleichsweise geringe Anwendung, vermutlich aufgrund der hohen Reaktivität unter Sol-Gel-Bedingungen. Erste Ansätze zur Funktionalisierung von 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan mit H-aktiven Verbindungen zeigen jedoch, daß sich abriebbeständige Beschichtungen auf der Basis dieser Isocyanatosilane entwickeln lassen. Hierbei werden jedoch Ansätze verfolgt, bei denen die Isocyanatgruppen der Silane zu Urethan- bzw. Harnstoffstrukturen abreagiert werden um anschließend durch Hydrolyse und Kondensation den Aufbau des anorganischen Netzwerkes zu ermöglichen. Die Topfzeiten dieser Systeme sind aufgrund der organischen Vorvernetzung und der fortschreitenden anorganischen Vernetzung jedoch stark begrenzt, dies stellt einen Nachteil für die Herstellung lagerstabiler Beschichtungssole dar. Lediglich eine Arbeit befasst sich mit der Möglichkeit diese Silane analog gängiger Blockierungsmethoden für Isocyanate zu schützen und anschließend bei höheren Temperaturen zu vernetzen. Mit dieser Methode lassen sich bei Raumtemperatur potentiell lagerstabile Beschichtungssole herstellen, da die organische Vernetzung erst bei höheren Temperaturen stattfindet und zur Ausbildung des anorganisch-organischen Netzwerkes führt. Grundlegende Untersuchungen zur Reaktivität und zum Verhalten dieser Isocyanatosilane unter Sol-Gel-Bedingungen und bei Verwendung unterschiedlicher Blockierungsmittel sind jedoch nicht beschrieben. Desweiteren sind nur in geringem Maße Untersuchungen zum Vernetzungsmechanismus bei der Deblockierung dieser Silane beschrieben. Die Einarbeitung von Nanopartikeln zur potentiellen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften derartiger Systeme ist ebenfalls nicht untersucht worden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, anorganisch-organische Hybridmaterialien auf der Basis dieser blockierten Silane herzustellen und bezüglich der geeigneten Sol-Gel-Bedingungen zum Aufbau anorganisch-organischer Netzwerke zu untersuchen. Zunächst sollen grundlegende IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen anhand von 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan (ICPTES) bezüglich der Reaktivität der Isocyanatofunktion und der Ausbildung des anorganischen Netzwerkes unter Sol-Gel-Bedingungen erfolgen um für die im späteren Teil der Arbeit erfolgende Blockierung dieses Isocyanatosilanes Anhaltspunkte über mögliche Reaktionsmechanismen und Nebenreaktionen zu erhalten.

Anschließend soll die Blockierung von ICPTES mit verschiedenen Blockierungsmitteln durchgeführt werden und der Einfluß des Blockierungsmittels auf die Deblockierungstemperatur untersucht werden. Anhand von Modellsystemen soll mit Hilfe der

IR- und NMR-Spektroskopie die organische und anorganische Vernetzungsreaktion im Sol und in den ausgehärteten Schichten sowie der Einfluß von Katalysatoren auf die Deblockierungs- und Vernetzungsreaktion untersucht werden.

Ausgewählte Modellsysteme werden anschließend als Beschichtungsmaterialien auf Metallsubstrate aufgebracht und mechanische Kenndaten mit Hilfe von Mikrohärtemessungen, Taber- und Scratchtest in Abhängigkeit der gewählten Aushärteparameter bestimmt. Die mechanischen Kenndaten und spektroskopischen Untersuchungen sollen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Modellsysteme aufzeigen um daraus ein optimales Beschichtungssystem abzuleiten.

Abschließend soll der Einfluss von Nanopartikeln auf ein ausgewähltes Beschichtungssol untersucht werden. Hierbei soll zunächst festgestellt werden in welcher Weise die Nanopartikel in der Beschichtungsmatrix stabil eingebettet werden können um anschließend den Einfluss der Variation des Partikelgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen zu untersuchen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Präparative Methoden

Für die Herstellung der Beschichtungssole wurden die folgenden Chemikalien verwendet.

**Tabelle 5.1:** *Verwendete Chemikalien*

Substanz	Abkürzung	Molmasse [g/mol]	Lieferant
Acetonoxim		73.1	Fluka
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan	BPA	228.3	Aldrich
Byk-306		-	Byk Chemie
$\epsilon$ -Caprolactam		114.3	Fluka
Cobalt (II)acetylacetonat	Co(II)acac	257.15	Aldrich
Cobalt (III)acetylacetonat	Co(III)acac	356.26	Aldrich
Cyclohexanonoxim		113.15	Fluka
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	DABCO	112.17	Fluka
Dibutylzinndiacetat	DBZDAc	351.03	Fluka
Dibutylzinndilaurat	DBZDL	631.56	Fluka
Dimethylformamid	DMF	73.09	Fluka
3,5-Dimethylpyrazol		96.13	Aldrich
1,4-Dioxan		88.11	Fluka
Ethanol		46.07	Fluka
$\gamma$ -Glycidyoxypropyltriethoxysilan	GPTES	278.34	Hüls
3-Isocyanatopropyltriethoxysilan	ICPTES	247.37	Aldrich
Levasil 200S/30		-	Bayer
Levasil 300/30		-	Bayer
MEK-ST		-	Nissan Chemicals
Methylethylketoxim		87.12	Fluka
1-Methoxy-2-propylacetat		132.16	Merck
MIBK-ST		-	Nissan Chemicals
1,5-Pentandiol		104.15	Fluka
2-Propanol		60.10	Fluka
Quinuclidin	Quinu	110.18	Fluka
Tetraethoxysilan	TEOS	208.3	ABCR
1,2,4-Triazol		69.07	Aldrich
Triethylamin	TEA	101.19	Fluka
1,1,1-Trishydroxymethylpropan	TMP	134.2	Fluka
Trishydroxyphenylethan	THPE	306.36	Aldrich
Zinkacetylacetonat-Hydrat	Znacac	263.61	Aldrich

### 5.1.1 Ansätze zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von ICPTES in verschiedenen Kondensationsmedien

ICPTES wird mit DMF versetzt und unter starkem Rühren werden unterschiedliche Mengen des Kondensationsmediums entsprechend Tabelle 5.2 zugegeben.

**Tabelle 5.2:** Ansätze zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von ICPTES in verschiedenen Kondensationsmedien

ICPTES	DMF	Kondensationsmedium (0.1 N HCl , 0.1 N NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O)	R <sub>OR</sub> -Wert
2 g (8mmol)	3 g (41 mmol)	0.86 g (48 mmol)	2
	2 g (27 mmol)	0.43 g (24 mmol)	1
	2 g (27 mmol)	0.215 g (12 mmol)	0.5

Die Ansätze ohne DMF erfolgen analog.

### 5.1.2 Synthese der ICPTES-Addukte

#### 5.1.2.1 Synthesen ohne Katalysator

##### 5.1.2.1.1 Synthese des ICPTES-Caprolactam-Adduktes

Reaktionsansatz: 48 g  $\epsilon$ -Caprolactam (M: 114.3 g/mol)

100 g 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan (M: 247.37 g/mol)

In einen 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Stickstoffzuleitung werden 48 g (0.42 mol)  $\epsilon$ -Caprolactam vorgelegt und unter einem leichten Stickstoffstrom langsam im Ölbad erwärmt. Das Ölbad wird auf 95°C erwärmt bis das  $\epsilon$ -Caprolactam vollständig geschmolzen ist (Smp.: 68-70°C). Unter Rühren werden dann mittels eines Tropftrichters 100 g (0.40 mol) 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan langsam zugetropft. Der Reaktionsansatz wird 6 Stunden unter Stickstoffstrom gerührt. Anschließend erfolgt die Reaktionskontrolle mittels IR-Spektroskopie. Das Addukt wird als farblose Flüssigkeit erhalten und ohne weitere Reinigung verwendet.

### 5.1.2.1.2 Synthese der weiteren ICPTES-Addukte

Die Synthese der weiteren ICPTES-Addukte erfolgt analog 5.1.2.1.1. Bei den festen Blockierungsmitteln wird die Synthese oberhalb des jeweiligen Schmelzpunktes durchgeführt. Bei den flüssigen Blockierungsmitteln (Ethanol, Methylethylketoxim) erfolgt die Synthese unter Berücksichtigung des Siedepunktes. Die Syntheseparameter sind in Tab. 5.3 aufgeführt.

**Tabelle 5.3:** Syntheseparameter der ICPTES-Addukte.

Addukt	T <sub>Ölbad</sub> [°C]	Stöchiometrie	Schmelzpunkt Blockierungsmittel [°C]	Erscheinungs- bild
ICPTES-Acetonoxim	85	1:1.1	60-61	Gelblich
ICPTES-Methylethylketoxim	60	1:1.1	-	Farblos
ICPTES-Cyclohexanonoxim	100	1:1.1	86-89	Orange
ICPTES-Caprolactam	95	1:1.1	68-70	Farblos
ICPTES-Dimethylpyrazol	120	1:1.1	106-108	Farblos
ICPTES-1,2,4-Triazol	135	1:1.1	119-121	Farblos
ICPTES-Ethanol	40	1:1.1	-	Farblos

Die Menge des Blockierungsmittels wird leicht überstöchiometrisch gewählt um eine vollständige Umsetzung des Isocyanates zu gewährleisten. Die Reaktionsdauer beträgt bei allen Ansätzen 6 Stunden. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels IR-Spektroskopie. Alle Addukte werden ohne weitere Reinigung verwendet.

### 5.1.2.2 Synthesen mit Katalysator

Reaktionsansatz: 30 g Acetonoxim (M: 73.1 g/mol)  
 60 g Dioxan  
 100 g 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan (M: 247.37 g/mol)  
 0.65 g Dibutylzinndilaurat (M:

In einem 250ml-Dreihalskolben mit Stickstoffzuleitung werden 30 g (0.41 mol) Acetonoxim in 60 g Dioxan gelöst. 0.65 g Dibutylzinndilaurat werden zugegeben und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren langsam 100 g (0.4 mol) 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan

zugegeben. Der Reaktionsansatz wird 2 Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels IR-Spektroskopie. Das Addukt wird als leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Die Synthese mit Katalysator kann für alle Addukte analog 5.1.2.2 bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Alle Addukte wurden unter Argon-Schutzatmosphäre gelagert und ohne weitere Reinigung verwendet.

### 5.1.3 Herstellung der Beschichtungssole

#### 5.1.3.1 Herstellung von Beschichtungssol I-VIII

##### 5.1.3.1.1 Beschichtungssol I

Zusammensetzung: 3 g ICPTES-Caprolactam (M: 360.53)  
0.22 g 0.1 N Salzsäure  
3 g 1-Methoxy-2-propylacetat  
0.43 g 1,5-Pentandiol (M: 104.15 g/mol)  
0.069 g Byk<sup>®</sup>-306

3 g (8.3 mmol) ICPTES-Caprolactam werden in einem Rollrandglas mit 0.22 g 0.1 N Salzsäure versetzt und 30 Minuten stark gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 3 g 1-Methoxy-2-propylacetat und 0.43 g (4.1 mmol, NCO/OH=1) 1,5-Pentandiol unter Rühren hinzugegeben. Es wird 5 Minuten stark gerührt und dann 0.069 g (1 Gew% bez. Gesamtansatz) Verlaufshilfsmittel Byk<sup>®</sup>-306 (BYK-Chemie) hinzugegeben. Das Sol wird mittels Spin-Coating-Technik direkt auf dem Substrat appliziert.

##### 5.1.3.1.2 Beschichtungssol II

Zusammensetzung: 3 g ICPTES-Caprolactam (M: 360.53)  
0.22 g 0.1 N Salzsäure  
0.37 g 1,1,1-Trishydroxymethylpropan (M: 134.2 g/mol)  
3 g 2-Propanol/1-Methoxy-2-propylacetat (1:1)  
0.069 g Byk<sup>®</sup>-306

3 g (8.3 mmol) ICPTES-Caprolactam werden in einem Rollrandglas mit 0.22 g 0.1 N Salzsäure versetzt und 30 Minuten stark gerührt. Anschließend werden 0.37 g (2.7 mmol, NCO/OH=1) 1,1,1-Trishydroxymethylpropan in 3 g eines Lösungsmittelgemisches aus 2-Propanol und 1-Methoxy-2-propylacetat (1:1) gelöst und unter Rühren hinzugefügt. Die Verlaufshilfsmittelzugabe und Applikation erfolgt analog 5.1.3.1.1.

#### **5.1.3.1.3 Beschichtungssol III**

Zusammensetzung: 3 g ICPTES-Caprolactam (M: 360.53)  
0.22 g 0.1 N Salzsäure  
0.85 g 1,1,1-Trishydroxyphenylethan (M: 306.4 g/mol)  
3 g Dioxan  
0.069 g Byk<sup>®</sup>-306

3 g (8.2 mmol) ICPTES-Caprolactam werden in einem Rollrandglas mit 0.22 g 0.1 N Salzsäure versetzt und 30 Minuten stark gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 3 g Dioxan und 0.85 g (2.8 mmol, NCO/OH=1) 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)ethan (THPE) zugegeben. Die Verlaufshilfsmittelzugabe und Applikation erfolgt analog 5.1.3.1.1.

#### **5.1.3.1.4 Beschichtungssol IV**

Zusammensetzung: 3 g ICPTES-Caprolactam (M: 360.53)  
0.22 g 0.1 N Salzsäure  
0.37 g 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (M: 228.3 g/mol)  
3 g 1-Methoxy-2-propylacetat (1:1)  
0.069 g Byk<sup>®</sup>-306

3 g (8.3 mmol) ICPTES-Caprolactam werden in einem Rollrandglas mit 0.22 g 0.1 N Salzsäure versetzt und 30 Minuten stark gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 3 g 1-Methoxy-2-propylacetat und 0.95 g (4.1 mmol, NCO/OH=1) 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (BPA) zugefügt. Die Verlaufshilfsmittelzugabe und Applikation erfolgt analog 5.1.3.1.1.

#### **5.1.3.1.5 Beschichtungssol V-VIII**

Die Beschichtungssole V-VIII werden analog Abschnitt 5.1.3.1.1-5.1.3.1.4 dargestellt, anstelle des ICPTES-Caprolactam-Adduktes wird ICPTES-Acetonoxim verwendet.

#### **5.1.3.2 Herstellung von Beschichtungssol A-D**

Die Beschichtungssole A-D werden analog Abschnitt 5.1.3.1.1-5.1.3.1.4 dargestellt, anstelle des ICPTES-Caprolactam-Adduktes wird ICPTES-Triazol verwendet.

### 5.1.3.3 Variation von Beschichtungssol B mit Tetraethoxysilan

Zusammensetzung: 2.5 g ICPTES-Triazol (M: 316.37)  
 0.5 g 0.1 N Salzsäure  
 0.35 g 1,1,1-Trishydroxymethylpropan (M: 134.2)  
 2.65 g 2-Propanol/1-Methoxy-2-propylacetat (1:1)  
 0.76 g Tetraethoxysilan (M: 208.3)  
 0.069 g Byk<sup>®</sup>-306

Zu 2.5 g (7.9 mmol) ICPTES-Triazol werden 0.76 g (3.6 mmol) Tetraethoxysilan (TEOS) zugegeben. Nach Zugabe von 0.5 g 0.1 N Salzsäure wird die Mischung 30 Minuten kräftig gerührt. Es werden 0.35 g 1,1,1-Trishydroxymethylpropan (2.6 mmol, NCO/OH=1) in 2.65 g eines Lösungsmittelgemisches aus 2-Propanol und 1-Methoxy-2-propylacetat (1:1) gelöst und unter Rühren hinzugefügt. Die Verlaufshilfsmittelzugabe und Applikation erfolgt analog 5.1.3.1.1. Der theoretische Gehalt von SiO<sub>2</sub> im Festkörper beträgt 10%. Tab. 5.4 gibt die Zusammensetzungen für alle TEOS-Variationen wieder. Die Menge an Addukt und Reaktionspartner wird konstant gehalten. Durch Variation der Lösungsmittelmenge wird ein konstanter Feststoffgehalt des Soles von 35 % eingestellt um bei Applikation annähernd gleiche Schichtdicken zu erhalten.

**Tabelle 5.4:** *TEOS-Variationen von Beschichtungssol B (jeweils mit 2.5 g ICPTES-Triazol und 0.35 g TMP).*

TEOS [g]	Lösungsmittel [g]	SiO <sub>2</sub> -Gehalt im Festkörper [%]
0.76	2.65	10
1.71	2.48	20
2,93	2.28	30
4.55	2	40
6.83	1.6	50
10.25	1	60

### 5.1.3.4 Variation von Beschichtungssol B mit SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

Zusammensetzung: 2.5 g 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan (M: 278.34)  
 2.84 g ICPTES-Triazol (M: 316.37)  
 0.24 g 0.1 N Salzsäure  
 1.25 g Levasil 200S/30 (30 Gew% SiO<sub>2</sub>)  
 2.7 g vollentsalztes Wasser  
 0.07 g Byk<sup>®</sup>-306

Zu 2.5 g 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan (9 mmol) werden unter starkem Rühren 1.25 g Levasil 200S/30 zugegeben. Die Suspension wird 24 h gerührt. Anschließend werden 2.84 g ICPTES-Triazol (9 mmol) mit 0.24 g 0.1 N Salzsäure 30 Minuten vorhydrolysiert und zur Suspension zugegeben. Es werden 2.7 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Die Verlaufshilfsmittelzugabe und Applikation erfolgt analog 5.1.3.1.1. Der theoretische SiO<sub>2</sub>-Gehalt im Festkörper beträgt 10%. Die Menge an Addukt und Reaktionspartner wird konstant gehalten. Durch Variation der Lösungsmittelmenge wird ein konstanter Feststoffgehalt des Soles von 40 % eingestellt um bei Applikation annähernd gleiche Schichtdicken zu erhalten.

**Tabelle 5.5:** *Levasil-Variationen von Beschichtungssol B (jeweils mit 2.5 g GPTES und 2.84 g ICPTES-Triazol)*

Bezeichnung	Levasil 200S/30 [g]	Lösungsmittel [g]	SiO <sub>2</sub> -Gehalt im Festkörper [%]
PU/S-10	1.25	2.7	10
PU/S-20	2.8	2.23	20
PU/S-30	4.8	1.8	30
PU/S-40	7.45	1.15	40
PU/S-50	11.15	0.2	50

## 5.2 Beschichtungstechnik

### 5.2.1 Substratmaterialien

Als Substratmaterialien für die Herstellung der Beschichtungen und für die mechanischen Prüfungen wurden Edelstahl-Bleche und Aluminiumbleche (AlMg3) der Größe 10x10 cm<sup>2</sup>

verwendet. Für die IR-spektroskopischen Messungen mit Hilfe der ATR-Methode wurden Bleche der Größe 10x5 cm<sup>2</sup> zurechtgeschnitten.

### 5.2.2 Vorbehandlung der Substrate

Die Vorbehandlung der Substrate erfolgte mit Hilfe alkalischer Reinigungslösungen. Für Edelstahl wurde der kommerzielle Reiniger Alsar NKF-25 (Alsa-Chemie) verwendet, bei der Aluminiumlegierung (AlMg3) wurde P3-Almecco<sup>®</sup>-18 (Henkel) verwendet. Die Substrate wurden 3 Minuten bei 80°C in Ultraschallbädern mit den entsprechenden Reinigern belassen und anschließend nach Abspülen mit vollentsalztem Wasser im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Die so gereinigten Substrate wurden vor der Beschichtung maximal 4 Stunden gelagert.

### 5.2.3 Beschichten der Substrate

Die Applikation der Sole auf die Substrate erfolgte mittels Schleuderbeschichtung (Spin-Coating) an einem Gerät der Firma Convac. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde bei konstanter Rotationszeit von 10 Sekunden variiert (300-600 rpm) um unterschiedliche Schichtdicken zu erzeugen. Die Aushärtung der Beschichtungen erfolgte in Trockenöfen der Firma Heraeus.

Die Beschichtungen wurden mit den in Tab. 5.6 aufgeführten Parametern hergestellt.

**Tabelle 5.6:** *Herstellungparameter der Beschichtungen*

System	Spincoating-Parameter	Aushärtung	Schichtdicke
I-IV	500 rpm / 10 sec	100°C / 10 min 225 °C / 30 min	6-7 µm
V-VIII	500 rpm / 10 sec	100°C / 10 min 180°C / 30 min	7-8 µm
A-D	500 rpm / 10 sec	100°C / 10 min 180 °C / 30 min	8-11 µm
System B mit TEOS	700 rpm / 10 sec	100°C / 10 min 180°C / 30 min	3 µm
PU/S	500 rpm / 10 sec	100°C / 10 min 180°C / 30 min	9-10 µm

## 5.3 Charakterisierungsmethoden

### 5.3.1 Spektroskopische Methoden

#### 5.3.1.1 Flüssig-NMR-Spektroskopie

Die Messung der Flüssig-NMR-Proben erfolgt am Gerät AC 200 der Firma Bruker<sup>®</sup> mit einer Feldstärke von 4.7 Tesla.

##### 5.3.1.1.1 <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie

Die Resonanzfrequenz für den <sup>29</sup>Si-Kern beträgt 39,7 MHz. Der Probenbehälter besteht aus einem 8 mm Ø PTFE-Röhrchen mit einem zweiten darin zentrierten 4 mm Ø PTFE-Röhrchen, in das 1ml deuteriertes Aceton (Aceton-d<sub>6</sub>) und 100 µl Tetramethylsilan (TMS) als externer Standard eingefüllt sind. Das Probenvolumen zwischen beiden Röhrchen beträgt 3 ml. Die Messung erfolgt mittels INVGATE-Sequenz (inverse gated heteronuclear decoupling) unter Verwendung folgender Parameter: Delay D1 = 40s, Number of Scans NS = 90, Pulsdauer PW = 11.7 µs (63°-Puls). Alle chemischen Verschiebungen sind gegenüber TMS angegeben (δ = 0 ppm). Die quantitative Auswertung der Spektren erfolgte durch Integration der Signale über die Meßsoftware.

##### 5.3.1.1.2 <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

Die Messung der <sup>13</sup>C-NMR-Proben erfolgt analog 4.4.1, die Resonanzfrequenz für den <sup>13</sup>C-Kern beträgt 50,3 MHz. Für die INVGATE-Sequenz wurden folgende Parameter verwendet: Delay D1 = 10 s, Number of Scans NS = 360, Pulsdauer PW = 6.4 µs (60°-Puls). Alle chemischen Verschiebungen sind gegenüber TMS angegeben (δ = 0 ppm).

##### 5.3.1.1.3 <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die Messung der <sup>1</sup>H-NMR-Proben erfolgt mit einer Resonanzfrequenz von 200 MHz. Die Proben (Probenvolumen: 0.1 ml) werden in einem 5 mm Ø Glasröhrchen unter Zugabe von 0.8 ml deuteriertem Chloroform (CDCl<sub>3</sub> mit 1% TMS) vermessen. Es wurden folgende Parameter verwendet: Number of Scans NS = 32, Pulsdauer PW = 3 µs. Alle chemischen Verschiebungen sind gegenüber TMS angegeben (δ = 0 ppm).

### 5.3.1.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Messung der Festkörper-NMR-Proben erfolgt am Gerät MSL 200 der Firma Bruker<sup>®</sup> mit einer Feldstärke von 4.7 Tesla.

#### 5.3.1.2.1 <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Probenpräparation erfolgte in Teflonschälchen mit anschließender thermischer Behandlung und Mörserung. Die Messung der Proben erfolgt mit dem MAS-Verfahren und High Power decoupling mit Protonenentkopplung. Die Resonanzfrequenz beträgt 39,7 MHz. Folgende Parameter wurden verwendet: Rotationsgeschwindigkeit: 3 kHz, externer Standard: Q<sup>8</sup>M<sup>8</sup>, Pulswinkel: 63°, Repetition Time der Akkumulation: 60 sec., Number of Scans: 9000-13000. Alle chemischen Verschiebungen sind gegenüber TMS angegeben ( $\delta = 0$  ppm).

#### 5.3.1.2.2 <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Probenpräparation und Messung erfolgt analog 5.4.2.1.. Die Resonanzfrequenz beträgt 50,3 MHz. Folgende Parameter wurden verwendet: Rotationsgeschwindigkeit: 3 kHz, externer Standard: Adamantan, Pulswinkel: 50°, Repetition Time der Akkumulation: 4 sec., Number of Scans: 600-700. Alle chemischen Verschiebungen sind gegenüber TMS angegeben ( $\delta = 0$  ppm).

### 5.3.1.3 Massenspektroskopie

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte am Gerät Finnigan MAT 90 mit einer Ionisierungsenergie von 120 eV (CI-Methode, Trägergas: Helium).

### 5.3.1.4 FT-Infrarotspektroskopie

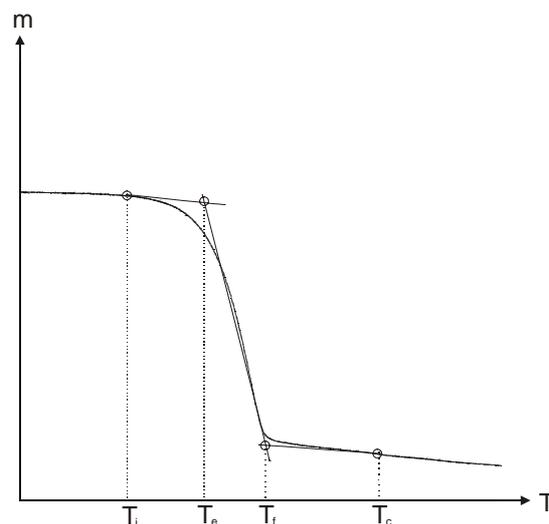
Die IR-Untersuchungen erfolgte an einem FTIR-Spektrometer der Firma Bruker<sup>®</sup> (IFS 25) mit der ATR-Methode (**A**bgewächte **T**otalreflexion). Es wurde eine Multirefektionseinheit mit ZnSe-Kristall (Einfallswinkel der Strahlung: 45°) verwendet. Für jedes Spektrum wurden 150 Scans für den Leer- und Probenkanal aufgenommen, die Auflösung betrug 4 cm<sup>-1</sup>. Die temperaturabhängigen Untersuchungen zur Deblockierung und Vernetzung wurden mit einer heizbaren ATR-Einheit von Specac (Golden Gate-ATR, 45°-Diamant, Größe 2\*2 mm<sup>2</sup>, Linsensystem: ZnSe) durchgeführt. Die Einheit kann mit variablen Heizraten bis 200°C

betrieben werden, die Genauigkeit beträgt  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Die Messungen der ICPTES-Addukte erfolgte mit einer Heizrate von 5 K/min, die Scanzahl für Leer- und Probenkanal betrug 150 Scans., die Auflösung  $8\text{ cm}^{-1}$ . Die isothermen Messungen wurden mit derselben Scanzahl und Auflösung, jedoch mit einer Pause von 120 Sekunden zwischen den Messungen durchgeführt. Die halbquantitative Bestimmung der Isocyanatkonzentrationen erfolgte über interne Referenzierung. Als Referenzbande wurde eine isolierte Bande des Alkoxsilangerüsts von ICPTES bei  $775\text{ cm}^{-1}$  verwendet. Die beschichteten Aluminiumbleche zur Bestimmung der Vernetzung wurden auf  $5 * 5\text{ cm}^2$  zurechtgeschnitten und konnten mittels eines Anpreßstempels auf den Diamanten gepresst und vermessen werden. Die Auflösung betrug  $4\text{ cm}^{-1}$ , die Scanzahl ebenfalls 150 Scans.

## 5.3.2 Thermoanalytische Methoden

### 5.3.2.1 Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG)

Die DTA/TG Messungen wurden am Gerät SSC 5200H von Seiko-Instruments durchgeführt. Als Referenz dient Aluminiumoxid, gemessen wurde in Aluminiumtiegeln unter Stickstoffatmosphäre (200 ml/min) mit verschiedenen Aufheizraten (1K bis 20K/min). Die Probenmenge betrug 25-30 mg. Die Auswertung der DTA/TG-Kurven bezüglich der Deblockierungstemperaturen erfolgte mittels Tangentenkonstruktion nach DIN EN ISO 11358 [45], wie in Abb. 5.1 dargestellt.



**Bild 5.1:** Ermittlung charakteristischer Temperaturen aus der TG-Kurve;  $T_i$  und  $T_c$ : Temperaturen der ersten und letzten Massenänderung,  $T_e$  und  $T_f$ : Extrapolierte Anfangs- und Endtemperaturen.

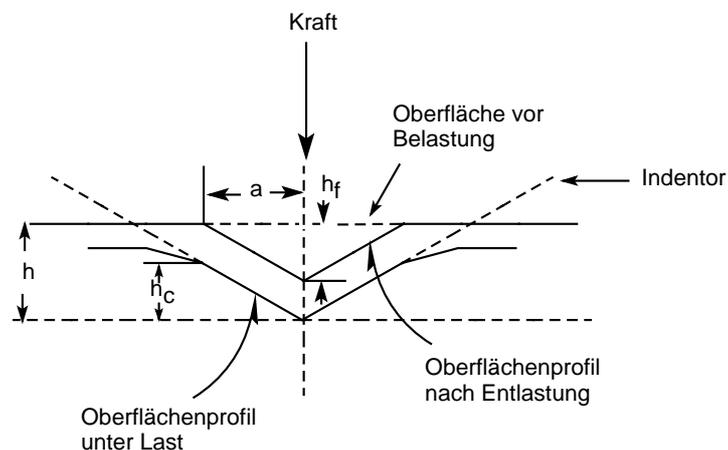
Die extrapolierten Deblockierungstemperaturen sind im Ergebnisteil mit  $T_{\text{initial}}$  und  $T_{\text{final}}$  bezeichnet, sie entsprechen  $T_e$  und  $T_f$  in Bild 5.1.

### 5.3.3 Mechanische Methoden

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Beschichtungen existieren viele unterschiedliche Verfahren. In dieser Arbeit wurden Universalhärtemessungen, Scratch-Tests und Taber-Abraser-Tests zur Untersuchung der Härte, Kratz- und Abriebfestigkeit durchgeführt. Die einzelnen Methoden sind im folgenden näher beschrieben.

#### 5.3.3.1 Universalhärtemessungen

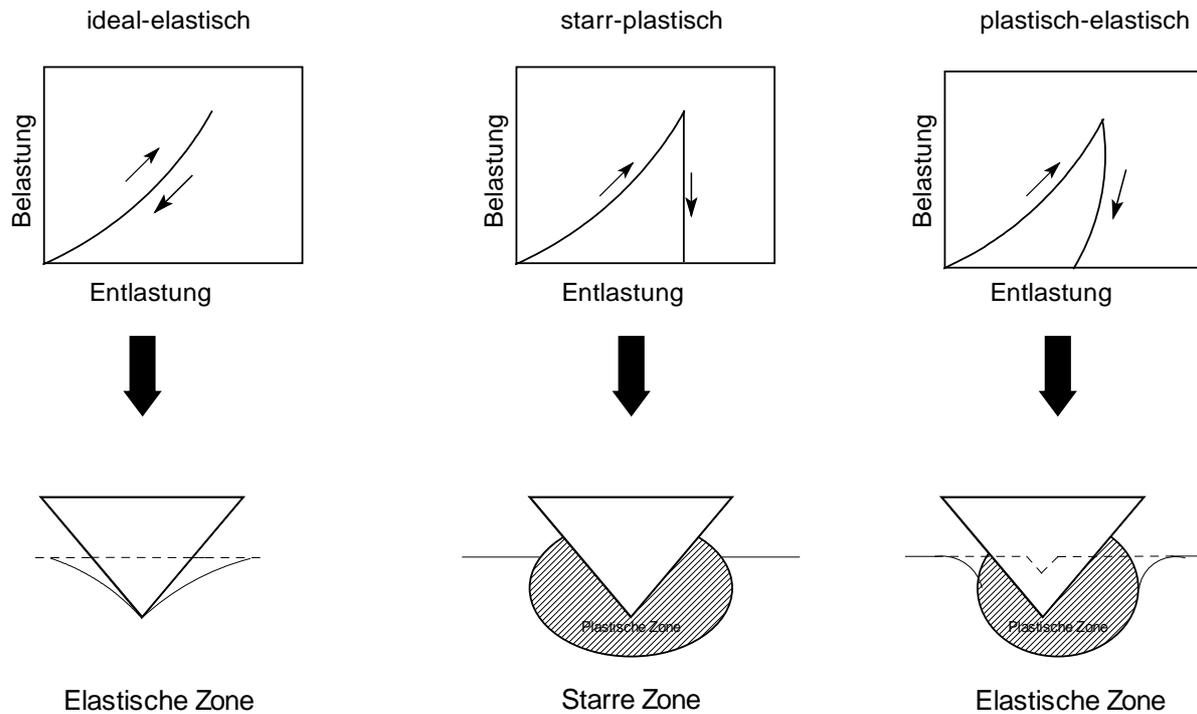
Die Universalhärtemessungen erfolgten am Gerät Fischerscope H100 der Firma Fischer. Die Messungen erfolgen hierbei nach dem Kraft-Eindringverfahren, wie in Bild 5.2 dargestellt. Die Materialoberfläche wird mit einem Vickersdiamanten als Indentor mit einer definierten Kraftzunahme belastet. Die Belastung führt zum Eindringen des Indentors in die Oberfläche, gekennzeichnet durch die Eindringtiefe  $h$ . Während des Eindringens werden Kraft und Eindringtiefe zeitabhängig aufgenommen und man erhält auf diese Weise Kraft-Eindringkurven. Bei plastischer Deformation ist die Eindringtiefe nach Entlastung nicht Null, sondern entspricht  $h_f$ .



**Bild 5.2:** Schematische Darstellung der Kontaktfläche und Tiefe bei Be- und Entlastung einer Oberfläche mit einem konischen Indentor [nach 46].

Materialien können sich unter Belastung sehr unterschiedlich verhalten, wobei das ideal-elastische und das starr-plastische Verhalten die beiden Grenzfälle markieren. Bei ideal-elastischem Verhalten tritt keine plastische Deformation auf, die Spannung die im Material erzeugt wird und als elastische Dehnungsenergie gespeichert ist wird bei Entlastung wieder

zurückgewonnen. Be- und Entlastungskurve fallen zusammen und kein permanenter Eindruck bleibt bei Wegnahme der Kraft. Bei einem starr-plastischen Material tritt keine elastische Deformation auf, die Spannung wird durch plastische Deformation ausgeglichen, so daß bei Entlastung ein Eindruck im Material verbleibt. Die meisten technischen Materialien und Beschichtungen zeigen plastisch-elastisches Verhalten.



**Bild 5.3:** Schematische Darstellung der Belastungs- und Entlastungskurven beim Eindringverfahren mit konischem Indentor und Oberflächenprofile bei Maximallast (—) und nach vollständiger Entlastung (---) nach [47].

Die Berechnung der Universalhärte erfolgt nach:

$$HU = \frac{F}{k \cdot h^2} \text{ [N/mm}^2\text{]}$$

k: Spezifische Indentorkonstante

F: Last bzw. Prüfkraft

h: Eindringtiefe

Üblicherweise erfolgt die Berechnung der Universalhärte HU mittels der maximalen Prüfkraft  $F_{\max}$  und der entsprechenden maximalen Eindringtiefe  $h_{\max}$ , [48].

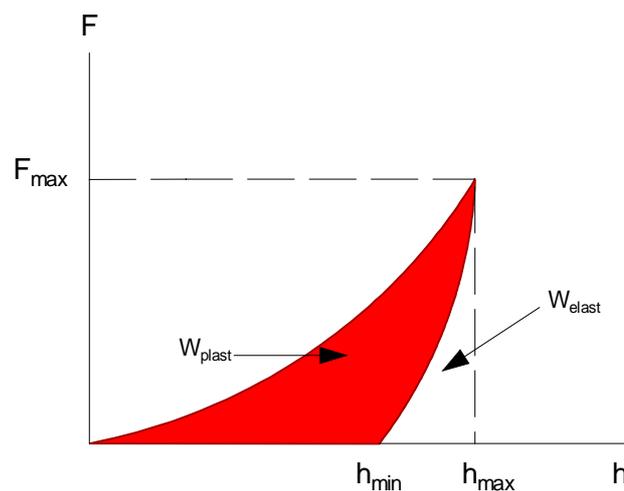
Die Messungen am Fischerscope wurden mit einem Vickers-Diamanten unter Prüflasten im Bereich von 1-10 mN durchgeführt. Die Belastungsparameter sind in Tab. 5.7 aufgeführt.

**Tabelle 5.7:** Prüfparameter zur Bestimmung der mechanischen Kenngrößen

Prüfkraft	Belastungsdauer	Haltezeit	Kriechen
10 mN / 5mN / 1mN	30 sec	0.5 sec	5 sec

Zur statistischen Absicherung wurden für jede Messung 20 Meßpunkte aufgenommen.

Die plastischen und elastischen Anteile an der Gesamtverformung unter Belastung ergeben sich aus den Flächenintegralen der Be- und Entlastungskurve, wie in Abb. 5.4 dargestellt [49].



**Bild 5.4:** Plastischer und elastischer Anteil der Eindringarbeit [nach 49].

Der elastische Verformungsanteil  $\eta_{HU}$  ergibt sich nach der Beziehung

$$\eta_{HU} = \frac{W_{elastisch}}{W_{total}}$$

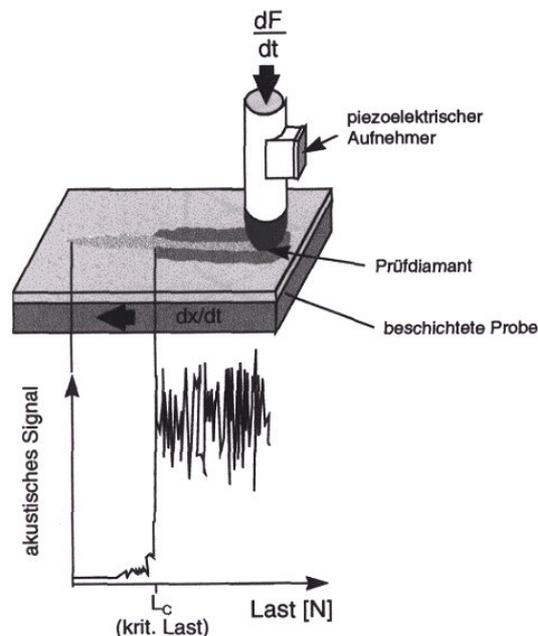
Der plastische Anteil ergibt sich als

$$W_{plastisch} = 100\% - \eta_{HU}$$

Die Berechnung der plastischen Härte und des E-Modules erfolgen nach DIN 50359-1 [49].

#### 4.3.3.2 Nano-Scratch-Test-Messungen

In dieser Arbeit wurden Scratch-Tests unter progressiver Belastung an einem Gerät der Firma CSEM durchgeführt. Der Nano-Scratch-Test lässt sich zur Ermittlung der Kratzfestigkeit von Beschichtungen einsetzen. Das Prüfverfahren besteht in der Herstellung von Ritzspuren mit einem Diamantstift, der mit definierter Last über das zu prüfende Schichtsystem gezogen wird, wobei die Last progressiv oder konstant gehalten wird, wie in Abb. 5.5 gezeigt [50].



**Bild 5.5:** Schematische Darstellung eines Ritztestes mit kontinuierlich wachsender Last (oben); Auswertung des Ultraschallsignales (unten).

Die entlang der Ritzspur entstehenden Schädigungsmuster (Risse, Abplatzungen, Ausbrüche etc.) werden optisch ausgewertet. Mit dieser Methode lassen sich die minimalen Kräfte bestimmen, bei denen erste Defekte in der Schicht auftreten, die sogenannten kritischen Lasten. Für die kritischen Lasten wurde definiert:

Lc1-Wert: Last bei der erste Risse auftreten

Lc2-Wert: Last bei der Abplatzungen (Delamination) auftreten

Beim Nanoscratch-Test lassen sich diese Werte über Sprünge in der Reibkraft und die optische Begutachtung bestimmen, ein akustisches Signal ist nicht vorhanden. Die Scratchversuche wurden mit folgenden Parametern durchgeführt:

Progressive Last: bis 50 mN, Scratchgeschwindigkeit: 10 mm/min, Belastungsrate: 1 N/min

### 5.3.3.3 Taber-Abrader-Test

Um die Abriebbeständigkeit der Beschichtungen zu testen wurde der Taber-Abrader-Test nach DIN 52347 an einem Gerät der Firma Taber Industries (Modell 5110) durchgeführt [51]. Hierzu werden die Beschichtungen auf einen Prüfteller montiert und mit zwei entgegengesetzt laufenden Reibrollen in radialer Bewegung belastet. Als Rollenmaterial wurde CS-10F verwendet, die Last auf den Rollen betrug jeweils 500 Gramm. Die Zyklenzahl betrug bis zu 1000 Zyklen. Als Meßgröße für den Verschleiß wird der Gewichtsverlust der Beschichtungen mit einer Feinwaage bestimmt.

### 5.3.4 Morphologische Messungen

#### 5.3.4.1 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

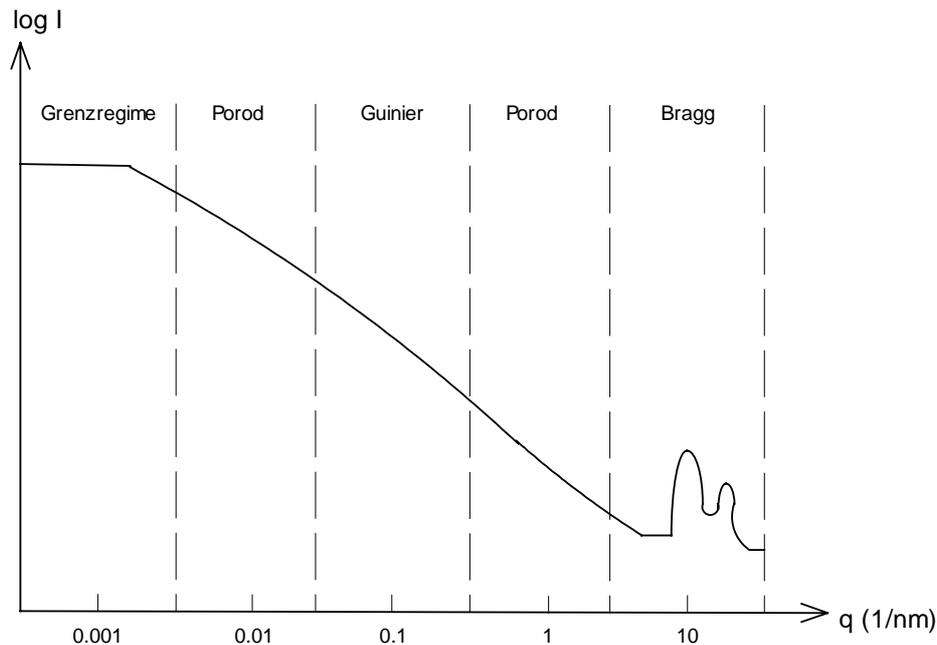
Die Experimente wurden an der Beamline ID02 des ESRF (European Radiation Facility) in Grenoble durchgeführt. Als Detektor wurde eine CCD-Kamera verwendet, der Photonenfluss der Synchrotronstrahlung ( $\lambda=0.1$  nm) betrug 12,5 keV. Die Entfernung zwischen Probe und Strahl wurde auf 10 m eingestellt und die Proben einer Strahlungsexpositionszeit von 0,1 s ausgesetzt. Die zeitaufgelösten SAXS-Messungen wurden mit Hilfe einer Durchflußküvette durchgeführt, wobei die Strahlungsintensität bezüglich der Hintergrundmatrix korrigiert wurde.

Bei der Kleinwinkelstreuung wird die Probe mit monoenergetischen Photonen (Röntgenstrahlung) durchstrahlt und die Intensität der Streustrahlung in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\theta$  gemessen. Im Falle einer statistisch isotropen Struktur ist die Streuintensität lediglich vom Betrag des Streuvektors  $q$  abhängig, der mit dem Streuwinkel  $\theta$  und der Wellenlänge der Röntgenstrahlung in folgendem Zusammenhang steht:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1)$$

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 [52].

Die unterschiedlichen Strukturniveaus einer idealisierten Streukurve für ein Sol-Gel-System sind in Bild 5.6 dargestellt.



**Bild 5.6:** SAXS-Spektrum einer Sol-Gel-Struktur mit Bragg-, Porod- und Guinier-Regionen, idealisiert.

Die Streukurve lässt sich in fünf Bereiche unterteilen aus denen jeweils unterschiedliche Strukturinformationen erhältlich sind. Bei großen Streuwinkeln ( $q \approx 10 \text{ nm}^{-1}$ ) werden Strukturen in der Größenordnung chemischer Bindungslängen ( $a \approx 0,1 \text{ nm}$ ) detektiert. Dies ist der Bereich der Röntgenweitwinkelstreuung, in dem das Braggsche 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. Aus der Steigung im ersten Porod-Bereich ( $q \approx 1 \text{ nm}^{-1}$ ) kann die Rauigkeit der Oberfläche, deren fraktale Dimension, sowie die Oberfläche der Primärpartikel abgeleitet werden. Aus dem Guinier-Bereich lässt sich der Trägheitsradius (Guinier-Radius)  $R_G$  ableiten, der nachfolgende Porod-Bereich und das Grenzregime kennzeichnen die Clustergröße und dessen fraktale Dimension.

#### 5.3.4.2 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (H-REM)

Die H-REM-Aufnahmen wurden an einem Gerät der Firma JEOL Typ JSM 6400F durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit einer Feldemissionskathode (FEG: Field-Emission-Gun). Auf die Beschichtungen wurde Gold aufgesputtert und die Proben anschließend vermessen.

### **5.3.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem Elektronenmikroskop Typ CEM 200 FEG der Firma Philips aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 200 keV, die Abbildungen wurden konventionell mit Hellfeld-Kontrast aufgenommen und mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) die chemische Zusammensetzung verifiziert.

Als Objektträger wurde amorphe Kohlefolie auf einem Kupfernetz verwendet. Die zu untersuchenden Suspensionen wurden auf einen SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 0.1 Gew% verdünnt und durch kurzes Eintauchen der befilmten Kupfer-Netze auf die Kohlenstoff-Filme aufgebracht und unter einer Lampe ca. 30 Minuten ( $\approx 60^{\circ}\text{C}$ ) getrocknet.

### **5.3.5 Weitere Meßmethoden**

#### **5.3.5.1 Schichtdickenbestimmung**

Die Schichtdickenbestimmung auf den Substraten erfolgte mittels Wirbelstromsonde am Permascope MMS der Firma Fischer und als Mittelwert aus 10 Einzelmessungen angegeben.

#### **5.3.5.2 Gitterschnittprüfung / Tape-Test**

Die Bestimmung der Haftung der Beschichtungen erfolgte mit der Gitterschnittprüfung (GT) nach DIN EN ISO 2409 [53] und dem Tapetest (TT) in Anlehnung an ASTM D 3359 [54].

Mit Hilfe eines Schneidgerätes ( 6 Schneiden im Abstand von 1mm) wird senkrecht zur Probenoberfläche ein gitterförmiges Schnittmuster erzeugt. Nach fünfmaligem Abbürsten in diagonalen Richtung wird die Haftung über die Größe der abgelösten Fläche beurteilt, hierbei erfolgt die Bezeichnung von GT 0 (keine Abplatzer) bis GT 5 (mehr als 65% abgelöst). Beim Tape-Test wird auf dem abgebürsteten Gitterschnitt ein Tesafilmstreifen mit einem mittelharten Radiergummi festgerieben. Der Film wird anschließend schnell abgezogen und die Haftung erneut über die abgelöste Fläche bestimmt (TT 0-5).

#### **5.3.5.3 Zetapotentialmessungen**

Die Messung des Zetapotentials der Kieselsolansätze erfolgte am Gerät Zetasizer 2000 HS von Malvern Instruments. Alle Ansätze wurden auf ca. 1 Gew% SiO<sub>2</sub> verdünnt.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan als Komponente für anorganisch-organische Hybridmaterialien

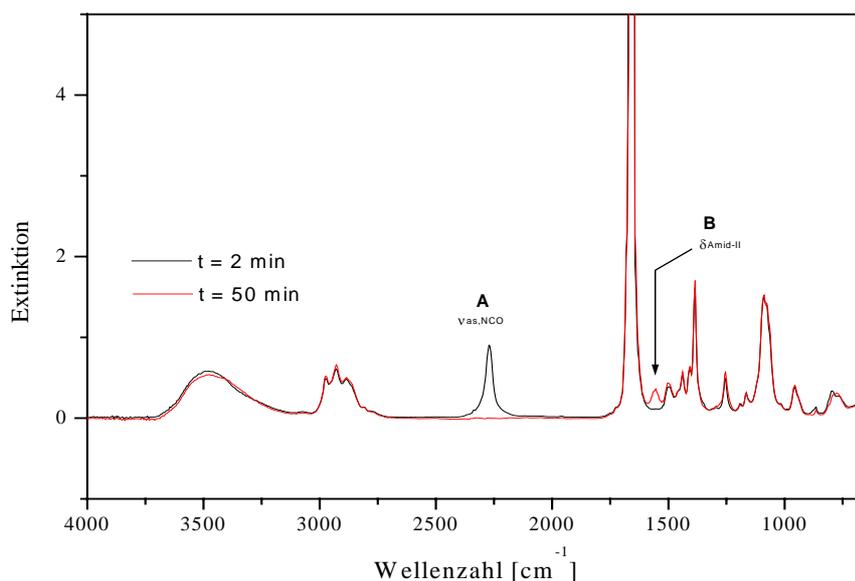
Im folgenden Kapitel sollen zunächst grundlegende Untersuchungen zur Reaktivität von 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan (ICPTES) in Sol-Gel-Kondensationsmedien erfolgen, die im Zusammenhang mit den im späteren Teil der Arbeit dargestellten Beschichtungsmaterialien Aufschluß über den Prozeß der organischen und anorganischen Netzwerkbildung geben sollen. Zunächst sollte geklärt werden, in welcher Weise sich Reaktivitätsunterschiede der funktionellen Gruppen von ICPTES auf die Netzwerkbildung auswirken. Es ist bekannt, daß organische Isocyanate in Anwesenheit von Wasser stark exotherm zu Harnstoffderivaten umgesetzt werden [3]. Aufgrund der Bifunktionalität des ICPTES ist zu erwarten, daß sich bei Wasserzugabe Hydrolyse- und Kondensationsreaktion der Ethoxyfunktionalitäten und die Zersetzung der Isocyanatgruppe gegenseitig beeinflussen. Es wurden daher Untersuchungen in unterschiedlichen Kondensationsmedien mit verschiedenen Anteilen Hydrolysewasser durchgeführt, um deren Einfluß auf die anorganische Netzwerkbildung und die Konkurrenzreaktion zu untersuchen. IR- und NMR-spektroskopische Methoden wurden zur Aufklärung des Reaktionsverhaltens von ICPTES ausgewählt, da sie Aussagen über die Ausbildung des anorganischen Netzwerkes und die Umsetzung der NCO-Gruppe im flüssigen Zustand und im Festkörper erlauben.

#### 6.1.1 Grundlegende Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von ICPTES in verschiedenen Kondensationsmedien bezüglich Ausbildung des anorganischen Netzwerkes und Umsetzung der NCO-Funktion

Die Ausbildung anorganischer Netzwerke erfolgt bei vielen Alkoxysilan-basierten anorganisch-organischen Systemen unter Wasserzugabe säuren- oder basenkatalysiert [5], so daß entsprechende Untersuchungen an ICPTES in sauren, basischen und neutralen Medien durchgeführt wurden. Um makroskopisch die Einphasigkeit des Systems zu gewährleisten und um Einflüsse des Lösungsmittels auf die Reaktivität der NCO-Funktionalität zu vermeiden, wurde für die Umsetzungen als aprotisch dipolares Lösungsmittel Dimethylformamid (DMF) gewählt. So ließen sich einphasige Systeme unter geringem Lösungsmiteinsatz darstellen. Neben den Untersuchungen in DMF wurde ICPTES ohne zusätzliches Lösungsmittel in verschiedenen Medien vermessen.

Der Zeitpunkt der vollständigen Umsetzung der NCO-Funktionalität ( $t_{\text{NCO}}=0$ ) läßt sich anhand des Verschwindens der NCO-Bande ( $\nu_{\text{as,NCO}}=2265 \text{ cm}^{-1}$ ) im FT-IR-Spektrum

ermitteln. In Bild 6.1 ist das IR-Spektrum der Reaktion von ICPTES in DMF mit alkalischem Kondensationsmedium bei Raumtemperatur dargestellt. Die Wassermenge wurde stöchiometrisch bezüglich der hydrolysierbaren Ethoxyeinheiten eingesetzt, dies bedeutet, dass 1 mol Wasser auf 1 mol Alkoxygruppen zugegeben wurde ( $R_{OR}=1$ ).



**Bild 6.1:** FT-IR-Spektrum (ATR-Methode): Umsetzung von ICPTES unter ammoniakalischen Kondensationsbedingungen ( $[NH_3]$ : 0.1 M;  $R_{OR}=1$ ) bei RT in DMF; [ICPTES]: 1.8 M.

Die Reaktion von ICPTES unter ammoniakalischen Kondensationsbedingungen führt in DMF innerhalb von 50 Minuten quantitativ zur Bildung eines Harnstoffderivates, erkennbar am Verschwinden der erwähnten asymmetrischen Streckschwingungsbande der NCO-Funktion bei  $2265\text{ cm}^{-1}$  (A), sowie anhand der Zunahme der Bandenintensität der Amid-II-Deformationsschwingungsbande bei  $1546\text{ cm}^{-1}$  (B). Die zweite charakteristische Streckschwingungsbande (Amid-I-Bande) des Harnstoffderivates bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  ist durch die Carbonylbande des DMF verdeckt. Der Ansatz konnte direkt als Sol vermessen werden, da das Harnstoffderivat in DMF löslich ist. Die breite Bande bei  $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  beinhaltet die Valenzschwingungen der Hydroxyl-Gruppe des Wassers, sowie die Valenzschwingungen der NH-Gruppen des Harnstoffderivates. Die Umsetzung des Wassers mit der Isocyanatgruppe von ICPTES führt zu einer leichten Reduktion der Bandenintensität in diesem Bereich. Die mögliche Bildung von Silanolgruppen durch Hydrolyse der Ethoxyeinheiten des ICPTES lässt sich aufgrund der Überlagerungen der Banden in diesem Bereich nicht nachweisen, ebensowenig lassen sich Schwingungsbanden der Kondensationsreaktion der Ethoxyeinheiten im Bereich von  $1008\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}\text{ Si-O-Si}$ )

nachweisen. Im neutralen und saurem Medium sind ebenfalls nur geringe Änderungen der Bandenintensität in diesem Bereich sichtbar, so daß mit Hilfe der IR-spektroskopischen Untersuchungen keine eindeutigen Aussagen hinsichtlich des Hydrolyse- und Kondensationsverhaltens getroffen werden konnten.

Tab. 6.1 zeigt die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen der Ansätze von ICPTES in den verschiedenen Kondensationsmedien. Die einzelnen Ansätze wurden ihrem optischen Erscheinungsbild nach klassifiziert als Gel (durchgängiger Festkörper), Niederschlag (Festkörper und flüssige Phase) und klare Lösung (keine Festkörperbildung). Die Zugabe von DMF führt zur Bildung eines einphasigen Systems und damit im Vergleich zu den Untersuchungen ohne Lösungsmittelzugabe zu einer generellen Erhöhung der Reaktivität, so daß sowohl Isocyanatzersetzung als auch Umsetzung der Ethoxyfunktionalitäten beschleunigt werden.

Die FT-IR-Untersuchungen der Ansätze zeigen in den verschiedenen Kondensationsmedien eine starke pH-Abhängigkeit der Isocyanatzersetzungsgeschwindigkeit, dies ist besonders im einphasigen System ersichtlich. Hier ist ein starker Unterschied in der Zersetzungsgeschwindigkeit von ICPTES im sauren Medium (mehrere Stunden) im Vergleich zum basischen und neutralen Medium (30-40 Minuten) erkennbar. Bei Einsatz höherer Anteile des Kondensationswassers tritt eine schnellere Umsetzung der Isocyanatfunktion ein, dies ist nicht anders zu erwarten gewesen.

**Tabelle 6.1:** Ergebnisse der FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen der Ansätze von ICPTES mit / ohne DMF in verschiedenen Kondensationsmedien mit unterschiedlichen Konzentrationen und Wasseräquivalenten.

System	Kondensationsmedium	Wassermenge (R <sub>OR</sub> -Wert)	t ([NCO] = 0)	Optische Beurteilung (Max. Messzeit: 30 d)
ICPTES/DMF*	H <sub>2</sub> O	2	30 min	24 h
		1	40 min	2 h
		0.5	35 h	48 h
	HCl 0.1 M	2	24 h	> 30 d
		1	35 h	> 30 d
		0.5	80 h	> 30 d
	HCl 1.0 M	2	24 h	> 30 d
		1	40 h	> 30 d
		0.5	92 h	> 30 d
	NH <sub>3</sub> 0.1 M	2	30 min	25 h
		1	50 min	60 min
		0.5	40 h	12h
	NH <sub>3</sub> 1.0 M	2	40 min	24 h
		1	50 min	1 h
		0.5	35 h	48 h
ICPTES ohne DMF	H <sub>2</sub> O	2	≥ 72 h	72 h
		1	≥ 72 h	72 h
		0.5	≥ 72 h	72 h
	HCl 0.1 M	2	96h	24 h
		1	> 4d	24 h
		0.5	> 5 d	24 h
	HCl 1.0 M	2	≥ 48 h	48 h
		1	> 4d	24 h
		0.5	> 5 d	24 h
	NH <sub>3</sub> 0.1 M	2	≥ 72 h	72 h
		1	96 h	24 h
		0.5	> 5 d	24 h
	NH <sub>3</sub> 1.0 M	2	≥ 18 h	18 h
		1	≥ 24 h	24 h
		0.5	≥ 30 h	30h

\* [ICPTES]: 1.9 M (R<sub>OR</sub>=0.5), 1.8 M (R<sub>OR</sub>=1), 1.4 M (R<sub>OR</sub>=2)

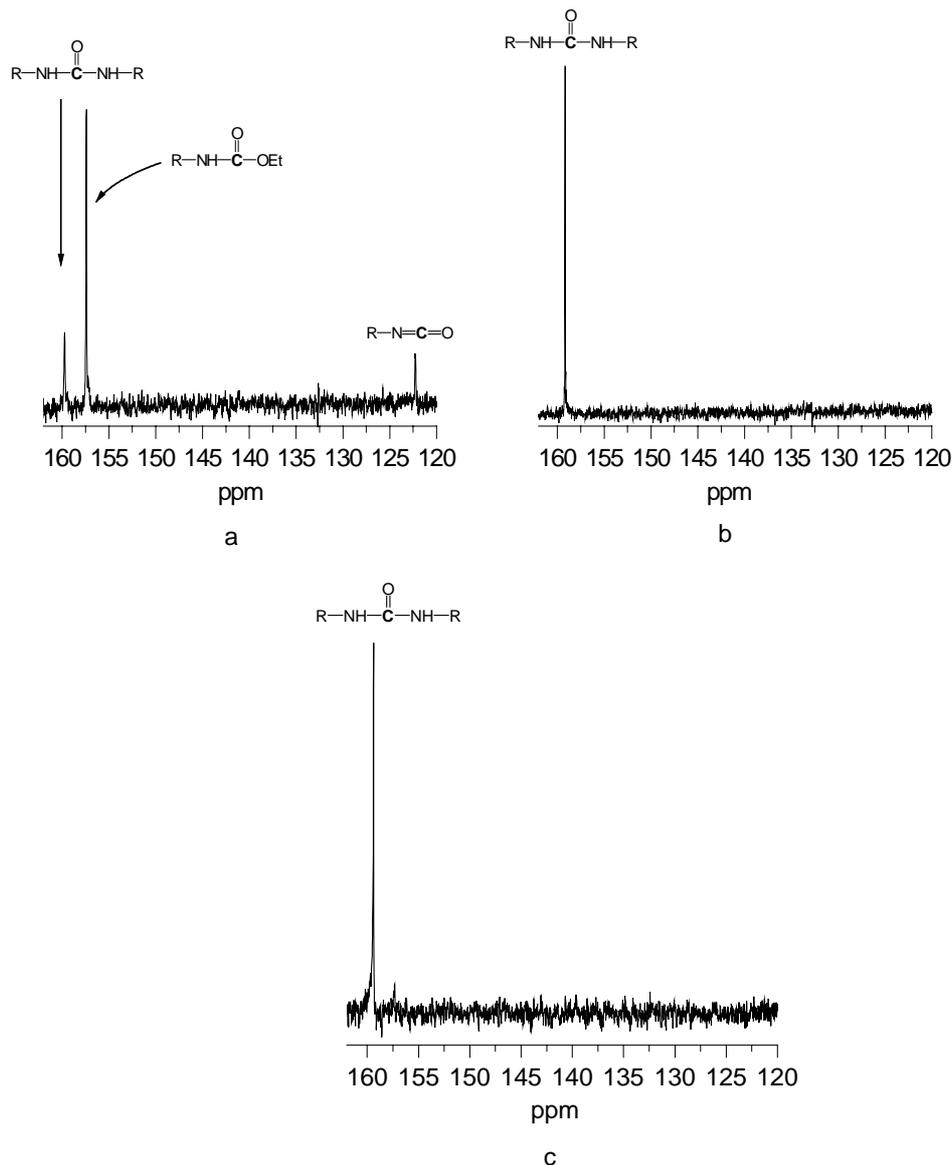
Klare Lösung
Niederschlag
Gelbildung

**Tabelle 6.2:** Zuordnung der IR-Absorptionsbanden von ICPTES und Umsetzungsprodukten.

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Intensität	Zuordnung
3600 – 3100	m	v OH (H <sub>2</sub> O, EtOH, Si-OH) v NH (Addukt <sup>1</sup> , Harnstoffderivat <sup>2</sup> )
2974	m	v <sub>as</sub> C-H (CH <sub>3</sub> in ICPTES, EtOH, Addukt <sup>1</sup> , Harnstoffderivat <sup>2</sup> )
2930	m	v <sub>as</sub> C-H (CH <sub>2</sub> in ICPTES, EtOH, Addukt <sup>1</sup> , Harnstoffderivat <sup>2</sup> )
2886	m	v <sub>s</sub> C-H (CH <sub>2</sub> in ICPTES, EtOH, Addukt <sup>1</sup> , Harnstoffderivat <sup>2</sup> )
2265	s	v <sub>as</sub> N=C=O (ICPTES)
1690	s	v C=O (Harnstoffderivat <sup>2</sup> , Addukt <sup>1</sup> , DMF)
1546	w	δ N-H + v C-N (Harnstoffderivat <sup>2</sup> , Addukt)
1390	w	δ C-H (CH <sub>3</sub> in ICPTES, EtOH, Addukt <sup>1</sup> , Harnstoffderivat <sup>2</sup> )
1100-1070	s	v SiOEt + v <sub>as</sub> C-O (ICPTES, Addukt <sup>1</sup> , Harnstoffderivat <sup>2</sup> )
955	m	v Si-O-CH <sub>3</sub>

1: ICPTES-EtOH-Addukt; 2: Bis-[3-(triethoxysilylpropyl)]harnstoff

Um den Reaktionsmechanismus in den unterschiedlichen Kondensationsmedien näher aufzuklären, wurden <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Messungen der Sole durchgeführt. In Bild 6.2 a-c sind die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren eines Salzsäure- (6.2 a) und Ammoniak-katalysierten (6.2 b) sowie des neutralen Ansatzes (6.2 c) nach 24 Stunden dargestellt. Im säurekatalysierten Medium ist nach 24 Stunden noch freies Isocyanat (δ=122.8 ppm) nachweisbar. Neben dem Harnstoffderivat (δ=159.3 ppm) bildet sich ein weiteres Umsetzungsprodukt, welches als ICPTES-Ethanol-Addukt (δ=157.3 ppm) identifizierbar war. Die Identifikation der Signallagen des Harnstoffderivates und des ICPTES-Ethanol-Adduktes erfolgte über die Messungen separat dargestellter Modellsubstanzen (Umsetzungsprodukte aus ICPTES und APTES; ICPTES und Ethanol). Der basenkatalysierte Ansatz zeigt lediglich das Signal der Harnstoffgruppierung bei 159.3 ppm (R-NHCONH-R), die Messung eines neutralen Ansatzes mit Wasser (R<sub>OR</sub>=1) in DMF nach 24 Stunden zeigte ebenfalls nur das Harnstoffderivat.



**Bild 6.2:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Ansätze von ICPTES in DMF: (a) säurekatalysiert, (b) basenkatalysiert, (c) Wasser nach 24 Stunden bei RT; [Kat.]: (a) 0.1 M HCl / (b)  $\text{NH}_3$ ;  $R_{\text{OR}}=1$ ; [ICPTES]: 1.8 M.

Aus den IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Messungen lassen sich bereits Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus im einphasigen Medium ziehen. Im basischen und neutralen Kondensationsmedium erfolgt über die instabile Carbaminsäure unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zunächst die Bildung des Amins aus dem Isocyanat, das mit weiterem Isocyanat zum Harnstoffderivat abreagiert. Im sauren Medium erfolgt die Aminbildung wesentlich langsamer, die Zersetzung der NCO-Funktionalität ist erst nach einem Zeitraum von  $\geq 24$  Stunden quantitativ, alle Ansätze im sauren Kondensationsmedium bleiben über den maximalen Meßzeitraum von 30 Tagen klar. Im sauren Medium weist die Bildung des

ICPTES-EtOH-Adduktes auf Ethanolbildung durch Hydrolyse der Alkoxyfunktionalitäten hin. Dieses Addukt ist löslich in DMF, ebenso wie das entstehende Harnstoffderivat, so daß in diesen Ansätzen keine Fällungsprodukte auftreten. Es wurden nun  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt um weiteren Aufschluß über den Reaktionsmechanismus in den verschiedenen Medien zu erhalten. Aus den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren lässt sich der Kondensationsgrad des anorganischen Netzwerkes und die Verteilung der einzelnen Kondensations- und Hydrolysespezies bestimmen. Der Kondensationsgrad (KG) gibt an, wie viele Alkoxy- oder Silanolgruppen im Mittel zu Si-O-Si-Bindungen kondensiert sind. KG lässt sich für dreidimensional vernetzbare Siloxane durch Integration der Signalflächen mit folgender Formel berechnen [55]:

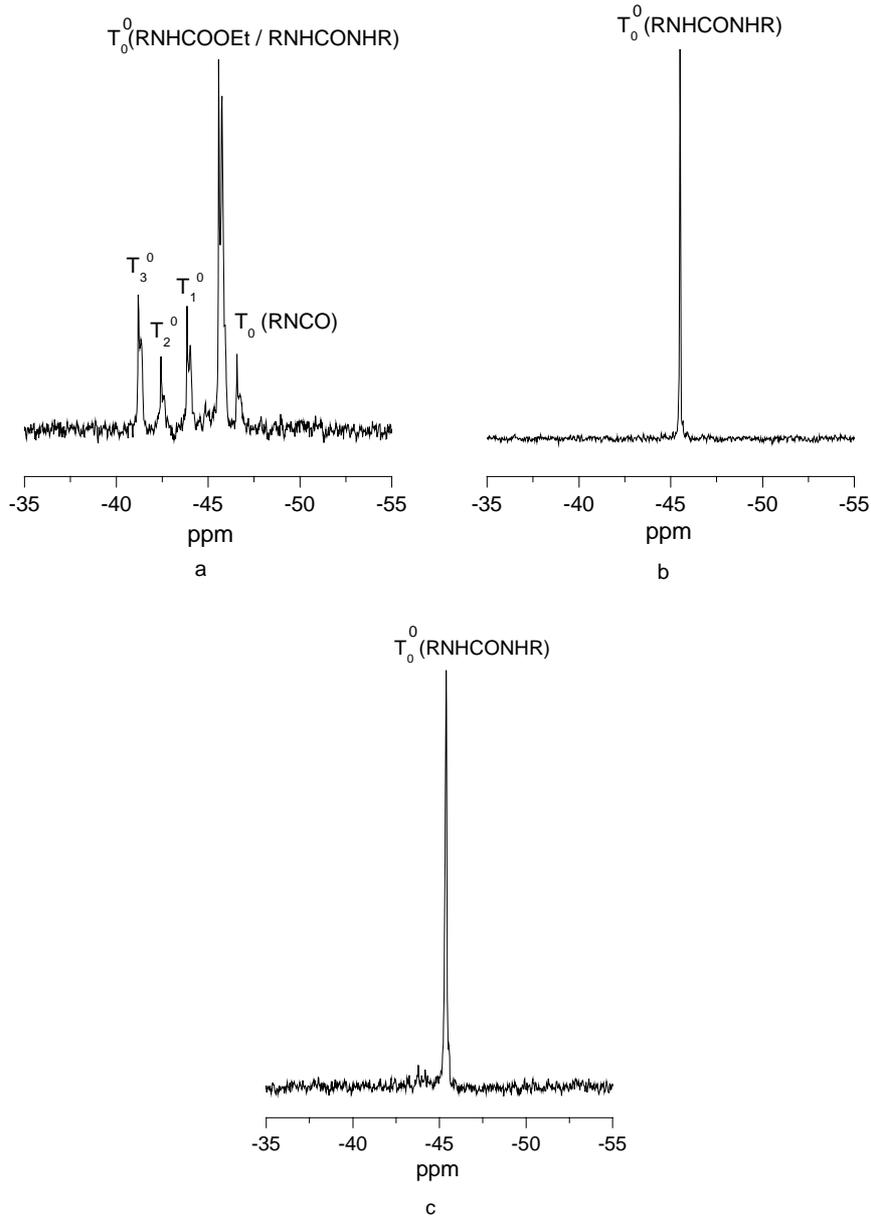
$$KG [\%] = \frac{1T^1 + 2T^2 + 3T^3}{3 \cdot (T_{0-3}^0 + T^1 + T^2 + T^3)} \cdot 100\%$$

$T_{0-3}^0$ : Hydrolysestufenanteil [%]

$T^{1-3}$ : Kondensationsstufenanteil [%]

KG: Kondensationsgrad

Die Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen für ein säure- und basenkatalysiertes Sol sowie für einen neutralen Ansatz von ICPTES in DMF sind in Bild 6.3 dargestellt. Im sauren Medium zeigt sich nach 24 Stunden eine verstärkte Hydrolyse der Si-OR-Bindungen, es treten Hydrolyseprodukte ( $T_{1-3}^0$ ) auf, so dass von einer verstärkten Ethanol freisetzung auszugehen ist. Mit den Erkenntnissen aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen lässt sich die Adduktbildung aus ICPTES und Ethanol somit nochmals bekräftigen. Die Doppelpeaks der Hydrolysespezies in Bild 6.4 a ( $T_0^1 - T_0^3$ ) zeigen deutlich, dass im sauren Kondensationsmedium neben Hydrolysespezies von ICPTES und des Harnstoffderivates vor allem Hydrolyseprodukte des ICPTES-Ethanol-Adduktes auftreten. Die Hydrolyseprodukte von ICPTES, Harnstoffderivat und ICPTES-Ethanol-Addukt lassen sich aufgrund nahezu gleicher Signallagen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR nicht unterscheiden, Kondensationsprodukte treten erst nach etwa 2 Tagen in geringen Mengen (Kondensationsgrad: 1-2%) auf. Im alkalischen Medium lassen sich keine Hydrolyse- und Kondensationsprodukte der Si-OR-Bindungen in Lösung nachweisen, lediglich das Signal des in DMF löslichen Harnstoffderivates bei  $-45.6$  ppm ist im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum nach 24 Stunden sichtbar. Im neutralen Ansatz zeigt sich ebenfalls nur das Signal des Harnstoffderivates ohne nachweisbare Hydrolyse- und Kondensationsprodukte.



**Bild 6.3:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Ansätze in DMF: (a) säurekatalysiert, (b) basenkatalysiert, (c) Wasser nach 24 Stunden bei RT; [Kat.]: (a) 0.1 M HCl / (b)  $\text{NH}_3$ ;  $R_{\text{OR}}=1$ ; [ICPTES]:1.8 M.

Im basischen und neutralen Medium führt die schnelle und quantitative Harnstoffbildung zur Überschreitung der Löslichkeit des Harnstoffderivates, es kommt somit zur Niederschlagsbildung. Die Aminbildung führt in diesen Ansätzen möglicherweise zu einer pH-Wert-Änderung, aus der sich ein verändertes Hydrolyse- und Kondensationsverhalten der Ethoxyeinheiten ergibt, da keine Hydrolyse- oder Kondensationsprodukte nachweisbar sind. pH-Wert-Messungen wurden nicht durchgeführt, da es sich nicht um überwiegend

wässrige Systeme handelt. Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Silan-Spezies sind in in Tab. 6.3 aufgeführt.

**Tabelle 6.3:** Chemische Verschiebungen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Silan-Spezies von ICPTES und Umsetzungsprodukten in den Kondensationsmedien (Sole).

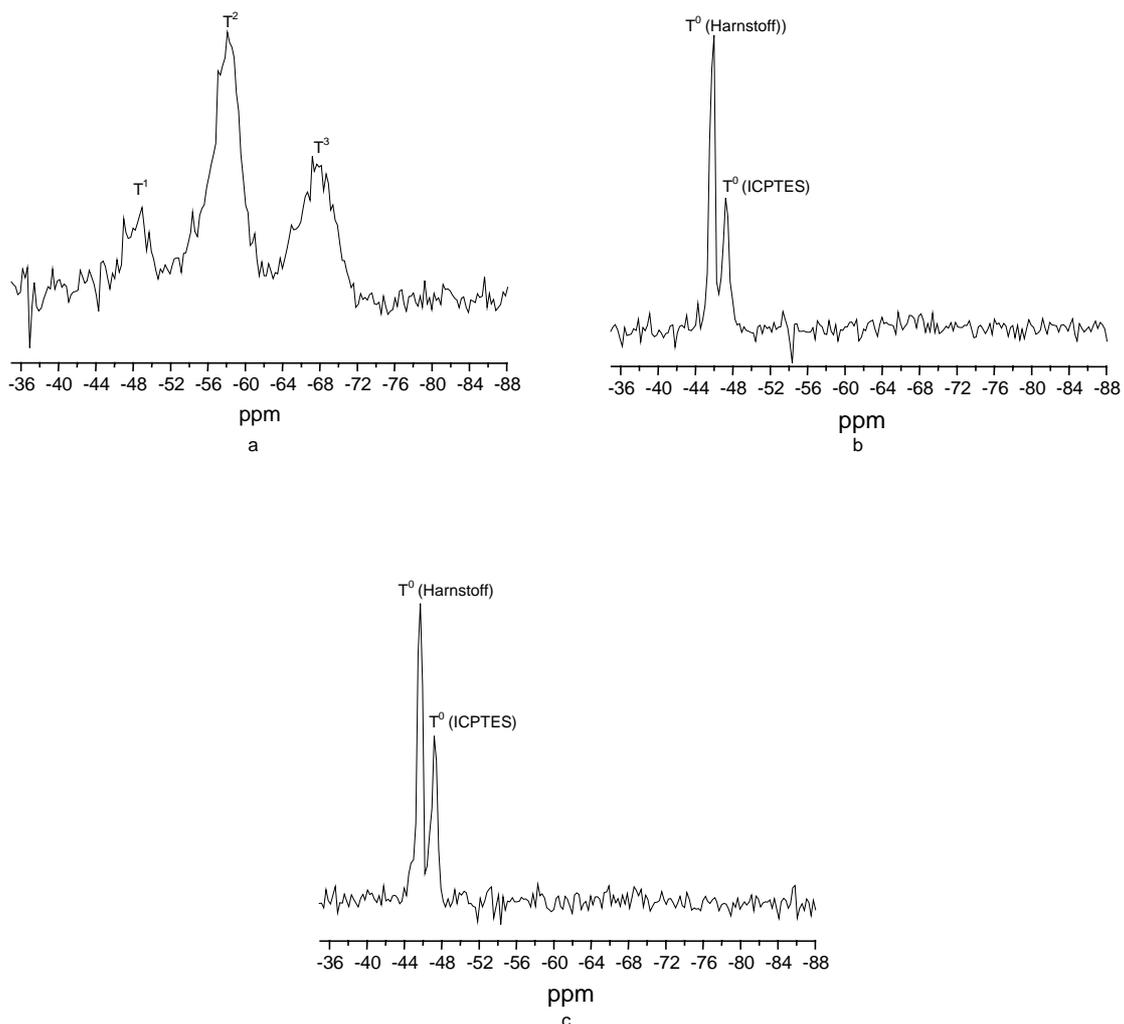
Bezeichnung	Chemische Formel Et=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Chem. Verschiebung [ppm] <sup>A</sup>
ICPTES	(OEt) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NCO	-47.6
ICPTES*	(OEt) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NCO	-46.9
Harnstoffderivat*	(OEt) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub>	- 45.5
ICPTES-EtOH-Addukt*	(OEt) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCO-OEt	-46
T <sub>1</sub> <sup>0*</sup>	(HO)(OEt) <sub>2</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NCO	-46.1
T <sub>2</sub> <sup>0*</sup>	(HO) <sub>2</sub> (OEt)Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NCO	-45.2
T <sub>3</sub> <sup>0*</sup>	(HO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NCO	-42.1
T <sup>1*</sup>	(≡SiO) <u>Si</u> (OEt) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NCO / (≡SiO) <u>Si</u> (OEt) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <u>Si</u> (OEt) <sub>2</sub> (OSi≡)	-49 bis -53
T <sup>2*</sup>	(≡SiO) <sub>2</sub> - <u>Si</u> (OEt)(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NCO / (≡SiO) <sub>2</sub> <u>Si</u> (OEt)(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <u>Si</u> (OEt)(OSi≡) <sub>2</sub>	-56 bis -60
T <sup>3*</sup>	(≡SiO) <sub>3</sub> - <u>Si</u> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NCO / (≡SiO) <sub>3</sub> <u>Si</u> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <u>Si</u> (OSi≡) <sub>3</sub>	-64 bis - 72

\* in DMF; A: Externer Standard: Aceton-d<sub>6</sub> / TMS

Aus den IR- und NMR-spektroskopischen Messungen ergibt sich eine deutliche Korrelation zwischen der NCO-Zersetzungsgeschwindigkeit und der Ausbildung des anorganischen Netzwerkes in Lösung. Wie bereits beschrieben erfolgt die Zersetzung der NCO-Funktion im sauren Medium langsamer, so daß in diesem Medium eine Umsetzung der Si-OR-Bindungen zu Hydrolyse- und Kondensationsprodukten erfolgt. Durch die Umsetzung von Ethanol mit ICPTES entsteht ein stabiles lösliches Addukt, welches ebenfalls in Lösung hydrolysiert und kondensiert. Im neutralen und alkalischen Medium kommt es lediglich zur Harnstoffbildung, es treten keine Hydrolyse- und Kondensationsprodukte auf.

Um Aufschluß über den Reaktionsmechanismus bei der Gelbildung der Ansätze ohne DMF zu erhalten wurden  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Festkörperspektren von den gelierten Ansätzen aufgenommen. Die Ansätze wurden bei RT getrocknet, gemörsert und anschließend

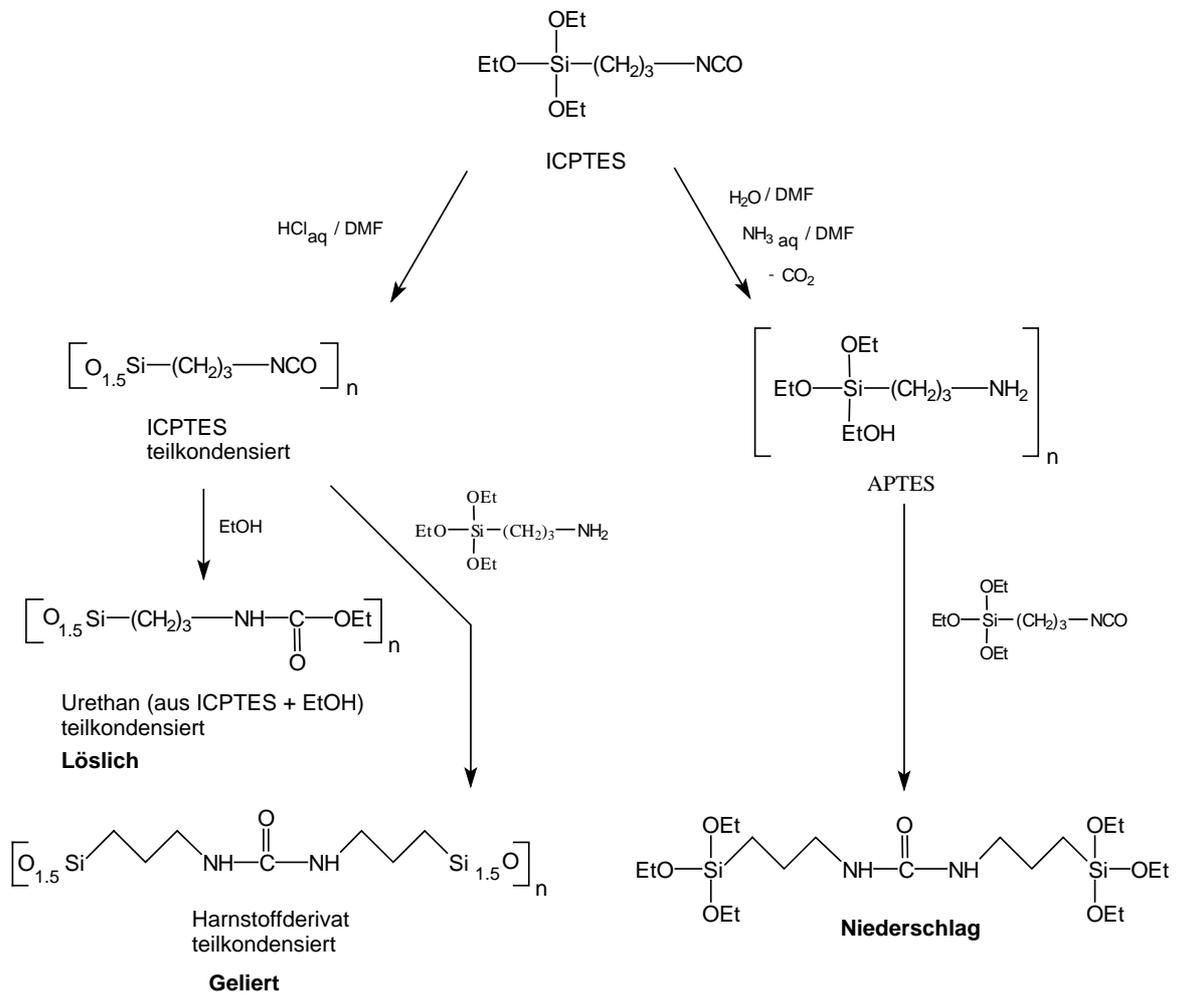
vermessen. In Bild 6.4 sind die  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-Spektren von gelierten Ansätzen von ICPTES in den verschiedenen Medien dargestellt. Beim säure-katalysierten Ansatz sind im Festkörper deutlich Kondensationsprodukte sichtbar, der Kondensationsgrad beträgt 72% (T-Verteilung: T<sup>1</sup> 17%; T<sup>2</sup> 50%; T<sup>3</sup> 33%). Aus  $^{13}\text{C}$ -Festkörperspektren lässt sich ableiten, dass es sich um das Harnstoffderivat handelt ( $\delta=159\text{-}160$  ppm), aufgrund der Peakverbreiterung bzw. Überlappung im relevanten Verschiebungsbereich ist jedoch nicht eindeutig ersichtlich, ob diese Kondensationsprodukte nur dem Harnstoffderivat zuzuordnen sind. Der alkalische Ansatz zeigt lediglich monomere Spezies, die aufgrund der  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektren dem reinen ICPTES ( $\delta = - 47.1$  ppm) sowie dem Harnstoffderivat ( $\delta = - 45.62$  ppm) zuzuordnen sind. Bei den gelierten Ansätzen mit reinem Wasser als Kondensationsmedium entsprechen die spektroskopischen Befunde denen des alkalischen Ansatzes. Im alkalischen und neutralen pH-Bereich findet vorwiegend eine reine Harnstoffbildung statt, während im sauren pH-Bereich eine Kondensation der Si-OR-Bindungen des Harnstoffderivates erfolgt. Nur die Ausbildung der Harnstoffbrückenbindung und die Kondensation der Si-OR-Bindungen dieses Derivates führt zur Gelbildung. Nur der sauerkatalysierte Ansatz ist als wirkliches Gel zu bezeichnen während die neutralen und alkalischen Ansätze Niederschläge des Harnstoffderivates ohne Hydrolyse und Kondensation der Si-OR-Bindungen sind.



**Bild 6.4:**  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektren der gelierten Ansätze bei RT: (a) säurekatalysiert (b) basenkatalysiert (c) Wasser von ICPTES ohne DMF; [Kat.]: 1.0 M, (a) HCl (a) / (b)  $\text{NH}_3$ ,  $R_{\text{OR}}=2$ .

Aufgrund dieser Ergebnisse wird der in Bild 6.5 dargestellten Reaktionsmechanismus von ICPTES in den unterschiedlichen Medien angenommen. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass unter Sol-Gel-Bedingungen die Hydrolyse und Kondensationsreaktionen der Ethoxygruppen von ICPTES aufgrund der höheren Reaktivität der Isocyanatgruppe sehr viel langsamer, und daher insgesamt nur in untergeordnetem Maße stattfindet. Die Ansätze mit DMF als Lösungsmittel zeigen aufgrund der Einphasigkeit generell höhere Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber den Ansätzen ohne Lösungsmittelzusatz. Im basischen Medium ist die Zersetzungsgeschwindigkeit des Isocyanates wesentlich höher als im sauren, da hier die Nucleophilie der Hydroxidionen zum Tragen kommt und somit eine anorganische Netzwerkbildung nicht stattfindet. Im sauren Medium können sich

anorganische Netzwerkstrukturen ausbilden, die sich jedoch vorwiegend nach Abreaktion des Isocyanates zum Harnstoffderivat ausbilden.



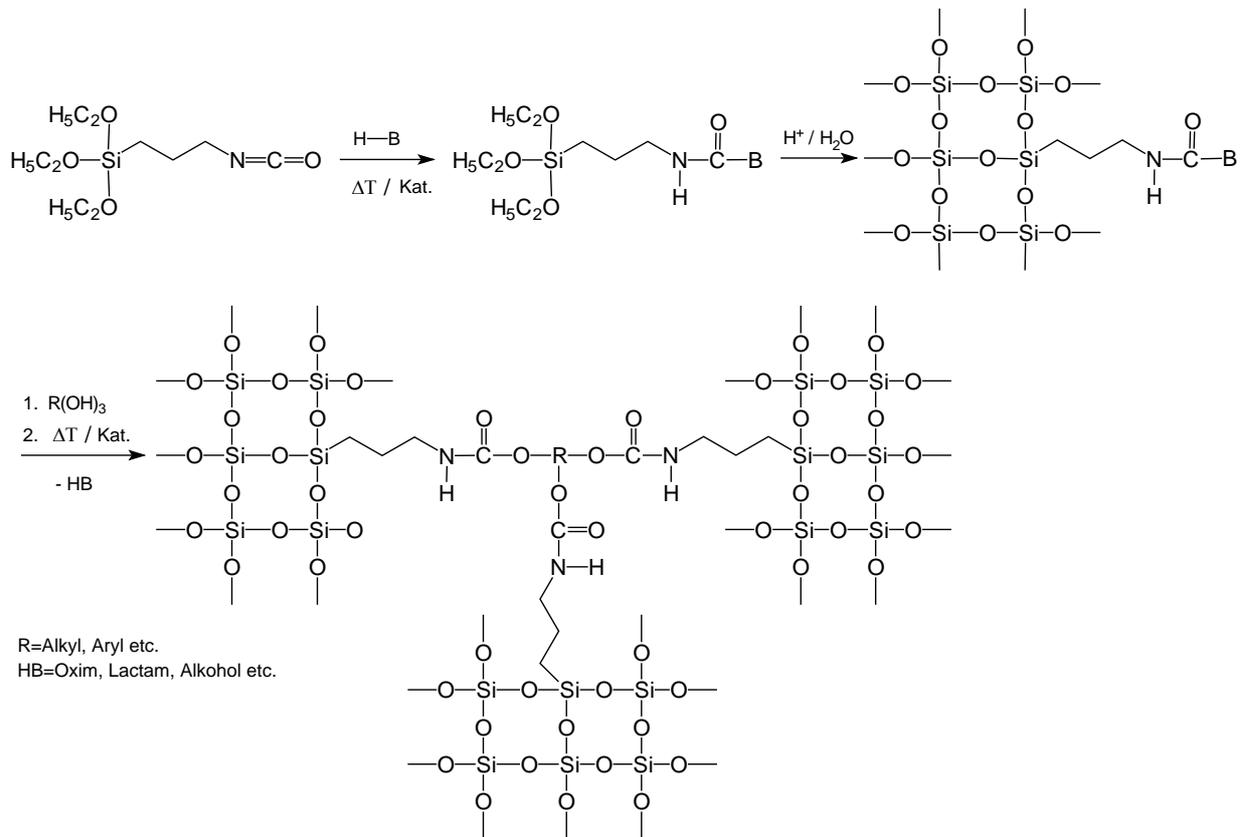
**Bild 6.5:** Reaktionsmechanismus von ICPTES in den verschiedenen Kondensationsmedien.

Im Stand der Technik werden aufgrund dieser Instabilität der Isocyanatgruppe zur Herstellung von Hybridmaterialien aus ICPTES direkte Umsetzungen der Isocyanatgruppe mit entsprechenden Reaktionspartnern durchgeführt. Aufgrund des vorgebildeten organischen Netzwerkes und des hohen anorganischen Netzwerkanteiles besitzen diese Systeme jedoch eine geringe Topfzeit bei Zugabe des Kondensationsmediums. Für die Entwicklung anorganisch-organischer Hybridmaterialien aus ICPTES wurde daher im folgenden ein alternativer Syntheseweg über die Blockierung der Isocyanatgruppe ausgewählt, um somit die Stabilität des Isocyanates unter Sol-Gel-Bedingungen zu gewährleisten und bei nachfolgender Hydrolyse und Kondensation des anorganischen Netzwerkes eine erhöhte Lagerstabilität aufgrund der Blockierung zu erreichen.

## 6.2 Entwicklung anorganisch-organischer Beschichtungsmaterialien aus blockierten 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan-Addukten

Die Ergebnisse der Untersuchungen aus Kapitel 6.1.1 zeigen, dass sich neuartige anorganisch-organische Beschichtungssysteme mit ICPTES als Härterkomponente unter Sol-Gel-Bedingungen aufgrund der Reaktivität der NCO-Gruppe nur verwirklichen lassen, wenn die NCO-Gruppe zunächst mit entsprechenden Schutzgruppen blockiert wird. Im folgenden wird daher ein Konzept zur Herstellung von Beschichtungsmaterialien auf der Basis blockierter ICPTES-Addukte vorgestellt. Zunächst wird ICPTES mit verschiedenen Blockierungsmitteln umgesetzt und mit Hilfe NMR-, IR- sowie massenspektroskopischer Methoden charakterisiert. Es erfolgen thermoanalytische und IR-spektroskopische Untersuchungen zur Deblockierung der ICPTES-Addukte um anschließend anhand eines Modellsystems die organische und anorganische Vernetzungsreaktion IR- und NMR-spektroskopisch zu verfolgen. Besonders die Hydrolyse- und Kondensationsbedingungen zur Ausbildung des anorganischen Netzwerkes sollen untersucht werden um die für das Beschichtungssol geeigneten Syntheseparameter auszuwählen.

Die Isocyanatfunktion kann mit H-aktiven Verbindungen, wie Alkoholen, Aminen, Oximen, Lactamen etc. blockiert werden, wobei das gebildete Addukt bei Raumtemperatur stabil gegen potentielle H-aktive Reaktionspartner sein muß. Die Blockierungsreaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion, die bei erhöhter Temperatur zur Regenerierung des Isocyanates führt. Die Thermolyse dieses Adduktes in Anwesenheit eines entsprechenden Nukleophils, wie z.B. eines Triols, sollte dann zum gewünschten Beschichtungsmaterial führen [56-57]. In Bild 6.6 ist ein Schema zur Synthese der Beschichtungsmaterialien dargestellt.



**Bild 6.6:** Schema zur Entwicklung eines anorganisch-organischen Beschichtungsmaterials aus blockierten ICPTES-Addukten.

Die Abspaltung des Blockierungsmittels und die Anbindung eines Triols an die Isocyanatfunktionalität von ICPTES sollte analog der Umsetzung kommerzieller 1K-PUR-Einbrennlacke während des Aushärtens des Beschichtungssystems erfolgen. Die Natur des Blockierungsmittels hat einen bedeutenden Effekt auf die sogenannte Deblockierungstemperatur blockierter Isocyanate; durch Variation des Blockierungsmittels sind Beschichtungssysteme denkbar, die bei unterschiedlichen Temperaturen die Schutzgruppe unter Bildung von Isocyanaten abspalten und daher vielfältig einsetzbar sind [58]. Durch die variablen Temperaturbereiche der Deblockierung ist der Einsatz dieser blockierten Isocyanate in verschiedenen Applikationsbereichen möglich.

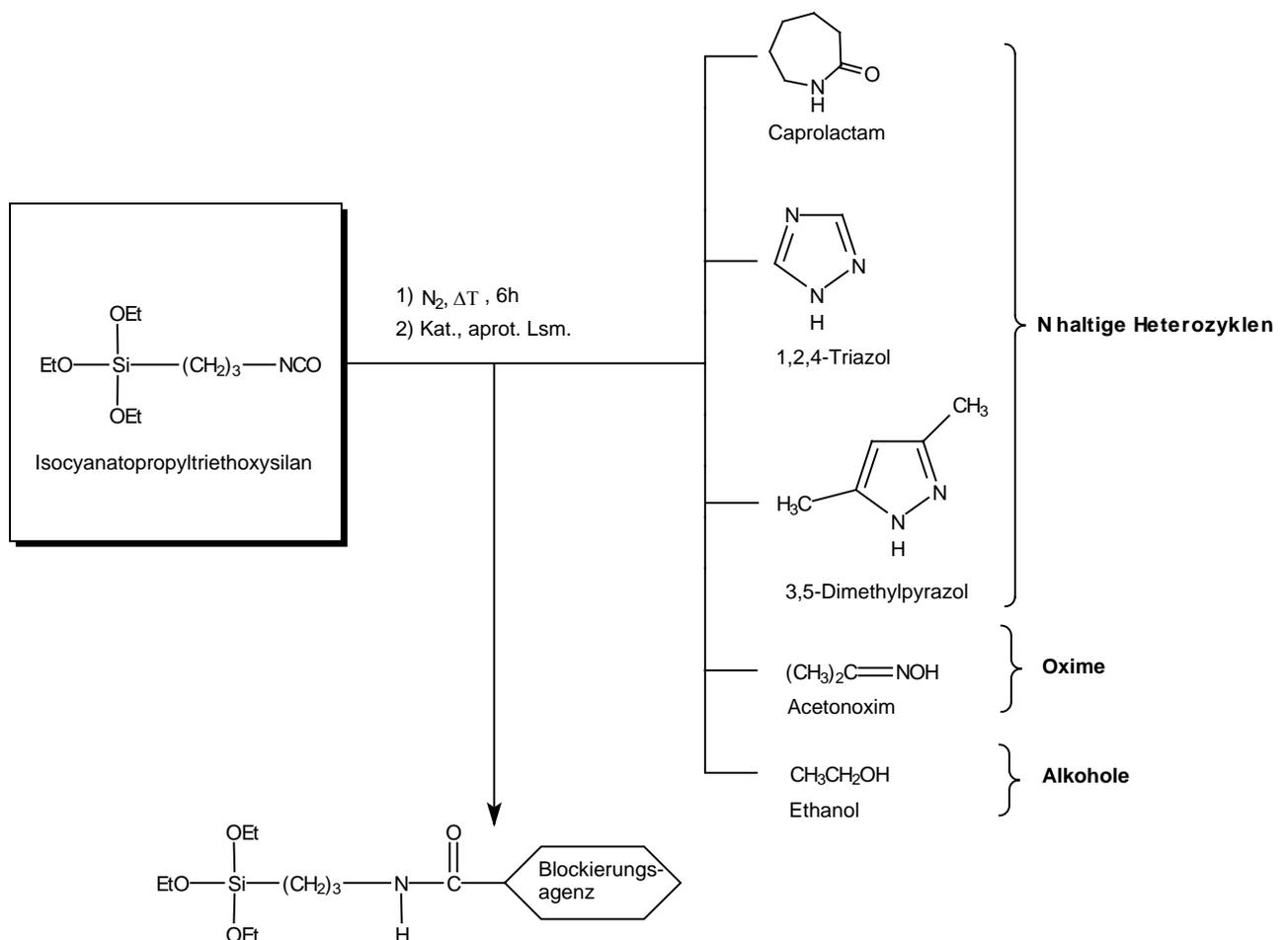
### 6.2.1 Schutzgruppenauswahl für 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan

Prinzipiell sind eine ganze Reihe von Verbindungsklassen für die Blockierung von Isocyanaten geeignet, wobei eine thermoreversible Adduktbildung zwischen den Blockierungsagenzien und den Isocyanatgruppen die Grundvoraussetzung ist.

Als Blockierungsmittel eignen sich H-acide Verbindungen, wobei OH-, SH-, NH-Verbindungen sowie aktive Methylenkomponenten bevorzugt verwendet werden. Weiterhin ist bei der Auswahl des Blockierungsmittels darauf zu achten, daß eine Thermovergilbung beim Einbrennen möglichst vermieden wird. Aus ökologischen Gesichtspunkten sollte das Blockierungsagens nicht toxisch sein und eine geringe Molmasse besitzen, um atmosphärische Belastungen zu minimieren und den Restgehalt an Blockierungsmittel in der Schicht zu minimieren. Aromatische Blockierungsmittel, wie z.B. Phenole, sind aufgrund geringer Witterungsbeständigkeit und Vergilbungstendenz der resultierenden Polyurethanlacke als Blockierungsmittel weniger geeignet, zudem sind sie ökologisch bedenklich. Sekundäre Amine scheiden ebenfalls aus, da sich nach der Deblockierung mit Stickoxiden aus der Luft hoch cancerogene Nitrosamine bilden können [59]. Bei der Blockierung von Isocyanaten mit  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, wie z.B. Malonsäurediethylester hat sich gezeigt, dass sich diese häufig nicht wie blockierte Isocyanate verhalten, sie liegen größtenteils in der Enolform vor und unterliegen Umesterungs- und Umamidierungsreaktionen [60]. Durch die Verwendung einer starken Base zur Deprotonierung des Esters und der daher notwendigen Isolierung des gewünschten Produktes ist die Synthese zudem aufwendiger, so dass auf die Verwendung dieser Verbindungen zusammen mit ICPTES verzichtet wurde. Auf der Basis dieser grundlegenden Abwägungen wurde eine Auswahl an aliphatischen Blockierungsmitteln getroffen und diese im folgenden auf ihre Anwendbarkeit bezüglich ICPTES untersucht. Die synthetisierten Addukte wurden anschließend mit Hilfe NMR-, IR- und massenspektroskopischer Methoden charakterisiert.

## 6.2.2 Synthese und Charakterisierung der geblockten Isocyanatopropyltriethoxysilan-Addukte

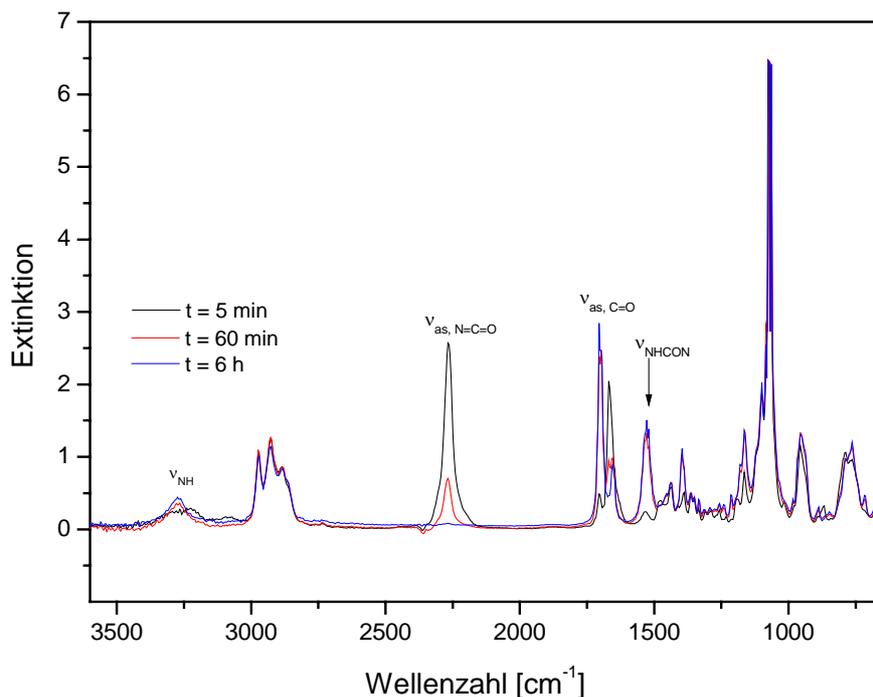
Aufgrund der Reaktivität der Isocyanatfunktion von ICPTES gegenüber Luftfeuchtigkeit wurden alle Synthesen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Synthese kann prinzipiell sowohl bei erhöhter Temperatur (1) als auch bei Raumtemperatur mit Katalysatoren (2) durchgeführt werden. Als gängiger Katalysator wurde Dibutylzinndilaurat (DBZDL) verwendet. Aus der Vielzahl an Blockierungsmitteln für Isocyanate wurden Vertreter verschiedener Verbindungsklassen aufgrund der Vorüberlegungen in Kapitel 6.2.1 ausgewählt und nach Syntheseweg (1) und (2) mit ICPTES umgesetzt. Die hergestellten Addukte wurden anschließend unter Argon-Schutzgasatmosphäre gelagert. In Bild 6.7 ist das Syntheseprinzip der Addukte schematisch dargestellt.



**Bild 6.7:** Syntheschema der ICPTES-Addukte.

Im folgenden ist die Charakterisierung anhand des ICPTES-Caprolactam-Adduktes exemplarisch beschrieben. Die Addition des Blockierungsmittels an das Isocyanat lässt sich

mit Hilfe der IR-Spektroskopie verfolgen. Die Intensitätsabnahme der NCO-Schwingungsbande bei  $\tilde{\nu}=2265\text{ cm}^{-1}$  ist ein Maß für den Umsatz. Das IR-Spektrum der Umsetzung von ICPTES mit Caprolactam nach verschiedenen Reaktionszeiten ist in Bild 5.8 dargestellt. Die NCO-Bande bei  $\tilde{\nu}=2265\text{ cm}^{-1}$  ist nach 6 h vollständig verschwunden, bei  $\tilde{\nu}=3300$  tritt die NH- und bei  $\tilde{\nu}=1700\text{ cm}^{-1}$  die C=O-Streckschwingungsbande, sowie bei  $\tilde{\nu}=1560\text{ cm}^{-1}$  die Amid-Bande der Harnstoffgruppierung (RNH-CO-NR<sub>2</sub>) auf.



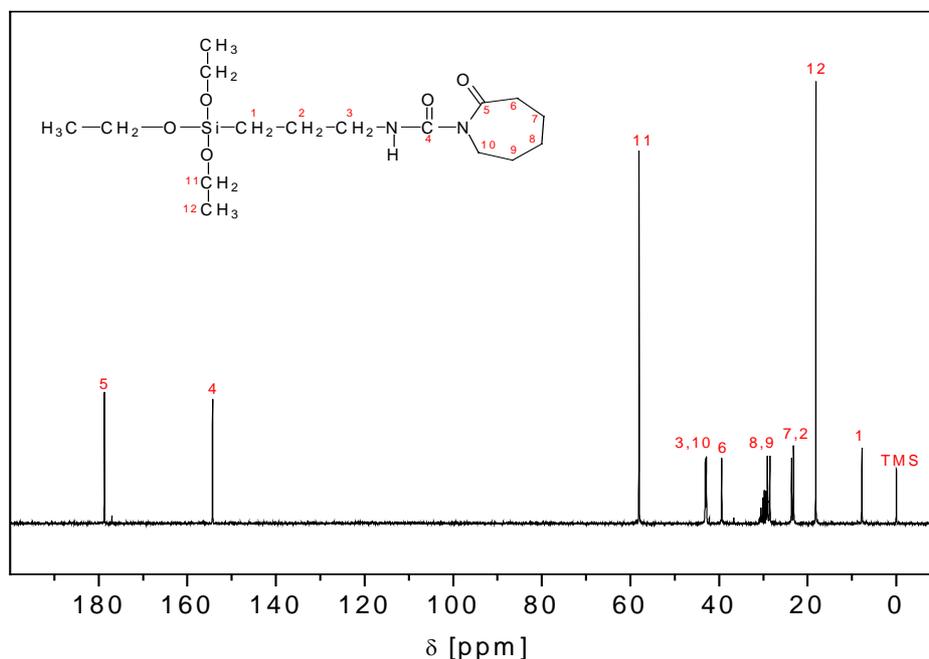
**Bild 6.8:** FT-IR-Spektrum (ATR-Methode) der Umsetzung von ICPTES mit Caprolactam nach verschiedenen Reaktionszeiten.

**Tabelle 6.4:** Zuordnung der charakteristischen Signale im FTIR-Spektrum von ICPTES-Caprolactam.

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung
3270	ν N-H
2960-2900	ν CH
1700	ν NH-CO
1560	ν NH-CO-NR <sub>2</sub>
1110	ν Si-OR

Zur weiteren Charakterisierung wurden NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Die Addition des Blockierungsmittels an ICPTES führt zu neuen charakteristischen Signalen im <sup>13</sup>C- und im <sup>1</sup>H-Spektrum. Im <sup>13</sup>C-NMR zeigt sich anstelle des Kumulen-Signals der NCO-

Gruppe ( $\delta=122.8$  ppm) das Carbonylsignal der Harnstoffgruppierung des Adduktes bei  $\delta=154.3$  ppm. In Bild 6.9 ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des ICPTES-Caprolactam Adduktes dargestellt.

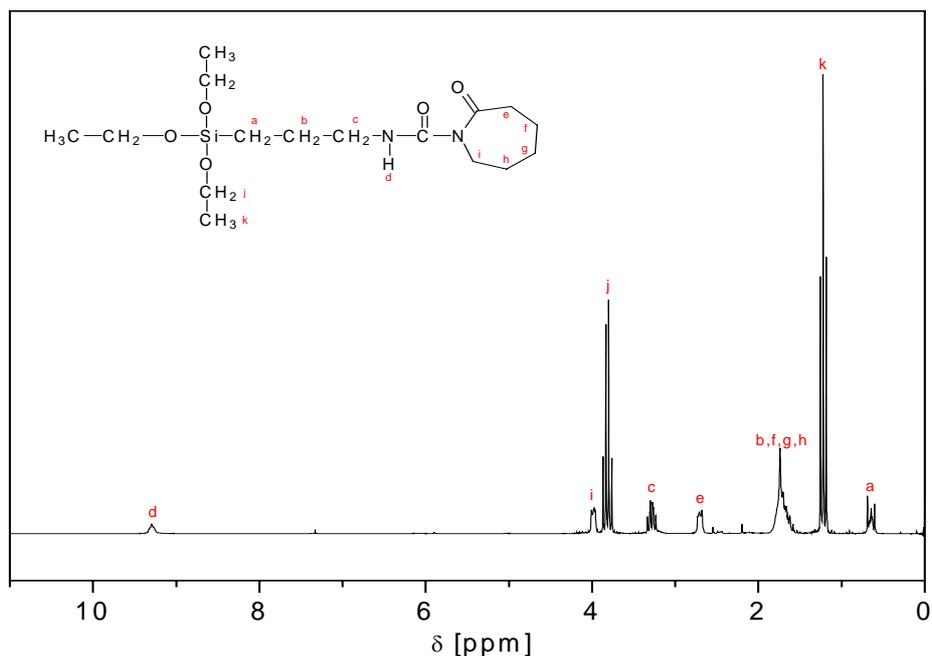


**Bild 6.9:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des ICPTES-Caprolactam-Adduktes; externer Standard: Aceton- $d_6$ /TMS.

**Tabelle 6.5:** Signalzuordnung im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des ICPTES-Caprolactam-Adduktes.

Chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]	Zuordnung Rel. Kohlenstoffzahl, Gruppe
178.7	1C, CO-N im Ring (5)
154.3	1C, N-CO-NH (4)
58.0	3C, CH <sub>2</sub> (11)
43.1	1C, CH <sub>2</sub> (3)
42.9	1C, CH <sub>2</sub> (10)
39.4	1C, CH <sub>2</sub> (6)
29.1	1C, CH <sub>2</sub> (9)
28.5	1C, CH <sub>2</sub> (8)
23.6	1C, CH <sub>2</sub> (7)
23.2	1C, CH <sub>2</sub> (2)
18.2	3C, CH <sub>3</sub> (12)
7.8	1C, CH <sub>2</sub> (1)

Im  $^1\text{H}$ -Spektrum lässt sich die Addition des Caprolactams an die Isocyanatfunktion anhand der chemischen Verschiebung des Amidprotons (d) bei 9.3 ppm deutlich erkennen.

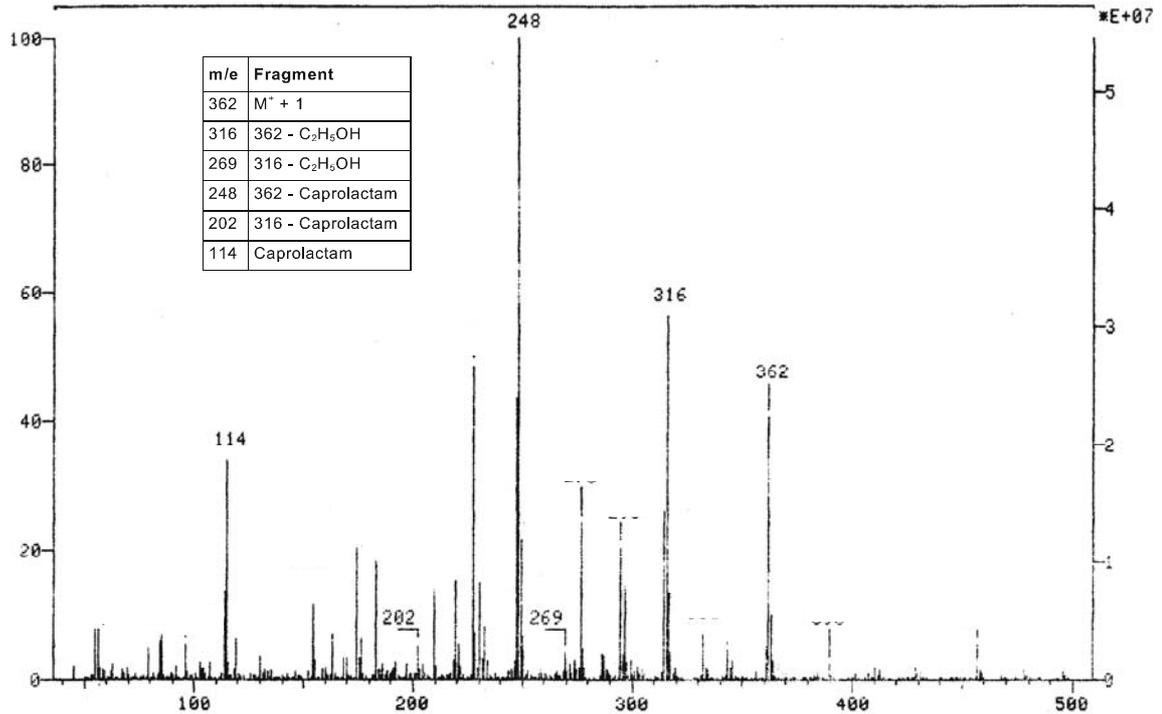


**Bild 6.10:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ICPTES-Caprolactam-Adduktes;  $\text{CDCl}_3$ .

**Tabelle 6.6:** Signalzuordnung im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ICPTES-Caprolactam-Adduktes in  $\text{CDCl}_3$ .

Chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]	Zuordnung Multiplizität, rel. Protonenzahl, Gruppe
9.30	Triplett, 1H, NH (d)
3.98	Triplett, 2H, $\text{CH}_2$ (i)
3.80	Quartett, 6H, $\text{CH}_2$ (j)
3.30	Quartett, 2H, $\text{CH}_2$ (c)
2.70	Triplett, 2H, $\text{CH}_2$ (e)
1.70	Multiplett, 8H, $\text{CH}_2$ (b,f,g,h)
1.30	Triplett, 9H, $\text{CH}_3$ (k)
0.60	Triplett, 2H, $\text{CH}_2$ (a)

Für die Charakterisierung der blockierten Verbindungen ist die Massenspektroskopie weiterhin eine geeignete Methode, da das Fragmentierungsmuster beim Erhitzen im Hochvakuum bereits erste Hinweise auf charakteristische Thermolyseprodukte gibt. Für die massenspektroskopische Analyse der Addukte wurde die chemische Ionisation als schonendes Ionisierungsverfahren gewählt. In Bild 6.11 ist das Massenspektrum von ICPTES-Caprolactam mit den wichtigsten charakteristischen Fragmenten dargestellt.



**Bild 6.11:** Massenspektrum (CI-Methode) des ICPTES-Caprolactam-Adduktes.

Im Fragmentierungsmuster zeigt sich das Isocyanatfragment bei  $m/z=248$ , ein erster Hinweis auf die Thermolyse des labilen Adduktes. Mit Hilfe der aufgeführten spektroskopischen Methoden konnten die Addukte eindeutig charakterisiert werden. Die entsprechenden analytischen Daten aller synthetisierten Verbindungen finden sich im Anhang der Arbeit. Die hergestellten Addukte wurden bei RT in Schraubdeckelflaschen unter Stickstoffatmosphäre gelagert, monatliche  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopische Messungen zeigten keinerlei Veränderungen der Addukte, so dass von einer nahezu unbegrenzten Haltbarkeit ausgegangen werden kann. ICPTES lässt sich demnach analog der Vorgehensweise bei der Blockierung organischer Isocyanate zu blockierten Addukten umsetzen. Die postulierte Dissoziation der synthetisierten Verbindungen in Isocyanatosilan und Blockierungsmittel ist die Grundvoraussetzung zur Verwendung der Addukte als Vernetzungspartner, so dass im folgenden die Deblockierungsreaktion der dargestellten Verbindungen untersucht wird.

### 6.2.3 Bestimmung der Deblockierungstemperaturen der Isocyanatopropyltriethoxysilan-Addukte mittels thermogravimetrischer Analyseverfahren

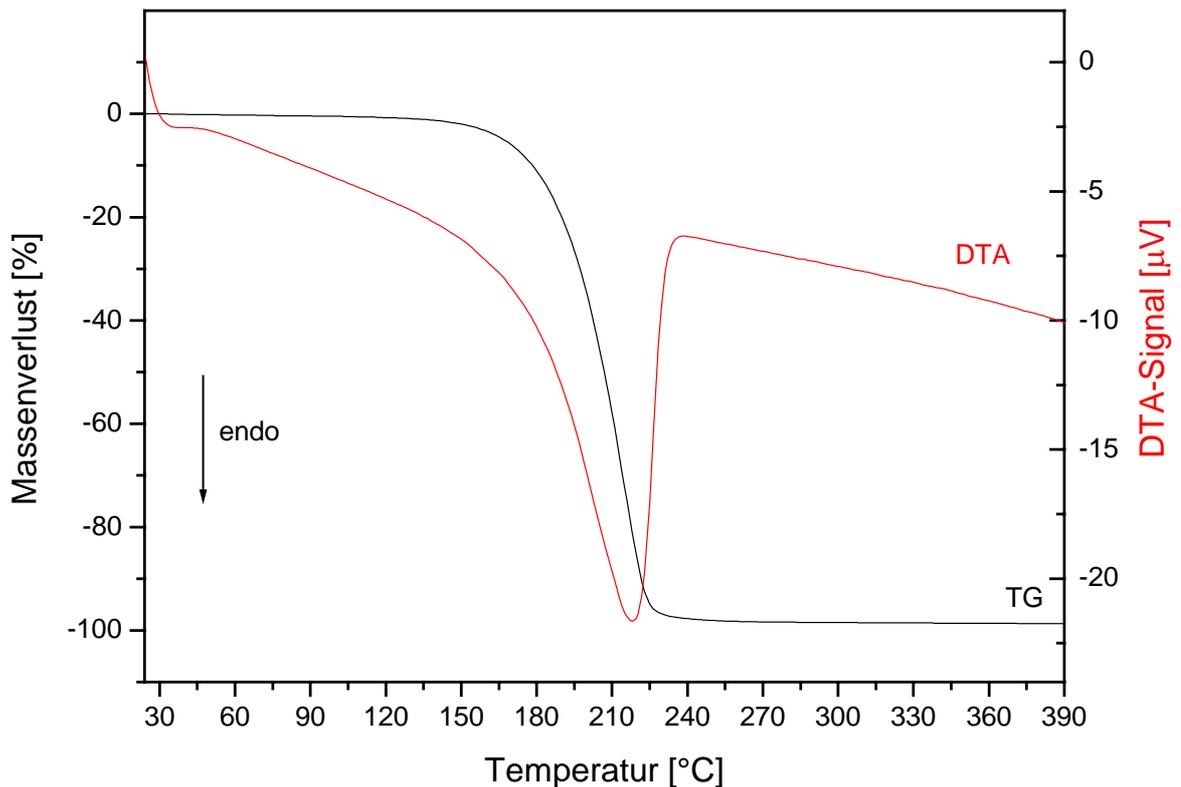
Die Deblockierungstemperatur der dargestellten ICPTES-Addukte ist eine wichtige Größe, die spezifisch von der Art des Blockierungsmittels abhängt. Im Sol-Gel-Prozeß findet die anorganische Vernetzung bereits bei niedrigen Temperaturen statt, so dass im Falle der ICPTES-Addukte davon auszugehen ist, dass das Blockierungsmittel nicht nur die Deblockierungstemperatur des Isocyanatosilanes bestimmt, sondern auch die für die organische Vernetzung nötige Einbrenntemperatur des gesamten Lacksystems. Neben dem Blockierungsmittel beeinflussen auch die Struktur des Isocyanates, des Reaktionspartners, Substituenten, Katalysatoren, sowie das verwendete Lösungsmittel die Deblockierungstemperatur [61]. Es erfolgen zunächst nur Untersuchungen an den reinen ICPTES-Addukten um störende Einflüsse auf die Bestimmung der Deblockierungstemperatur auszuschließen. Zur Bestimmung der Deblockierungstemperaturen sind in der Literatur verschiedene analytische Verfahren beschrieben, wie in Tab. 6.7 aufgeführt.

**Tabelle 6.7:** Analytische Verfahren zur Bestimmung von Deblockierungstemperaturen.

Methoden	Bemerkungen	Literatur
Indirekte Bestimmung	Änderung physikalischer Eigenschaften bei Vernetzung (Gelzeit, Lösungsmittelbeständigkeit)	[62-64]
IR-Spektroskopie	Auftreten der Isocyanatbande bei $2260\text{ cm}^{-1}$	[65]
FT-IR-Spektroskopie / Dynamisch mechanische Analyse (DMA)	Reaktionskinetik über Verlauf der Isocyanatkonzentration und des E-Modules bei der Aushärtung	[66, 67]
Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	Änderung der Wärmemenge bei der Deblockierung	[68, 69]
Thermogravimetrische Analyse (TG)	Massenänderung bei der Deblockierung durch Abspaltung und Verdampfung des Blockierungsmittels	[70]
Erhitzen über wassergesättigtem Molekularsieb	$\text{CO}_2$ -Entwicklung aus der Reaktion von Isocyanat mit Wasser	[71, 72]
$^{13}\text{C}$ -NMR-Festkörperspektroskopie	Intensität der Kohlenstoffatome des Blockierungsmittels erhöht sich nach Deblockierung signifikant	[73]

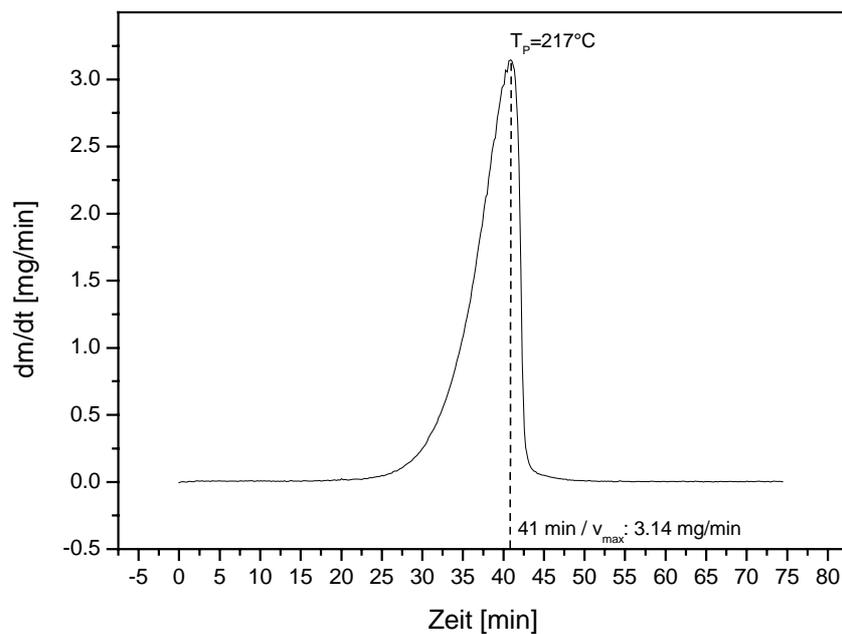
Die Deblockierungstemperaturen sind abhängig vom Analyseverfahren, der Heizrate und anderen Variablen, so daß es kein universelles Verfahren zur Bestimmung gibt. In dieser Arbeit wurden zunächst thermische Analyseverfahren zur Bestimmung der Deblockierungstemperaturen verwendet, da sie über die Einstellung definierter Heizraten exakte Temperaturverläufe ermöglichen. Bei DTA/TG-Messungen wird die Deblockierungstemperatur als Anfangs- und Maximalwert der Deblockierungsreaktion ( $T_{\text{initial}}$ )

und  $T_{\text{final}}$ ) angegeben [75]. Für blockierte organische Isocyanate werden in der Literatur sowohl Einstufen- wie auch vereinzelt Mehrstufendissoziationen beschrieben [74, 79]. In Bild 6.12 ist die Analyse des ICPTES-Caprolactam Adduktes mittels gekoppelter Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG) dargestellt. Als Inertgas wurde Stickstoff verwendet um Oxidationseffekte zu vermeiden.



**Bild 6.12:** Thermogravimetrische Analyse des ICPTES-Caprolactam Adduktes;  
Heizrate 5 K/min; Atmosphäre:  $N_2$ .

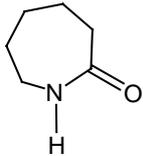
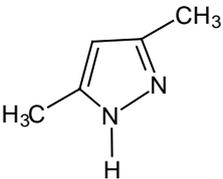
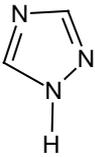
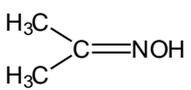
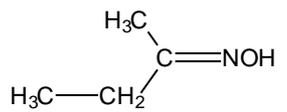
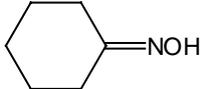
Die DTA/TG-Kurven zeigen eine endotherme Einstufendissoziation mit extrapoliertem Starttemperatur von 186 °C ( $T_{\text{initial}}$ ) und einer Endtemperatur von 225°C ( $T_{\text{final}}$ ) bei einer Heizrate von 5K/min. Es wird ein nahezu vollständiger Massenverlust beobachtet, da bei der Deblockierungstemperatur die sich bildenden Produkte (ICPTES und Caprolactam) bereits stark flüchtig sind und verdampfen. Das differentielle Meßsignal  $dm/dt$  (DTG) liefert weitere Informationen zur Interpretation der Deblockierungsreaktion. Das Peakmaximum des differentiellen DTG-Signales entspricht dem Wendepunkt der TG-Kurve und liefert die Temperatur der maximalen Massenänderung  $T_P$ , wie in Bild 6.13 gezeigt [75]. Beim ICPTES-Caprolactam-Addukt liegt  $T_P$  nach 41 Minuten bei 217°C.



**Bild 6.13:** DTG-Signal des ICPTES-Caprolactam-Adduktes bei einer Heizrate von 5 K / min unter  $N_2$ -Atmosphäre.

Die Ergebnisse der DTA/TG-Messungen sind in Tab. 6.8 für die synthetisierten Addukte aufgeführt, die Thermogramme sind im Anhang aufgeführt. Die thermoanalytischen Untersuchungen zeigen, daß alle ICPTES-Addukte einstufig deblockieren. Die Deblockierungstemperatur ist abhängig von der Heizrate, so dass die Angabe der Heizrate bei allen Messungen zwingend notwendig ist. Da es sich bei der Deblockierungsreaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, wurden relativ niedrige Heizraten gewählt. Die Deblockierungsreaktion ist stark abhängig von der Art des Blockierungsmittels, wie sich in Tab. 6.8 deutlich zeigt.

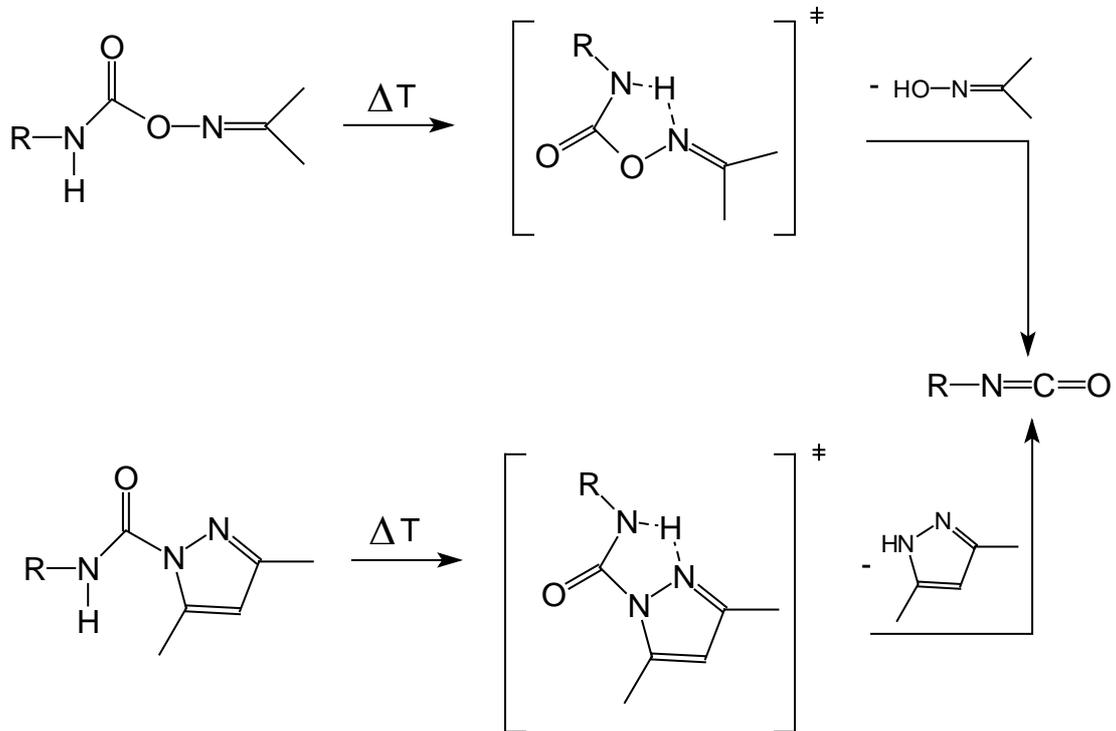
**Tabelle 6.8:** Blockierungsmittel für ICPTES und die über DTA/TG ermittelten Deblockierungstemperaturen der Addukte. (Heizrate 1 und 5 K/min / Atmosphäre: N<sub>2</sub>).

Blockierungsmittel	Strukturformel Blockierungsmittel	Ermittelte Deblockierungstemperaturen der Addukte T <sub>initial</sub> / T <sub>final</sub> [°C]
ε-Caprolactam		1K/min: 170 / 196 5K/min: 186 / 225
3,5-Dimethylpyrazol		1K/min: 160 / 200 5K/min: 175 / 217
1,2,4-Triazol		1K/min: 160 / 175 5K/min: 165 / 206
Acetonoxim		1K/min: 158 / 179 5K/min: 173 / 220
Methylethylketoxim		1K/min: 160 / 185 5K/min: 176 / 220
Cyclohexanonoxim		1K/min: 140 / 176 5K/min: 180 / 241
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	1K/min: 151 / 194 5K/min: 174 / 215

T: Deblockierungstemperatur (T<sub>initial</sub>: Start; T<sub>final</sub>: Maximalwert)

Von Levine et al. existieren Untersuchungen zum Mechanismus der Deblockierung über pyrazol- und oximblockierte Isocyanate [76]. Die relativ geringen Deblockierungstemperaturen dieser Isocyanate werden durch das Auftreten energetisch günstiger cyclischer Übergangszustände erklärt, wie in Bild 6.14 gezeigt. Die geringeren Deblockierungstemperaturen der Addukte mit diesen Blockierungsmitteln sind demnach über die Ausbildung der energetisch günstigen Übergangszustände erklärbar. Neben der Art der

chemischen Bindung zwischen ICPTES und Blockierungsmittel gibt es weitere Einflußgrößen auf die Deblockierungsreaktion, wie z.B. die Flüchtigkeit des Blockierungsmittels, die Aktivierungsenergie und der Einfluß des Vernetzungspartners, diesbezügliche Untersuchungen wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

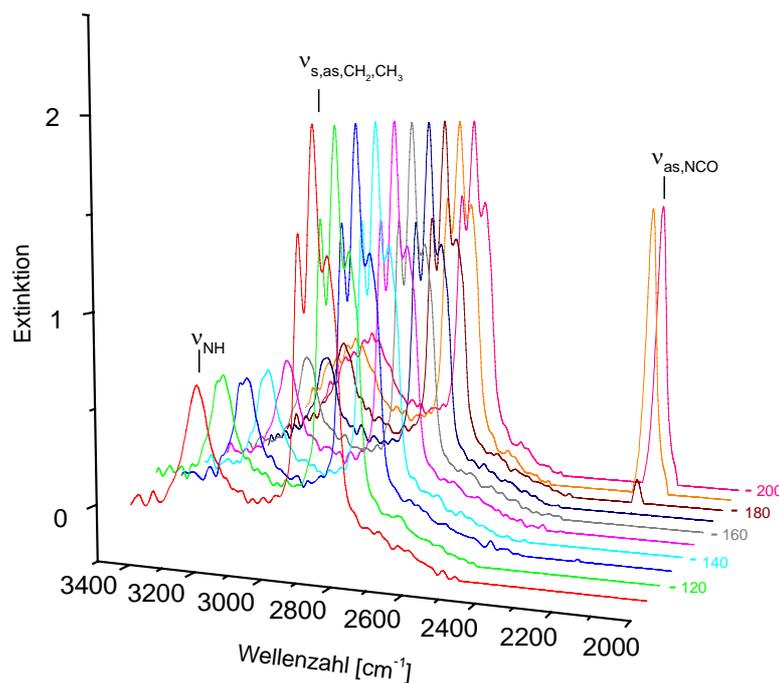


**Bild 6.14:** Ausbildung cyclischer Übergangszustände bei oxim- und pyrazolblockierten Isocyanaten.

Erschwerend bei der Interpretation der DTA/TG-Kurven sind weiterhin Verdampfungseffekte der flüssigen Addukte, die ebenfalls endotherm sind und eine eindeutige Korrelation des DTA-Peaks und eines spezifischen Massenverlustes mit der Deblockierungsreaktion erschweren. Bei kommerziellen blockierten Isocyanaten handelt es sich größtenteils um Feststoffe, deren thermoanalytische Interpretation der Deblockierungstemperatur aufgrund vernachlässigbarer Verdampfung exakter möglich ist. Um die Ergebnisse der DTA/TG-Messungen zu überprüfen wurden daher im folgenden IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, da hier über das Auftreten der Isocyanatbande ein direkter Nachweis der Deblockierung erfolgen kann.

#### 6.2.4 Bestimmung der Deblockierungstemperaturen der blockierten ICPTES-Addukte mittels FT-Infrarotspektroskopie

Aufgrund der begrenzten Aussagekraft der DTA/TG-Messungen bezüglich der exakten Bestimmung der Deblockierungstemperaturen der Addukte wurden IR-spektroskopische Messungen mit einer aufheizbaren ATR-Einheit in situ durchgeführt (Maximaltemperatur: 200°C). Die Proben wurden mit einer Heizrate von 5K/min vermessen und es wurden Spektren in kontinuierlichen Zeitintervallen aufgenommen, so daß eine Temperatur-Meßzeit-Korrelation möglich ist. Die Temperaturmeßvorrichtung der ATR-Einheit besitzt eine Genauigkeit von  $\pm 1^\circ\text{C}$  und erlaubt somit eine exakte Temperatur-Spektrenzuordnung. Das Wiederauftreten der Isocyanatbande markiert den Beginn der Deblockierungsreaktion. In Bild 6.15 ist das FT-IR-Spektrum des mit dieser Methode untersuchten ICPTES-Caprolactam Adduktes dargestellt.



**Bild 6.15:** IR-Spektrum (ATR-Methode) des ICPTES-Caprolactam-Adduktes bei verschiedenen Temperaturen (Heizrate 5 K/min).

Das IR-Spektrum blieb bis zu einer Temperatur von 170°C unverändert. Bei 180°C trat durch Abspaltung von Caprolactam eine Isocyanatbande ( $2265\text{ cm}^{-1}$ ) geringer Intensität auf. Bei

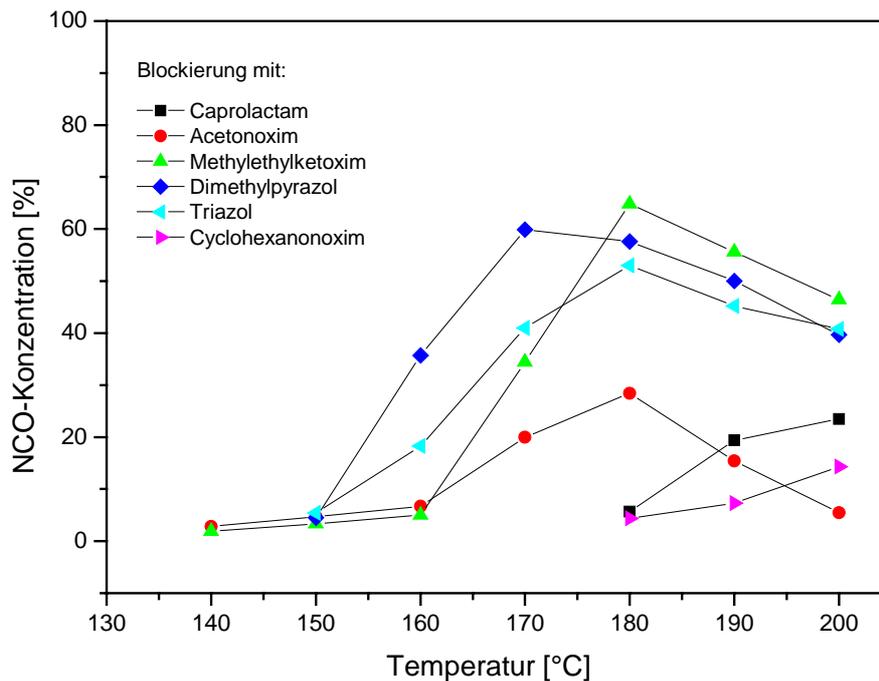
190°C zeigte sich ein sprunghafter Anstieg der Isocyanatbande mit einer leichten Zunahme bis 200°C. Die Maximaltemperatur der Deblockierung konnte bei diesem Addukt aufgrund der Temperaturbeschränkung der ATR-Einheit nicht bestimmt werden.

Mit Hilfe der Hochtemperatur-IR-Spektroskopie lassen sich jedoch exaktere qualitative Aussagen über die Deblockierung durch das Auftreten der charakteristischen Isocyanatabsorptionen machen als mit den thermoanalytischen Verfahren, da die DTA/TG-Auswertung auf Extrapolationsverfahren beruht. Die Ergebnisse der FTIR-Messungen sind in Tab. 6.9 dargestellt. Hierbei kennzeichnet  $T_{\text{initial}}$  die Temperatur bei der erste Mengen freies Isocyanat detektierbar sind, während  $T_{\text{max}}$  die Temperatur mit maximaler Isocyanatkonzentration angibt. Bei Addukten die  $T_{\text{max}}$  bei höheren Temperaturen erreichen, wurde kein exakter Wert für  $T_{\text{final}}$  angegeben ( $T_{\text{final}} \geq 200^\circ\text{C}$ ).

**Tabelle 6.9:** Ergebnisse der FTIR-Messungen der ICPTES-Addukte; Heizrate: 5 K/min; Luftatmosphäre.

Addukt	$T_{\text{initial}}/T_{\text{final}}$ [°C]
ICPTES-Caprolactam	180 / $\geq 200^\circ\text{C}$
ICPTES-Acetonoxim	140 / 180
ICPTES-Methylethylketoxim	140 / 185
ICPTES-Cyclohexanonoxim	180 / $\geq 200$
ICPTES-ETOH	200 / $\geq 200$
ICPTES-Triazol	150 / 180
ICPTES-DMP	150 / 170

Für die Wahl der Aushärtetemperatur der Beschichtungssysteme ist neben dem Auftreten der Deblockierungsreaktion die Konzentration an freiem Isocyanat entscheidend, da nur bei einer ausreichenden Isocyanatbildung eine stöchiometrische organische Vernetzung zwischen Isocyanaten und Reaktionspartnern gewährleistet ist. In diesem Zusammenhang ist die Art des Blockierungsmittels und dessen Einfluß auf die Deblockierungsreaktion von Interesse. Um den Verlauf der Isocyanatkonzentration zu verfolgen wurde eine näherungsweise Bestimmung über eine interne IR-Referenzbande durchgeführt. Als Referenz diente eine isolierte Bande des Alkoxysilangerüsts von ICPTES bei  $775\text{ cm}^{-1}$ . Durch Integration der Banden ( $I_{\text{NCO}} / I_{775}$ ) und Vergleich mit dem reinen ICPTES lassen sich so die Konzentrationen an freiem Isocyanat bei der Deblockierung der Addukte halbquantitativ bestimmen. In Bild 6.16 ist der Verlauf der Isocyanatkonzentrationen für die verschiedenen blockierten Isocyanate in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.



**Bild 6.16:** Verlauf der NCO-Konzentration bei der Deblockierung der ICPTES-Addukte in Abhängigkeit von der Temperatur (Heizrate 5 K/min).

Es zeigt sich, dass bei keinem Blockierungsmittel eine Isocyanatkonzentration von 100% erreicht wird, die maximale NCO-Konzentration beträgt ca. 65% bei Methylethylketoxim als Blockierungsmittel. Auch wenn eine vollständige Deblockierung der Addukte mit den verwendeten spektroskopischen Methoden nicht detektiert werden kann, ist in den offenen Systemen gemäß dem Prinzip von Le Chatelier von einer vollständigen Umsetzung der ICPTES-Addukte auszugehen [88]. Bei den Addukten deren  $T_{\max}$ -Wert im messbaren Temperaturbereich liegt, ist eine Abnahme der NCO-Konzentration mit erhöhter Temperatur ersichtlich. Dies weist auf Rück- und Nebenreaktionen (Zersetzungs-, Oxidationsreaktionen) des freien Isocyanates hin, die Bildung von Harnstoffderivaten, Biuret oder Uretdionen bzw. Isocyanuraten als möglichen Nebenprodukten [77] konnte IR-spektroskopisch jedoch nicht nachgewiesen werden, da in diesen Temperaturbereichen eine starke Verbreiterung der charakteristischen Schwingungsbanden auftritt, die eine eindeutige Identifizierung verhindert. Denkbar ist ebenfalls eine Verdampfungsreaktion mit zunehmender Temperatur, die zur Abnahme der detektierbaren NCO-Konzentration führt. Insgesamt lassen sich mit Hilfe der IR-Spektroskopie jedoch recht exakte Aussagen über die Deblockierungstemperaturen machen. Vergleicht man die gemessenen Werte mit Literaturdaten für organische Isocyanate, so zeigen sich bezüglich der Stoffklassen der Blockierungsmittel ähnliche Deblockierungsbereiche für die ICPTES-Addukte, wie in Tab. 6.10 dargestellt.

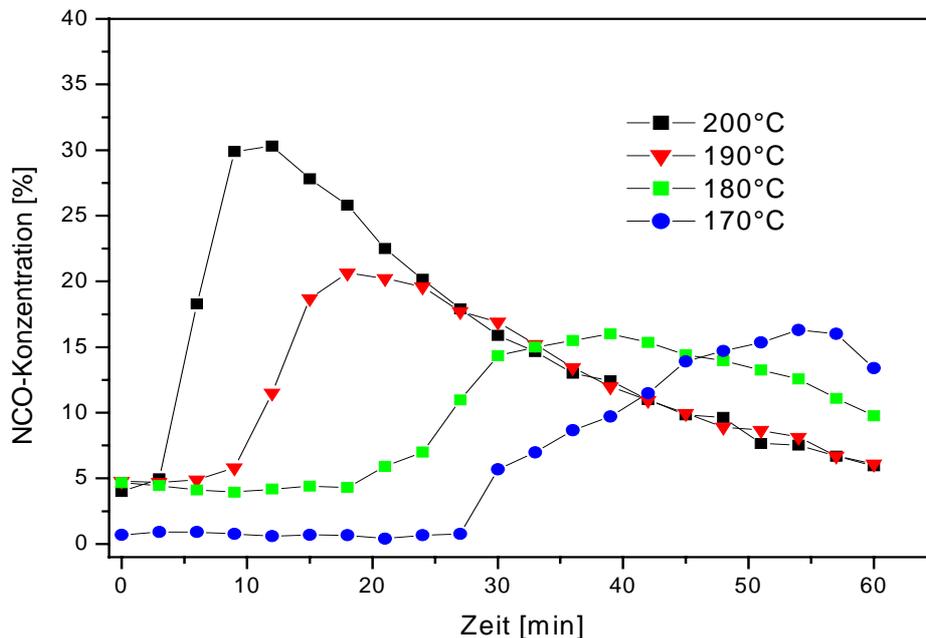
**Tabelle 6.10:** Gegenüberstellung der Deblockierungsbereiche nach Stoffklassen der Blockierungsmittel [61].

Stoffklasse	Beispiele	Deblockierungstemperatur (Bereich)
Alkohole, Phenole	Ethanol, Propanol, Phenol, Kresol	200 - 250°C
β-Dicarbonylverbindungen	Acetessigester, Malonsäurediethylester	100 - 130°C
Lactame	ε-Caprolactam	170 – 200°C
Sek. Amine	Diisopropyl-, Dibutylamin	115 – 150°C
N-haltige Heterozyklen	2,3-Dimethylpyrazol, 1,2,3-Triazol	120 – 150°C
Oxime	2-Butanonoxim	140 – 160°C

Um die ICPTES-Addukte für Beschichtungsmaterialien verwenden zu können ist es notwendig, eine direkte Freisetzung des Isocyanates bei einer Temperatur zu erreichen um somit die Vernetzung mit dem Reaktionspartner zu gewährleisten. Diese Temperatur wird im folgenden als Aushärtetemperatur bezeichnet. Im folgenden Kapitel wird die Isocyanatkonzentration isotherm über einen Zeitverlauf von 60 Minuten für die Addukte bestimmt um aus diesen Daten eine Abschätzung bezüglich der für die resultierenden Beschichtungsmaterialien nötigen Aushärtetemperaturen vorzunehmen.

### 6.2.5 Bestimmung der minimalen Aushärtetemperaturen

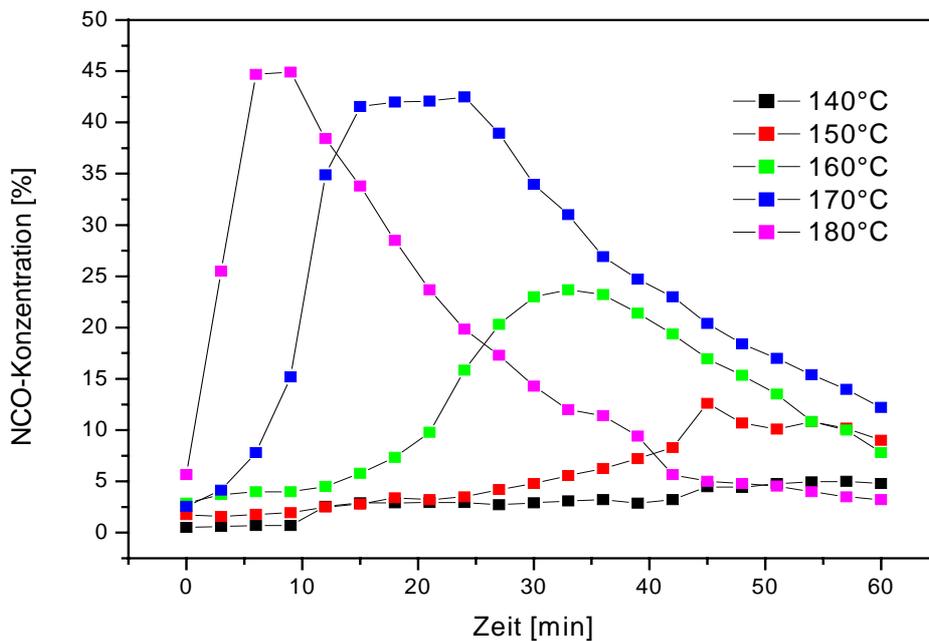
In der Praxis wird aus ökonomischen Gründen eine direkte thermische Härtung der Beschichtungsmaterialien über eine gewisse Zeit bei einer Solltemperatur angestrebt. Dies bedeutet für die ICPTES-Addukte, dass ohne Aufheizphase die Deblockierung bei einer gewünschten Temperatur stattfinden sollte, also eine direkte Freisetzung einer gewissen Isocyanatkonzentration maßgeblich ist. Als minimale Aushärtetemperatur wird im folgenden die Temperatur definiert, bei der die Freisetzung von Isocyanat möglichst direkt erfolgt und bei der die Konzentration an freiem Isocyanat  $> 2\%$  beträgt. Zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der Deblockierungsreaktionen wurden IR-Messungen bei konstanter Temperatur durchgeführt. Hierzu wurden die Proben auf die ATR-Einheit aufgetragen und in einem schnellen Aufheisschritt auf die gewünschte Solltemperatur gebracht. Über den Zeitraum von 60 Minuten wurden Spektren in 3 Minuten-Zeitintervallen aufgenommen. In Bild 6.17 ist der Verlauf der Isocyanatkonzentration ohne Vernetzungspartner über den Zeitraum von 60 Minuten bei verschiedenen Solltemperaturen für das ICPTES-Caprolactam-Addukt dargestellt.



**Bild 6.17:** Zeitlicher Verlauf der NCO-Konzentration bei der Deblockierung des Caprolactam-ICPTES-Adduktes bei verschiedenen Temperaturen (isotherme Meßmethode).

Es zeigt sich, dass mit zunehmender Temperatur die Konzentration an freiem Isocyanat steigt, bei der mit der ATR-Zelle maximal erreichbaren Temperatur von 200°C liegt die

Maximalkonzentration nach 10 Minuten bei etwa 30%. Mit zunehmender Temperatur wird auch der Maximalwert der NCO-Konzentration früher erreicht. Bei 170°C tritt eine merkliche Deblockierung erst nach 30 Minuten auf, die Konzentration an freiem Isocyanat beträgt nach 60 Minuten nur 16 %. Auch bei den isothermen Messungen kommt es mit erhöhter Temperatur und längerer Zeit vermutlich zu Nebenreaktionen des Isocyanates, so dass die NCO-Konzentration wieder abnimmt. Für das ICPTES-Caprolactam-Addukt liegt gemäß vorheriger Definition die minimale Aushärtetemperatur demnach bei 180°C. In Bild 6.18 ist der Verlauf der NCO-Konzentration für das ICPTES-Acetonoxim-Addukt dargestellt.



**Bild 6.18:** Zeitlicher Verlauf der NCO-Konzentration bei der Deblockierung des Acetonoxim-ICPTES-Adduktes bei verschiedenen Temperaturen.

Hier zeigt sich, dass eine Deblockierung bei 140°C in geringem Umfang stattfindet, die Maximalkonzentration liegt bei 5% nach 57 Minuten, wobei in den ersten 10 Minuten die Konzentration < 1% beträgt. Bei 180°C beträgt die Konzentration an freiem Isocyanat 42,5%, Messungen bei 185 und 190°C ergaben geringere Maximalkonzentrationen. Auch bei diesem Addukt ist eine Abnahme der NCO-Konzentration mit der Zeit ersichtlich.

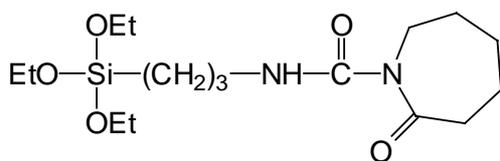
Mit dieser Methode wurden die weiteren synthetisierten Addukte bezüglich der Isocyanatkonzentrationen untersucht und abschließend eine Abschätzung der jeweiligen minimalen Aushärtetemperaturen aus den IR-spektroskopischen Daten vorgenommen. Eine maximale Aushärtetemperatur wird nicht angegeben, da dieser Parameter vom Reaktionspartner und den gewünschten Endigenschaften der Beschichtung abhängt. In Tab. 6.11 sind die so ermittelten minimalen Aushärtetemperaturen für alle Addukte

aufgeführt.

**Tabelle 6.11:** Minimale Aushärtetemperaturen für die blockierten Addukte.

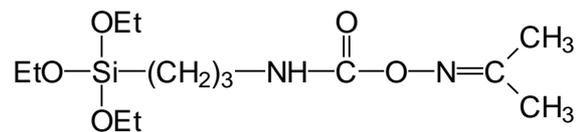
Addukt	T <sub>min</sub> [°C]
ICPTES-Caprolactam	180
ICPTES-Triazol	150
ICPTES-DMP	150
ICPTES-Acetonoxim	150
ICPTES-Methylethylketoxim	155
ICPTES-Cyclohexanonoxim	185
ICPTES-ETOH	200

Für die weiteren Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst zwei ICPTES-Addukte ausgewählt. Hierbei wurden die in Bild 6.18 dargestellten Verbindungen aufgrund der unterschiedlichen Bindungstypen (CO-N, CO-O) und Deblockierungstemperaturen („Niedrig“- und „Hochtemperaturvernetzer“) ausgewählt. Es ist zu erwarten, dass diese Addukte aufgrund der unterschiedlichen Deblockierungs- und damit Vernetzungstemperaturen in den resultierenden Beschichtungen unterschiedliche mechanische Eigenschaften zeigen.



ICPTES-Caprolactam-Addukt

"Hochtemperaturvernetzer"



ICPTES-Acetonoxim-Addukt

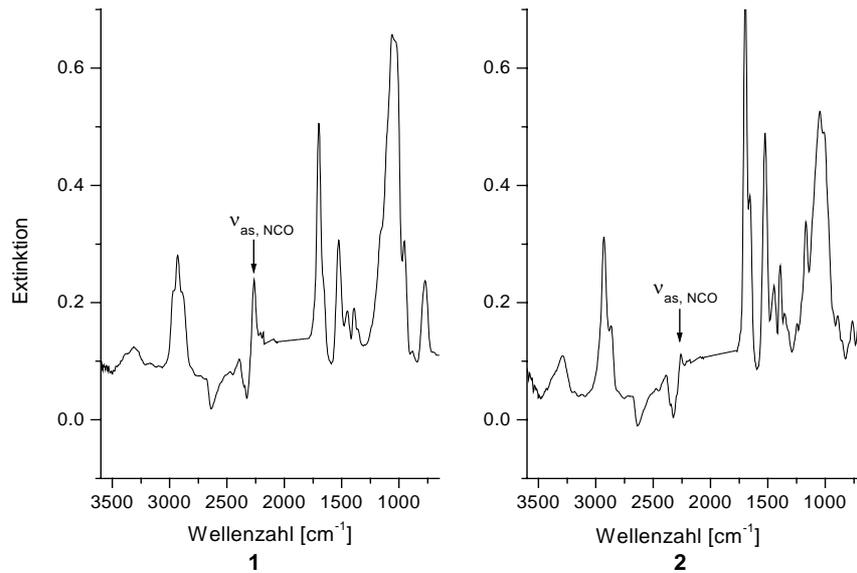
"Niedrigtemperaturvernetzer"

**Bild 6.19:** Ausgewählte ICPTES-Addukte.

Diese Addukte sollen zunächst bezüglich der organischen und anorganischen Netzwerkbildung in den folgenden Kapiteln IR- und NMR-spektroskopisch untersucht werden, um aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen schließlich die geeigneten Parameter zur Herstellung von Beschichtungen zu ermitteln.

### 6.2.6 Einfluß der anorganischen Vorvernetzung auf die Deblockierungsreaktion der Addukte

Die vorherigen Untersuchungen wurden ohne Hydrolyse und Kondensation des anorganischen Netzwerkes der Addukte durchgeführt. Im Hinblick auf die Verwendung von wässrigen Medien zur Ausbildung des anorganischen Netzwerkes ist in der Praxis der Einfluß der anorganischen Vorvernetzung auf die Deblockierung der Addukte von Bedeutung. Denkbar ist eine Auswirkung der sich durch Hydrolyse und Kondensation der Ethoxygruppen bildenden Abspaltprodukte (Wasser, Ethanol) sowie der Silanolgruppen auf die zur Verfügung stehende Isocyanatkonzentration. Für diese Untersuchungen wurde das Caprolactam-Addukt ausgewählt und mit 0.1 N Salzsäure vorhydrolysiert, wobei bezüglich der Ethoxygruppen eine stöchiometrische Wassermenge eingesetzt wurde ( $R_{OR}=1$ ). Die Vorhydrolysedauer betrug 30 Minuten, anschließend wurde der Ansatz in der ATR-Einheit mit einer Heizrate von 5K/min gemessen. Es zeigte sich, dass der Beginn der Deblockierung durch die Ausbildung des anorganischen Netzwerkes nicht beeinflusst wurde, die Deblockierung setzte bei allen Ansätzen bei 180°C ein. Die Konzentration an freiem Isocyanat wurde nicht bestimmt, da aufgrund der Hydrolyse und Kondensationsreaktion keine molekülinterne Referenz möglich ist. Beim Vergleich von Messungen bei 190°C mit und ohne Vorhydrolyse zeigten sich jedoch starke Unterschiede zwischen den Isocyanatkonzentrationen (Bild 6.20). Es ergaben sich geringere Isocyanatkonzentrationen bei den vorhydrolysierten Ansätzen, die auf Nebenreaktionen zurückgeführt werden können. Eine schnelle Umsetzung von Ethanol und Wasser mit dem freigesetzten Isocyanat kann besonders bei der relativ hohen Temperatur zu diesem Abfall der detektierten Isocyanatbande führen.

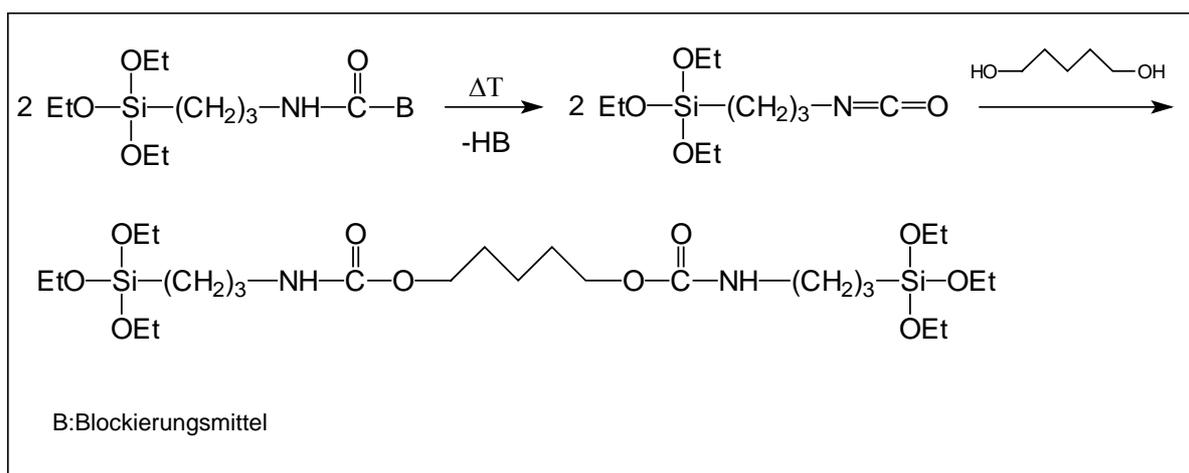


**Bild 6.20:** *Isocyanatbande des ICPTES-Caprolactam-Adduktes bei 190°C, ohne Vorhydrolyse (1) und mit Vorhydrolyse (2) (t=30min; Heizrate 5K/min).*

Diese Nebenreaktionen können daher direkte Auswirkungen auf den Grad der organischen Vernetzung in den späteren Beschichtungsmaterialien haben, so daß geklärt werden muß, ob die Vorhydrolyse der Addukte die organische Vernetzung behindern kann. Im folgenden Kapitel werden diesbezüglich IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen in Anwesenheit eines Reaktionspartners durchgeführt.

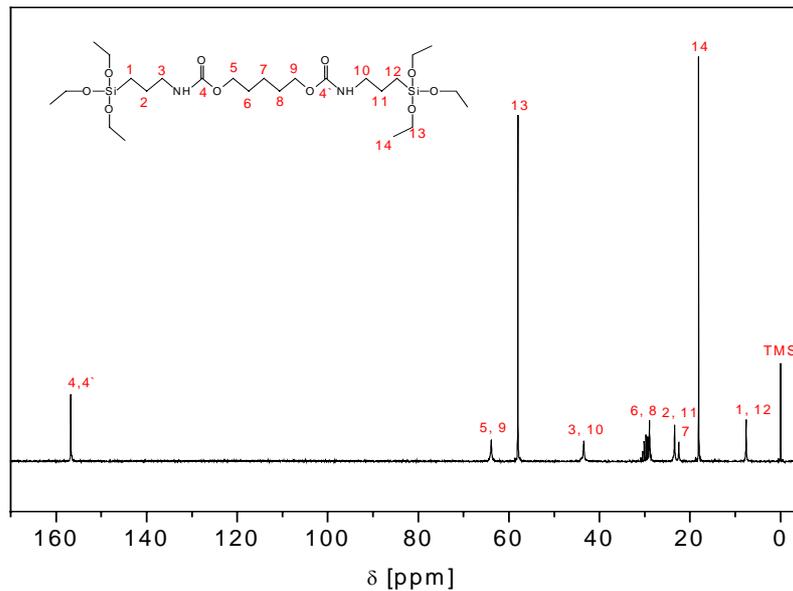
### 6.2.7 Organische Vernetzungsreaktion der blockierten ICPTES-Addukte

Die Deblockierung der ICPTES-Addukte wurde in den vorherigen Abschnitten durch thermoanalytische und FT-IR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen. Die organische Vernetzung zwischen deblockiertem Addukt und Vernetzungspartner ist jedoch weiterhin Grundvoraussetzung für eine Anwendung der Addukte als Beschichtungsmaterialien, zudem kann der Vernetzungspartner einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Härtingsreaktion haben. Im folgenden wurde daher die Vernetzungsreaktion anhand eines Systemes bestehend aus dem ICPTES-Caprolactam-Addukt und 1,5-Pentandiol untersucht. 1,5-Pentandiol findet auch in kommerziellen PUR-Lacken als Reaktionspartner Verwendung und lässt sich im Gegensatz zu höhermolekularen Polyolen exakt stöchiometrisch einsetzen. Bei idealer Aushärtung sollte die Deblockierung des Caprolactam-ICPTES Adduktes und die sich anschließende Addition von 1,5-Pentandiol an das freie Isocyanat zur Urethanbildung führen, wie in Bild 6.21 dargestellt.



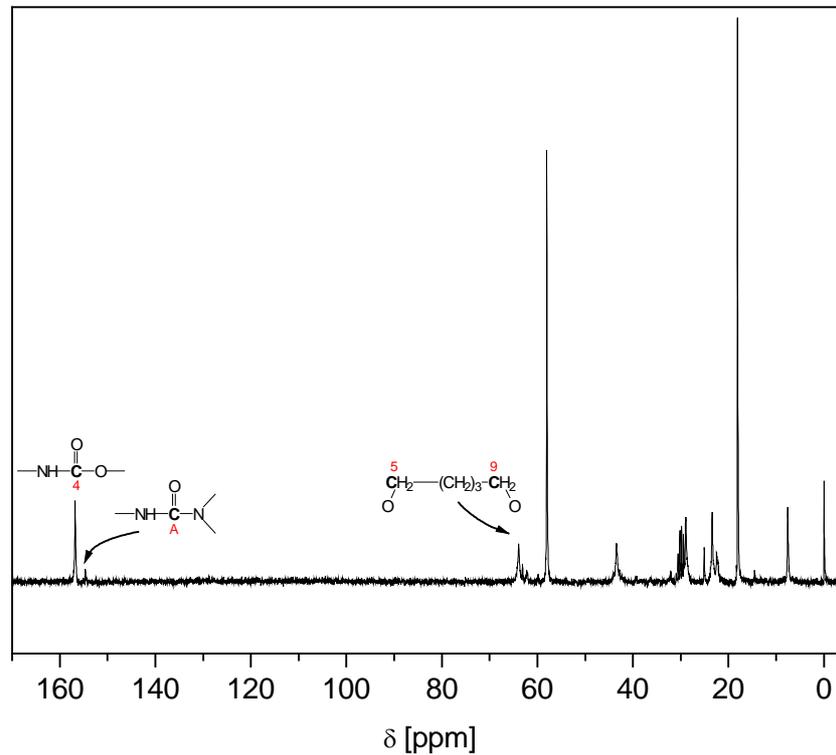
**Bild 6.21:** Mögliche Vernetzungsreaktion zwischen ICPTES-Caprolactam und 1,5-Pentandiol.

Zunächst wurde versucht, mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie Aussagen über die organische Vernetzungsreaktion zu treffen. Als Referenzsystem dient das Produkt der direkten Umsetzung von ICPTES mit 1,5-Pentandiol, dessen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in Bild 6.22 dargestellt ist. Die Addition von 1,5-Pentandiol an ICPTES führt zu einem Signal bei  $\delta=156.7$  ppm welches dem Carbonylkohlenstoff der Urethangruppierung ( $\text{C}^4$ ) zuzuordnen ist. Weiterhin führt die Addition von 1,5-Pentandiol zu Signalen der endständigen Methylengruppen des Alkoholes bei  $\delta=61.7$  und  $\delta=63.9$  ppm ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^9$ ). Beim nicht umgesetzten 1,5-Pentandiol ergibt sich ein Signal bei  $\delta=61.7$  ppm für beide Methylengruppen.



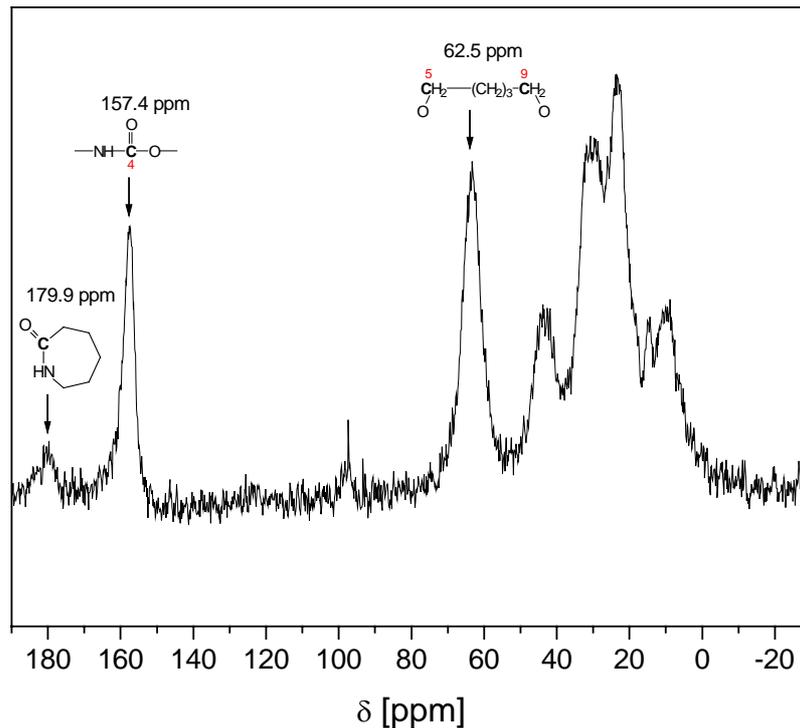
**Bild 6.22:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Umsetzungsproduktes von ICPTES mit 1,5-Pentandiol ( $\text{NCO}/\text{OH}=1$ ); externer Standard: Aceton- $d_6$ /TMS.

Um die Vernetzungsreaktion von Addukt und Vernetzungspartner nachzuweisen, wurde das ICPTES-Caprolactam-Addukt und 1,5-Pentandiol in stöchiometrischem Verhältnis zusammengegeben und in einem Teflonschälchen bei 200°C 30 Minuten lang erhitzt. Man erhielt eine gelbliche, viskose Flüssigkeit die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch vermessen wurde. In Bild 6.23 ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dieses Umsetzungsproduktes dargestellt, wobei nur die für den Nachweis der Vernetzung charakteristischen Signale markiert sind. Das Umsetzungsprodukt zeigt ein Signal bei 156,8 ppm ( $\text{C}^4$ ), welches der Urethanbildung zuzuordnen ist. Weiterhin zeigte sich ein Signal bei 154,6 ppm, welches dem Carbonylsignal des nicht umgesetzten ICPTES-Caprolactam-Adduktes zugeordnet werden kann (siehe Kapitel 6.2.2). Ebenso sind die Signale der Methylengruppen im Additionsprodukt ( $\text{C}^{5,9}$ ) beobachtbar, die Vernetzung ließ sich somit eindeutig nachweisen.



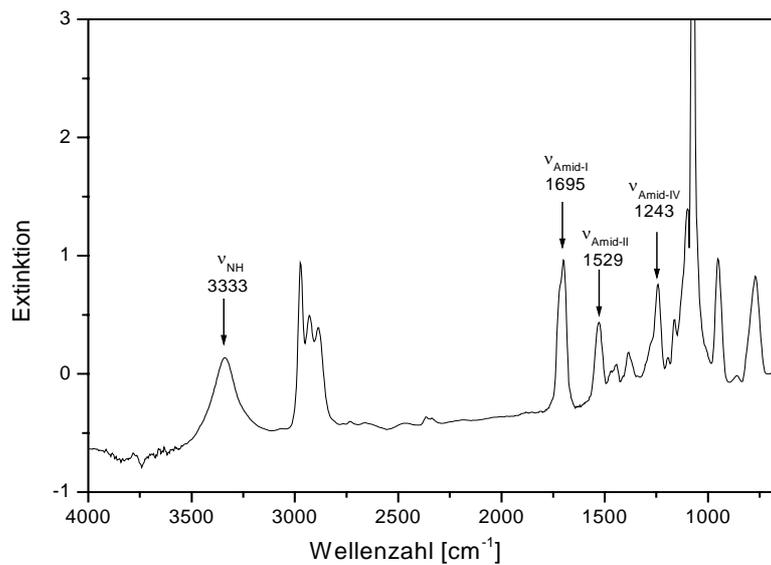
**Bild 6.23:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Umsetzungsproduktes von ICPTES-Caprolactam mit 1,5-Pentandiol ( $\text{NCO}/\text{OH}=1$ ) bei  $200^\circ\text{C}$ ,  $t=30$  Minuten; externer Standard: Aceton- $d_6$ /TMS

Im folgenden werden Untersuchungen bezüglich der organischen Vernetzung unter Vorvernetzung der Ethoxyfunktionalitäten durchgeführt. Das ICPTES-Caprolactam-Addukt wurde mit einer stöchiometrischer Menge 1,5-Pentandiol versetzt und mit 0.1 N Salzsäure ( $R_{\text{OR}}=1$ ) 30 Minuten bei RT vorhydrolysiert. Der Ansatz wurde bei  $200^\circ\text{C}$  30 Minuten lang in einer Teflonschale gehärtet und der Feststoff anschließend gemörsert. In Bild 6.24 ist das  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum dargestellt. Man erkennt im Festkörper ein breites Signal bei  $\delta=62.5$  ppm, welches den endständigen Methylengruppen ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^9$ ) des Alkoholes zuzuordnen ist. Ein Nachweis der Anbindung dieser Gruppen an das Isocyanat ist jedoch aufgrund der Signalbreite nicht eindeutig möglich. Bei 157.3 ppm findet sich ebenfalls ein breites Signal, welches der Urethangruppierung zugeordnet werden kann, die Breite des Signales verhindert jedoch auch hier eindeutige Aussagen: Das Signal bei 179.8 ppm weist auf die Freisetzung des Blockierungsmittels hin, da es für die Carbonylfunktion des Caprolactames charakteristisch ist. Es lässt sich feststellen, dass keine eindeutigen Aussagen über die Bindungsbildung zum Urethan bei vorheriger anorganischer Vernetzung mittels  $^{13}\text{C}$ -Festkörperspektroskopie getroffen werden können.

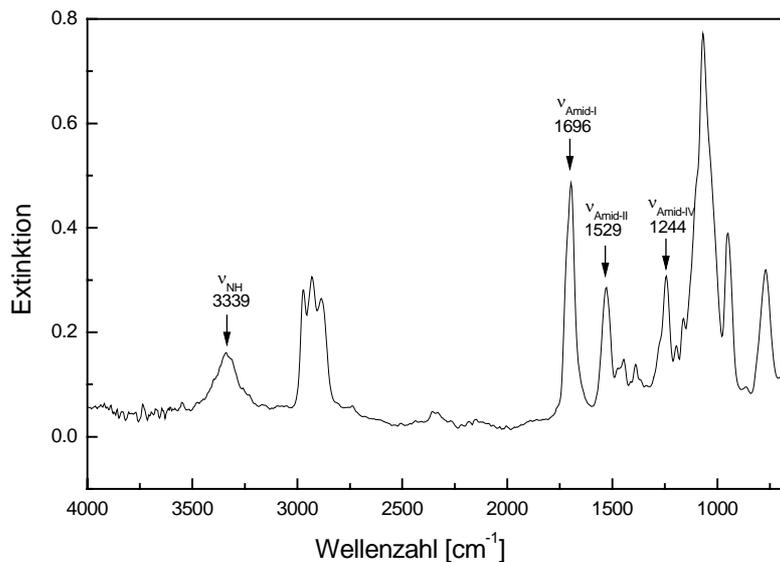


**Bild 6.24:**  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum des anorganisch vorvernetzten Ansatzes von ICPTES-Caprolactam mit 1,5-Pentandiol ( $\text{NCO}/\text{OH}=1$ ); Vorhydrolyse mit 0.1 N HCl,  $R_{\text{OR}}=1$ , 30 Minuten; Härtparameter: 200°C, 30 Minuten, Standard: Adamantan, charakteristische Signale der Umsetzung.

Aufgrund dieses Ergebnisses wurden FT-IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Hierzu dient das reine Umsetzungsprodukt von ICPTES mit 1,5-Pentandiol erneut als Referenz. Das Produkt dieser Umsetzung weist charakteristische Banden bei 3333, 1695, 1529 und 1243  $\text{cm}^{-1}$  auf, die den Schwingungen der Urethangruppierungen zuzuordnen sind, wie in Bild 6.25 gezeigt. Das ICPTES-Caprolactam-Addukt weist ebenfalls charakteristische Banden bei 3300, 1700, 1655 und 1560  $\text{cm}^{-1}$  auf (vgl. Abschnitt 6.2.2), daher ist ein Nachweis der Vernetzungsreaktion aufgrund der Überlagerungen von Schwingungsbanden nur über die Urethanbanden bei 1529 und 1243  $\text{cm}^{-1}$  durchzuführen. Zum Nachweis der organischen Vernetzung unter anorganischer Vorvernetzung wurde das ICPTES-Caprolactam-Addukt zunächst mit 0.1 N Salzsäure 30 Minuten vorhydrolysiert ( $R_{\text{OR}}=1$ ) und anschließend mit 1,5-Pentandiol versetzt. Das Sol wurde auf ein Aluminiumsubstrat (AlMg3) appliziert und mittels Spin-Coating ein gleichmäßiger Film erzeugt. Anschließend wurde das Substrat bei 200°C 20 Minuten gehärtet. Das FT-IR-Spektrum der gehärteten Schicht ist in Bild 6.26 dargestellt.



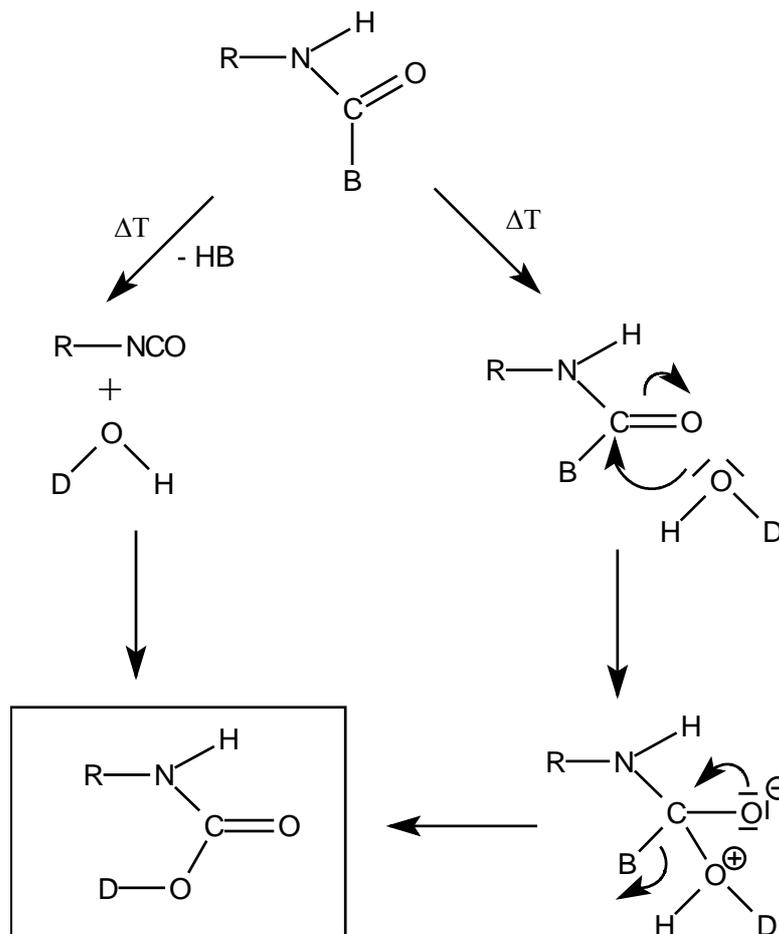
**Bild 6.25:** FT-IR-Spektrum der Umsetzung von ICPTES mit 1,5-Pentandiol (Referenz), charakteristische Schwingungsbanden der Urethane.



**Bild 6.26:** FTIR (ATR-Methode)-Spektrum der gehärteten Schicht von ICPTES-Caprolactam unter anorganischer Vorvernetzung mit 1,5-Pentandiol auf AlMg<sub>3</sub>; Aushärteparameter: 200°C/20 min, charakteristische Schwingungsbanden der Umsetzungsprodukte.

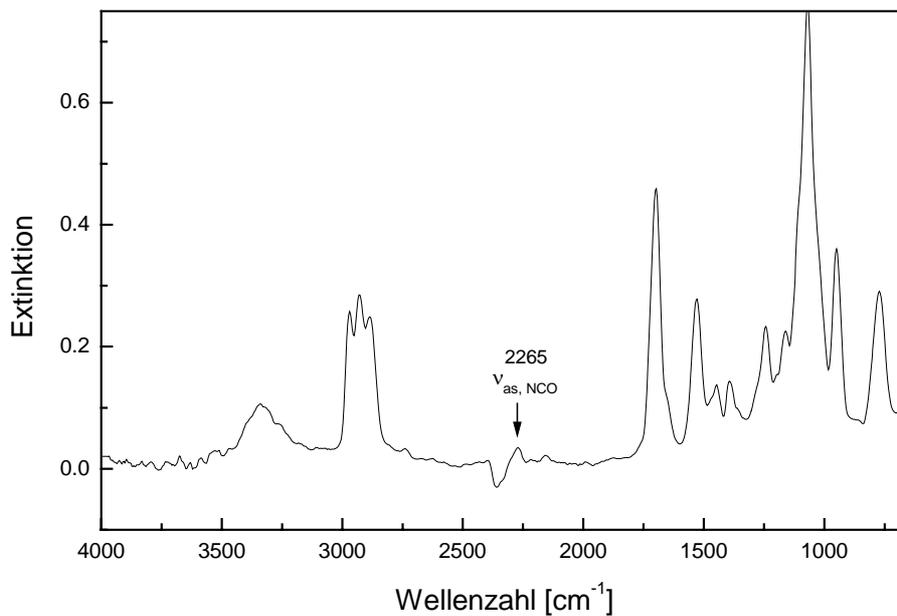
Die Umsetzung zum gewünschten Produkt lässt sich über die Urethanbanden bei 1529 (Amid-II) und 1243  $\text{cm}^{-1}$  (Amid-IV) ersehen [80]. Die organische Vernetzungsreaktion findet also in der gewünschten Weise statt.

Die Deblockierung und Vernetzung der ICPTES-Addukte konnte somit ebenfalls unter Sol-Gel-Bedingungen nachgewiesen werden. Trotz der geringeren beobachtbaren Isocyanatkonzentration bei Vorhydrolyse der Addukte findet die Vernetzung in der gewünschten Weise statt. Für die blockierte Isocyanate sind zwei verschiedene Vernetzungsmechanismen denkbar. Die Deblockierung und Abreaktion des Isocyanates kann demnach unter Freisetzung des Isocyanates stattfinden oder einem Additions-Eliminierungsprozeß ohne Freisetzung folgen (Bild 6.27) [81].



**Bild 6.27:** Vernetzungsmechanismen von Einbrennurethanharzen nach [81].

Zur Aufklärung des Vernetzungsmechanismus wurde das Addukt analog den vorherigen Untersuchungen vorhydrolysiert und mit dem Vernetzungspartner auf einem Aluminiumsubstrat ausgehärtet. In Bild 6.28 ist das FT-IR-Spektrum nach 10 Minuten Aushärtungszeit gezeigt. Die im IR-Spektrum sichtbare Freisetzung des Isocyanates bei der Aushärtung zeigt, dass beim ICPTES-Caprolactam-Addukt die Reaktion zumindestens teilweise über den Freisetzungsmechanismus verläuft.



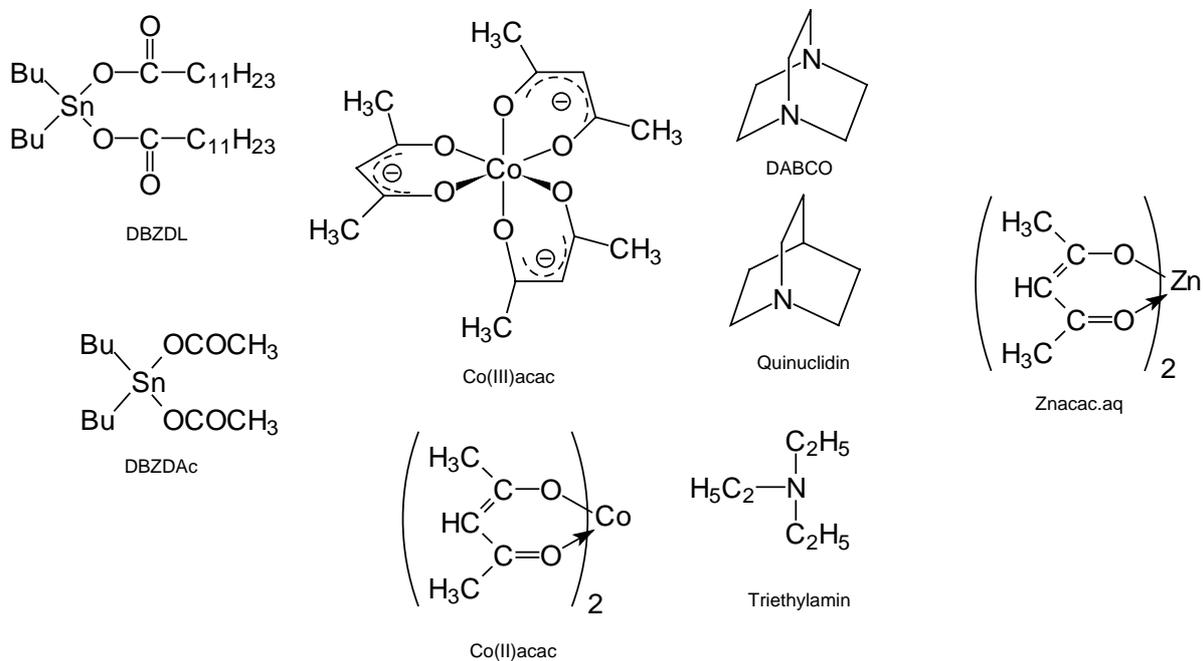
**Bild 6.28:** FTIR (ATR-Methode)-Spektrum der Schicht von ICPTES-Caprolactam unter anorganischer Vorvernetzung mit 1,5-Pentandiol auf AlMg3; Aushärteparameter: 200°C/10 min.

Es kann festgehalten werden, daß sich die ICPTES-Addukte unter Sol-Gel-Bedingungen bei Anwesenheit eines Reaktionspartners in der gewünschten Weise umsetzen lassen und somit eine anorganisch-organische Vernetzung zu Beschichtungsmaterialien möglich ist. Für die Verwendung als Beschichtungsmaterial ist aus ökonomischen Gründen eine niedrige Deblockierungs- und Vernetzungstemperatur der Addukte von Interesse. Von Untersuchungen an Einbrennlacken auf der Basis blockierter Polyisocyanate ist bekannt, dass die Einbrenntemperaturen durch geeignete Katalysatoren teilweise drastisch herabgesetzt werden können [58], so daß im folgenden die Wirkung von Katalysatoren auf die ICPTES-Addukte untersucht wird.



- Deblockierungsreaktion
- Vernetzungsreaktion des freien Isocyanates mit dem nukleophilen Reaktionspartner
- Additions-Eliminierungsreaktion
- Nebenreaktionen

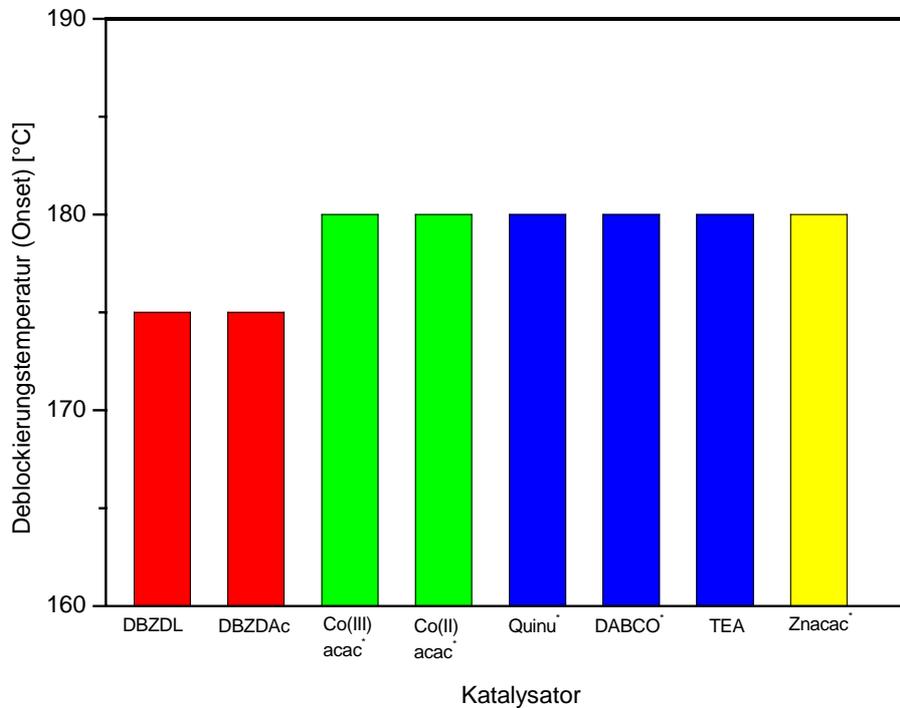
Es wurden verschiedene Katalysatoren ausgewählt und auf ihre Wirksamkeit bezüglich der beiden ICPTES-Addukte hin untersucht. Im Hinblick auf eine spätere Verwendung in einem Beschichtungssystem mit Wasseranteilen zur Hydrolyse und Kondensation des anorganischen Netzwerkes werden möglichst feuchtigkeitsunempfindliche Katalysatoren ausgewählt. Die verwendeten Katalysatoren sind in Bild 6.30 aufgeführt.



**Bild 6.30:** Verwendete Katalysatoren zur Beschleunigung der Deblockierungs- / Vernetzungsreaktion der ICPTES-Addukte.

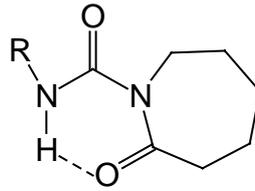
Zunächst wird untersucht, ob die Katalysatoren die Deblockierungstemperatur der reinen Addukte herabsetzen. Besonders beim ICPTES-Caprolactam-Addukt ist aufgrund der hohen Deblockierungstemperatur eine Möglichkeit zur katalytischen Herabsetzung der Deblockierungstemperatur von Interesse, so dass zunächst Untersuchungen an diesem Addukt erfolgen. Es werden dem Addukt Katalysatormengen von 0,1, 1 und 5 Gewichtsprozent zugesetzt und dieses anschließend auf der Diamantplatte der ATR-Einheit mit einer Heizrate von 5 K/min aufgeheizt, wobei eine kontinuierliche Aufnahme von IR-Spektren erfolgte. Die Messungen wurden so durchgeführt, dass zwischen den Spektren ein Temperaturintervall von 5 K bestand. Nur eine Herabsetzung der Deblockierungs-temperatur

um mindestens 5°C wird daher als katalytischer Effekt gewertet. Die Ergebnisse sind in Bild 6.31 dargestellt.



**Bild 6.31:** Auswirkung der Katalysatoren auf die Herabsetzung der Onset-Deblockierungstemperatur beim ICPTES-Caprolactam-Addukt (\*in MPA gelöst).

Es zeigt sich deutlich, dass nur die zinnorganischen Verbindungen eine Aktivität bei der Herabsetzung der Onset-Deblockierungstemperatur des ICPTES-Caprolactam-Adduktes aufweisen, und dies auch nur in relativ geringem Ausmaß von 5°C. Isotherme Messungen bei der Onsettemperatur zeigen bei allen eingesetzten Katalysatorarten wesentlich geringere Isocyanatkonzentrationen als im unkatalysierten System. Vermutlich katalysieren sowohl die Zinnverbindungen als auch die übrigen Katalysatoren Nebenreaktionen des freien Isocyanates. Der schwache bzw. nicht nachweisbare katalytische Effekt könnte auf die Wasserstoff-Brückenbindung zwischen dem Caprolactamring und der NH-Funktionalität zurückgeführt werden, die die Komplexbildung durch einen Katalysator erschwert, wie in Bild 6.32 dargestellt [87].

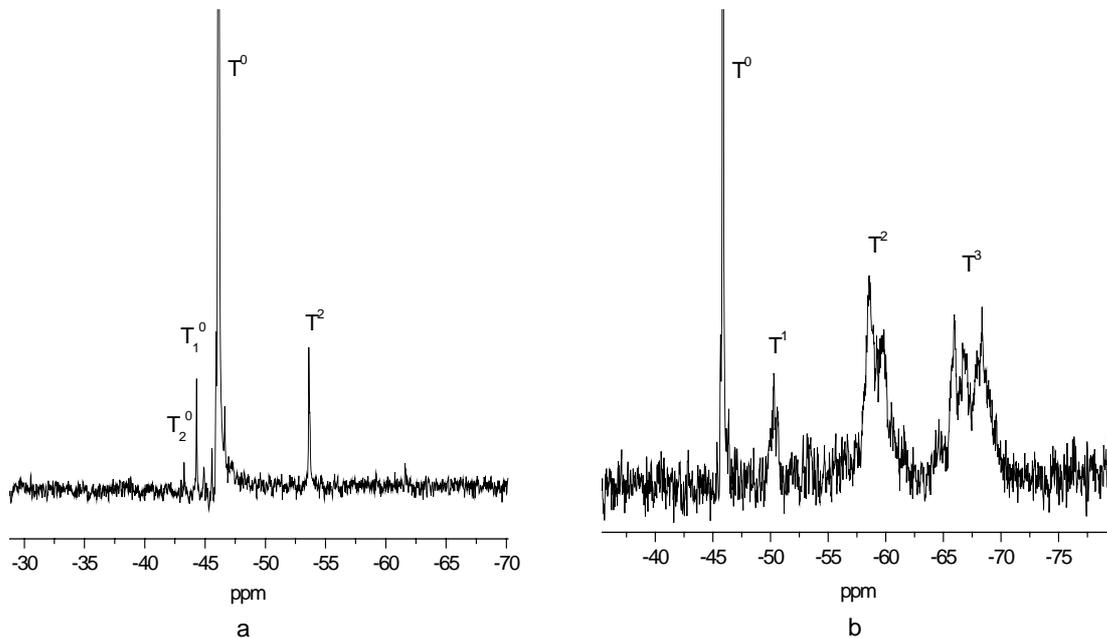


**Bild 6.32:** *Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung bei ICPTES-Caprolactam.*

Demnach sollten beim ICPTES-Acetonoxim-Addukt katalytische Effekte deutlicher sichtbar sein. Die FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen bezüglich dieses Adduktes zeigen jedoch keinen katalytischen Effekt auf die Herabsetzung der Onset-Deblockierungstemperatur. Wie beim ICPTES-Caprolactam-Addukt ist auch hier bei isothermen Messungen eine geringere Isocyanatkonzentration mit allen Katalysatoren als ohne Katalysatoren meßbar. Ein katalytischer Effekt auf den Beginn der Deblockierungsreaktion ist also bei beiden Systemen aufgrund der Beschleunigung von Nebenreaktionen über die NCO-Konzentration nur sehr bedingt bzw. nicht nachweisbar.

Bei der Verwendung von Katalysatoren in wasserhaltigen Sol-Gel-Beschichtungssystemen ist es denkbar, dass die Katalysatoren auf die anorganische Kondensation wirken und somit in diesen Systemen für die Katalyse der organischen Vernetzung nicht oder nur in geringem Maße zur Verfügung stehen. Um diese Vermutung zu überprüfen wurde das ICPTES-Acetonoxim-Addukt mit und ohne Katalysatoren mit der stöchiometrischen Wassermenge ( $R_{OR}=1$ ) 30 Minuten umgesetzt und anschließend  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch vermessen. Es wurde eine erhöhte Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  gewählt um innerhalb kurzer Messzeit eine Aussage zu treffen, da die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion des Adduktes mit Wasser bei RT sehr langsam verläuft. Als Katalysatoren wurden Dibutylzinndilaurat, DABCO und  $\text{Co(II)}$ acetylacetonat getestet. In Bild 6.33 ist das Ergebnis der NMR-Messungen ohne Katalysator (6.33 a) und mit Dibutylzinndilaurat (6.33 b) dargestellt.

Ohne Katalysator sind nur sehr geringe Mengen an Hydrolyse- und Kondensationsprodukten sichtbar (KG: 3%), während mit Dibutylzinndilaurat neben dem Ausgangsmonomer bereits alle Kondensationsspezies sichtbar sind (KG: 64%). Mit  $\text{Co(II)}$ acetylacetonat als Katalysator wurde der Kondensationsgrad zu 71% bestimmt, während DABCO eine geringe katalytische Aktivität (KG 10%) bezüglich der anorganischen Vernetzung zeigt. Diese Ergebnisse zeigen eindeutig die katalytische Aktivität der Katalysatoren bei der anorganischen Vernetzung, so dass eine selektive Katalyse der organischen Vernetzungsreaktion in den Beschichtungssystemen nicht möglich ist. Aufgrund dieser Ergebnisse erfolgten daher keine weiteren Untersuchungen bezüglich katalytischer Einflüsse.



**Bild 6.33:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren des ICPTES-Acetonoxim-Adduktes mit stöchiometrischer Wassermenge ( $R_{OR}=1$ ) nach 30 Minuten bei  $90^\circ\text{C}$  ohne (a) und mit (b) Dibutylzinn-dilaurat.

Für die Entwicklung von Beschichtungsmaterialien aus den ICPTES-Addukten ist die Kinetik der Hydrolyse und Kondensationsreaktion weiterhin von entscheidender Bedeutung. Im folgenden Kapitel wird daher die anorganische Netzwerkbildung anhand des ICPTES-Caprolactam Adduktes näher untersucht um hinsichtlich der Beschichtungsmaterialien die geeigneten Sol-Gel-Bedingungen zu evaluieren und somit letztendlich zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu gelangen. Neben der zeitabhängigen Verfolgung der Hydrolyse- und Kondensationsprozesse im Sol stehen hierbei besonders Untersuchungen zum Kondensationsgrad im Festkörper im Vordergrund.

## 6.2.9 Untersuchungen zur anorganischen Netzwerkbildung der geblockten ICPTES Derivate mittels $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie

Die Ausbildung des anorganischen Netzwerkes ist wesentlich für das Struktur-Eigenschaftsverhalten der aus den ICPTES-Addukten darstellbaren Beschichtungsmaterialien. Die Ausbildung des anorganischen Netzwerkes erfolgt bei den ICPTES-Addukten über die Hydrolyse und Kondensationsreaktionen der Ethoxyeinheiten. Mit Hilfe der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie lassen sich die in den Hybridmaterialien vorliegenden unterschiedlichen Struktureinheiten sowie deren Verteilung im Sol und im Festkörper charakterisieren, so daß diese spektroskopische Methode zur Bestimmung genutzt wurde.

In Tabelle 6.12 sind die Signallagen der Hydrolyse und Kondensationsspezies der geblockten ICPTES-Addukte (bICPTES) im Sol aufgeführt. Die Blockierung von ICPTES führt zu einer Tieffeldverschiebung des  $\text{T}^0$ -Ausgangssignals von ICPTES ( $\delta$ : - 47.6 ppm). Die blockierten Derivate von ICPTES unterscheiden sich untereinander nur geringfügig in den Signallagen der Hydrolyse- und Kondensationsprodukte, so dass die angegebenen Werte als Richtwerte für alle Addukte gelten.

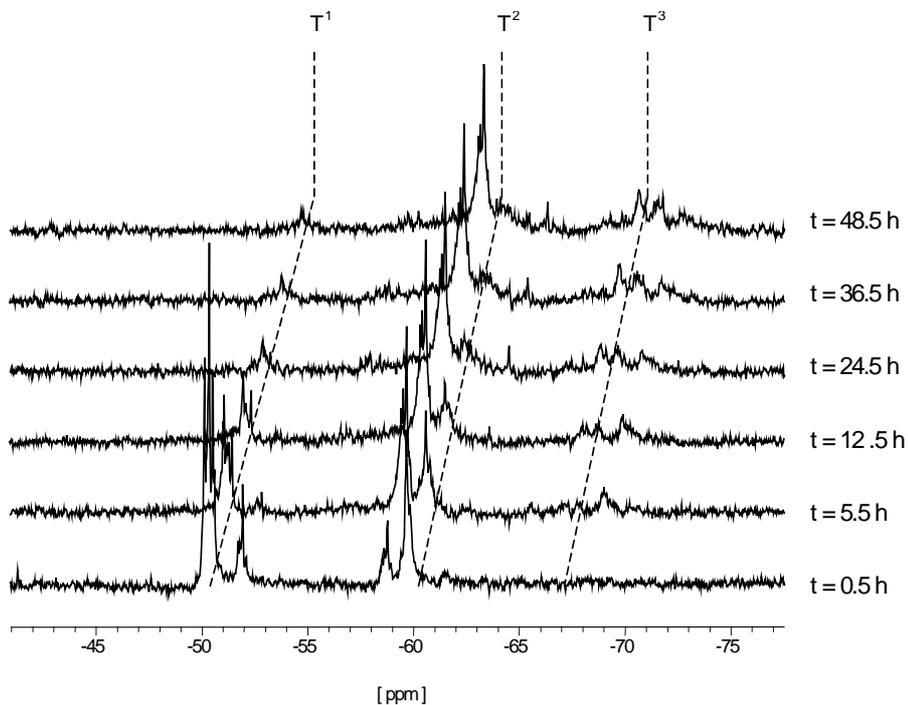
**Tabelle 6.12:** Chemische Verschiebungen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Silan-Spezies von geblockten ICPTES-Derivaten.

Bezeichnung	Chemische Formel	Chemische Verschiebung [ppm]
bICPTES	$(\text{OEt})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCO-B}$	-46 bis - 46.9
$\text{T}_1^0$	$(\text{HO})(\text{OEt})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCO-B}$	-44 bis - 45
$\text{T}_2^0$	$(\text{HO})_2(\text{OEt})\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCO-B}$	-42 bis -43
$\text{T}_3^0$	$(\text{HO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCO-B}$	-40 bis -41
$\text{T}^1$	$(\equiv\text{SiO})\text{-Si}(\text{OEt})_2(\text{CH}_2)_3\text{NHCO-B}$	-49 bis -53
$\text{T}^2$	$(\equiv\text{SiO})_2\text{-Si}(\text{OEt})(\text{CH}_2)_3\text{NHCO-B}$	-56 bis -60
$\text{T}^3$	$(\equiv\text{SiO})_3\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{NHCO-B}$	-64 bis - 72

B: Blockierungsmittel

### 6.2.9.1 Anorganische Vernetzung des ICPTES-Caprolactam-Adduktes in Abhängigkeit der Reaktionszeit

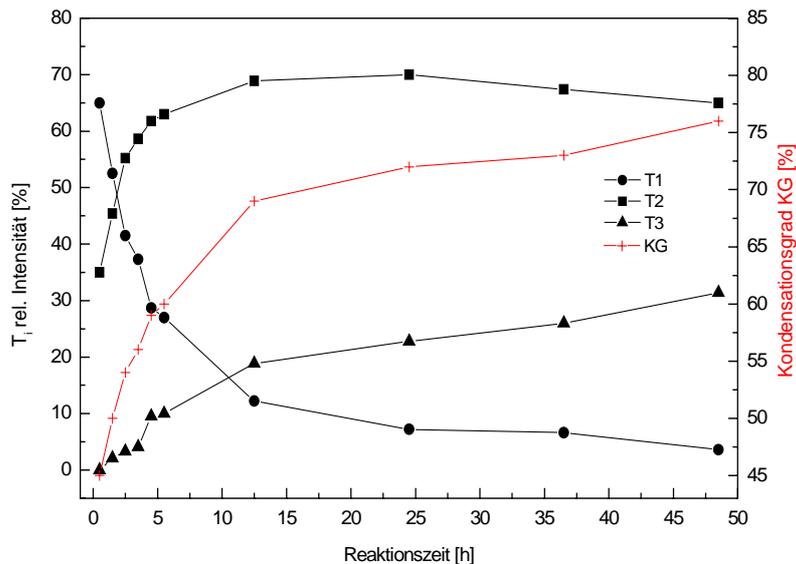
In diesem Abschnitt wird der Einfluß der Reaktionszeit auf die anorganische Netzwerkbildung untersucht. Für das ICPTES-Caprolactam-Addukt wurde der Verlauf des Kondensationsgrades der  $\text{RSi}(\text{O}_{0.5})_3$ -Einheiten über einen Zeitraum von 0.5 bis 48 Stunden bestimmt. In Bild 6.34 ist das Ergebnis der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bezüglich 0.1 N HCl als Kondensationsmedium dargestellt.



**Bild 6.34:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von ICPTES-Caprolactam mit 0.1 N Salzsäure ( $R_{\text{OR}}=1$ ) bei RT in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Die Zugabe des Kondensationsmediums erfolgte stöchiometrisch bezüglich der kondensierbaren Alkoxyeinheiten ( $R_{\text{OR}}=1$ ). Nach weniger als einer Minute unter starkem Rühren wurde die zunächst trübe Mischung einphasig und konnte direkt  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch vermessen werden. Die Spektren zeigen deutlich drei Peakregionen bei ca. – 50, – 58 und – 66 ppm, die den Kondensationsspezies  $\text{T}^1$  [ $-\text{Si}(\text{OR})_2(\text{OSi})_1$ ],  $\text{T}^2$  [ $-\text{Si}(\text{OR})(\text{OSi})_2$ ] und  $\text{T}^3$  [ $-\text{Si}(\text{OSi})_3$ ] zuzuordnen sind. Das monomere Ausgangsprodukt ( $\text{T}_0$ ) sowie Hydrolyseprodukte sind nicht mehr sichtbar.

Betrachtet man die einzelnen Kondensationspezies näher, lassen sich weitere Informationen über den Reaktionsverlauf gewinnen. Die Integration der NMR-Spektren ermöglicht die Bestimmung der quantitativen Verteilung der einzelnen Gruppen. In Bild 6.35 ist der Verlauf der einzelnen Kondensationspezies sowie der Verlauf des Kondensationsgrades dargestellt.



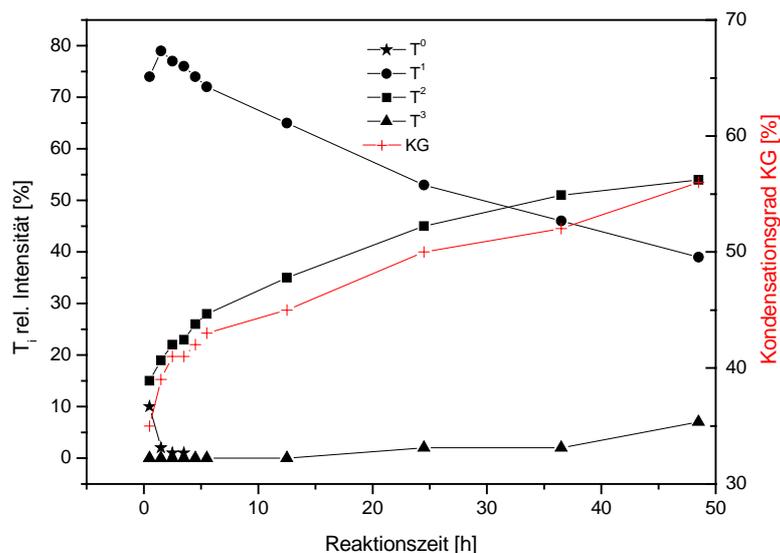
**Bild 6.35:** Verlauf der Konzentration der Kondensationspezies sowie des Kondensationsgrades des ICPTES-Caprolactam-Adduktes mit 0.1N HCl ( $R_{OR}=1$ ) als Katalysatormedium bei RT in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Die Konzentration der einfachvernetzten  $T^1$ -Spezies nimmt innerhalb des Messzeitraumes ab, während ein Anstieg der zwei- und dreifachkondensierten Spezies  $T^2$  und  $T^3$  zu beobachten ist. Offenbar erfolgt also eine kontinuierliche Umwandlung von  $T^1$ -Spezies in  $T^2$  und  $T^3$ -Spezies. Nach etwa 24 Stunden erreicht die Konzentration an  $T^2$ -Spezies ihren Maximalwert von 70%, danach erfolgt ein langsamer Abfall der Konzentration bedingt durch die Umwandlung in dreifachkondensierte Einheiten. Bei 48.5 Stunden liegen im Sol sehr geringe Mengen an  $T^1$  (3.6%) vor, nahezu 2/3 der vernetzten Spezies sind zweifachvernetzte  $T^2$ -Einheiten (65%), während die Konzentration an  $T^3$ -Einheiten 31.4 % beträgt. Der Kondensationsgrad (KG) beträgt zu diesem Zeitpunkt etwa 76%. Die Änderungen im Verlauf der Konzentrationen der Spezies erfolgen bereits nach 24 Stunden nur noch sehr langsam, so dass auch eine Erhöhung von KG nur noch sehr langsam erfolgt. Aufgrund der eingeschränkten Mobilität der vernetzten Einheiten ist eine geringe Änderung im Konzentrationsverlauf mit fortschreitender Reaktionszeit zu erwarten.

Es lässt sich feststellen, dass für das ICPTES-Caprolactam-Addukt im Sol bei Raumtemperatur ein hoher Kondensationsgrad erreicht werden kann, ohne dass eine Gelierung erfolgt; auch nach vier Monaten erfolgt keine Gelbildung bei dem vorhydrolysierten Ansatz. Der Verlauf der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion ist ebenfalls von der zugesetzten Wassermenge abhängig, so dass Untersuchungen mit verschiedenen Wassermengen durchgeführt werden.

### 6.2.9.2 Anorganische Vernetzung des ICPTES-Caprolactam-Adduktes in Abhängigkeit von der Wassermenge

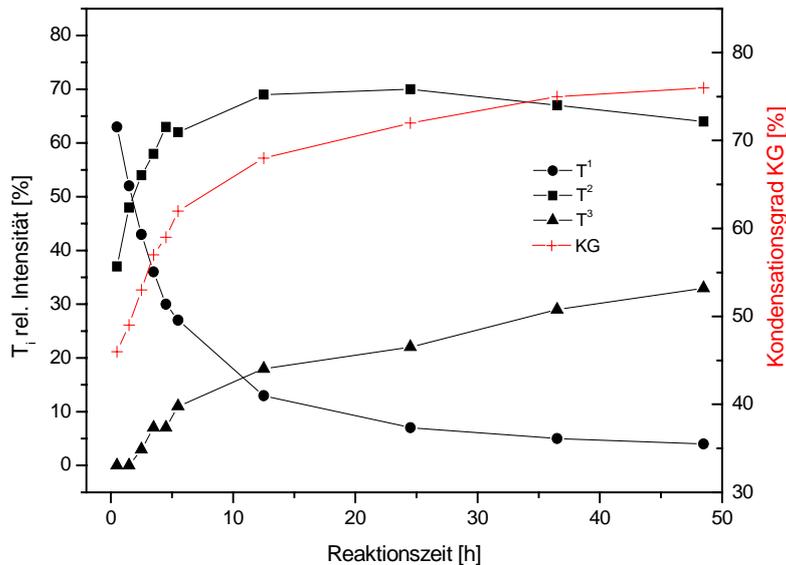
Das ICPTES-Caprolactam-Addukt wird mit 0.1 N Salzsäure und halbstöchiometrischer ( $R_{OR}=0.5$ ) bzw. doppelstöchiometrischer Wassermenge ( $R_{OR}=2$ ) bezüglich der Alkoxyeinheiten hydrolysiert. Die Ergebnisse bezüglich Kondensationsgrad und T-Gruppenverteilung sind in Bild 6.36 und 6.37 dargestellt.



**Bild 6.36:** Verlauf der Konzentration der Kondensationsspezies sowie des Kondensationsgrades des ICPTES-Caprolactam-Adduktes mit 0.1N HCl ( $R_{OR}=0.5$ ) als Katalysatormedium bei RT in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Bei halbstöchiometrischem Wassereinsatz sind in den ersten Stunden noch Hydrolyseprodukte sichtbar. Nach 24 Stunden besteht der Hauptanteil des Sols aus einfach und zweifachvernetzten Strukturen ( $T^1$ : 53%,  $T^2$ : 45%), nach Meßzeitende sind nur geringe Mengen dreifachvernetzter Einheiten ( $T^3$ : 7%) vorhanden, der Hauptanteil wird von  $T^1$  und  $T^2$ -Einheiten gebildet ( $T^1$ : 39% ,  $T^2$ : 54%). Dies ist ein deutlicher Unterschied zur Umsetzung

mit stöchiometrischem Wasseranteil. Beim doppelstöchiometrischen Wassereinsatz (Bild 6.37) ähnelt der Verlauf der Kondensation im wesentlichen dem des stöchiometrischen Ansatzes. Bei Meßzeitende ist der Hauptanteil ebenfalls zweifachvernetzt ( $T^2$ : 64%),  $T^3$ -Spezies sind zu 33% vorhanden, während  $T^1$ -Einheiten nur noch zu 4% vorliegen, der Kondensationsgrad beträgt 76%.

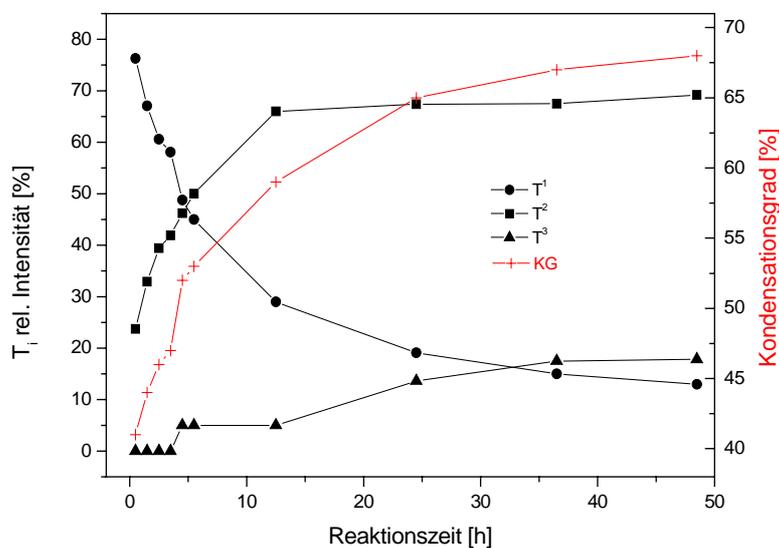


**Bild 6.37:** Verlauf der Konzentration der Kondensationsspezies sowie des Kondensationsgrades des ICPTES-Caprolactam-Adduktes mit 0.1N HCl ( $R_{OR}=2$ ) als Katalysatormedium bei RT in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Der Verlauf des Kondensationsgrades und die Verteilung der Struktureinheiten ist im Hinblick auf die Entwicklung eines Lacksystemes in einem Gesamtsystem von Interesse, so dass NMR-spektroskopische Untersuchungen an einem System bestehend aus ICPTES-Caprolactam und 1,5-Pentandiol als Reaktionspartner erfolgten (System **BCAPPENT**). Als Lösungsmittel wurde Methoxypropylacetat (MPA) ausgewählt, da es als aprotisches Lösungsmittel nicht zu unerwünschten Nebenreaktionen mit dem Addukt führt. Denkbar sind jedoch Neben- bzw. Austauschreaktionen zwischen dem bei der Hydrolyse freigesetzten Ethanol und 1,5-Pentandiol, diese Reaktionen könnten eine quantitative Umsetzung des Isocyanates mit dem Alkohol bei der Filmbildung stören. Es wurden daher zunächst  $^{29}\text{Si}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Messungen durchgeführt um Aufschluß über die möglichen Nebenreaktionen zu erhalten.

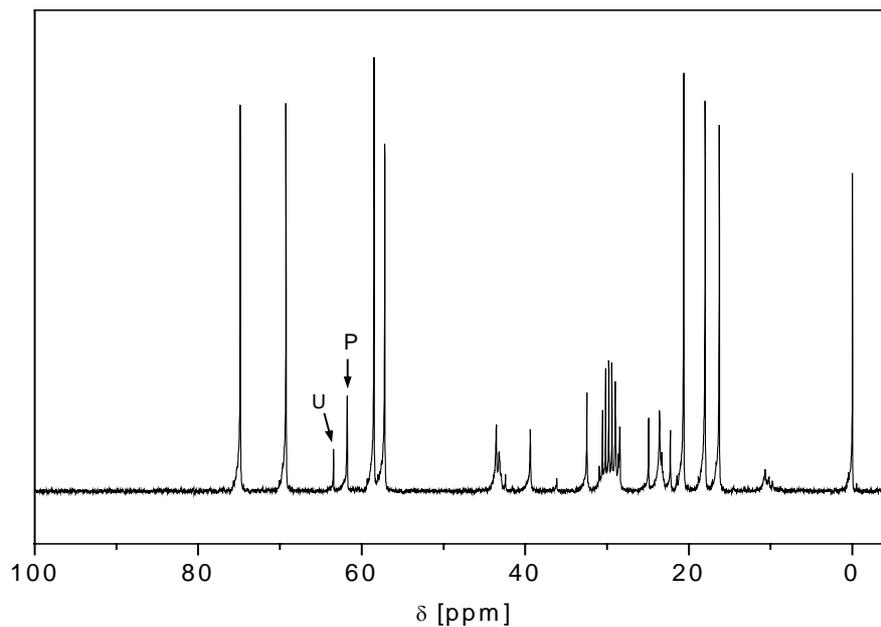
### 6.2.9.3 Anorganische Vernetzung des ICPTES-Caprolactam-Adduktes im System BCAPPENT

Das ICPTES-Caprolactam-Addukt wird mit 1,5-Pentandiol und MPA als Lösungsmittel versetzt und mit 0.1N HCl ( $R_{OR}=1$ ) hydrolysiert. Der Verlauf des Kondensationsgrades und der T-Einheiten ist in Bild 6.38 dargestellt. Bei der Verteilung der T-Einheiten ergibt sich nach Meßzeitende eine geringere Konzentration an  $T^3$ -Einheiten ( $T^3$ : 17.8%) im Vergleich zum reinen ICPTES-Caprolactam-Addukt ( $T^3$ : 31.4%), der Hauptanteil wird jedoch auch hier von zweifachkondensierten Einheiten gebildet ( $T^2$ : 69.2%), der Kondensationsgrad beträgt aufgrund der Verdünnung jedoch nur 68%.



**Bild 6.38:** Verlauf der Konzentration der Kondensationsspezies sowie des Kondensationsgrades von **BCAPPENT** ( $R_{OR}=1$ , 0.1 N HCl) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei RT, .BCAP / MPA 1:1.

Um die Austauschreaktion zwischen den Ethoxygruppen des ICPTES-Caprolactam-Adduktes und 1,5-Pentandiol zu untersuchen wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, wie in Bild 6.39 dargestellt. Es zeigte sich, dass bereits nach 30 Minuten eine Austauschreaktion zwischen 1,5-Pentandiol und den Ethoxygruppen des Adduktes stattfand. Neben dem Signal der Kohlenstoffatome C1 und C5 des reinen 1,5-Pentandiol (P) bei  $\delta=61.8$  ppm ist bei  $\delta=63.5$  ppm das tieffeldverschobene Signal des Umesterungsproduktes von 1,5-Pentandiol mit den Ethoxygruppen des ICPTES-Caprolactam-Adduktes sichtbar. Der Reaktionspartner wird teilweise durch Austauschreaktionen gebunden und kann somit nicht quantitativ für die organische Vernetzungsreaktion zur Verfügung stehen.



**Bild 6.39:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **BCAPPENT** ( $R_{\text{OR}}=1$ , 0.1N HCl) nach 30 Minuten, charakteristische Signale: U (Umesterungsprodukt), P (1,5-Pentandiol)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Verwendung von MPA als Lösungsmittel während des Vorhydrolyseprozesses zwar zur direkten Einphasigkeit des Systemes führt, jedoch zeigten die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen, dass aufgrund des Verdünnungseffektes ein geringerer Kondensationsgrad und ein geringerer Anteil an hochvernetzten  $\text{T}^3$ -Spezies resultierte. Die direkte Zugabe des Reaktionspartners 1,5-Pentandiol führte zu unerwünschten Austauschreaktionen an den Alkoxygruppen, so daß für alle weiteren Untersuchungen Lösungsmittel und Reaktionspartner erst nach der Vorhydrolyse des Adduktes zugegeben wurden, die Systeme werden mit **BCAPPENTV** bezeichnet.

Im Hinblick auf die Aushärtung der Sole zu Beschichtungsmaterialien sind neben den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Analysen der Sole Untersuchungen bezüglich der anorganischen Vernetzung im Festkörper von Bedeutung. Es sollte untersucht werden, inwieweit die in den Solen festgestellten Unterschiede in der anorganischen Vernetzung sich im Festkörper darstellen, so dass  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Festkörperuntersuchungen erfolgten.

#### 6.2.9.4 $^{29}\text{Si}$ -NMR-Festkörperuntersuchungen am System BCAPPENTV

Für die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Festkörperuntersuchungen wurden die Ansätze analog den Soluntersuchungen unterschiedlich lange vorhydrolysiert und die Menge an Kondensationsmedium (0.1 N Salzsäure) variiert, anschließend erfolgte die Zugabe von 1,5-Pentandiol und MPA. Die Ansätze wurden als dünner Film in Teflonschalen aufgetragen und bei 180°C 30 Minuten lang gehärtet. Die Schichten wurden abgekratzt, gemörsert und mit Hilfe der  $^{29}\text{Si}$ -Festkörperspektroskopie vermessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.12 dargestellt.

**Tabelle 6.13:** Verteilung der Struktureinheiten und KG-Wert im Festkörper unter Einsatz verschiedener Wasseräquivalente und Vorhydrolysezeiten im System **BCAPPENTV**; Kondensationsmedium: 0.1 N HCl; Aushärtung: 180°C, 30 Minuten; ( ): Im Sol gemessene Werte

$R_{\text{OR}}$	Reaktionszeit [h]	KG [%]	$T^1$ [%]	$T^2$ [%]	$T^3$ [%]
<b>0.5</b>					
	0.5	81 (35)	6 (74)	44 (15)	50 (0)
	24.5	80 (50)	5 (53)	49 (45)	46 (2)
	48.5	85 (56)	0 (39)	46 (54)	54 (7)
<b>1</b>					
	0.5	70 (45)	28 (65)	34 (35)	38 (0)
	24.5	72 (72)	27 (7)	30 (70)	43 (23)
	48.5	77 (76)	13 (4)	45 (65)	43 (31)
<b>2</b>					
	0.5	78 (46)	12 (63)	41 (37)	47 (0)
	24.5	76 (72)	11 (7)	51 (70)	38 (22)
	48.5	77 (76)	13 (3.6)	42 (65)	45 (31.4)

Die Festkörperspektren zeigten mit zunehmender Vorhydrolysedauer eine deutliche Veränderung in der Verteilung der Spezies. Vergleicht man die Werte im Sol (in Klammern angegeben) mit den Festkörperdaten, zeigt sich, dass durch die Temperaturbehandlung die Zunahme der  $T^3$ -Einheiten nach 0.5 h Vorhydrolysedauer bei allen Ansätzen hauptsächlich durch Kondensation der einfachvernetzten Spezies stattfindet, während nach längerer Reaktionszeit die Umsetzung der zweifachvernetzten Einheiten zu  $T^3$ -Einheiten erfolgt. Generell haben die verlängerte Vorhydrolysedauer sowie unterschiedliche Wassermengen

nur geringen Einfluß auf den Kondensationsgrad und die Verteilung der Spezies im Festkörper. Tendenziell ist eine Angleichung der Kondensationsgrade und Verteilung der Struktureinheiten beim Übergang vom Sol zum Festkörper zu beobachten. Für den halbstöchiometrischen Wassereinsatz würde man einen geringeren Kondensationsgrad erwarten. Im Festkörper ist der Kondensationsgrad jedoch erhöht, dies konnte durch eine erneute Messung bestätigt werden. Ursache hierfür könnten die im Sol vorhandenen T<sup>0</sup>-Hydrolyseprodukte sein, die aufgrund höherer Mobilität beim Übergang zum Festkörper stärker vernetzen können.

Die unterschiedlichen Blockierungsmittel können durch ihre Sterik und Polarität ebenfalls einen Einfluß auf das Hydrolyse und Kondensationsverhalten der Addukte haben, so dass im folgenden der Einfluß der Blockierungsmittel auf das Kondensationsverhalten der Addukte untersucht wird.

#### 6.2.9.5 Einfluß des Blockierungsmittels auf die anorganische Kondensation

Neben den Untersuchungen mit dem ICPTES-Caprolactam-Addukt wurde das Acetonoxim- und das Triazol-Addukt mit 0.1 N Salzsäure und stöchiometrischer Wassermenge bezüglich der Ethoxyeinheiten ( $R_{OR}=1$ ) umgesetzt und anschließend mit MPA und 1,5-Pentandiol versetzt.. Die Ergebnisse bezüglich der anorganischen Vernetzung nach 48.5 h sind in Tab 6.14 gegenübergestellt.

**Tabelle 6.14:** Verteilung der Struktureinheiten und KG-Wert im Sol nach 48.5 h für verschiedene Addukt-Systeme; Kondensationsmedium: HCl 0.1N,  $R_{OR}=1$ .

Addukt-System	KG [%]	T <sup>1</sup> [%]	T <sup>2</sup> [%]	T <sup>3</sup> [%]
<b>BACOXPENTV</b>	59	29	65	6
<b>BTRIAZPENTV</b>	57	36	58	6
<b>BCAPPENTV</b>	76	3.6	65	31.4

Es zeigen sich deutliche Unterschiede im Kondensationsgrad und in der Verteilung der kondensierten Spezies. **BACOXPENTV** und **BTRIAZPENTV** besitzen wesentlich geringere Anteile an dreifachvernetzten Spezies, der Hauptanteil wird hier von einfach- und zweifachkondensierten Spezies im Sol gebildet. Beide Addukt-Systeme zeigen im Gegensatz zum Caprolactam-System in den ersten acht Stunden noch Hydrolyseprodukte. Diese starken Unterschiede dürften nicht alleine auf sterische Effekte zurückzuführen sein,

sondern auch auf unterschiedlicher Polaritäten der Addukte. Zur Untersuchung der Unterschiede zwischen ICPTES-Caprolactam und den beiden anderen Addukten im Festkörper, wurde **BTRIAZPENTV** wiederum die  $^{29}\text{Si}$ -Festkörperspektroskopie herangezogen. Die Herstellung der Festkörper erfolgte analog zum ICPTES-Caprolactam-Addukt unter denselben Aushärteparametern (180°C, 30 Minuten). Die Ergebnisse sind in Tab. 6.15 dargestellt. Die ausgeprägten Unterschiede im Kondensationsgrad und bei der Verteilung der T-Spezies in den Solen zeigen sich im Festkörper nicht. Nach 48.5 h sind die Kondensationsgrade bei beiden Systemen im Festkörper nahezu identisch, die Verteilung der T-Spezies differiert nur unwesentlich.

**Tabelle 6.15:** Verteilung der Struktureinheiten und KG-Wert im Festkörper nach verschiedenen Vorhydrolysezeiten im System **BTRIAZPENTV** und **BCAPPENTV** (0.1N HCl,  $R_{OR}=1$ ); ( ):Im Sol gemessene Werte.

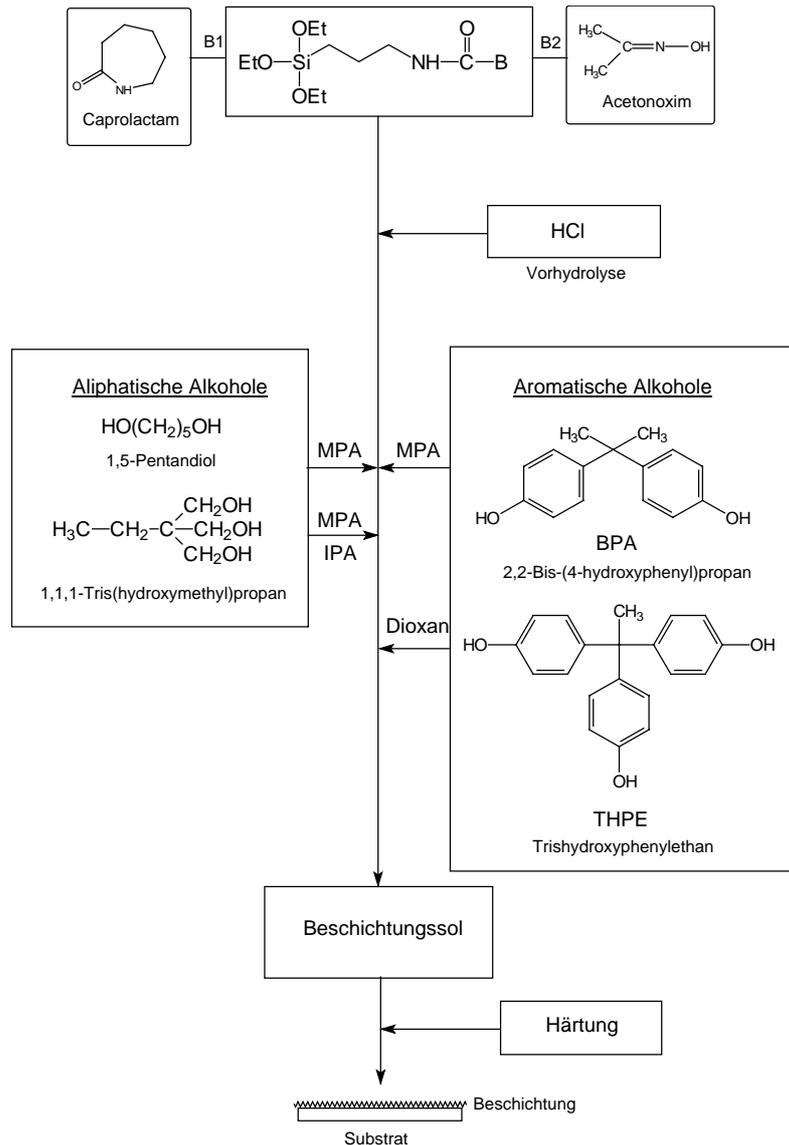
Vorhydrolyse [h]	KG [%]	T <sup>1</sup> [%]	T <sup>2</sup> [%]	T <sup>3</sup> [%]
<b>BTRIAZPENTV</b>				
1	73 (25)	14 (61)	54 (7)	32 (0)
24.5	74 (49)	14 (53)	50 (45)	36 (2)
48.5	77 (57)	9 (36)	50 (58)	41 (6)
<b>BCAPPENTV</b>				
0.5	70 (45)	28 (65)	34 (35)	38 (0)
24.5	72 (72)	27 (7)	30 (70)	43 (23)
48.5	77 (76)	13 (3.6)	45 (65)	43 (31.4)

In Kapitel 6.2.7 konnte gezeigt werden, dass eine organische Vernetzung zwischen 1,5-Pentandiol und ICPTES-Caprolactam-Addukt nach Vorhydrolyse und anschließender Zugabe des Reaktionspartners stattfindet. Das Risiko von Austauschreaktionen im Sol lässt sich somit minimieren, wenn das Addukt zunächst vorhydrolysiert wird und anschließend erst die Zugabe des Reaktionspartners erfolgt. Die Festkörperuntersuchungen haben gezeigt, dass die in den Solen vorhandenen Unterschiede im Festkörper wesentlich geringer ausfallen. Sowohl verschiedene Wasseräquivalente als auch unterschiedliche Vorhydrolysezeiten zeigen ähnliche Kondensationsgrade und Verteilungen der Spezies. Im Hinblick auf die Freisetzung von Isocyanaten im Beschichtungsmaterial ist ein möglichst niedriger Wassergehalt im Sol erstrebenswert, so dass ein überstöchiometrischer Wassereinsatz nicht sinnvoll ist. Mit halbstöchiometrischer Wassermenge ergaben sich die

höchsten Kondensationsgrade im Festkörper. Im folgenden Kapitel erfolgt die Synthese der Beschichtungsmaterialien vor dem Hintergrund der bisherigen Ergebnisse.

### **6.3 Beschichtungsmaterialien auf Basis der geblockten ICPTES-Derivate**

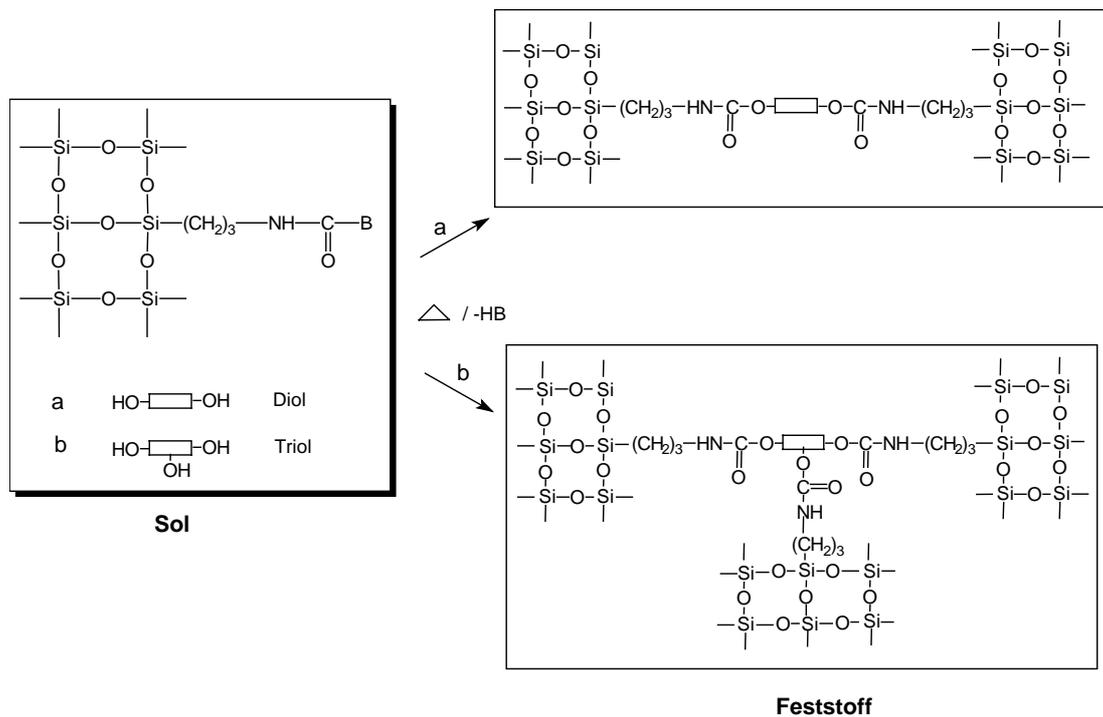
In den vorherigen Experimenten wurde die prinzipielle Eignung der geblockten Addukte als Beschichtungsmaterialien aufgezeigt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die Deblockierungs- und Vernetzungsmechanismen blockierter Isocyanate auf die ICPTES-Addukte übertragen lassen. Sowohl die organische als auch anorganische Vernetzungsreaktion konnten anhand eines Modellsystemes nachgewiesen werden. Ausgehend von den bisherigen Erkenntnissen werden im folgenden Beschichtungssysteme ausgewählt, auf Substraten appliziert und ausgehärtet. Hierbei werden zunächst Haftung und Schichtoptik beurteilt um anschließend geeignete Beschichtungen auf ihre mechanischen Kenngrößen hin zu untersuchen. Es wurden Indentorverfahren zur Bestimmung der Universalhärte, des Elastizitätsmodules und elastischer und plastischer Anteile verwendet. Neben dieser grundlegenden Bestimmung mechanischer Größen wurden Scratch- und Abriebtests zur Beurteilung der Kratz- und Abriebfestigkeit verwendet. Hierbei sollen durch die bisher gewonnenen Erkenntnisse bezüglich anorganischer und organischer Vernetzung die mechanischen Materialeigenschaften mit der Struktur des Netzwerkes korreliert werden. In Bild 6.40 ist der generelle Verfahrensweg bei der Herstellung der Beschichtungen schematisch dargestellt.



**Bild 6.40:** Schema des Verfahrensweges zur Herstellung der Beschichtungsmaterialien aus den geblockten Derivaten von ICPTES; B1/B2: Blockierungsmittel.

Das jeweilige ICPTES-Addukt wurde halbstöchiometrisch vorhydrolysiert und anschließend mit dem Reaktionspartner (aromatische und aliphatische Diole bzw. Triole) und Lösungsmittel versetzt. Das so erhaltene Beschichtungssol wurde thermisch unter Ausbildung von Urethanen aus intermediär gebildetem Isocyanat und Vernetzungspartnern gehärtet. Die verwendeten Alkohole sind Ausgangsverbindungen für Polyether- und Polyesterpolyole, die als Rohstoffe für kommerzielle PUR-Lacksysteme Verwendung finden. Um stöchiometrische Umsetzungen zu gewährleisten wurden jedoch nicht die höhermolekularen Polyole eingesetzt, da der Gehalt an freien OH-Gruppen recht gering ist. Die Desmophen<sup>®</sup>-Typen der Bayer AG enthalten beispielsweise maximal 22% freie OH-Gruppen [89]. Weiterhin ist im Hinblick auf die Herstellung möglichst stark verdichteter anorganischer Netzwerke eine durch Einsatz höhermolekularer Alkohole gegebene

Flexibilisierung und Weichheit ungünstig für die gewünschten hohen Abriebbeständigkeiten. Amine wurden als potentielle Reaktionspartner nicht verwendet, da sich bei den hohen Einbrenntemperaturen in Vorversuchen starke Vergilbungserscheinungen zeigten. Es ist bekannt, dass aliphatische und aromatischen Alkohole unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber Isocyanaten (ROH >Ar-OH) zeigen [106]. Aufgrund der unterschiedlichen Vernetzungspartner und deren Funktionalität ergeben sich somit Beschichtungen, deren unterschiedliche chemische Struktur sich in den mechanische Eigenschaften der Beschichtungssysteme widerspiegeln sollten (Bild 6.41). Als ICPTES-Addukte wurden zunächst ICPTES-Caprolactam und ICPTES-Acetonoxim ausgewählt.

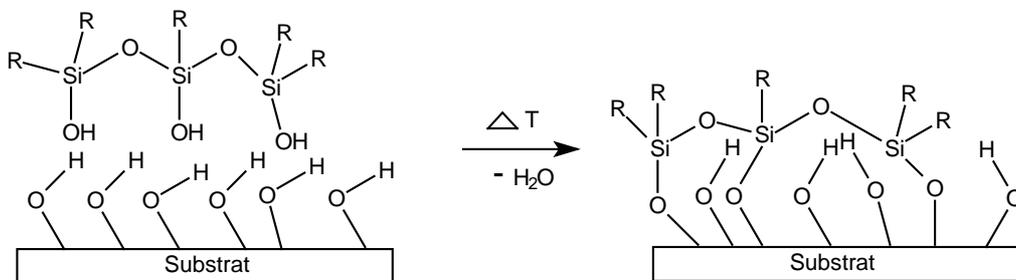


**Bild 6.41:** Mögliche Strukturbildung der Beschichtungssysteme.

Eine gute Haftung der Beschichtungen auf der Substratoberfläche ist ein Grundkriterium für alle Beschichtungen, so dass zunächst Haftungsuntersuchungen der Addukte auf verschiedenen Substraten durchgeführt wurden.

### 6.3.1 Haftungsuntersuchungen auf verschiedenen Metallsubstraten

Aufgrund der notwendigen hohen Aushärtetemperaturen der Beschichtungssysteme, die sich aufgrund der Deblockierungstemperaturen der jeweiligen ICPTES-Addukte ergibt, wurden als Substrate lediglich Metalle als Trägermaterialien für die Lacksysteme verwendet. Es wurden mittels Spin-Coating-Technik Schichten auf einer Aluminiumlegierung (AlMg3) und auf Edelstahl appliziert. Als Aushärtetemperaturen wurden die aus den thermoanalytischen und IR-spektroskopischen Messungen abgeleiteten Endtemperaturen der Deblockierung ( $T_{\text{final}}$ ) des jeweiligen Adduktes gewählt. Allgemein wird davon ausgegangen, dass sich zwischen den Silanolgruppen des Beschichtungssoles und den OH-Gruppen der Substratoberfläche kovalente Bindungen ausbilden (Bild 6.42), so dass eine gute Anbindung an die Oberfläche gewährleistet ist.



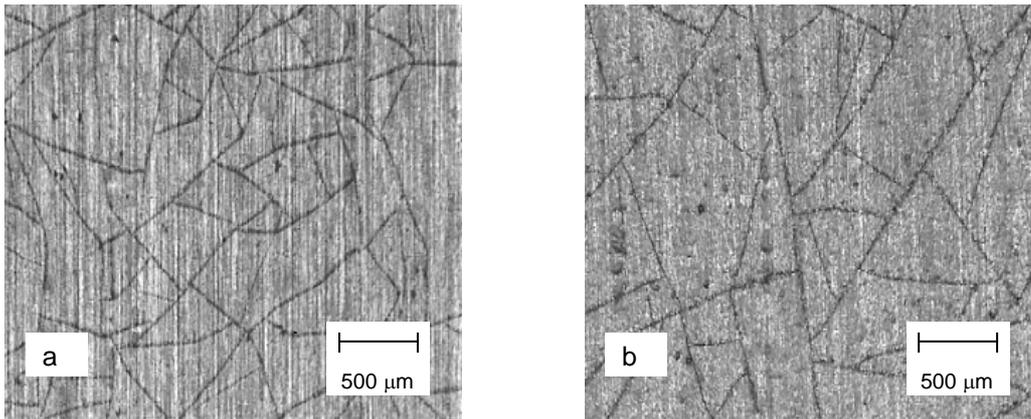
**Bild 6.42:** Schematische Darstellung der kovalenten Anbindung der Silanmatrix an die Metalloberfläche.

Die Substrate wurden in Reinigungsbädern vorgereinigt (vgl. Kapitel 5.2.2). Die Aushärtung erfolgte bei allen Beschichtungen mit einem Vorhärtungsschritt von 10 Minuten bei 100°C um bei der anschließenden Aushärtung die Nebenreaktionen des freigesetzten Isocyanates mit Wasser und/oder Isopropanol zu minimieren. Mit Hilfe der Gitterschnittprüfung und des Tape-Tests wurde die Haftung der Hybridmaterialien auf den Substraten unter Verwendung der gültigen Normen bestimmt [90, 91]. In Tab. 6.16 sind die Ergebnisse bezüglich Haftung und Optik der Schichten dargestellt.

**Tabelle 6.16:** *Erscheinungsbild der Beschichtungssysteme I-VIII auf verschiedenen Substraten; Applikation: Spincoating-Technik; Härtparameter: Vorhärtung: 100°C 10 Minuten, B1-Caprolactam: Endhärtung: 225°C, 30 Minuten; B2-Acetonoxim: Endhärtung: 180°C, 30 Minuten.*

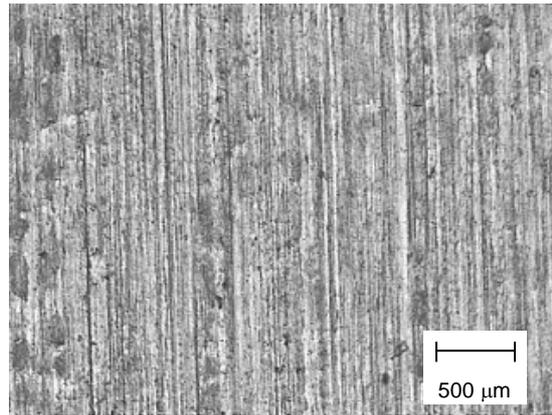
System (NCO/OH=1)	Substrat	Bezeichnung	Schichtoptik	Haftung (GT/TT)	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]
<b>B1-Caprolactam</b>					
1,5-Pentandiol	Edelstahl	I	Glatt / Transparent	2 / 1	6-7
	AlMg3		Glatt / Transparent	1 / 1	6-7
TMP	Edelstahl	II	Glatt / Transparent	2 / 1	7
	AlMg3		Glatt / Transparent	1 / 1	7
THPE	Edelstahl	III	Glatt / leichte Vergilbung	1 / 1	7
	AlMg3		Glatt / leichte Vergilbung	1 / 1	7
BPA	Edelstahl	IV	Glatt / Transparent	1 / 1	7
	AlMg3		Glatt / Transparent	1 / 1	7
<b>B2-Acetonoxim</b>					
1,5-Pentandiol	Edelstahl	V	Glatt / starke Vergilbung	2/1	7-8
	AlMg3		Glatt / starke Vergilbung	1/1	7-8
TMP	Edelstahl	VI	Glatt / starke Vergilbung	1/1	7-8
	AlMg3		Glatt / starke Vergilbung	1/1	7-8
THPE	Edelstahl	VII	Glatt / starke Vergilbung	1/1	7
	AlMg3		Glatt / starke Vergilbung	1/1	7
BPA	Edelstahl	VIII	Glatt / starke Vergilbung	1/1	7
	AlMg3		Glatt / starke Vergilbung	1/1	7

Auf den vorbehandelten Metallen wurde eine gute Haftung erzielt. Bei den Systemen mit THPE als aromatischem Reaktionspartner kommt es aufgrund der hohen Temperaturen und der geringen Thermostabilität des Aromaten in System III und VII zur leichten Thermovergilbung. Die Beschichtungen auf Basis von ICPTES-Acetonoxim zeigen alle starke Vergilbungserscheinungen, diese sind auf das Blockierungsmittel zurückzuführen, da die Vergilbung bei allen Systemen mit diesem Blockierungsmittel auftritt. Zur Charakterisierung der Schichtoberfläche wurden die Schichten mit Hilfe eines Lichtmikroskops untersucht. In Bild 6.43 sind die Mikroskopaufnahmen von System I und V dargestellt. Unter dem Lichtmikroskop sind feine Risse erkennbar. Die Rissbildung konnte bei allen Systemen sowohl auf Edelstahl als auch auf Aluminium festgestellt werden, wobei die Beschichtungen auf Edelstahl generell eine weniger stark ausgeprägte Rissbildung aufwiesen. Dies könnte auf die größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Aluminiums zurückzuführen sein ( $\alpha_{\text{Stahl}}$ : 0,01 mm/mK;  $\alpha_{\text{Aluminium}}$ : 0,024 mm/mK) [92].



**Bild 6.43:** *Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtungssysteme I (a) und V (b) auf den Aluminiumsubstraten (AlMg3).*

Um die Rissbildung zu unterbinden wurde zunächst die Härtingszeit von 30 Minuten schrittweise (10 min-Intervalle) reduziert. Diese Maßnahme verringerte zwar die Anzahl der Risse, führte jedoch nicht zu völlig rissfreien Beschichtungen. Das Lösungsmittel wurde gewechselt, indem statt MPA der Hochsieder N-Methyl-2-pyrrolidinon eingesetzt wurde, außerdem wurden die Vorhydrolyseparameter (Zeit, Wasseräquivalente) verändert. Keine dieser Maßnahmen führte zu rissfreien Beschichtungen, eine Rissfreiheit konnte erst durch Reduktion der Schichtdicken auf unter  $4\ \mu\text{m}$  erzielt werden. Die Ergebnisse beider Beschichtungssysteme zeigten, dass eine gute Haftung trotz vorhandener Mikrorisse bei allen Systemen erreichbar war. Die Thermovergilbung und die Rissbildungstendenz sind im Hinblick auf die Anwendung jedoch problematisch. In erster Linie bestimmt vermutlich das Abdampfverhalten des jeweiligen Blockierungsmittels die Rissbildungstendenz, da es zu einer zusätzlichen Schrumpfung der Lackschicht beim Härten führt. Deshalb bestand die Möglichkeit, dass andere Blockierungsmittel mit günstigerem Abdampfverhalten zu rissfreien Beschichtungen führen. Es wurde ein Triazol blockiertes ICPTES-Addukt ausgewählt, da aus der Literatur bekannt ist, dass Triazol und DMP-blockierte Isocyanate geringere Neigung zur Thermovergilbung zeigen [58]. Das ICPTES-Triazol-Addukt wurde mit den verschiedenen Reaktionspartnern umgesetzt und Haftung und Optik der Beschichtungen charakterisiert. Mit diesem Blockierungsmittel konnten glatte, transparente Schichten mit einer Schichtdicke von  $10\text{-}11\ \mu\text{m}$  erhalten werden. Eine Rißbildung ist, wie in Bild 6.44 anhand der Mikroskopaufnahme von System A auf Aluminium gezeigt, nicht erkennbar.



**Bild 6.44:** Mikroskopische Aufnahme von Beschichtungssystem A auf dem Aluminiumsubstrat (AlMg3).

Die Haftung ist auf allen Substraten gut (GT/TT 1/1). Mit THPE kommt es zur leichten Vergilbung, mit den anderen Reaktionspartnern konnten transparente Beschichtungen erhalten werden, wie in Tab. 6.17 aufgeführt.

**Tabelle 6.17:** Erscheinungsbild der Beschichtungssysteme A-D auf verschiedenen Substraten; Applikation: Spin-Coating; Härtparameter: Vorhärtung: 100°C, 10 Minuten; Endhärtung: 180°C, 30 Minuten.

System (NCO/OH=1)	Substrat	Bezeichnung	Schichtoptik	Haftung (GT/TT)	Schichtdicke [μm]
<b>B3 (Triazol)</b>					
1,5-Pentandiol	AlMg3	A-Pentdiol	Glatt / Transparent	1 / 1	10
	Edelstahl		Glatt / Transparent	1 / 1	9-10
TMP	AlMg3	B-TMP	Glatt / Transparent	1 / 1	9-10
	Edelstahl		Glatt / Transparent	1 / 1	9-10
THPE	AlMg3	C-THPE	Glatt / leichte Vergilbung	1 / 1	10-11
	Edelstahl		Glatt / leichte Vergilbung	1 / 1	8-9
BPA	AlMg3	D-BPA	Glatt / Transparent	1 / 1	10-11
	Edelstahl		Glatt / Transparent	1 / 1	8-9

Mit Triazol blockiertem ICPTES und verschiedenen Reaktionspartnern können somit Beschichtungssysteme mit sehr guter Haftung und Schichtoptik hergestellt werden. Im Bereich der Werkstoffentwicklung sind die mechanischen Eigenschaften von Beschichtungen weiterhin für die Praxis von grundlegender Bedeutung. Die Beschichtung muß eine ausreichende Oberflächenhärte aufweisen um mechanischen Belastungen wie Verkratzungen, Abrieb, punktueller Druckbelastung und ähnlichem widerstehen zu können. Die mechanischen Eigenschaften werden im hohen Maße von der Viskoelastizität geprägt,

die der polymeren Matrix zu eigen ist. Es ist zu erwarten, daß die Matrixstrukturen der Beschichtungssysteme A-D zu Unterschieden bei den mechanischen Eigenschaften führen. Zunächst werden daher wichtige mechanische Kenngrößen wie Universalhärte, E-Modul und elastisch-plastische Anteile über die Mikroeindrucktechnik bestimmt. Mit Hilfe von  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Festkörper- und IR-spektroskopischen Untersuchungen sollen desweiteren Aussagen über die anorganisch-organische Matrixstruktur getroffen werden um Struktur-Eigenschaftskorrelationen aufzuzeigen.

### **6.3.2 Mechanische Eigenschaften der Beschichtungssysteme A-D**

Grundlegende anwendungstechnisch relevante Untersuchungen zur Haftung der Beschichtungsmaterialien und zur Schichtoptik wurden durchgeführt. Auf der Basis dieser Erkenntnisse werden nun mechanische Eigenschaften der Beschichtungen bestimmt. Neben der generellen Bestimmung der mechanischen Kenngrößen liegt ein Hauptaugenmerk auf praxisrelevanten Untersuchungen zur Abriebbeständigkeit und Kratzfestigkeit der Beschichtungen. Mit Hilfe von Universalhärtemessungen werden zunächst die mechanischen Kenngrößen bestimmt um anschließend mit Hilfe von Taber-Abrader- und Scratch-Testverfahren die Abrieb- und Kratzfestigkeit der Beschichtungen zu ermitteln.

#### **6.3.2.1 Universalhärtemessungen an System A-D**

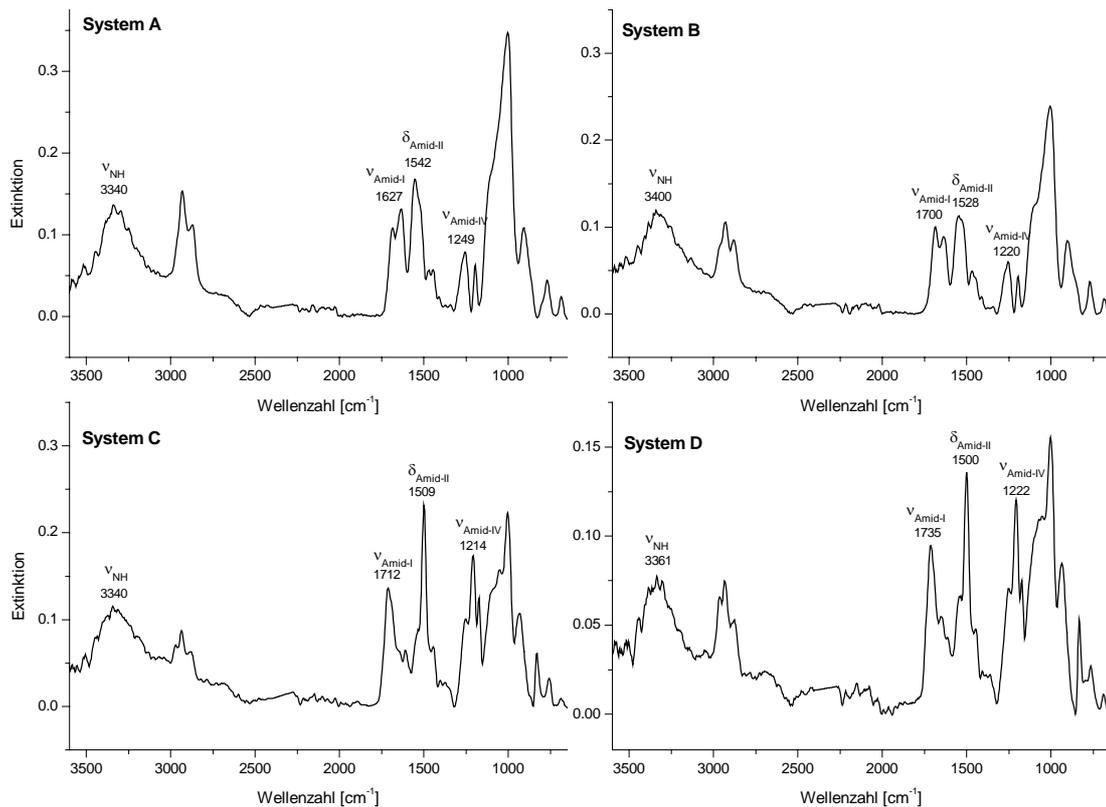
Um verschiedene Beschichtungssysteme miteinander bezüglich der mechanischen Eigenschaften ohne Einfluß der Schichtdicke vergleichen zu können, müssen bestimmte Grundvoraussetzungen erfüllt sein. Eine davon ist, daß sich alle mechanischen Veränderungen nur innerhalb der Beschichtung vollziehen, so dass der Einfluß des Substrates vernachlässigt werden kann. Um dies zu erreichen, müssen die Beschichtungen eine gewisse Dicke haben und die Adhäsion zwischen Beschichtung und Substrat ausreichend sein. Für Universalhärtemessungen fordert die Bückle-Regel eine Eindringtiefe von maximal 10% der Schichtdicke zur Bestimmung der intrinsischen Schichthärte [95], da andernfalls Substrateinflüsse zu berücksichtigen sind. Weiterhin versagt die Bückle-Regel bei Hartschichten auf sehr weichen Substraten, hier sind bereits bei geringen Eindringtiefen Substrateffekte vorhanden [96]. Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass bei den Beschichtungen A-D eine sehr gute Haftung auf den Substraten sowie Schichtdicken von etwa 10  $\mu\text{m}$  ohne Rissbildung realisierbar sind, weiterhin besitzt das verwendete Aluminiumsubstrat ( $\text{AlMg}_3$ ) eine hohe Härte, so daß die Voraussetzungen zur Bestimmung der mechanischen Kenngrößen mit Hilfe dieser Methode gegeben sind.

Mit Hilfe der registrierenden Universalhärtemessung nach dem Kraft-Eindring-Verfahren lassen sich neben der Universalhärte weitere mechanische Kenngrößen einer Beschichtung bestimmen [93-94]. Die Universalhärte (Härte unter Last) HU bezieht sich auf die Kontaktfläche des Indentors unter Belastung und umfasst neben den plastischen Verformungsanteilen ( $W_p$ ) auch elastische Verformungsanteile ( $W_e$ ). Neben der HU lässt sich die plastische Härte  $H_p$  nach Entlastung ermitteln, die ein Maß für den Widerstand ist, den eine Beschichtung einer bleibenden plastischen Verformung entgegensetzt. Darüber hinaus lässt sich der E-Modul als Maß für die Steifigkeit einer Beschichtung ermitteln. Die Messungen an den Systemen A-D erfolgten mit einem Vickers-Diamanten unter einer Maximalkraft von 10 mN, die maximalen Eindringtiefen lagen in den Beschichtungen bei dieser Belastung bei etwa 1.2  $\mu\text{m}$ , so dass ein Einfluss des Substrates ausgeschlossen werden kann. In Tabelle 6.18 sind die mechanischen Kenndaten der Systeme A-D aufgeführt. Es zeigt sich, daß die mit Triolen vernetzten Systeme (B,C) höhere Universalhärten, sowie erhöhte E-Moduln und plastische Härten gegenüber den Diol- vernetzten Systemen (A,D) aufweisen, besonders System C zeigt einen deutlichen Härtezuwachs nach Entlastung ( $H_p$ ). Die Ursachen für die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften liegen in der Struktur und dem Vernetzungsgrad der Beschichtungen. Hierbei ist zu klären, ob in den Beschichtungen Unterschiede im Vernetzungsgrad bestehen, die zu den unterschiedlichen mechanischen Kenndaten führen.

**Tabelle 6.18:** Mechanische Kenndaten der Systeme A-D bestimmt mittels Mikrohärtemessung, Last: 10 mN; Substrat: AlMg3

System	HU [N/mm <sup>2</sup> ]	E [GPa]	$W_e$ [%]	$W_p$ [%]	$H_{\text{plast}}$	Schicht- dicke
A-Pentdiol	230 ± 13	5.26 ± 0.12	67.50 ± 1.1	32.50	447 ± 13	9-10 $\mu\text{m}$
B-TMP	251 ± 9	5.87 ± 0.16	61.46 ± 1.2	38.54	473 ± 15	9-10 $\mu\text{m}$
C-THPE	287 ± 6	6.44 ± 0.14	58.72 ± 0.9	41.28	575 ± 15	9-10 $\mu\text{m}$
D-BPA	247 ± 4	4.19 ± 0.11	52.42 ± 0.8	47.58	449 ± 11	9-10 $\mu\text{m}$

Um Aufschluß über die organische Vernetzung zu erhalten wurden IR-spektroskopische Messungen an den ausgehärteten Schichten durchgeführt (Bild 6.45). Es zeigen sich keine freien Isocyanatgruppen, die charakteristischen Urethanbanden treten deutlich hervor, so dass von einer vollständigen organischen Vernetzung bei allen Beschichtungen auszugehen ist.



**Bild 6.45:** FTIR-Spektren (ATR-Messung) der ausgehärteten Beschichtungen von System A-D, Zuordnung der charakteristischen Schwingungsbanden der gebildeten Urethane.

Die Struktur der organischen Vernetzer ist entscheidend für die mechanischen Eigenschaften. Bei System A führt das Diol 1,5-Pentandiol als organischer Vernetzer zu geringer Universalhärte und hoher Elastizität. Die aliphatischen Ketten des Vernetzers lassen sich leicht verschieben, so dass ein hoher weichelastischer Anteil resultiert. BPA als Vernetzer in System D ist durch eine relativ starre Struktur geprägt, durch die lineare Verknüpfungsmöglichkeit besitzt dieses System jedoch auch einen weichelastischen Anteil. Der aromatische Vernetzer THPE in System C zeichnet sich durch eine starre, sperrige Struktur aus, die eine hohe Härte und Plastizität der resultierenden Schichten bedingt. System B mit TMP als Vernetzer schließlich besitzt die günstigsten molekularen Eigenschaften aufgrund einer aliphatischen, beweglichen Struktur mit drei Verknüpfungsmöglichkeiten.

Um den Einfluß der anorganischen Vernetzung auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden <sup>29</sup>Si-Festkörperuntersuchungen durchgeführt. In Tab. 6.19 zeigt sich, dass die Triol-vernetzten Systeme (B und C) einen erhöhten Kondensationsgrad gegenüber

den Diol-vernetzten Systemen (A und D) aufweisen. Desweiteren sind bei A und D noch Hydrolyseprodukte vorhanden und der Anteil der zweifachvernetzten Einheiten ist wesentlich geringer. Neben dem Einfluß des organischen Vernetzers zeigte sich hier weiterhin der Einfluß des anorganischen Vernetzungsgrades auf die mechanischen Eigenschaften. Besonders die hohen E-Moduln bei System B und C korrelieren mit dem anorganischen Vernetzungsgrad, da die Steifigkeit mit erhöhter anorganischer Netzwerkbildung zunimmt.

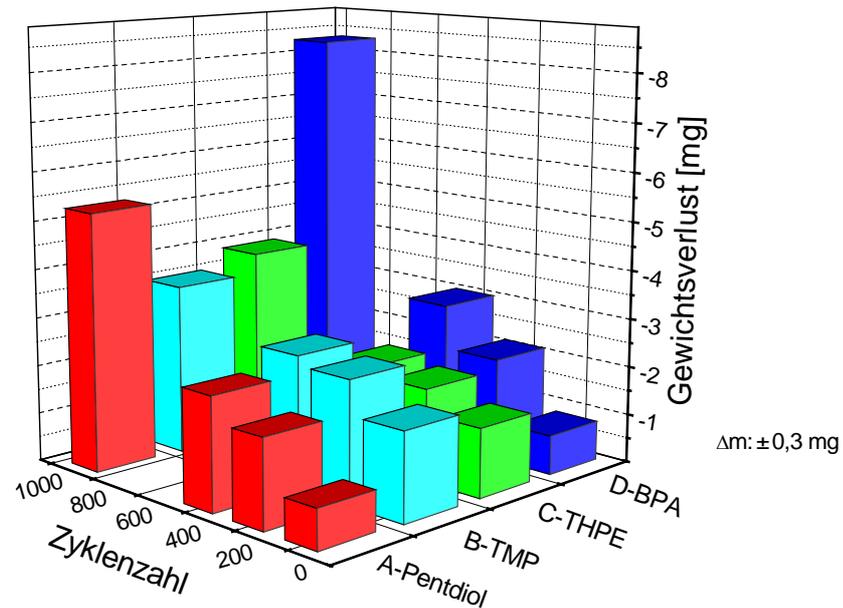
**Tabelle 6.19:** *Verteilung der Struktureinheiten und Kondensationsgrade im Festkörper für die Systeme A-D.*

System	KG [%]	T <sup>0</sup> [%]	T <sup>1</sup> [%]	T <sup>2</sup> [%]	T <sup>3</sup> [%]
A	54	11	36	34	19
B	67	0	13	73	14
C	67	0	10	78	12
D	58	9	26	48	18

Es war zu erwarten, dass die Systeme A-D durch die anorganisch-organische Vernetzung insgesamt ein elastisch-plastisches Verhalten zeigen, inwieweit die gemessenen mechanischen Kenngrößen mit praktischen mechanischen Prüfungen korrelieren, soll in den folgenden Kapiteln untersucht werden. Es werden Taber- und Scratchtestverfahren angewendet um die ermittelten Kenngrößen mit praxisnahen Testmethoden zu korrelieren.

### 6.3.2.2 Taber-Abraser-Test der Beschichtungen A-D

Der Taber-Test ist eine bewährte und vielfach angewendete Methode um Abriebfestigkeiten von Beschichtungen zu prüfen. Das beschichtete Substrat wird mittels gegenläufig rotierender Reibräder belastet, der Schichtverschleiß kann anschließend bei transparenten Substraten über den Streulichtverlust [97] bzw. andernfalls über eine gravimetrische Gewichtsbestimmung erfolgen. Die Prüfungen in dieser Arbeit erfolgten mit einer Last von 500 Gramm auf den Abraser-Rollen (CS-10F-Rollen), es wurden Zyklenintervalle bis zu einer Maximalzahl von 1000 Zyklen gefahren. Nach jedem Zyklenintervall wurde der Gewichtsverlust mit einer Feinwaage bestimmt. Die Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen lassen sich somit anhand der unterschiedlichen Gewichtsverluste beim Taber-Abrader-Test bestimmen. Bild 6.46 zeigt den Gewichtsverlust der Schichten in Abhängigkeit der Zyklenzahl.



**Bild 6.46:** Gewichtsverlust beim Taber-Abraser-Test als Funktion der Abrasionszyklenzahl von System A-D; CS-10F-Rollen, Last: 500 g je Rolle; Substrat: Aluminium (AlMg3); Schichtdicke: 9-10  $\mu\text{m}$ .

Für alle untersuchten Schichten war mit zunehmender Zyklenzahl eine kontinuierliche Gewichtsabnahme zu beobachten. Bis zu einer Zyklenzahl von 500 Testzyklen nimmt der Gewichtsverlust der Schichten auf 1.5 - 2.5 mg zu. Eine weitere Erhöhung der Testzyklen führt bei den Triol-basierten Schichten B und C nur zu einer geringfügigen Erhöhung des Abriebs auf 3.5 bzw. 3.9 mg, während die Diol-Systeme A und D deutlich höhere Massenverluste von 5.3 bzw. 8.3 mg nach 1000 Zyklen zeigen. Die Systeme B und C besitzen die höchsten Universalhärten bei gleichzeitig hohem elastischen Anteil und hohem E-Moduln, so dass die Beschichtungen als hartelastisch einzustufen sind und folglich die höchsten Abriebbeständigkeiten zeigen. Die radiale Abriebbewegung des Tabers führt zu kontinuierlicher Deformation des Beschichtungsmaterials. Die Elastizität beschreibt das Vermögen einer Schicht nach Deformation durch mechanische Belastung in den Ausgangszustand zurückzukehren (Relaxationsverhalten). Von A. Selwood wurde bereits 1961 ein Zusammenhang zwischen Abriebbeständigkeit und hoher Dehnbarkeit gefunden [98]. Neben der Universalhärte haben somit die elastischen Anteile dieser Beschichtungen sowie die E-Moduln starken Einfluß auf die Abriebbeständigkeiten im Taber-Test.

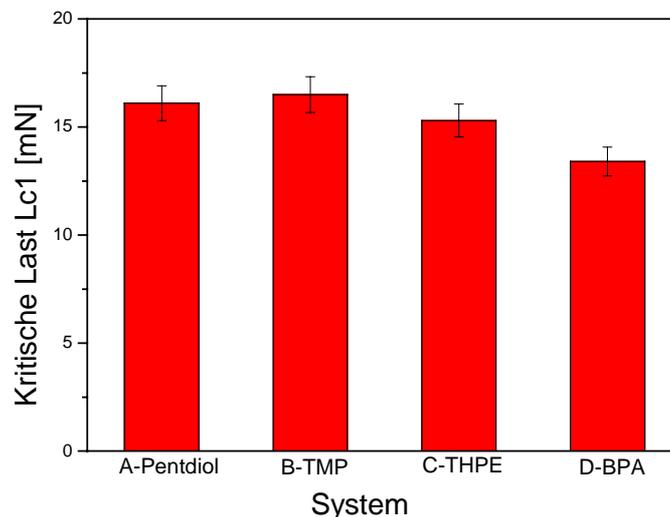
Von Wilkes et al. wurden Abriebfestigkeiten von ICPTES-basierten Beschichtungen auf Polycarbonat ermittelt [41]. Es wurden aliphatische Diole mit verschiedener Kettenlänge,

Glycerol und Diethylentriamin als organische Vernetzer eingesetzt. Die Abriebfestigkeiten ermittelt durch Streulichtverlust lagen nach 500 Zyklen bei 3-4%, Hexandiol als organischer Vernetzer ergab die höchsten Streulichtverluste. Die Autoren erklären dies durch Verringerung der mittleren Netzwerkdicke bei Erhöhung der Diolkettenlänge und damit zunehmendem Verlust an Härte.

Neben der Abriebfestigkeit ist die Kratzfestigkeit eine weitere praktisch relevante mechanische Eigenschaft einer Beschichtung. Der Scratch-Test erlaubt neben der Bestimmung der Kratzfestigkeit eine Charakterisierung der Haftfestigkeit zwischen Beschichtung und Substrat. Im folgenden wurden daher Scratch-Test-Untersuchungen an System A-D durchgeführt.

### 6.3.2.3 Nano-Scratch-Test der Beschichtungen A-D

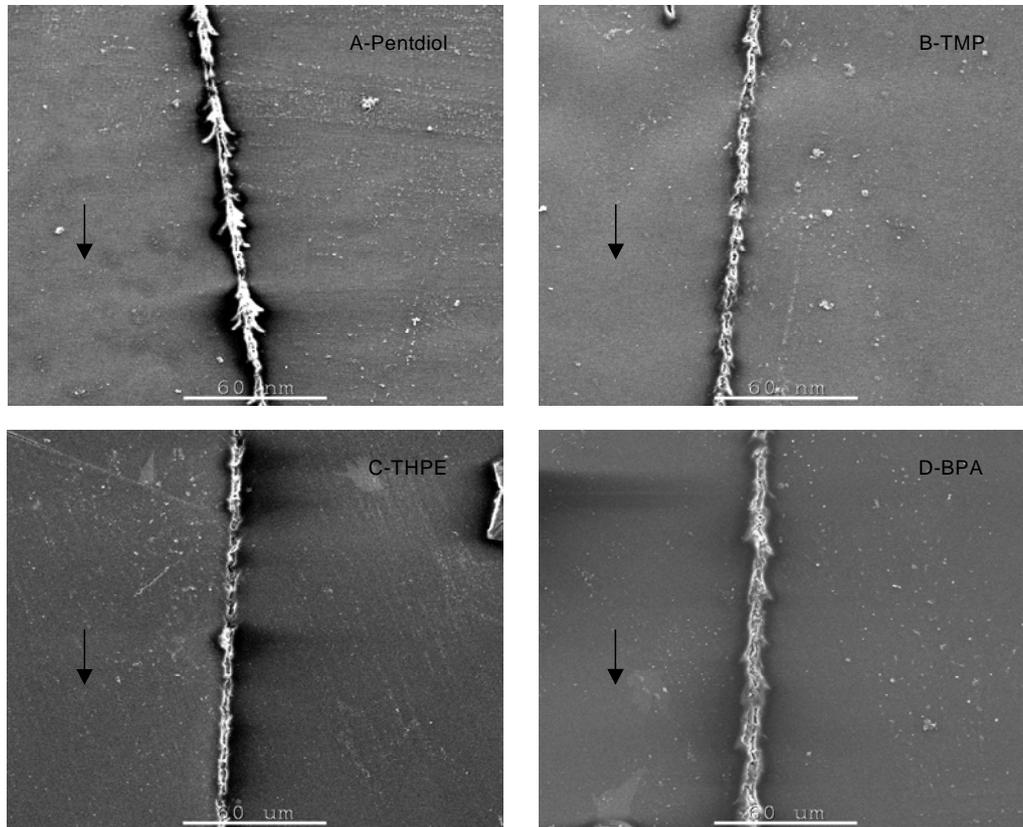
Die Charakterisierung von Beschichtungen mit Hilfe von Ritzexperimenten wird bereits seit einiger Zeit durchgeführt [99, 100]. Die kontinuierliche Weiterentwicklung in der Geräteetechnik hat dazugeführt, daß besonders für dünne Schichten die Methode der Nanoindentierung und Nanoscratchverfahren zugänglich sind [101, 102]. Die hohe Auflösungsmöglichkeit dieser Verfahren erlaubt die Aufnahme von mechanischen Eigenschaften und Schädigungsprozessen auf submikroskopischer Ebene. Es wurden dynamische Nano-Scratch-Tests unter progressiver Last bis 50 mN durchgeführt. Bei dieser kontinuierlichen Zunahme der Normalkraft tritt bei einer für die jeweilige Beschichtung charakteristischen Normalkraft in der bis dahin durch plastische Verformung (Furche und Randaufwölbung) gekennzeichneten Kratzspur eine sprödebrüchige Kratzerschädigung in der Furche auch mit seitlicher Rissbildung auf. Diese Übergänge des Schädigungsmechanismus werden bei der simultan aufgenommenen Änderung der Eindringtiefe und Reibungskraft mit der Normalkraft durch Ausschläge angezeigt [99]. Zunächst zeigte sich bei der lichtmikroskopischen Betrachtung der Kratzer für alle Beschichtungen eine rein plastische Verformung. Die kritische Last  $L_{c1}$  kennzeichnet die Normalkraft bei der erste Risse auftreten. In Bild 6.47 sind die  $L_{c1}$ -Werte der Beschichtungen A-D aufgeführt.



**Bild 6.47:** Kritische Lasten ( $L_{c1}$ ) unter progressiver Belastung bis 50mN für die Beschichtungen A-D.

Da die konventionelle Beurteilung über die Lichtmikroskopie bei den im Nanometerbereich erzeugten Ritzspuren aufgrund der Auflösungsgrenze nicht ausreichend ist, wurden zur

Oberflächenanalyse Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (H-REM) durchgeführt. Die H-REM-Aufnahmen der Beschichtungen A-D ist in Bild 6.48 dargestellt. Alle Beschichtungen zeigen Rissbildung, jedoch keine Delamination oder Abplatzer.



**Bild 6.48:** H-REM-Aufnahme der Kratzspuren im Scratch-Test von Beschichtung A-D (↓ Richtung der Lastzunahme).

Im Scratch-Test mit konstant zunehmender Last dringt der Indentor bei kleinen Kräften in das Material ein und verursacht geringe Schädigungen, es kommt zunächst nur zur plastischen Verformung. Mit zunehmender Belastung wird immer mehr Material verdrängt und es entstehen Aufwallungen an den Rändern der Ritzspur (Wallbildung). Nach Pharr und Malzbender können neben der Wallbildung auch Einsinkeffekte auftreten, dies ist abhängig vom Verhältnis zwischen Fließspannung und Elastizitätsmodul, sowie der Tendenz des Materials zur Verfestigung unter Deformationsbeanspruchung. Das Elastizitätsmodul kennzeichnet hierbei das Vermögen des Materials elastische Verformungen aufzunehmen [103, 104]. Bei der kritischen Last kann das Material weder elastisch noch durch Fließen nachgeben und es kommt zur Rissbildung und zunehmend zur Bildung neuer Oberflächen. Die Rißspitzen liegen entgegengesetzt zur Kratzrichtung, was auf hohe Zugspannungen hinter dem Indentor zurückzuführen ist. Es kommt zur Überdehnung der Schichten und zum Sprödbruch, sowohl in der Kratzfurche als auch seitlich tritt Rissbildung auf. Beschichtung D

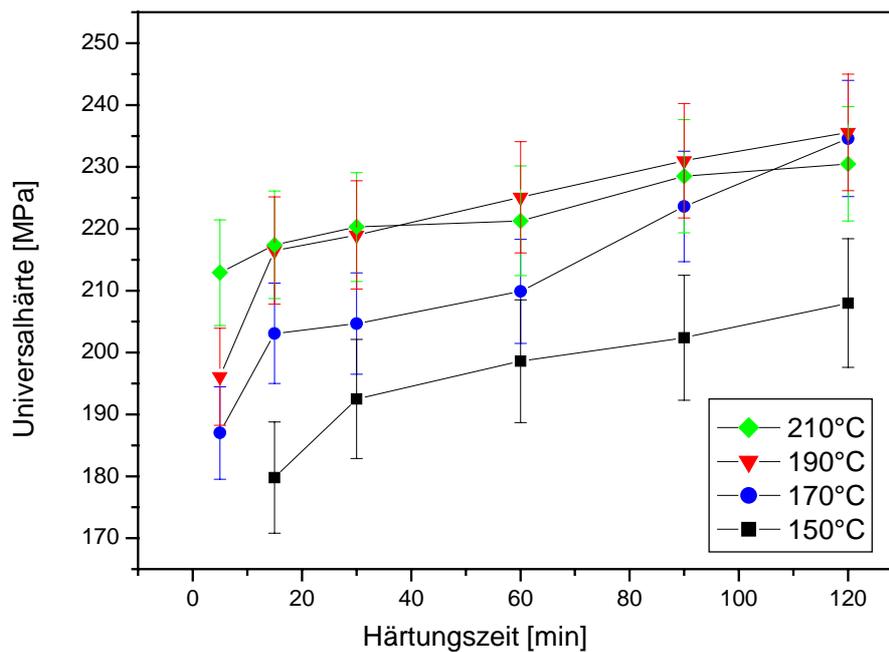
auf Basis von BPA reißt bei der geringsten kritischen Last, Beschichtung B zeigt im Scratch-Test die höchste Kratzfestigkeit und damit gleichbedeutend die geringste Rißbildungstendenz.

Für die weiteren Untersuchungen wurde nun System B mit den bis dahin besten mechanischen Eigenschaften ausgewählt um eine weitere Optimierung hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften vorzunehmen. Es werden zunächst die grundlegenden Einflüsse von Aushärtetemperatur und Aushärtezeit auf die mechanischen Kenngrößen untersucht. Generell ist zu erwarten, daß längere Aushärtezeiten und höhere Aushärtetemperaturen die mechanischen Eigenschaften aufgrund der Erhöhung der Netzwerkdicke positiv beeinflussen. Der Einfluß von in situ erzeugten Partikeln (Kapitel 6.3.3.2) und nanopartikulären Füllstoffen (Kapitel 6.3.3.3) soll weiterhin untersucht werden um letztendlich zu einem optimierten Beschichtungsmaterial zu gelangen.

### **6.3.3 Mechanische Eigenschaften von Beschichtungssystem B**

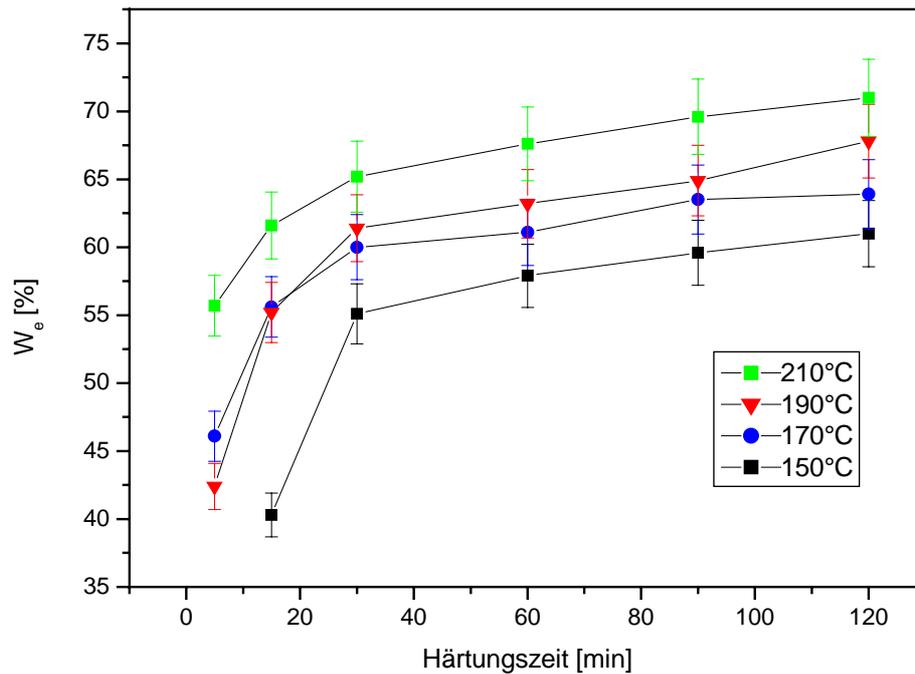
#### **6.3.3.1 Einfluß der Aushärtetemperatur auf Beschichtungssystem B**

Wie in Kapitel 6.2.5 beschrieben konnte mittels IR-Spektroskopie eine halbquantitative Bestimmung der Isocyanatkonzentration unter isothermen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden, um die minimalen Aushärtetemperaturen für eine organische Vernetzung abzuschätzen. Für das ICPTES-Triazol-Addukt wurde eine minimale Aushärtetemperatur von 150°C bestimmt. Ausgehend von dieser Mindesttemperatur wurden Beschichtungen mit Trimethylolpropan (System B) als Reaktionspartner bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Aushärtezeiten hergestellt und anschließend die mechanischen Kenngrößen mit Hilfe der Mikrohärtemessung bestimmt. Hierzu wurden die Beschichtungssysteme auf Aluminiumsubstrate (AlMg3) mittels Spin-Coating aufgetragen und über verschiedene Zeiten von 5 bis 120 Minuten hinweg bei unterschiedlichen Temperaturen (150-210°C, 20°C-Intervalle) ausgehärtet. Die Universalhärte wurde mit einer Last von 5 mN bestimmt, die Schichtdicken betragen bei allen Beschichtungen 7-8 µm. In Bild 6.49 ist der Verlauf der Universalhärte in Abhängigkeit von Temperatur und Aushärtezeit dargestellt.



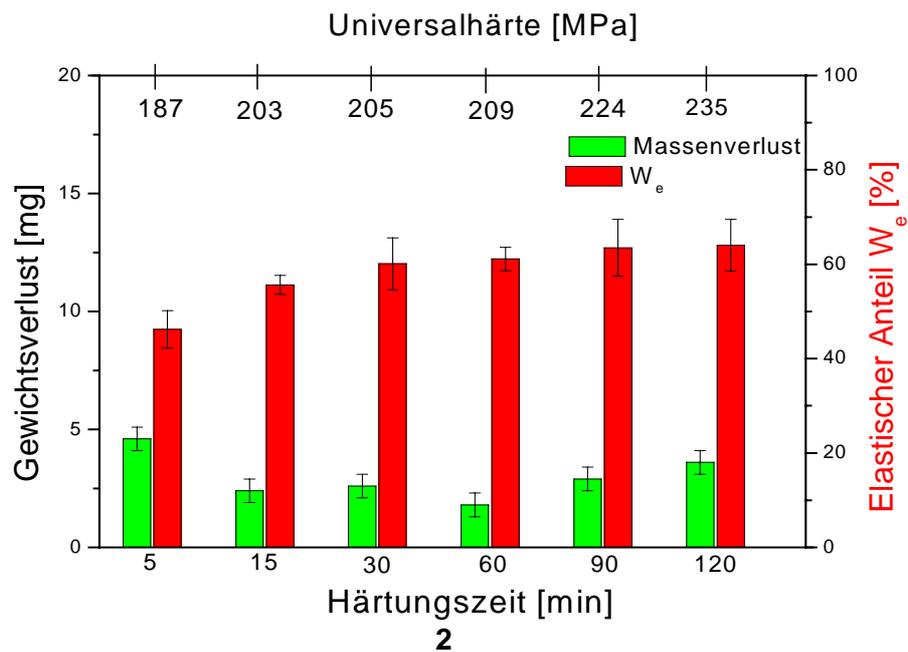
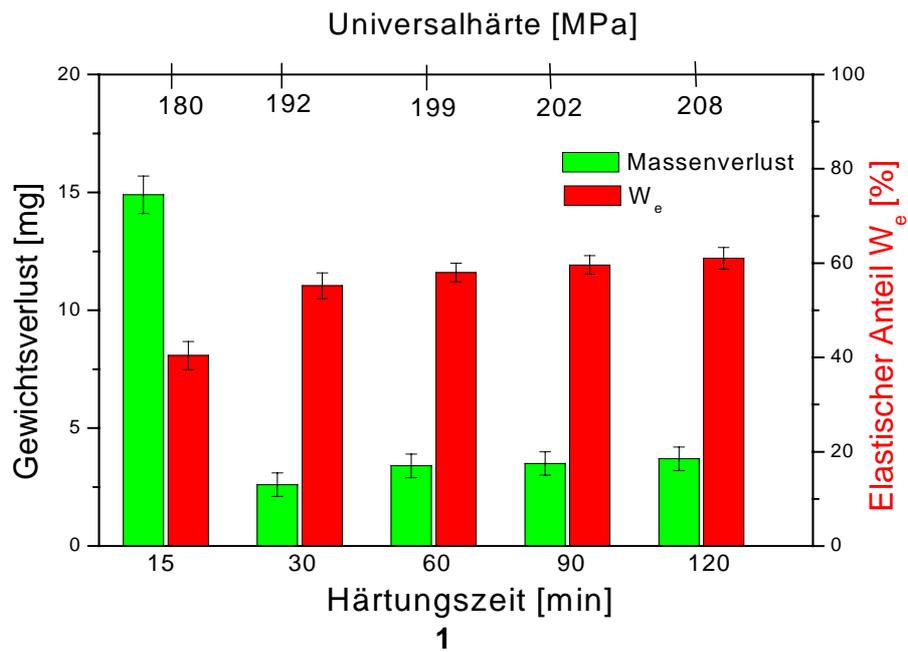
**Bild 6.49:** Universalhärte von Beschichtungssystem B in Abhängigkeit von Temperatur und Härtingszeit; Substrat: AlMg3; Schichtdicke: 7-8  $\mu\text{m}$ .

Mit zunehmender Härtingstemperatur und Zeit steigt der Anteil der organischen und anorganischen Vernetzung, die Universalhärte steigt an. Aufgrund der gleichzeitig stattfindenden anorganischen und organischen Vernetzung ist jedoch eine direkte Korrelation der mechanischen Eigenschaften nur mit der organischen Vernetzung nicht möglich. Mit zunehmender Härtingszeit steigen die Universalhärten im Temperaturintervall 170°C-210°C langsamer an und scheinen sich einem Maximalwert zu nähern. Zur Beurteilung des viskoelastischen Verhaltens sind die elastischen und plastischen Anteile der Beschichtungen von Bedeutung. In Bild 6.50 sind die elastischen Anteile  $W_e$  bei den verschiedenen Härtingstemperaturen und Zeiten aufgetragen. Die plastischen Anteile ergeben sich nach  $W_p=100-W_e$  und sind ein Maß für die bleibende Verformung des Materials. Der elastische Anteil steigt mit zunehmender Härtingstemperatur und Zeit, dies lässt auf eine zunehmende Vernetzung innerhalb der Schicht schließen, da die Plastizität in gleichem Maße abnimmt. Die Veränderung des elastischen Anteiles ist jedoch vor allem mit zunehmender Härtingszeit immer geringer, den größten Einfluß hat die Härtingdauer im Intervall von 5-30 Minuten. Es zeigt sich demnach, dass vor allem die Aushärtetemperatur einen starken Einfluß auf die Vernetzung hat.

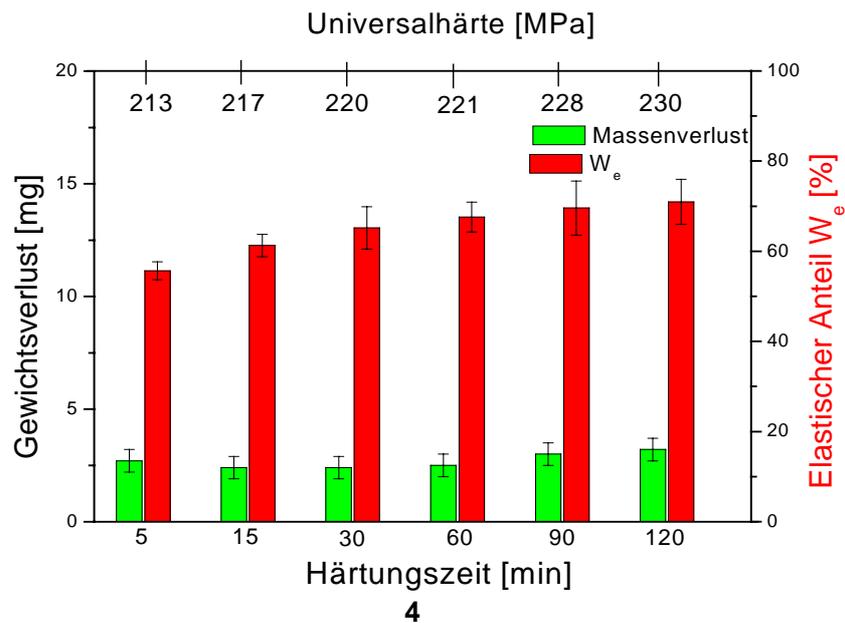
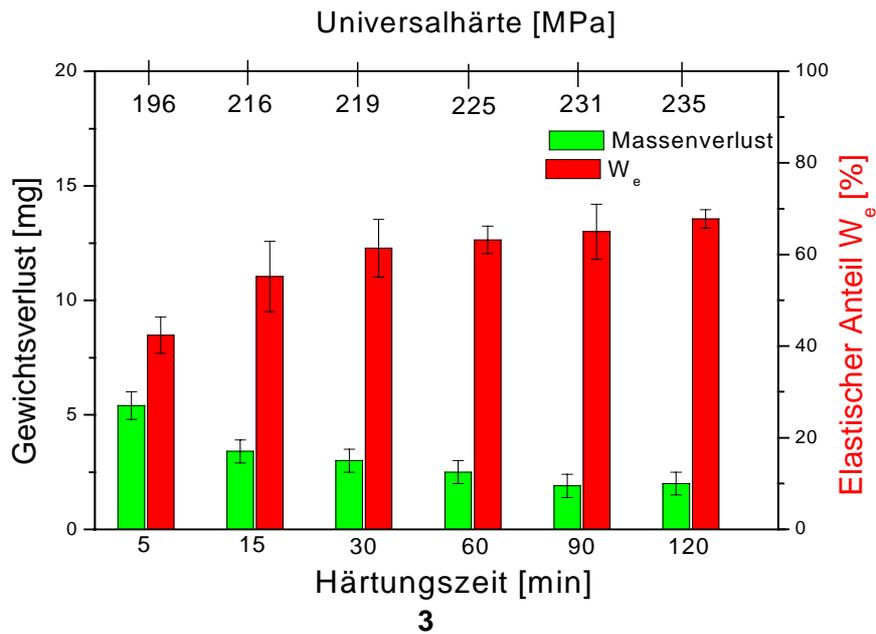


**Bild 6.50:** Verlauf des elastischen Anteiles von Beschichtungssystem B in Abhängigkeit von Temperatur und Härungszeit; Substrat: AlMg3; Schichtdicke: 7-8  $\mu\text{m}$ .

Um die mechanischen Kenngrößen mit praxisnahen mechanischen Belastungen korrelieren zu können, wurden wiederum Abriebbeständigkeiten der Beschichtungen mittels Taber-Abraser-Test ermittelt. Die Last auf den Abrader-Rollen betrug 500 Gramm (CS-10F), es wurden Tests bis zu einer Maximalzahl von 1000 Zyklen gefahren. Die Ergebnisse nach 1000 Zyklen für die verschiedenen Härungszeiten und Temperaturen sind in Bild 6.51 und 6.52 dargestellt. Die Verschleißuntersuchungen zeigen, daß bei geringer Aushärtetemperatur und kurzer Aushärtezeit starke Gewichtsverluste resultieren. Die Unterschiede in den Gewichtsverlusten nehmen jedoch mit zunehmender Härungszeit und Temperatur stark ab. Berücksichtigt man die relativ starke Fehlerbehaftung der Gewichtsverlustmethode sind die Unterschiede bereits nach 30 Minuten als recht gering anzusehen.



**Bild 6.51:** Gewichtsverlust beim Taber-Abrader-Test nach 1000 Zyklen, elastische Anteile und Universalhärte in Abhängigkeit der Aushärtungszeit für System B-TMP bei 150°C (1) und 170°C (2); Substrat: Aluminium (AlMg3)



**Bild 6.52:** Gewichtsverlust beim Taber-Abrader-Test nach 1000 Zyklen, elastische Anteile und Universalhärte in Abhängigkeit der Aushärtungszeit für System B-TMP bei 190°C (3) und 210°C (4); Substrat: Aluminium (AlMg3).

Bei 190°C ergaben sich die besten mechanischen Eigenschaften, hier verringerten sich mit zunehmender Aushärtezeit die Gewichtsverluste kontinuierlich. Bei 210°C führt die hohe thermische Belastung bereits zu Thermovergilbung und Spannungen im Aluminium, die zu schlechteren mechanischen Eigenschaften mit zunehmender Härungszeit führen. Bei einer

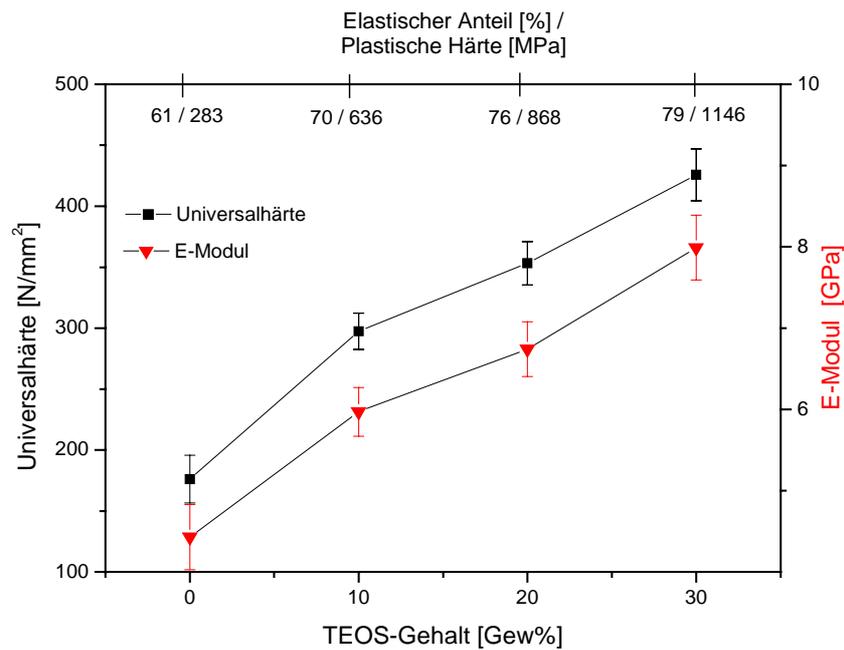
Härtungszeit von 120 Minuten waren hier die Schichten teilweise bis auf die Aluminiumoberfläche abgetragen.

Generell zeigt sich bei allen Härtungstemperaturen und Zeiten, dass bei elastischen Anteilen unter 50% und Universalhärten  $HU < 200$  MPa die größten Gewichtsverluste auftraten.

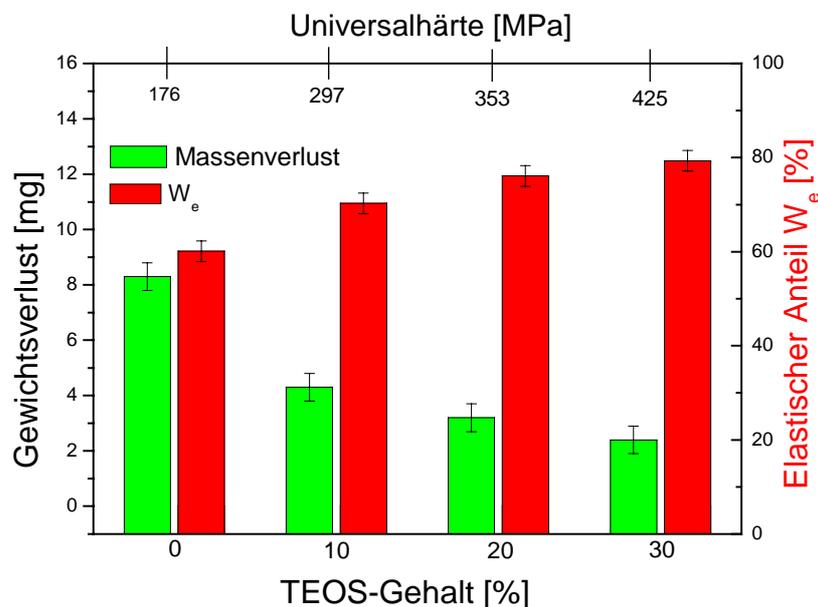
Die mechanischen Eigenschaften von Beschichtungen lassen sich durch den Einbau in situ erzeugter anorganischer Partikel deutlich erhöhen, dies konnte bereits bei einigen Hybridmaterialien gezeigt werden [14, 105]. Wen et al. konnten an ICPTES-basierten Beschichtungsmaterialien zeigen, daß eine Verwendung von Tetramethoxysilan (TMOS) und Tetraethoxysilan (TEOS) die Abriebbeständigkeit erhöht [41, 42]. Im folgenden wird der Einfluß von TEOS auf die mechanischen Eigenschaften von System B untersucht. Es wird erwartet, daß durch die in situ erzeugten Partikel eine weitere Steigerung der mechanischen Eigenschaften möglich ist.

#### **6.3.3.2 Einfluß von TEOS auf die mechanischen Eigenschaften von System B**

Es wurden Beschichtungssole auf AlMg3-Substraten mittels Spin-Coating-Technik aufgetragen. Zur Minimierung der Wasser- und Lösungsmittelmenge wurde wiederum bei 100°C 10 Minuten vorgehärtet. Als Aushärtungstemperatur wurde die aus den IR-Daten bestimmte Temperatur der maximal freigesetzten Isocyanatkonzentration ( $T_{\text{final}}=180^{\circ}\text{C}$ ) des ICPTES-Triazol-Adduktes ausgewählt, die Härtungszeit betrug 30 Minuten. Die kritischen Schichtdicken betragen hierbei 3  $\mu\text{m}$ , höhere Schichtdicken führten zur Rissbildung und Abplatzen der Schicht. Der theoretische Gehalt an TEOS im Festkörper wurde bis zu einem Gehalt von 60% variiert. Die Universalhärte wurde mit einer Last von 1mN gemessen, da sich bei höheren Lasten Einflüsse des Substrates zeigten. Mit dieser Last betrug die Eindringtiefe bei den 3  $\mu\text{m}$  dicken Schichten etwa 0.3  $\mu\text{m}$ , Substrateinflüsse waren nicht erkennbar. In Bild 6.53 ist der Verlauf der Universalhärte und des E-Modules von Beschichtungssystem B in Abhängigkeit vom TEOS-Gehalt dargestellt. Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass bei TEOS-Gehalten von 40-60% bereits Rissbildung einsetzte, so dass keine Bestimmung der mechanischen Eigenschaften bei diesen Systemen erfolgte.

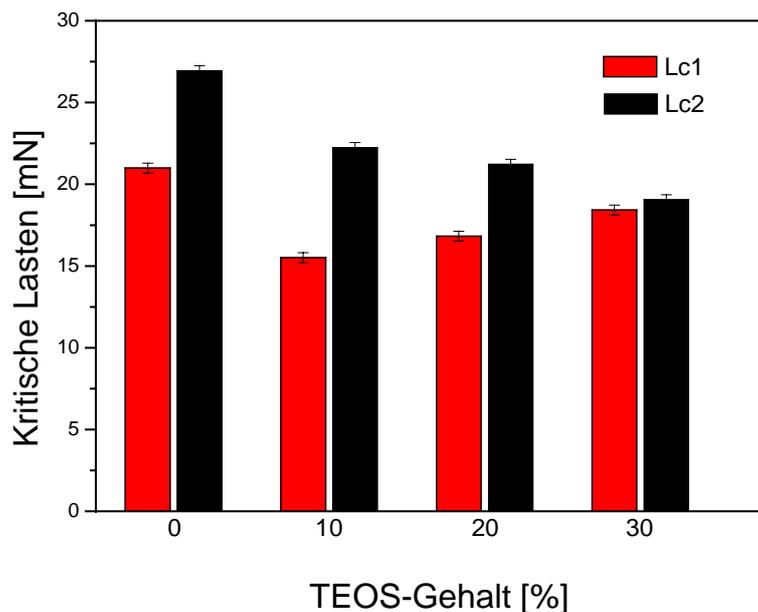


**Bild 6.53:** Mechanische Kenndaten in Abhängigkeit des TEOS-Gehaltes von Beschichtungssystem B-TMP. Vorhärtung: 100°C, 10 Minuten, Aushärtung : 180°C, 30 Minuten; Substrat: Aluminium (AlMg3), Schichtdicken: 3 µm.



**Bild 6.54:** Gewichtsverlust beim Taber-Abrader-Test nach 1000 Zyklen, elastische Anteile und Universalhärte in Abhängigkeit des TEOS-Gehaltes von Beschichtungssystem B. Vorhärtung: 100°C, 10 Minuten, Aushärtung : 180°C, 30 Minuten; Substrat: Aluminium (AlMg3), Schichtdicke: 3 µm.

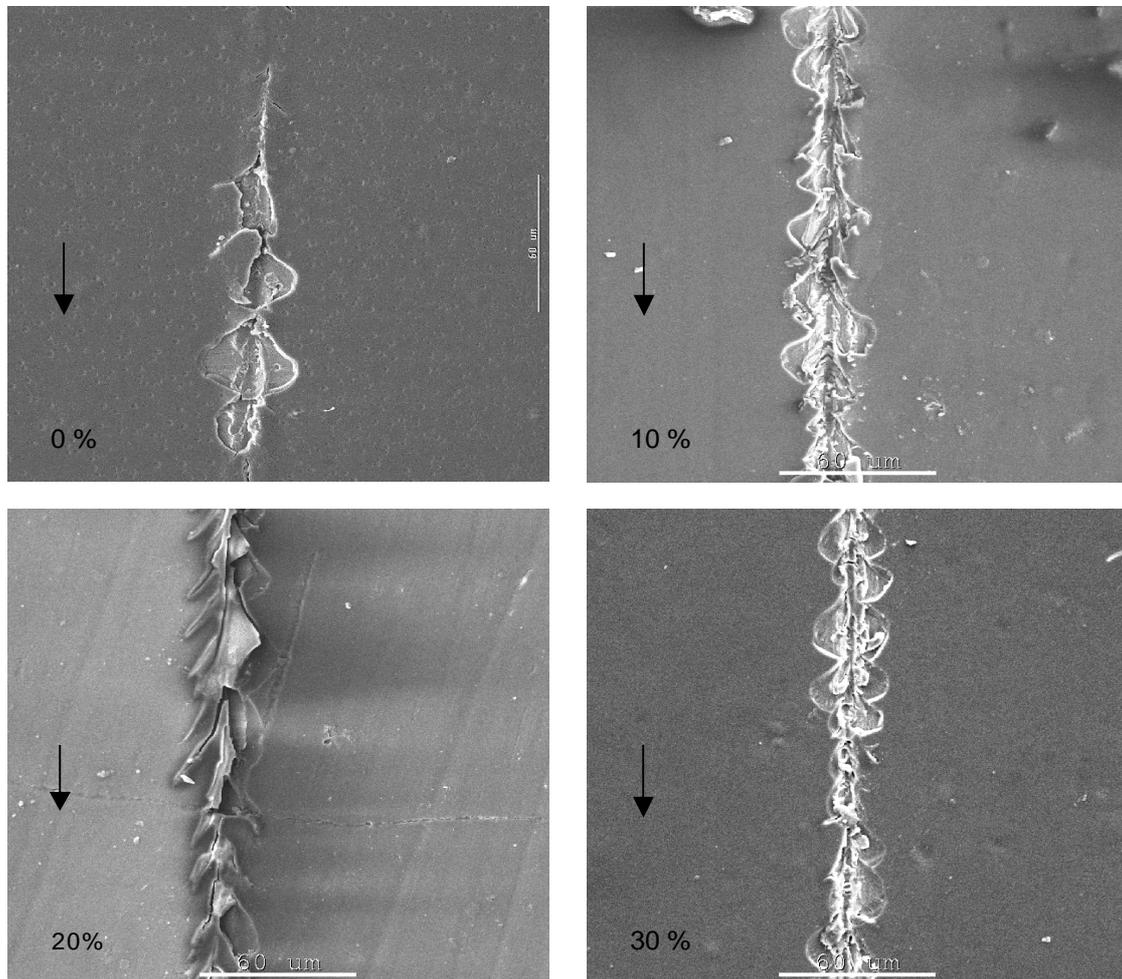
Mit zunehmendem TEOS-Gehalt war ein kontinuierlicher Anstieg der Universalhärte und des E-Moduls zu beobachten, in gleicher Weise stiegen elastischer Anteil und plastische Härte an. Taber-Abrader-Tests zur Bestimmung der Abriebbeständigkeit sind in Bild 6.54 nach 1000 Zyklen dargestellt. Die Abriebbeständigkeit nahm mit steigendem TEOS-Gehalt ebenfalls zu, der Gewichtsverlust betrug bei 30% TEOS im Festkörper etwa 2.4 mg. Es lässt sich festhalten, dass ein zunehmender TEOS-Gehalt bis zu einem Grenzwert von 30% bei der Abriebbeständigkeit im Taber-Abraser-Test eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirkt. Die Kratzfestigkeit der Beschichtungen wurde wiederum mit dem Nano-Scratch-Test bestimmt (Bild 6.55). Es zeigte sich, dass bei Einsatz von TEOS die Rissbildung (Lc1-Wert) generell früher einsetzt, dies lässt sich auf die mit zunehmendem E-Modul und elastischem Anteil erhöhte Sprödigkeit der Materialien zurückführen. Alle Beschichtungen zeigten mit zunehmender Last neben der Rissbildung Schichtablösung (Delamination), die mit höherem TEOS-Gehalt früher begann. Diese ist durch den sogenannten Lc2-Wert gekennzeichnet.



**Bild 6.55:** Kritische Lasten (Lc1 und Lc2) unter progressiver Belastung bis 50mN in Abhängigkeit vom TEOS-Gehalt von Beschichtungssystem B.

Bei der Kratzfestigkeit im Scratch-Test zeigt sich zwar mit zunehmendem TEOS-Gehalt eine spätere Rissbildung, jedoch führt die erhöhte Sprödigkeit zu schnellerer Schichtablösung. Eine erhöhte Sprödigkeit der Beschichtungen, zeigte sich auch indirekt durch die niedrigen erzielbaren Schichtdicken der TEOS-Systeme, die bis maximal 3  $\mu\text{m}$  rißfrei möglich waren.

Im folgenden wurden erneut rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen durchgeführt um den Verschleißmechanismus näher zu untersuchen (Bild 6.56).



**Bild 6.56:** H-REM-Aufnahmen der Kratzspuren auf den Beschichtungssystemen mit unterschiedlichem TEOS-Gehalt 0-30% ( $\downarrow$  Richtung der Lastzunahme).

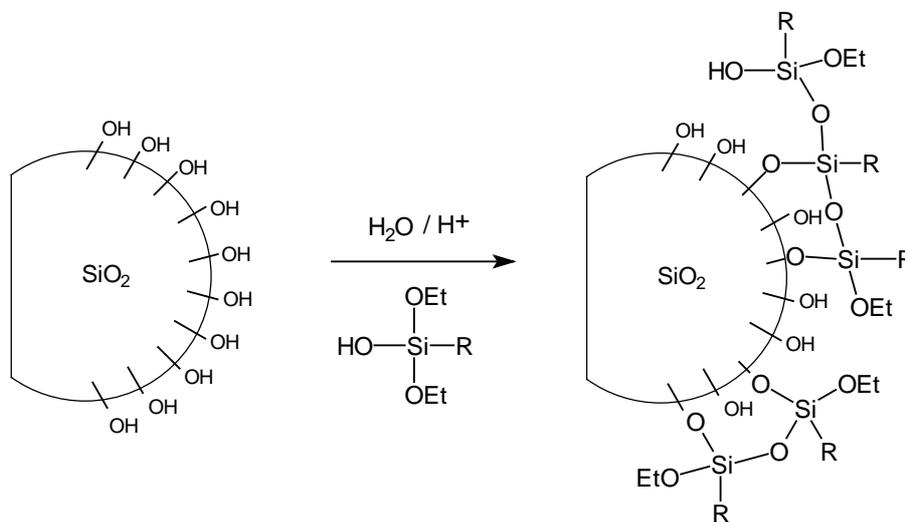
Die Delamination der TEOS-Schichten unter erhöhter Last zeigt sich deutlich, weiterhin sind Muschelbrüche erkennbar. Die Art des Schadensbildes ist neben den Materialeigenschaften wie Duktilität und Sprödigkeit auch von den Härtewerten Schicht-Substrat sowie der Haftfestigkeit der Schicht auf dem Substrat abhängig. Besonders der Einfluß der TEOS-Menge auf die Haftung der Beschichtungen ist an den Lc2-Werten erkennbar, mit zunehmendem TEOS-Gehalt verschlechtert sich die Haftung zum Substrat.

Neben der Verwendung von Tetraalkoxysilanen zur Verbesserung der Kratz- und Abriebfestigkeit ist bekannt, daß die Verwendung nanoskaliger Partikel in hybriden Beschichtungsmaterialien auch zur Erhöhung der Kratz- und Verschleißfestigkeit genutzt

werden kann [1, 97, 107]. Aufgrund der Nanoskaligkeit der Partikel lassen sich transparente Beschichtungen herstellen. Es wird davon ausgegangen, dass besonders eine kovalente Anbindung der Nanopartikel an die Matrix des Beschichtungssystemes zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führt. Der Einfluss nanoskaliger Partikel auf die Eigenschaften von Beschichtungssystem B wurde daher im folgenden untersucht.

### 6.3.3.3 Untersuchungen zur Modifizierung von ICPTES-Triazol mit nanoskaligen $\text{SiO}_2$ -Partikeln

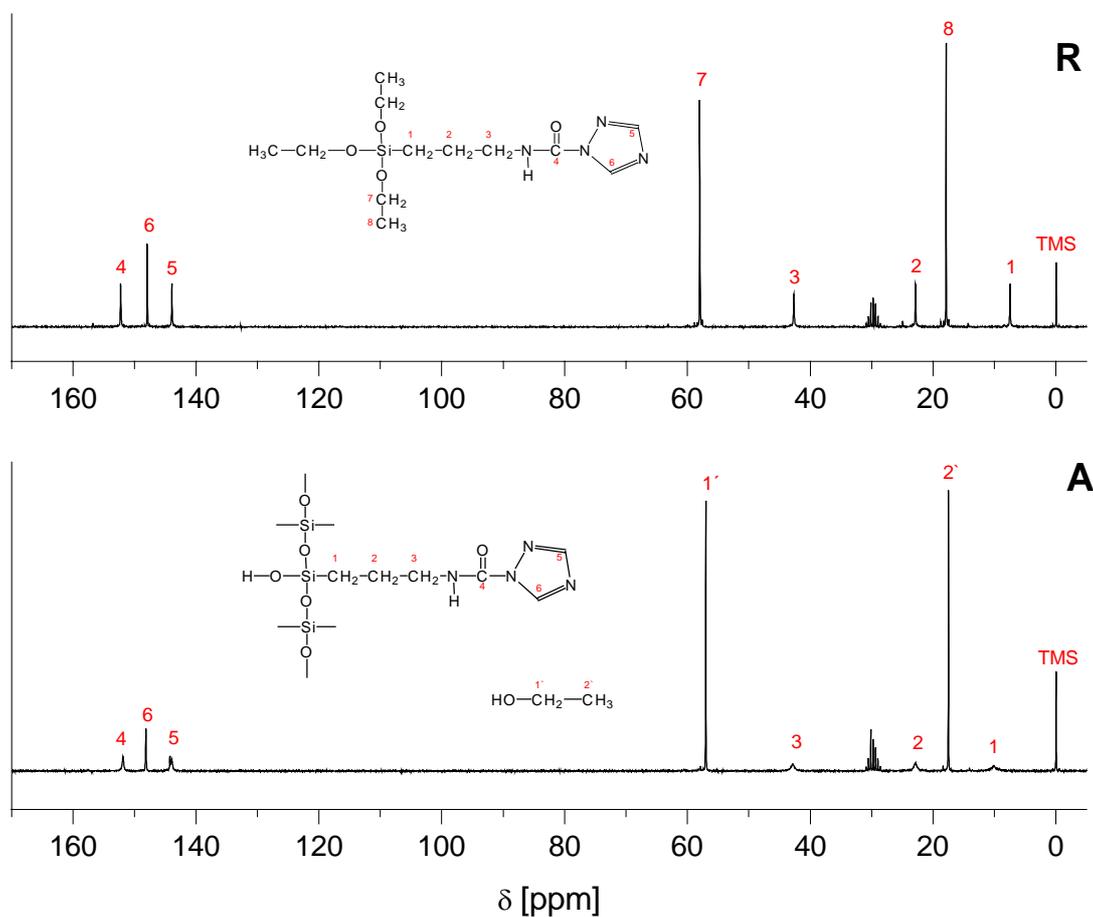
Für die Verbesserung der Kratz- und Abriebfestigkeit eignen sich besonders  $\text{SiO}_2$ -Partikel, da sie eine hohe Mohshärte besitzen. Die hohe spezifische Oberfläche der Teilchen und deren Nanoskaligkeit sollte zu einer homogenen Verteilung in der Bindermatrix führen, die Verstärkungswirkung resultiert aus dem harten Kern der Partikel. Den Modifizierungen der Beschichtungen mit  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln liegt die Modellvorstellung zugrunde, dass die Hydroxygruppen an der Oberfläche der  $\text{SiO}_2$ -Partikel durch Kondensationsreaktion mit den Ethoxy- bzw. Hydroxygruppen eines zumindest teilweise vorhydrolysierten Alkoxysilans kovalente Bindungen eingehen können, wie in Bild 6.57 schematisch gezeigt.



**Bild 6.57:** Idealisierte Darstellung der Oberflächenmodifikation von  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln mit Alkoxysilanen.

Besonderes Gewicht lag in dieser Arbeit auf der Modifizierung von ICPTES-Triazol mit wässrigen Kieselsole, da die Blockierung der Isocyanatfunktion von ICPTES einen Schutz des Isocyanates vor Hydrolyse ermöglichen sollte. Da das Wasser den Film bereits verlassen hat, wenn die Isocyanatgruppen freigesetzt werden, kann die Vernetzung mit dem hydroxyfunktionellen Reaktionspartner anschließend erfolgen. Aus der Literatur sind keine systematischen Studien bezüglich der Stabilität blockierter organischer Isocyanate in Wasser bekannt, von Bauer et al. wurde jedoch gezeigt, dass oximblockiertes Hexamethyldiisocyanat durch konzentrierte Salzsäure zu Carbamoylsalzen gespalten werden kann [108, 109]. Daher wurden nun wässrige Kieselsole mit pH 3.8 und pH 10 eingesetzt und zunächst die Hydrolysestabilität aller ICPTES-Addukte mit 1 N Salzsäure und

1 N Natronlauge untersucht. Exemplarisch ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von ICPTES-Triazol mit 1 N Salzsäure nach 48 Stunden in Bild 6.58 gezeigt. Die Zugabe der Säure führte zur Hydrolyse und Kondensation des anorganischen Netzwerkes, das entstehende Ethanol war anhand der Signale bei 57 ( $\text{C}^1$ ) und 17.5 ppm ( $\text{C}^2$ ) zu erkennen. Die unterschiedlich vorhydrolysierten Spezies führten zu Signalverbreiterungen der Kohlenstoffsignale des Adduktes. Die für die Verknüpfung zwischen Blockierungsmittel und ICPTES charakteristischen Signale im Bereich 152-144 ppm ( $\text{C}^4$ - $\text{C}^6$ ) sind auch beim vorhydrolysierten Ansatz sichtbar, Spaltprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.



**Bild 6.58:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des ICPTES-Triazol-Adduktes mit Säurezugabe **A** (0.1 N Salzsäure,  $R_{OR}=1$ , 48 h) und Referenz **R**.

Da keine Zersetzungsreaktionen nachgewiesen werden konnten, wurde von einer Stabilität der Blockierung in sauren und alkalischen Medien ausgegangen. Verschiedene kommerziell erhältliche stabile kolloidale Suspensionen von nanoskaligem Siliciumdioxid in verschiedenen Suspensionsmedien wurden nun auf ihre Anwendbarkeit an

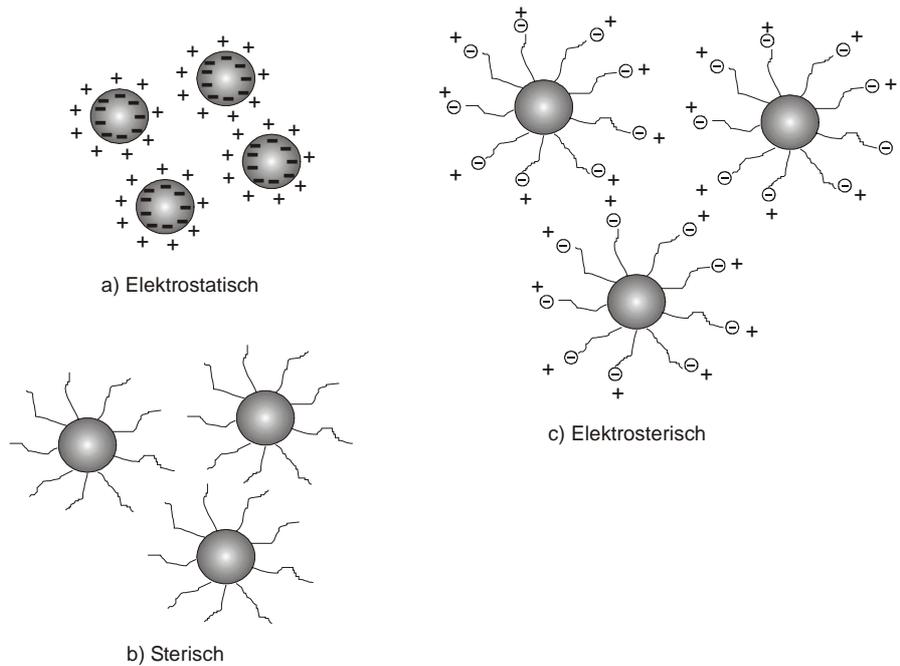
Beschichtungssystem B überprüft. Zunächst erfolgten Stabilitätsuntersuchungen des ICPTES-Triazol-Adduktes in den verschiedenen Suspensionen. Es wurden die in Tab. 6.20 aufgeführten Suspensionen verwendet.

**Tabelle 6.20:** *Kennndaten der verwendeten Kieselol-Suspensionen (alle Angaben sind Herstellerangaben).*

Bezeichnung	Hersteller	pH-Wert	Gehalt (SiO <sub>2</sub> )	d [nm]	Lösungsmittel	Stabilisierung
Levasil 200S/30	Bayer	3.8	30	15*	Wasser	kationisch
Levasil 300/30	Bayer	10	30	9*	Wasser	anionisch
IPA-ST	Nissan	-	30	10-20	Isopropanol	unbekannt
MEK-ST	Nissan	-	30	10-20	Methylethylketon	unbekannt
MIBK-ST	Nissan	-	30	10-20	Methylisobutylketon	unbekannt

\* Berechnung aus der spezifischen Oberfläche der Teilchen [112]

Die Suspensionen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie zur Stabilisierung der Teilchen elektrostatisch, sterisch oder elektrosterisch stabilisiert sind (Bild 6.59). Bei der elektrostatischen Stabilisierung werden Ladungen an der Oberfläche der Teilchen erzeugt, die durch eine diffuse Gegenionenschicht zur Stabilisierung der Suspension führen, dies ist die häufigste Stabilisierungsmethode in wässrigen Medien. Die sterische Stabilisierung wird durch Adsorption oder kovalente Bindung von Makromolekülen an die Teilchen erreicht, die durch ihre räumliche Ausdehnung zur Trennung der Partikel führt. Diese Stabilisierungsmethode tritt vor allem in unpolaren organischen Medien auf. In vielen technischen Systemen treten oft Ladungen auf, so dass neben der sterischen Stabilisierung noch elektrostatische Wechselwirkungen auftreten, die zur elektrosterischen Stabilisierung führen.



**Bild 6.59:** Stabilisierung kolloidaler Teilchen, a) elektrostatisch, b) sterisch, c) elektrosterisch [nach 110].

Zur Oberflächenmodifizierung wurde das ICPTES-Triazol-Addukt ohne Zugabe von weiteren Reaktionspartnern und Lösungsmittel mit den wässrigen Suspensionen (Levasil-Typen) versetzt und 24 h gerührt. Bei den nichtwässrigen Ansätzen erfolgte die Zugabe von 0.1 N Salzsäure ( $R_{OR}=1$ ) als Kondensationskatalysator zur Hydrolyse und Kondensation der Ethoxyeinheiten. Der Gehalt an  $\text{SiO}_2$  im Festkörper wurde bis zu 50% variiert, der Feststoffgehalt im Sol betrug jeweils 35%. Tab. 6.21 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen. Bei den Suspensionen war eine Einphasigkeit erst nach einigen Stunden feststellbar, bei den wässrigen Systemen und in Isopropanol traten Ausfällungen nach ca. 24 Stunden auf. Die Ansätze in Methylethylketon und Methylisobutylketon blieben über den Meßzeitraum klar, jedoch waren hier vereinzelt agglomerierte Partikel sichtbar. Generell ist aufgrund der Beobachtungen in allen Medien von einer Destabilisierung der Ansätze über den Meßzeitraum auszugehen. Die Koagulationsphänomene in wässrigen und organischen Solen werden von einer Reihe von Faktoren beeinflusst, besondere Bedeutung haben neben mechanischen Einwirkungen, Temperaturerhöhungen und Veränderungen der Elektrolyt- bzw. organischen Zusätze [111]. Temperaturerhöhung und mechanische Behandlung, wie z.B. Rühren und Ultraschalleinwirkung fördern generell die Agglomerationstendenz. In den wässrigen Solen sind Veränderungen der Oberflächenladungen (Adsorption und Desorption von Protonen) denkbar, die zum kompletten Ladungsverlust und damit zur Destabilisierung führen. Eine Verbrückung der  $\text{SiO}_2$ -Teilchen durch ICPTES-Triazol-Moleküle ist aufgrund der Silanolgruppen in allen Medien ebenfalls denkbar.

**Tabelle 6.21:** Ergebnisse der Modifizierungsversuche von ICPTES-Triazol mit den SiO<sub>2</sub>-Suspensionen.

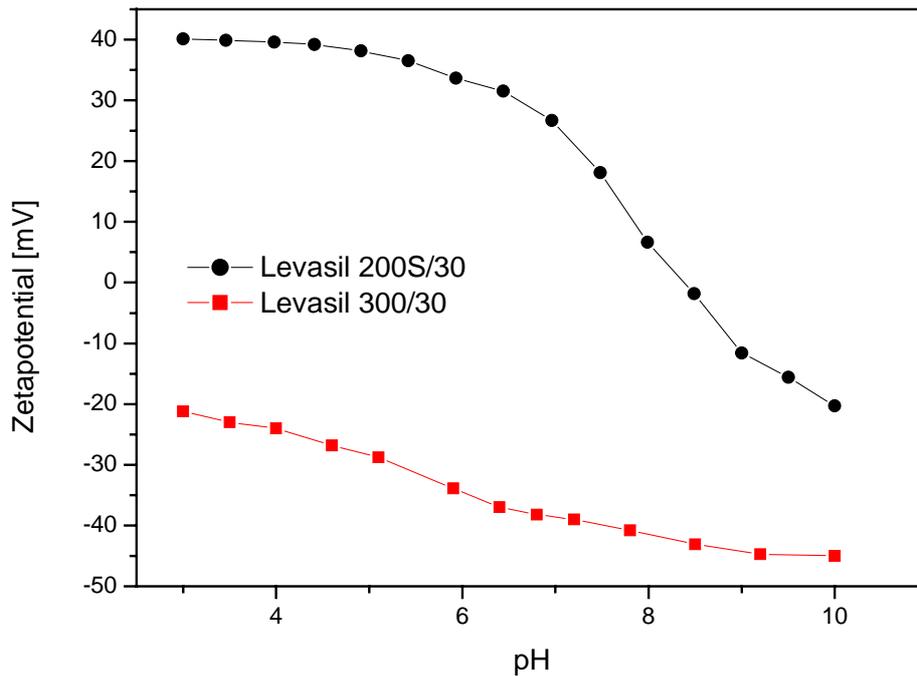
System (ICPTES-Triazol)*	Veränderung innerhalb von 24 h (bei RT unter Rühren)
IPA-ST	Trübung, Ausfällung
Levasil 200S/30	Trübung, Ausfällung
Levasil 300/30	Trübung, Ausfällung
MEK-ST	Klar, vereinzelte agglomerierte Partikel sichtbar
MIBK-ST	Klar, vereinzelte agglomerierte Partikel sichtbar

\* Variation SiO<sub>2</sub>:10-50% Gew% im Festkörper

Im folgenden wurde versucht eine Ursachenanalyse bezüglich der Destabilisierung mit Hilfe von Zetapotentialmessungen und morphologischen Messungen durch Kleinwinkelstreuung und Rasterelektronenmikroskopie durchzuführen, hierbei stand insbesondere die Kinetik der Koagulation im Vordergrund.

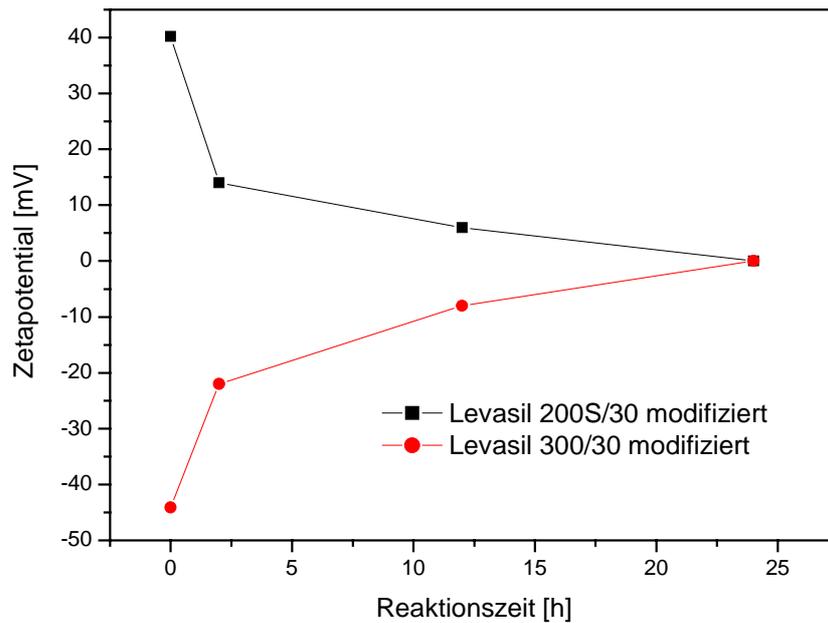
#### 6.3.3.3.1 Stabilitätsuntersuchungen mit Hilfe von Zetapotentialmessungen

Zur Charakterisierung der Stabilitäten in wässrigen Lösungen eignen sich Zetapotentialmessungen. Hierbei wird die Oberflächenladung und das Oberflächenpotential eines Teilchens durch Abstreifen der diffusen Doppelschicht im elektrischen Feld bestimmbar. Die wässrigen Kieselsole wurden zunächst ohne Modifizierung mit dieser Methode bei verschiedenen pH-Werten gemessen (Bild 6.60). Der isoelektrische Punkt von Levasil 200S/30 liegt bei pH 8.4, die kationische Stabilisierung des Kieselsoles bewirkt eine Oberflächenladung von ca. + 40 mV beim ursprünglichen pH-Wert des Soles von 3.8. Levasil 300/30 besitzt bei pH 9 ein Zetapotential von – 44 mV und ist durch Deprotonierung der Hydroxygruppen anionisch stabilisiert. Der isoelektrische Punkt wurde bei diesem Sol nicht bestimmt, er sollte jedoch laut Hersteller bei etwa pH 2 liegen [112].



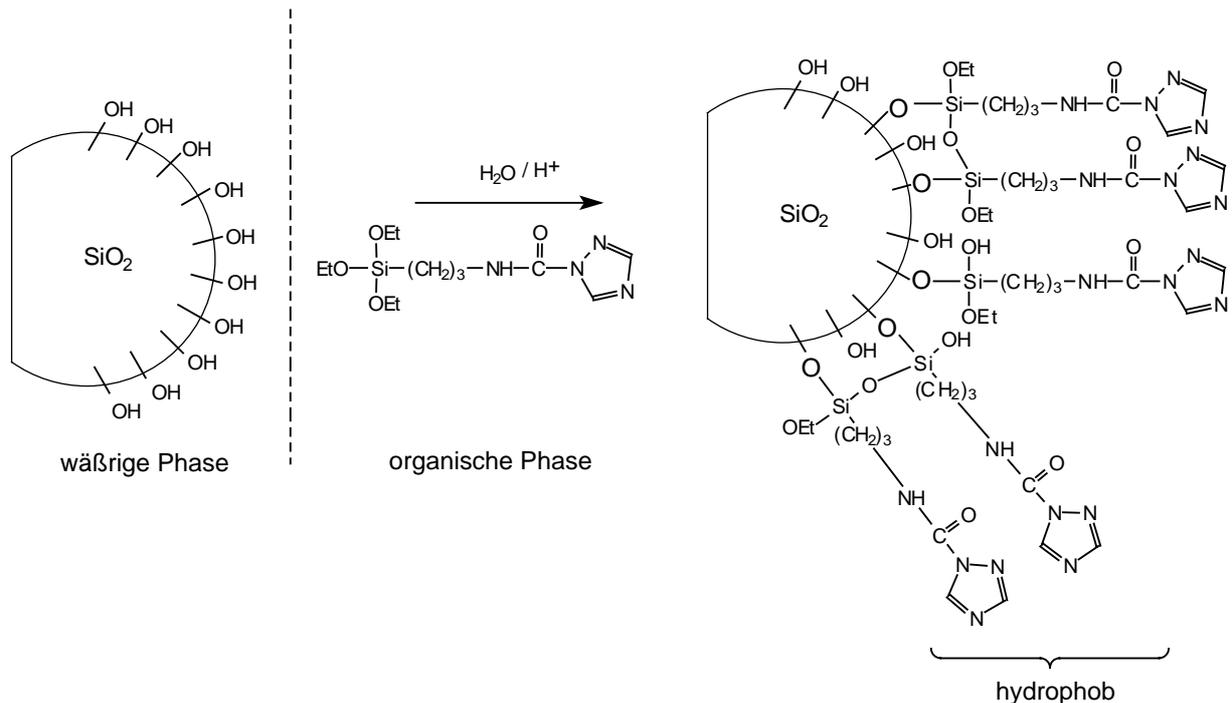
**Bild 6.60:** Zetapotentialkurven von Levasil 200S/30 und Levasil 300/30.

ICPTES-Triazol wurde mit den jeweiligen Kieselsoleen gerührt, wobei der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt im Feststoff 10% betrug. Die modifizierten Ansätze wurden mit Wasser verdünnt. Um eine pH-Wert-Änderung der Ansätze durch Verdünnung zu verhindern wurde das Wasser vor Zugabe mit Essigsäure bzw. Natriumhydroxid auf  $\text{pH} \approx 3.8$  bzw.  $\text{pH} \approx 9$  eingestellt. Eine pH-abhängige Zetapotentiometrie konnte nicht durchgeführt werden, da es bereits bei der Verdünnung und Titration zur starken Trübung der Lösungen kam. Um eine Trübung zu verhindern, wurden die modifizierten Ansätze lediglich schwach verdünnt und in definierten Zeitintervallen statisch vermessen (Bild 6.61). Bereits nach zwei Stunden zeigte sich bei beiden Ansätzen eine deutliche Reduzierung der Oberflächenladung auf ca. +20 bzw. -23 mV, die mit zunehmender Reaktionszeit auf 0 mV absank, so dass sich ein Verlust der elektrostatischen Stabilisierung der  $\text{SiO}_2$ -Partikel ergab. Das ICPTES-Triazol-Addukt führte durch die Anbindung an die  $\text{SiO}_2$ -Partikel zur Hydrophobierung derselben (Bild 6.62), so dass eine Agglomeration und schließlich Ausfällung der Partikel stattfand.



**Bild 6.61:** Zetapotentialverläufe der modifizierten Levasil-Ansätze innerhalb von 24 Stunden.

Isopropanol, Methylethylketon und Methylisobutylketon besitzen wesentlich niedrigere Dielektrizitätskonstanten als Wasser, so dass keine verlässlichen Zetapotentialmessungen der nichtwässrigen Kieselsole möglich waren. Messungen von IPA-ST/ Wassergemischen weisen auf eine zumindest teilweise vorliegende elektrostatische Stabilisierung hin (IPA-ST/H<sub>2</sub>O 1:1  $\xi$ : -45 mV, pH 7.2), so dass die Destabilisierung auch in diesem System auf den Verlust der Oberflächenladung der Partikel zurückgeführt werden kann. Bei MEK-ST und MIBK-ST kann von davon ausgegangen werden, dass diese Partikel zu einem erheblichen Anteil sterisch stabilisiert sind. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei allen Systemen eine Destabilisierung durch die Anbindung des ICPTES-Adduktes an die Partikel stattfindet, die mit längerer Reaktionszeit zur Agglomeration und Ausfällung der Partikel führte.

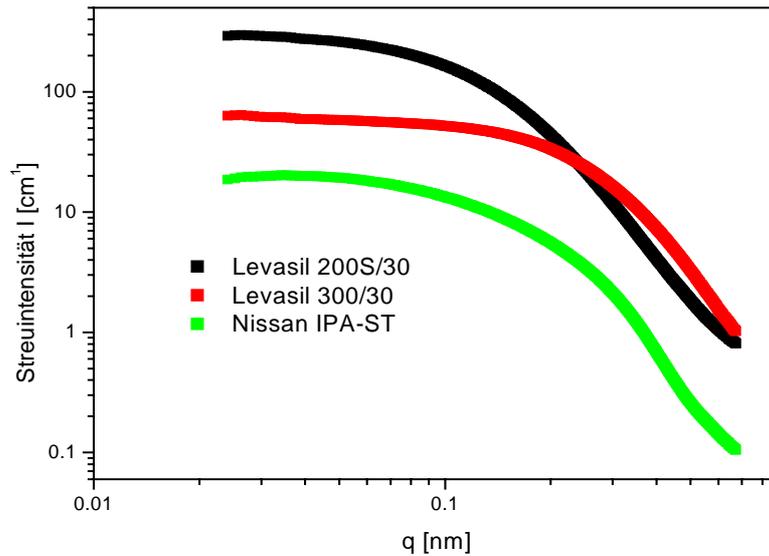


**Bild 6.62:** Hydrophobierung der SiO<sub>2</sub>-Partikel durch ICPTES-Triazol.

Um die morphologischen Veränderungen der modifizierten Partikel näher zu untersuchen wurden im folgenden die Methoden der Röntgenkleinwinkelstreuung (**Small Angle X-Ray Scattering**) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) angewendet.

### 6.3.3.3.2 Morphologische Untersuchungen

Die Röntgenkleinwinkelstreuung eignet sich mit einem typischen Streuwinkelbereich von  $2\theta \approx 0.05\text{-}5^\circ$  sehr gut zur Charakterisierung von Partikelgrößen und dem Agglomerations- und Aggregationsverhalten von Nanopartikeln in Lösung. Die detektierbaren Morphologien liegen in einem Bereich von 1-100 nm. Im folgenden ist zunächst die Morphologie ausgewählter Kieselsole ohne Modifizierung beschrieben. In Bild 6.63 sind die Streukurven von Levasil 200S/30, 300/30 und IPA-ST dargestellt. Die Messungen erfolgten mit Synchrotronstrahlung ( $\lambda=0,1$  nm), da die hohe Intensität der Strahlung schnelle Messungen und damit eine hohe Zeitauflösung erlaubte. Zur Vermeidung von Wechselwirkungen der Partikel untereinander und von Mehrfachstreuungen müssen die Kieselsole verdünnt werden. Levasil<sup>®</sup> 200S/30 und 300/30 wurden auf einen SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 1 Gew% verdünnt, das Nissan IPA-ST-Sol musste auf 0.1 Gew% verdünnt werden. Die unterschiedlichen Streuintensitäten der Kieselsole spiegeln sowohl den Verdünnungsgrad als auch die unterschiedlichen Teilchengrößen wieder.



**Bild 6.63:** Streukurven unmodifizierter Kieselsole (Verdünnung: Levasil 200S/30 , Levasil 300/30: 1 Gew%, IPA-ST: 0.1 Gew%).

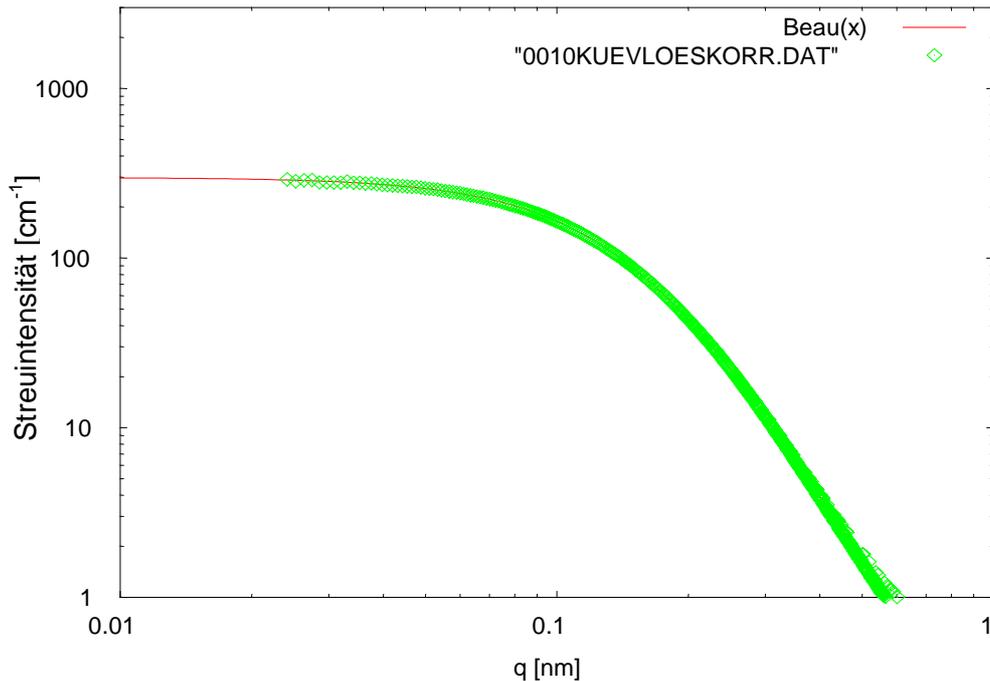
Bei SAXS-Messungen lässt sich der Trägheitsradius (Guinier-Radius)  $R_G$  der Teilchen über die Guinier-Funktion ermitteln (Gleichung 2).

$$\ln(I) = \ln(I_0) - \frac{R_G^2 \cdot q^2}{3} \quad (2)$$

Die Auswertung der Streukurven erfolgte mit Hilfe der Beaucage-Funktion, die eine Erweiterung der Guinier-Funktion darstellt (Gleichung 3).

$$I(q) \approx G \exp\left(\frac{-q^2 R_G^2}{3}\right) + B \left[ \frac{(\text{erf}(q R_G / \sqrt{6}))^3}{q} \right]^P \quad (3)$$

Der erste Term entspricht der Guinier-Funktion, der zweite Term beschreibt den exponentiellen Abfall der Kurve aus dem sich die fraktale Dimension bestimmen lässt. Der G-Faktor gibt auf  $q=0$  extrapoliert die Intensität der Streuung wieder. Die Auswertung liefert demnach sowohl den Trägheitsradius (Guinier-Radius)  $R_G$  der Partikel als auch die fraktale Dimension, die die Form der Partikel beschreibt [113, 114]. In Bild 6.64 ist exemplarisch die Anpassungsrechnung nach dem Beaucage-Fit für Levasil 200S/30 dargestellt, es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell erhaltenen Daten und der berechneten Fit-Kurve.



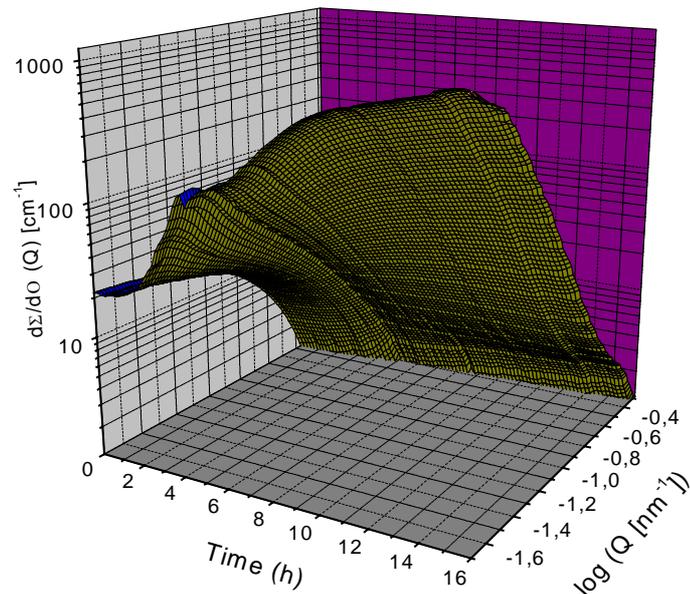
**Bild 6.64:** Streukurve von Levasil 200S/30 und Anpassungsrechnung nach dem Beaucage-Modell (rote Linie).

In Tab. 6.22 sind die Ergebnisse der Beaucage-Anpassung für alle Kieselsole aufgeführt. Die fraktale Dimension  $P$  (Porod-Faktor) liegt bei allen Solen über 4, dies ist ein Zeichen für eine eher diffuse Grenzfläche zwischen Teilchen und Umgebungsmedium [113].

**Tabelle 6.22:** Ergebnisse der Beaucage-Anpassung nach mathematischem Fit der Funktion für die Kieselsole.

Kieselsole	$R_G$ [nm]	$G$ [cm <sup>-1</sup> ]	$P$	$B$
Levasil 200S/30	13.27	297.23	4.34	0.075
Levasil 300/30	6.70	60.70	5.49	0.10
Nissan IPA-ST	11.06	20.833	5.08	0.009

Um die Vorgänge bei der Modifizierung des ICPTES-Triazol-Adduktes mit den Kieselsole zu untersuchen, wurde im folgenden das Addukt mit einem ausgewählten Kieselsole (IPA-ST, 10 Gew% SiO<sub>2</sub> im Festkörper) unter Zugabe von 0.1 N Salzsäure ( $R_{OR}=1$ ) gerührt und in einer kontinuierlichen Durchflußküvette vermessen. In Bild 6.65 ist der zeitliche Verlauf der Streukurven über einen Zeitraum von 16 Stunden dargestellt.

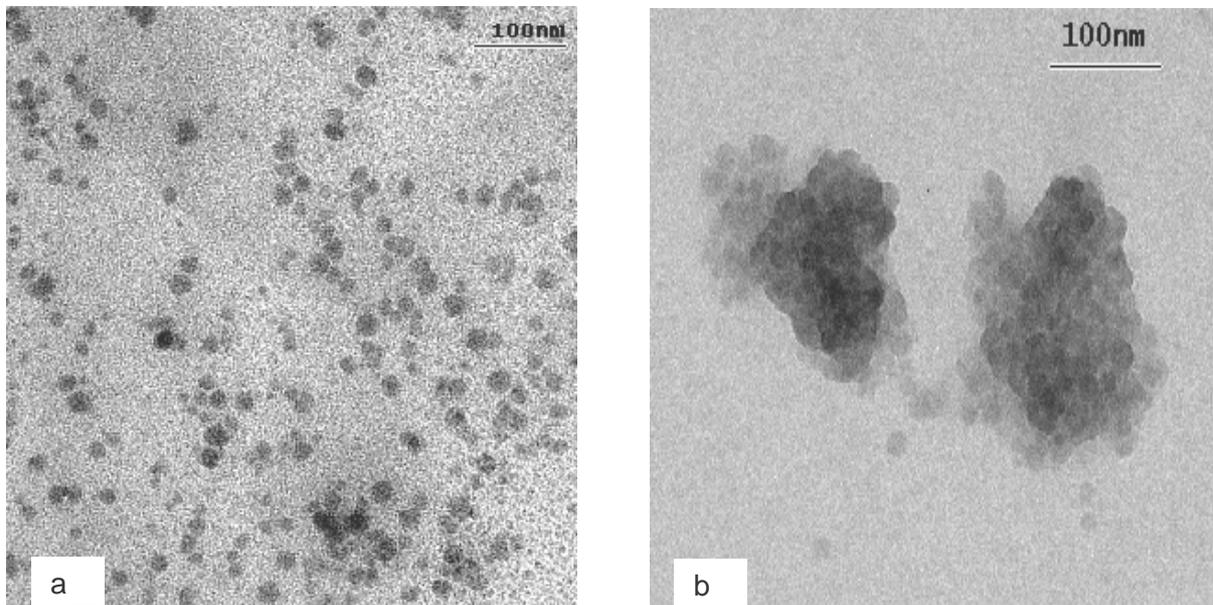


**Bild 6.65:** Streukurvenverlauf von ICPTES-Triazol / IPA-ST (10% SiO<sub>2</sub> im Festkörper) innerhalb von 16 Stunden.

Es zeigt sich innerhalb des Messzeitraumes ein starker Anstieg der Streuintensität, ein Zeichen für das Wachstum der Partikel. In den ersten Stunden ist der Anstieg der Streuung weniger stark ausgeprägt, dies deutet auf die Aggregation einzelner Partikel hin. Bei niedrigen Q-Werten ( $Q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ ) wird ein  $Q^2$ -Verhalten beobachtet, während bei höheren Q-Werten ( $Q > 0.33 \text{ nm}^{-1}$ ) ein  $Q^4$ -Verhalten vorliegt. Dieses Streuverhalten lässt auf die Ausbildung von kettenförmig vernetzten Strukturen schließen. Die Streuung steigt bis zum Meßzeitende von 16 Stunden an, dies könnte auf einen weiteren Aggregationsprozeß der Strukturen zurückzuführen sein. Um die Ergebnisse der SAXS-Messungen zu verifizieren, wurden HR-TEM-Untersuchungen durchgeführt.

In Bild 6.66 sind die TEM-Aufnahmen vom Ansatz ICPTES-Triazol / IPA-ST unmittelbar nach Probenpräparation (a) und nach 24 Stunden (b) dargestellt. Die Vermessung der Partikel zeigte eine Durchmesserverteilung von  $10 \text{ nm} \leq d \leq 23 \text{ nm}$  kurz nach Präparation, die Partikel sind sphärisch, die mittlere Teilchengröße beträgt 16 nm. Nach 24 Stunden Rühren zeigen sich Agglomerate mit Durchmessern in der Größenordnung von 100-350 nm, das Kontrastverhalten deutet darauf hin, dass diese Agglomerate durch die Überlagerung von mehreren Lagen von Primärteilchen entstanden sind, woraus sich deren Dicke zu etwa 50-100 nm abschätzen lässt (Aspektverhältnis  $\approx 2$ -3). Die TEM-Aufnahmen bestätigen die Ausbildung von Agglomeraten mit zunehmender Reaktionszeit, aufgrund der

Probenpräparation beim TEM (Aufkonzentrierung, Lösungsmittelverdunstung) können jedoch nicht die Verhältnisse im realen Sol vermessen werden.



**Bild 6.66:** TEM-Aufnahmen Ansatz ICPTES-Triazol / IPA-ST; a) direkt nach TEM-Präparation, b) nach 24 Stunden Rühren

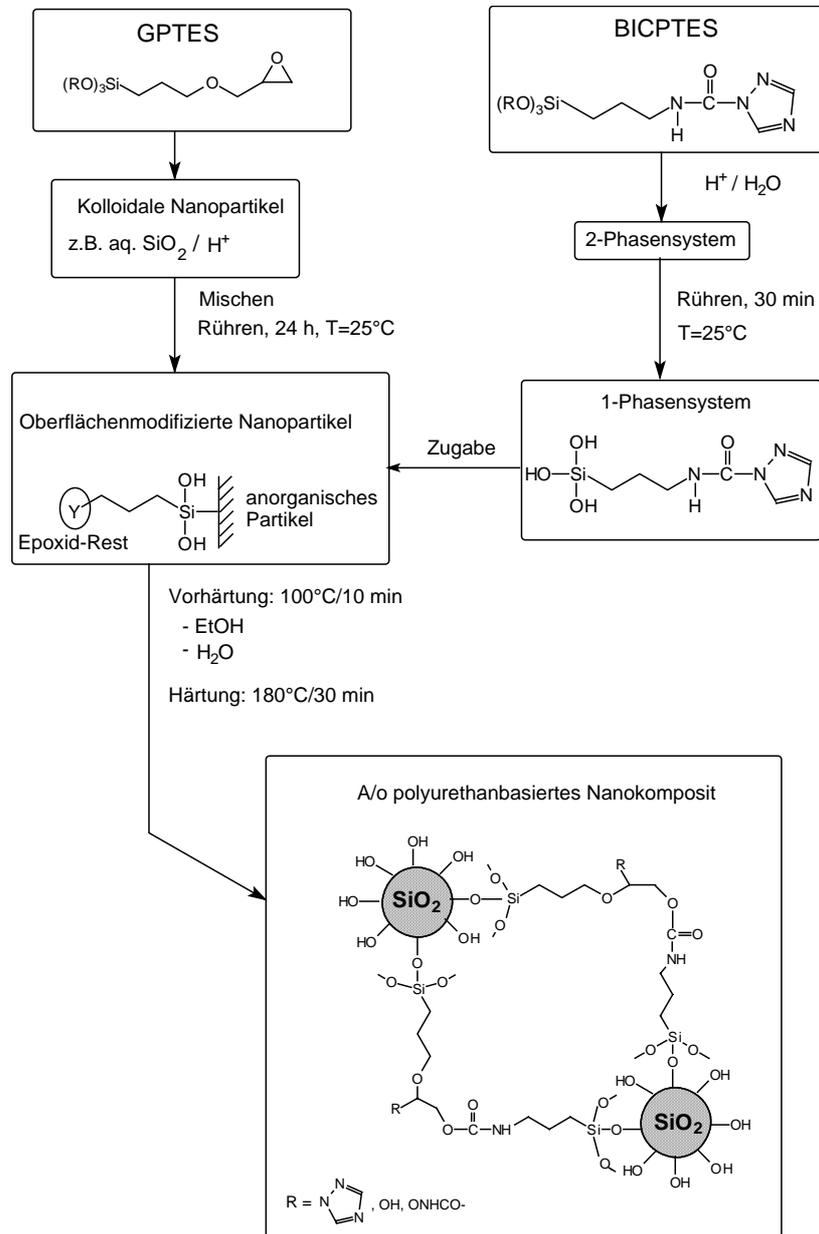
Insgesamt zeigte sich sowohl bei den SAXS-Messungen als auch bei den TEM-Aufnahmen eine Aggregation der Partikel, die letztendlich zur Destabilisierung der Systeme führte. Untersuchungen zur Modifizierung der anderen ICPTES-Addukte mit Kieselsole ergaben in allen Fällen eine Destabilisierung über längere Zeit, lediglich bei Ansätzen mit Methylketoxim-ICPTES-Addukt konnte eine Stabilität in wässriger Phase über einen Zeitraum von etwa 30 Stunden erzielt werden. Das ICPTES-Methylketoxim wurde mit Levasil 200S/30 in Anteilen von 10-30% (im FK) versetzt, 24 h gerührt und mit 1,5-Pentandiol als Reaktionspartner auf Aluminiumsubstraten (AlMg3) bei 140°C ausgehärtet. Die Beschichtungen zeigten jedoch alle starke Thermovergilbung sowie Rissbildung ab einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 20% im Festkörper. Eine kürzere Reaktionszeit zwischen ICPTES-Addukt und Kieselsole und eine direkte Härtung mit Reaktionspartnern führte ebenfalls nicht zu rissfreien Beschichtungen. Die thermische Aushärtung beschleunigt zusätzlich die Agglomeration der Nanopartikel, eine Herstellung lagerstabiler modifizierter Suspensionen über die ICPTES-Addukte war daher nicht möglich. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Modifizierung der ICPTES-Addukte mit SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln zu einer Destabilisierung der eingesetzten Kieselsole aufgrund der Hydrophobierung der Partikel durch die nach außen gerichteten unpolaren Schutzgruppen des blockierten Isocyanatosilans führt. Neben dieser Hydrophobierung zeigen die SAXS-Untersuchungen ein Wachstum in Richtung

kettenförmiger Agglomerate, so dass lagerstabile Beschichtungssole mit diesen Nanopartikelsuspensionen nicht herstellbar waren.

Neben der Modifizierung der Isocyanatkomponente mit Nanopartikeln ist auch die Modifizierung eines Reaktionspartners mit Kieselolen denkbar. Im folgenden wurde daher die Modifizierung eines Reaktionspartners mit Nanopartikeln vorgenommen um über diesen Weg eine Einarbeitung zu erreichen. Untersuchungen an Glycidylxypropyltriethoxysilan (GPTES) haben gezeigt, dass die Modifizierung von Levasil<sup>®</sup> 200S/30 mit GPTES zu elektrosterisch stabilen Suspensionen führt [115]. Im folgenden wurde daher ICPTES-Triazol mit GPTES/Levasil 200S/30 modifiziert.

### 6.3.4 Untersuchungen zur Modifizierung von ICPTES-Triazol mit GPTES und nanoskaligen SiO<sub>2</sub>-Partikeln

In Abb. 6.67 ist das Schema zur Herstellung eines Beschichtungsmaterials aus ICPTES-Triazol und den mit GPTES oberflächenmodifizierten Nanopartikeln dargestellt.



**Bild 6.67:** Schema zur Herstellung eines polyurethanbasierten Nanokompositmaterials aus ICPTES-Triazol und GPTES-modifizierten Nanopartikeln.

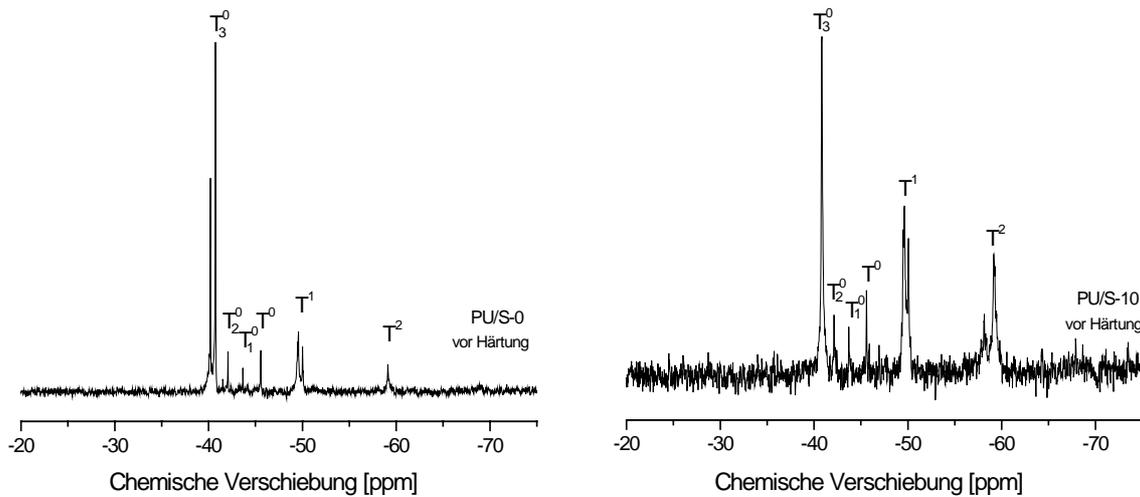
GPTES wird mit dem Kieselsol versetzt und 24 Stunden gerührt, anschließend wird das vorhydrolysierte ICPTES-Triazol-Addukt hinzugefügt. Die Vorhydrolyse des ICPTES-Triazol-Adduktes wird durchgeführt um die Hydrophilie zu erhöhen und eine direkte Einphasigkeit des Gesamtsystemes (**PU/S**) zu erzielen. Durch eine Vorhärtung bei 100°C sollen die aus den Silanen freigesetzten Wasser und Ethanolgehalte minimiert werden. Während der Härtung bei 180°C werden Isocyanatgruppen aus dem ICPTES-Triazol-Addukt regeneriert, die mit den freien OH-Gruppen der oberflächenmodifizierten Nanopartikel reagieren können. Die freien OH-Gruppen auf der Oberfläche der Nanopartikel werden durch die Additionsreaktion des freigesetzten Triazols mit GPTES und durch die Katalyse im salzsauren Medium erzeugt. Die Variation des SiO<sub>2</sub>-Feststoffgehaltes erfolgte von 0-40% im Festkörper, Tab. 6.23 zeigt die Zusammensetzung der untersuchten Beschichtungssole.

**Tabelle 6.23:** *Zusammensetzung der polyurethanbasierten Nanokomposite, Gew.% berechnet auf Festkörper, BICPTES: 1,2,4-Triazol blockiertes Isocyanatopropyltriethoxysilan, GPTES: 3-Glycidylxypropyltriethoxy-silan (beide als kondensiert berechnet: RSiO<sub>3/2</sub>), SiO<sub>2</sub> Partikel: Ø 15 nm.*

Bezeichnung	BICPTES [Gew.-%] <sup>*</sup>	GPTES [Gew.-%] <sup>*</sup>	SiO <sub>2</sub> [Gew.-%] <sup>*</sup>
PU/S-0	50	50	0
PU/S-10	45	45	10
PU/S-20	40	40	20
PU/S-30	35	35	30
PU/S-40	30	30	40

\*: im Festkörper

Es wurden glatte, transparente Beschichtungen ohne Rissbildung mit einer Schichtdicke von 9-10 µm erhalten. Zur Untersuchung der Hydrolyse und Kondensation wurden <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopische Messungen der Beschichtungssole und Untersuchungen im Festkörper durchgeführt. In Bild 6.68 sind die Spektren von PU/S-0 und PU/S-10 im Sol repräsentativ für alle PU/S-Sole dargestellt.



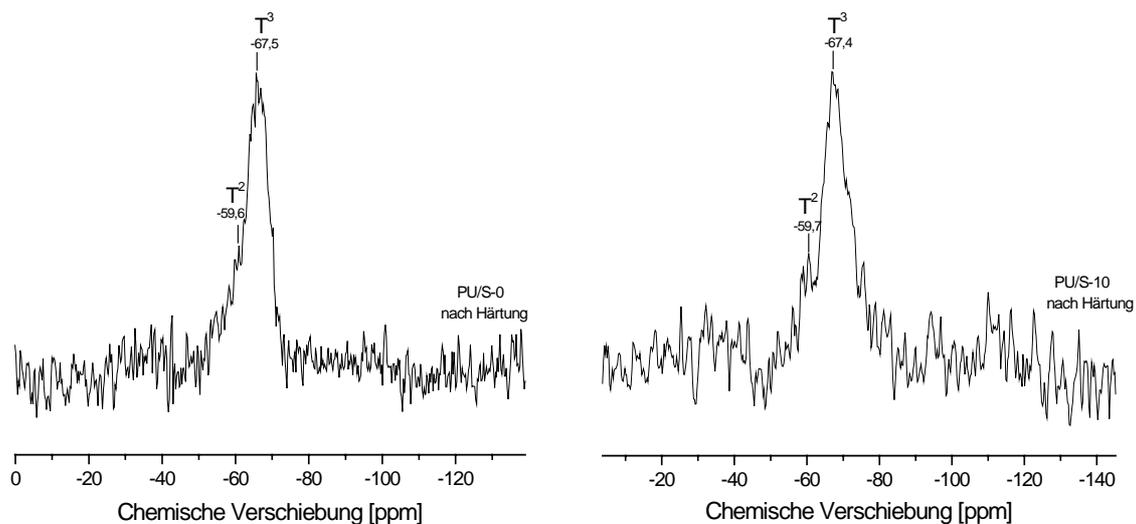
**Bild 6.68:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der PU/S-0 and PU/S-10 Beschichtungssole vor der Härtung ( $t=24.5$  h Mischen und Rühren GPTES/kolloidales  $\text{SiO}_2$ , Zugabe von vorhydrolysiertem ICPTES-Triazol Addukt,  $T=25^\circ\text{C}$ ).

In Tabelle 6.24 ist die Verteilung der verschiedenen Hydrolyse- und Kondensationsprodukte für alle PU/S-Systeme dargestellt. Alle PU/S Sole zeigen Hydrolyseprodukte ( $T^0$ - $T^3$ ) mit der vollständig hydrolysierten Spezies  $T^3$  als Hauptprodukt.  $T^1$  und  $T^2$ -Kondensationspezies sind in allen Systemen vorhanden, während  $T^3$  Gruppen nur in PU/S-0 auftreten. Die Systeme mit kolloidalem  $\text{SiO}_2$  kondensieren hauptsächlich zu  $T^1$  Spezies mit zunehmendem Nanopartikelgehalt. Für alle Beschichtungssole liegt der Kondensationsgrad im Bereich von 31-37%.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren zeigen, daß nach 25 Stunden der Epoxidring von GPTES nicht geöffnet ist und beim ICPTES-Addukt keine Zersetzungs- oder Nebenreaktionen in den wässrigen Medien auftreten.

**Tabelle 6.24:** Verhältnis der Hydrolyse- und Kondensationsprodukte in den Beschichtungssolen, Kondensationsgrad (KG) gemessen durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie

System	T <sup>0</sup> [%]	T <sup>1</sup> [%]	T <sup>2</sup> [%]	T <sup>3</sup> [%]	KG [%]
PU/S-0	43	28	19	10	32
PU/S-10	38	31	31	-	31
PU/S-20	22	45	33	-	37
PU/S-30	26	50	24	-	32
PU/S-40	27	51	22	-	32

$^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-Festkörperspektren wurden nun aufgenommen um die anorganische Vernetzung im Festkörper zu bestimmen. Bild 6.69 zeigt die Festkörperspektren von PU/S-0 und PU/S-10 nach der Härtung.



**Bild 6.69:**  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Festkörperspektren von PU/S-0 and PU/S-10 nach Härtung (Vorhärtung: 100°C/10 min, Härtung: 180°C/30min).

Die PU/S-0 and PU/S-10 Festkörperspektren zeigen einen hohen Kondensationsgrad von etwa 95% mit einem Hauptanteil der dreifachvernetzten T<sup>3</sup> Spezies (84%) und nur einem geringen Anteil zweifachvernetzter T<sup>2</sup> Spezies (16%) nach der Härtung. Alle Materialien bilden hochvernetzte anorganische Netzwerke aus, wie in Tab. 6.25 ersichtlich. Der hohe Grad der anorganischen Vernetzung ist auf den hohen Wassergehalt in den Solen zurückzuführen. Im Sol findet eine verstärkte Ausbildung der vollständig hydrolysierten T<sub>0</sub><sup>3</sup> Spezies statt, die im Festkörper zu dem hohen Anteil T<sup>3</sup>-Spezies führt.

**Tabelle 6.25:** Verhältnis der Kondensationsprodukte  $T^2$  und  $T^3$ , Kondensationsgrad (KG) gemessen mit  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR nach Härtung

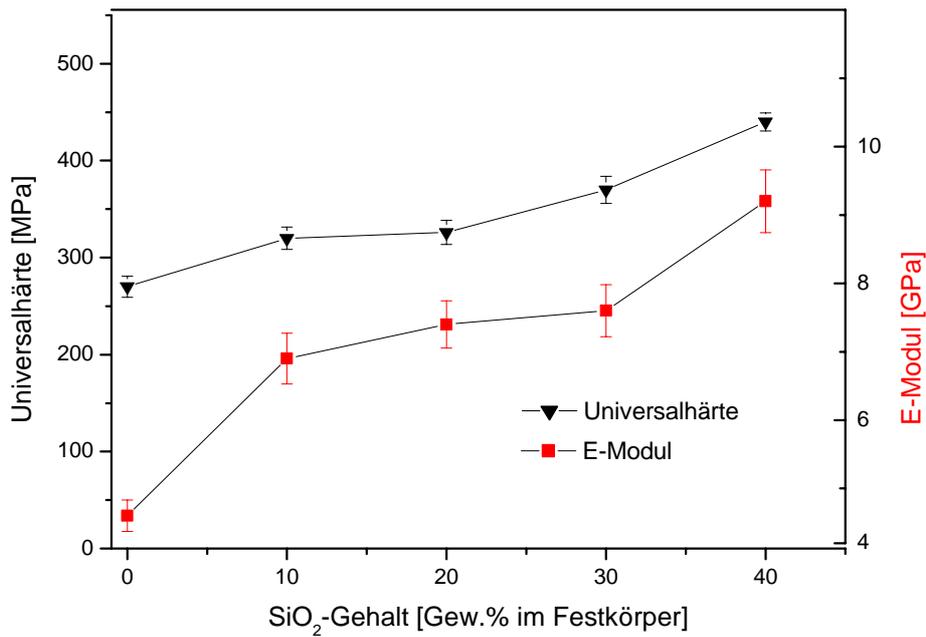
System	$T^2$ [%]	$T^3$ [%]	KG [%]
PU/S-0	16	84	95
PU/S-10	16	84	95
PU/S-20	12	88	96
PU/S-30	43	57	86
PU/S-40	28	72	91

Es werden nun die mechanischen Kenngrößen mittels Mikrohärtemessgerät und weiterhin die Abriebfestigkeiten mittels Taber-Abraser bestimmt um Struktur-Eigenschaftskorrelationen in den Beschichtungsmaterialien zu untersuchen. Der Effekt des Nanopartikelgehaltes auf Universalhärte und E-Modul ist in Bild 6.70 dargestellt. Die Mikrohärte und die E-Moduln steigen bei Zugabe der Nanopartikel stark an, mit zunehmendem Nanopartikel-Gehalt ergibt sich ein nahezu kontinuierlicher Anstieg der Universalhärte und des E-Modules. Es zeigt sich, daß besonders das E-Modul durch die Nanopartikelzugabe steigt. Mit einem Nanopartikelgehalt von 40% steigt das E-Modul auf 9.2 GPa mit einer Universalhärte von 440 MPa, während das ungefüllte PU/S-0 System lediglich eine Härte von 202 MPa und ein E-Modul von 4.6 Gpa aufweist. Basierend auf der Theorie von Guth-Gold-Smallwood kann die maximale Zunahme des E-Moduls durch Partikelzugabe nach folgender Gleichung berechnet werden [116]:

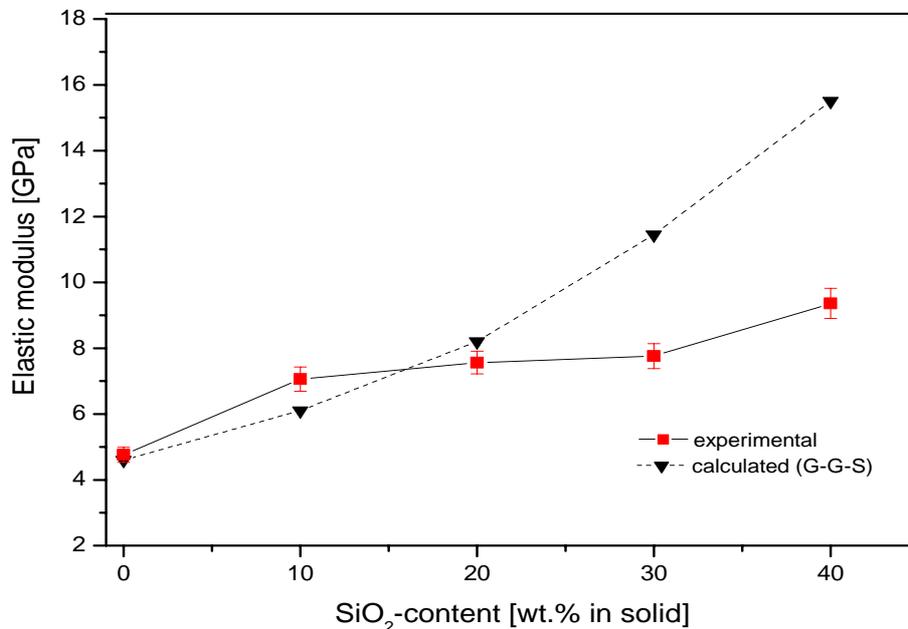
$$E_K = E_M \left( 1 + (1 + A) \frac{\phi}{\phi_{\max}} + 14,1 \phi^2 \right)$$

$\phi_{\max}$ : Maximaler Füllstoffgehalt,  $A = \frac{7 - 5\mu}{8 - 10\mu}$ : Konstante,  $\mu$ : Poisson-Verhältnis

Das theoretische maximal erreichbare E-Modul wurde mit Hilfe dieser Gleichung berechnet und mit den experimentell erhaltenen Werten verglichen (Bild 6.71).



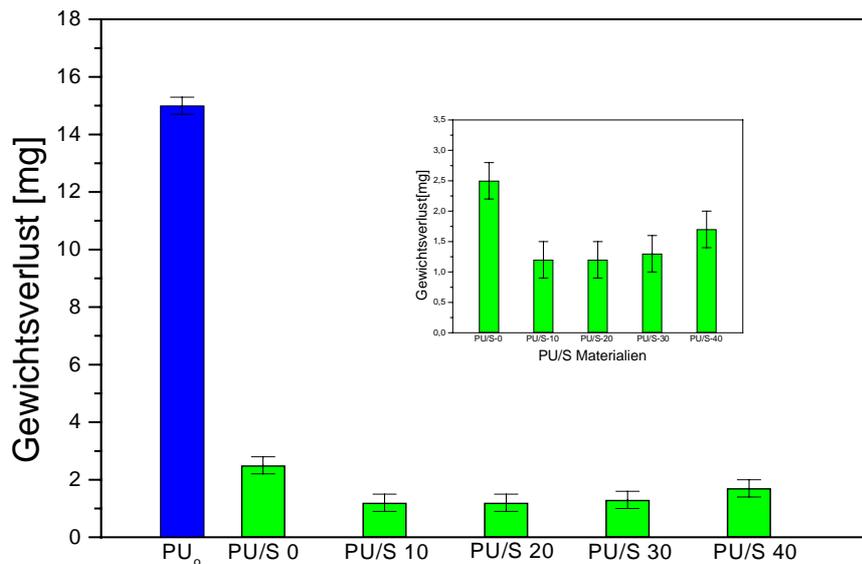
**Bild 6.70:** Veränderung der Universalhärte und des E-Modules mit zunehmendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt der PU/S-Beschichtungsmaterialien, Vorhärtung: 100°C, 10 Minuten, Aushärtung: 180°C, 30 Minuten; Substrat: Aluminium (AlMg3); Schichtdicke: 9-10  $\mu\text{m}$ , Eindringtiefe: 0.8-1  $\mu\text{m}$ .



**Bild 6.71:** E-Modul der PU/S Materialien mit unterschiedlichem SiO<sub>2</sub>-Gehalt (experimentelle Werte und nach Guth-Gold-Smallwood (G-G-S)-Theorie berechnete Werte).

Im Bereich von 0-20% SiO<sub>2</sub> zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der G-G-S-Theorie und den experimentellen Daten, über diesem Füllstoffgehalt sind die Werte der G-G-S-Theorie jedoch wesentlich höher als experimentell bestimmt. Neben der Universalhärte und dem E-Modul ist der elastische Anteil der Deformation ( $W_e$ ) ebenfalls eine wichtige mechanische Kenngröße. Die bei der Eindringmethode eingebrachte Normalkraft entspricht einer mechanischen Arbeit ( $W_{total}$ ), die nur teilweise als plastische Deformationsenergie ( $W_p$ ) eingebracht wird. Bei der Entlastung kann die elastische Energie  $W_e$  gemessen werden und mit der Vernetzungsdichte und dem Aushärtungsgrad korreliert werden. Eine niedrige Vernetzungsdichte und ein geringer Aushärtungsgrad führt zu permanenter plastischer Verformung und damit zu niedrigen Werten für  $W_e$ . Für die PU/S-Materialien ergibt sich ein elastischer Anteil von  $W_e = 65-70\%$ . Ein organisches PU Beschichtungsmaterial bestehend aus einem HDI-basierten Isocyanat (Desmodur<sup>®</sup> N 3300) und einem Polyacrylatpolyol (Desmophen<sup>®</sup> A 665 BA/X) wurde zum Vergleich auf einem Aluminiumsubstrat appliziert und bei 180°C 30 Minuten ausgehärtet, die Schichtdicke betrug 9-10 µm. Der elastische Anteil betrug bei diesem Material lediglich 37%, mit einem E-Modul von 4,8 GPa and einer Universalhärte von 150 MPa.

Um die gemessenen mechanischen Kennwerte mit praxisrelevanten Untersuchungen zu korrelieren wurden Taber-Abraser-Tests zur Bestimmung der Abriebfestigkeit durchgeführt. Bild 6.72 zeigt die Ergebnisse nach 1000 Zyklen für die PU/S-Nanokompositbeschichtungen und das kommerzielle organische PU-System. Es zeigt sich eine generell hohe Abriebfestigkeit der PU/S-Materialien im Vergleich zum organischen PU-System. Die zuvor gemessenen mechanischen Kenngrößen zeigen, dass hohe E-Moduln und hohe elastische Anteile zu hohen Abriebfestigkeiten der PU/S-Materialien führen. Bereits ohne Nanopartikel zeigen die neuartigen PU/S-Materialien deutlich verbesserte Abriebfestigkeiten gegenüber dem konventionellen PU-System. Die Abriebbeständigkeit im Taber Test steigt zwar bei Zugabe der Partikel an, nimmt jedoch mit zunehmendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt wieder ab. Dieses Verhalten kann auf die sich mit zunehmendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt verringerten elastischen Anteile der Beschichtungen zurückgeführt werden.



**Bild 6.72:** Gewichtsverlust beim Taber-Abraser-Test nach 1000 Zyklen (CS-10F, 500 g Last je Reibrad); Organisches PU (PU<sub>0</sub>) und **PU/S** mit variiertem SiO<sub>2</sub>-Gehalt (0-40 Gew.%); Aushärtung: 180°C, 30 Minuten, Substrat: Aluminium (AlMg3).

Der Einbau von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln zur Steigerung der Abriebbeständigkeit ist über die Modifizierung der Partikel mit dem Epoxysilan GPTES und anschließende Vernetzung mit ICPTES-Triazol möglich. Hierdurch ließen sich urethanbasierte Kratzfestbeschichtungen herstellen, die eine sehr hohe Abriebfestigkeit im Vergleich zu gängigen Polyurethanbeschichtungen auf organischer Basis besitzen. Desweiteren sollte durch den Einsatz geeigneter Katalysatoren eine Herabsetzung der Aushärtetemperatur möglich sein, so daß die Beschichtung von Kunststoffsubstraten ebenfalls möglich ist. Die Beschichtungen sind transparent und sollten aufgrund der Urethanbindungen eine erhöhte Bewitterungsstabilität aufweisen, Bewitterungstests und Untersuchungen zur Herabsetzung der Aushärtetemperatur wurden im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht mehr durchgeführt.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Synthese- und Vernetzungsprinzip blockierter Isocyanate auf anorganisch-organische Verbindungen übertragen, um neue Wege zur Entwicklung von hybriden Beschichtungsmaterialien aufzuzeigen.

Das Organosilan 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan wurde als Ausgangsverbindung zur Entwicklung der Beschichtungsmaterialien ausgewählt, da es neben der Fähigkeit zur Ausbildung von Urethanstrukturen die Möglichkeit zur anorganischen Vernetzung besitzt. Es wurden zunächst grundlegende Untersuchungen dieses Organosilans unter verschiedenen Sol-Gel-Bedingungen durchgeführt, wobei gezeigt werden konnte, daß die Bildung der unterschiedlichen höhermolekularen Spezies stark abhängig vom eingesetzten Kondensationsmedium ist. In sauren Medien konnte neben der Bildung von Harnstoffderivaten über die Hydrolyse von Isocyanaten zu Aminen auch eine Hydrolyse der Ethoxygruppen nachgewiesen werden. Freiwerdendes Ethanol addierte an das Isocyanat unter Bildung eines stabilen Additionsproduktes, welches zusätzlich noch anorganisch vernetzt sein konnte. Eine Gelbildung wurde in säurekatalysierten Ansätzen dieser Art nicht beobachtet. Nur bei einem säurekatalysierten Ansatz konnte durch Festkörper-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, daß eine Gelbildung bei der Hydrolyse und Kondensation des Harnstoffderivates stattfindet. Im neutralen und basischen Medium fand eine quantitative Umsetzung zu Harnstoffderivaten statt, welche als Niederschlag ausfielen. Die hohe Reaktivität der Isocyanatgruppe behinderte unter Sol-Gel-Bedingungen eine primäre Ausbildung des anorganischen Netzwerkes, so daß eine Blockierung der Isocyanatfunktionalität durchgeführt wurde.

Die Blockierung von ICPTES wurde mit einer Auswahl verschiedener Blockierungsmittel (Oxime, Lactame, Alkohole, N-Heterozyklen) durchgeführt und deren Umsetzung mittels IR-, NMR und Massenspektroskopie nachgewiesen. Die Addukte wurden anschließend thermoanalytisch auf die Deblockierungsreaktion hin untersucht. Die Deblockierung zeigte sich in einem einstufigen Massenverlust und einem endothermen DTA-Peak, wobei Anfangs- und Endpunkt der Deblockierung mittels Extrapolationsverfahren ermittelt wurden. Da aufgrund von Verdampfungseffekten eindeutige Korrelationen des Massenverlustes mit der Deblockierungsreaktion nicht mit dieser Analysenmethode möglich waren, wurde die FT-IR-Spektroskopie als geeignetere Methode ausgewählt. Hier konnte bei den Addukten durch definierte Heizprogramme der Beginn der Deblockierung durch das Auftreten der Isocyanatbande sichtbar gemacht werden. Es zeigte sich, dass die Oxime die niedrigsten Deblockierungstemperaturen  $T_{\text{initial}} = 140\text{-}145^\circ\text{C}$  besitzen.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnte auch unter anorganischer Vorvernetzung der Addukte gezeigt werden, daß die Deblockierungsreaktion stattfand, jedoch wurden, im Vergleich zu den unhydrolysierten Addukten geringere Isocyanatkonzentrationen festgestellt, die auf Nebenreaktionen der Isocyanate mit freien Silanolgruppen bzw. Kondensationswasser zurückgeführt werden können.

Die Umsetzungsreaktion mit einem aliphatischen Diol als Vernetzungspartner konnte mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR- und IR-Spektroskopie sowohl mit als auch ohne vorherige Ausbildung des anorganischen Netzwerkes nachgewiesen und damit die prinzipielle Eignung der blockierten Derivate von ICPTES als Beschichtungsmaterialien gezeigt werden. Der Einfluß verschiedener Katalysatortypen auf die Deblockierungs- und Vernetzungsreaktion wurde anhand zweier ICPTES-Addukte untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Katalysatoren nicht selektiv wirksam waren und unter Sol-Gel-Bedingungen die anorganische Vernetzung katalysierten.

Untersuchungen der anorganischen Vernetzung der Addukte zeigten, dass ein hoher Vernetzungsgrad von nahezu 80 % im Sol erzielbar war, ohne dass die Addukte gelierten. Verschiedene Wasseräquivalente und Reaktionszeiten führten in Solen zu unterschiedlich stark ausgeprägten Bildungen von Hydrolyse- und Kondensationspezies, im Festkörper zeigte sich jedoch, dass die Kondensationsgrade und die Verteilung der Spezies der unterschiedlichen Ansätze sich stark annähern.

Die grundlegenden Untersuchungen der Deblockierungs- und Vernetzungsreaktionen der Addukte waren Voraussetzung für die Darstellung von Beschichtungen und deren mechanische Charakterisierung. Es wurden zwei Addukte mit unterschiedlichem Bindungstyp (ICPTES-Caprolactam, ICPTES-Acetonoxim) ausgewählt und mit verschiedenen aliphatischen und aromatischen Alkoholen als Vernetzungspartnern auf Metallsubstraten thermisch gehärtet. Mit diesen Addukten ließen sich rissfreie Beschichtungen nur mit Schichtdicken  $< 3 \mu\text{m}$  realisieren, zudem zeigten sich bei Acetonoxim starke Thermovergilbungserscheinungen. Die Rissbildung der Beschichtungen wurde auf das Abdampfverhalten der Blockierungsmittel zurückgeführt, welches zur zusätzlichen Schrumpfung bei der thermischen Härtung führt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde ein anderes Blockierungsmittel ausgewählt. Mit 1,2,4-Triazol als Blockierungsmittel konnten rissfreie Beschichtungen bis etwa  $11 \mu\text{m}$  erhalten werden. Bei der mechanischen Charakterisierung zeigte sich, dass die Unterschiede in der chemischen Struktur der Beschichtungssysteme starken Einfluß auf die mechanischen Kenngrößen und somit auf die getestete Abrieb- und Kratzfestigkeit hatten. Neben der organischen Vernetzung, die zu

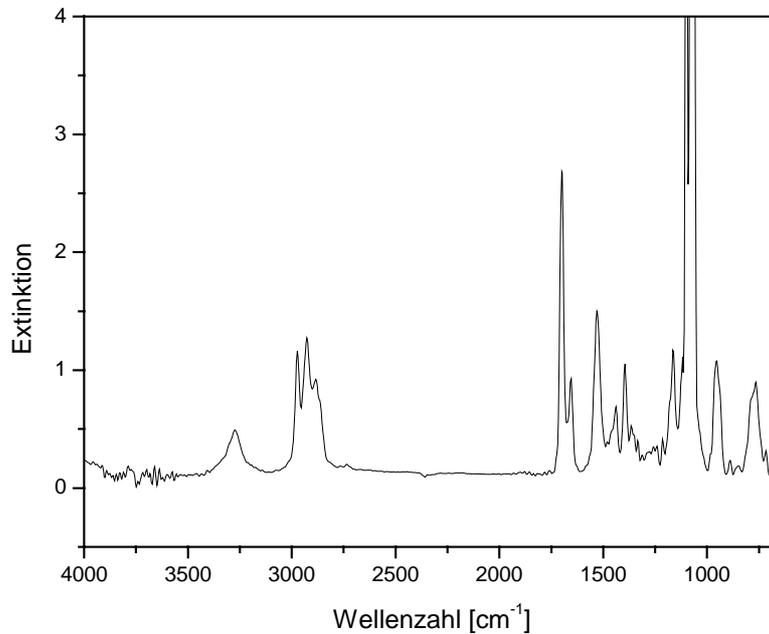
unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften führte, konnte durch Festkörper-NMR-Spektroskopie festgestellt werden, daß die Triol-basierten Systeme höhere anorganische Vernetzungsgrade (KG: 67%) gegenüber den Diol-basierten (KG: 54-58%) Systemen besitzen. Dies führte in den Praxistests zu verbesserter Abrieb- und Kratzfestigkeit der Triol-basierten Systeme. Grundlegende Struktur-Eigenschaftskorrelationen konnten somit anhand der mechanischen Eigenschaften dieser Systeme überprüft werden. Es wurde ein Triol-basiertes System (ICPTES-Triazol mit TMP) für die weiteren mechanischen Charakterisierungen verwendet. Die Variation der Aushärtungszeit und Härtungstemperatur bei diesen Beschichtungssystemen zeigte, dass generell hohe Aushärtungstemperaturen zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führten, wobei die Aushärtungszeit je nach Temperatur gegenläufige Effekte bezüglich der Abriebfestigkeit zeigte. Variationen mit Tetraethoxysilan wurden durchgeführt um eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erzielen, mit steigendem TEOS-Gehalt konnte die Kratz- und Abriebbeständigkeit erhöht werden (Gewichtsverlust beim Tabern: ca. 2 mg / 1000 Zyklen). Der Einbau von nanopartikulären Kieselolen konnte nur über einen Reaktionspartner (GPTES ringgeöffnet) erfolgen, da die Modifizierung des Triazol-Adduktes mit Kieselolen zur Hydrophobierung und Ausfällung der SiO<sub>2</sub>-Partikel führte. Der Einbau von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln über die Modifizierung mit GPTES führte zu transparenten Beschichtungen und nachweislich zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (Gewichtsverlust beim Tabern: ca. 1.2 mg / 1000 Zyklen).

Die Synthese blockierter ICPTES-Addukte und deren Verwendung zur Herstellung urethanbasierter Hybridmaterialien konnte in der vorliegenden Arbeit erfolgreich durchgeführt werden. Die erhöhte Lagerstabilität und die literaturbekannte reduzierte Toxizität blockierter Isocyanate ermöglicht auch bei den dargestellten Addukten eine einfache Handhabung zur Verwendung in Beschichtungsmaterialien. Der Nachweis des Deblockierungs- und Vernetzungsmechanismus dieser Addukte diente als Grundlage zur Synthese der Beschichtungsmaterialien. Aufgrund der unterschiedlichen Deblockierungstemperaturen der Addukte und der Vielfalt der Vernetzungspartner stehen damit für zukünftige Anwendungen eine Vielzahl möglicher Ausgangssysteme zur Verfügung. Erste mechanische Charakterisierungen bezüglich Abrieb- und Kratzfestigkeit ergaben vielversprechende Eigenschaften im Hinblick auf die Entwicklung urethanbasierter Kratzfestmaterialien.

## 8 Anhang

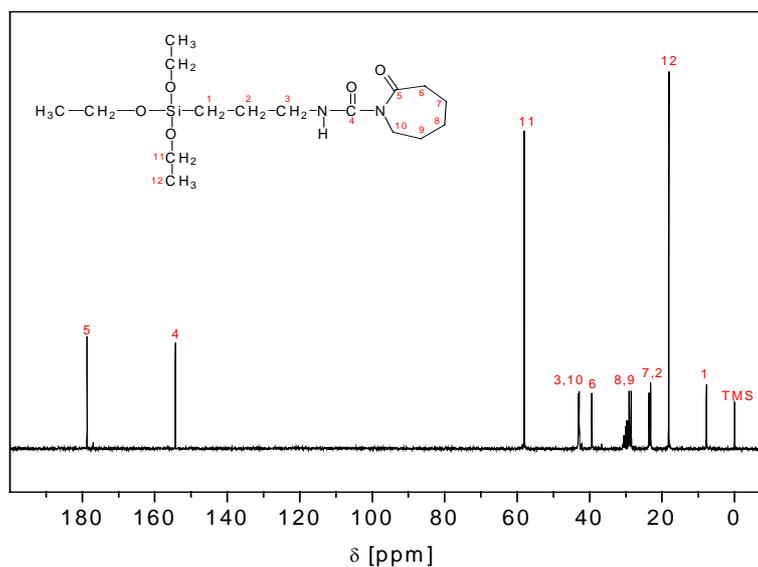
→ Kapitel 6.2.2

Charakterisierung ICPTES-Caprolactam-Addukt:



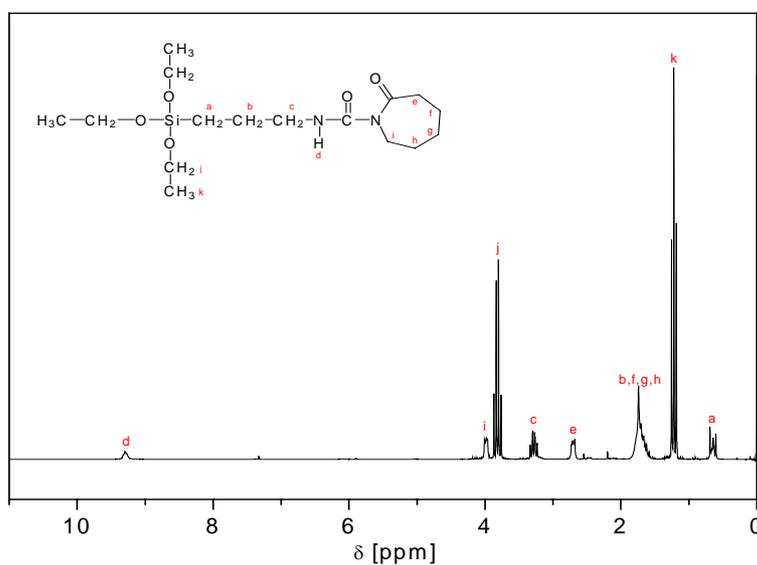
**Abbildung A.1:** FT-IR-Spektrum (ATR) des ICPTES-Caprolactam-Adduktes.

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3270 (NH, m); 2960-2900 ( $\text{CH}_2$ ,s); 1700 (NH-CO,s); 1655 (NH-CO-NR<sub>2</sub>, w); 1560 (NH-CO-NR<sub>2</sub>, s); 1110 (Si-OR,vs)



**Abbildung A.2:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des ICPTES-Caprolactam-Adduktes; Aceton-d<sub>6</sub>.

$\delta$  [ppm] Aceton- $d_6$ : 178.7 (1C, C<sup>5</sup>); 154.3 (1C, C<sup>4</sup>); 58.0 (3C, C<sup>11</sup>); 43.1 (1C, C<sup>3</sup>); 42.9 (1C, C<sup>10</sup>); 39.4 (1C, C<sup>6</sup>); 29.1 (1C, C<sup>9</sup>); 28.5 (1C, C<sup>8</sup>); 23.6 (1C, C<sup>7</sup>); 23.2 (1C, C<sup>2</sup>); 18.2 (3C, C<sup>12</sup>); 7.8 (1C, C<sup>1</sup>)



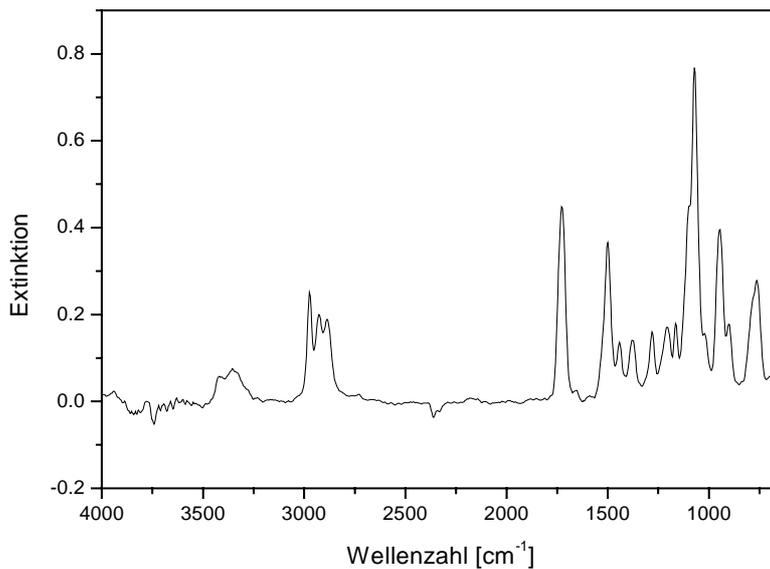
**Abbildung A.3:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ICPTES-Caprolactam-Adduktes;  $\text{CDCl}_3$ .

$\delta$  [ppm]  $\text{CDCl}_3$ : 9.3 (1H, m, H<sup>d</sup>); 3.9 (2H, t, H<sup>i</sup>); 3.8 (6H, q, H<sup>j</sup>); 3.30 (2H, q, H<sup>c</sup>); 2.7 (2H, t, H<sup>e</sup>); 1.7 (8H, m, H<sup>b, f, g, h</sup>); 1.3 (9H, t, H<sup>k</sup>); 0.6 (2H, t, H<sup>a</sup>)

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  [ppm]: - 46.7 (Aceton- $d_6$ )

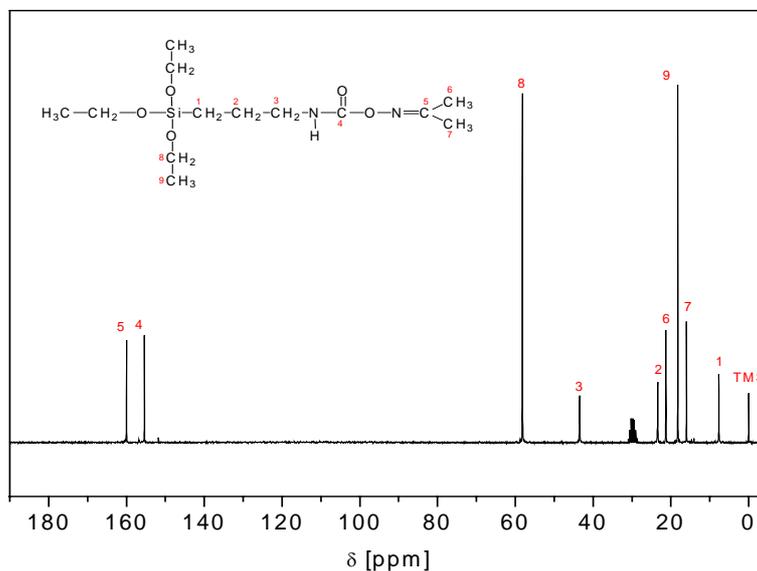
MS (120 eV, CI-Methode)  $m/z$ = 362 ( $\text{M}^++1$ , 10%); 316 ( $\text{M}^++1-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 13.4%); 269 ( $316-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 2%); 248 ( $\text{M}^++1-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ , 100%); 202 ( $316-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ , 5.3%); 114 ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ , 34%)

Charakterisierung ICPTES-Acetonoxim-Addukt:



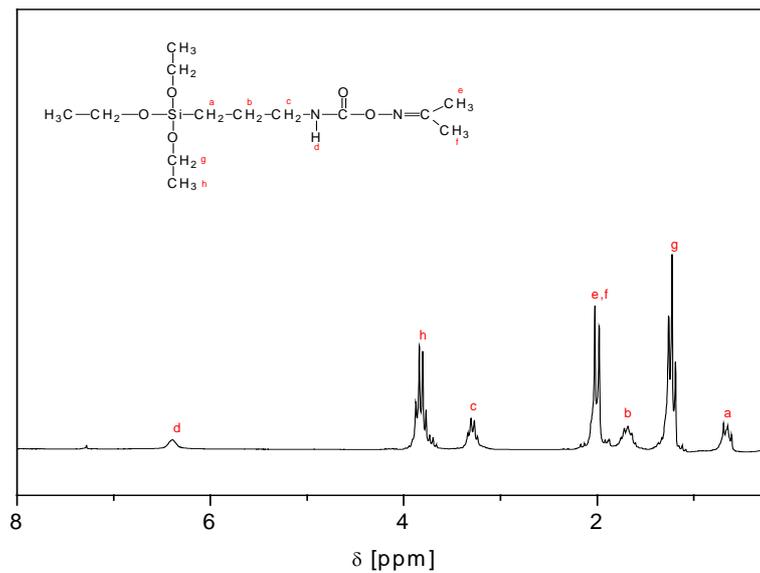
**Abbildung A.4:** FT-IR-Spektrum (ATR) des ICPTES-Acetonoxim-Adduktes.

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3354 (NH, m); 2970-2900 ( $\text{CH}_2$ ,s); 1726 (NH-CO,s); 1500 (NH-CO-O, s); 1071 (Si-OR,vs)



**Abbildung A.5:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des ICPTES-Acetonoxim-Adduktes; Aceton- $d_6$ .

$\delta$  [ppm] Aceton- $d_6$ : 159.9 (1C,  $\text{C}^5$ ); 155.3 (1C,  $\text{C}^4$ ); 58.1 (3C,  $\text{C}^8$ ); 43.5 (1C,  $\text{C}^3$ ); 23.4 (1C,  $\text{C}^2$ ); 21.3 (1C,  $\text{C}^6$ ); 18.2 (3C,  $\text{C}^9$ ); 16.0 (1C,  $\text{C}^7$ ); 7.7 (1C,  $\text{C}^1$ )



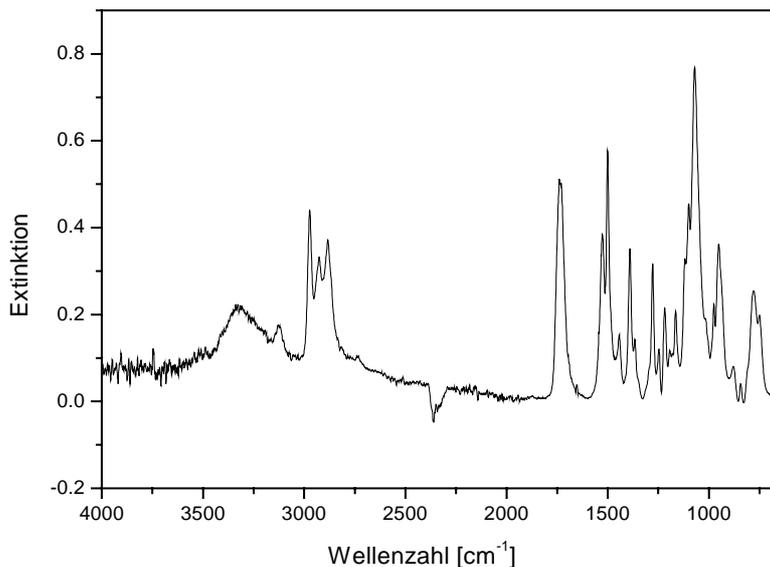
**Abbildung A.6:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ICPTES-Acetonoxim-Adduktes;  $\text{CDCl}_3$

$\delta$  [ppm]  $\text{CDCl}_3$ : 6.4 (1H, m, H<sup>d</sup>); 3.8 (6H, q, H<sup>h</sup>); 3.3 (2H, q, H<sup>c</sup>); 2.0 (6H, s, H<sup>e,f</sup>); 1.6 (2H, m, H<sup>b</sup>); 1.2 (9H, t, H<sup>g</sup>); 0.6 (2H, t, H<sup>a</sup>)

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  [ppm]: - 46.4 (Aceton- $\text{d}_6$ )

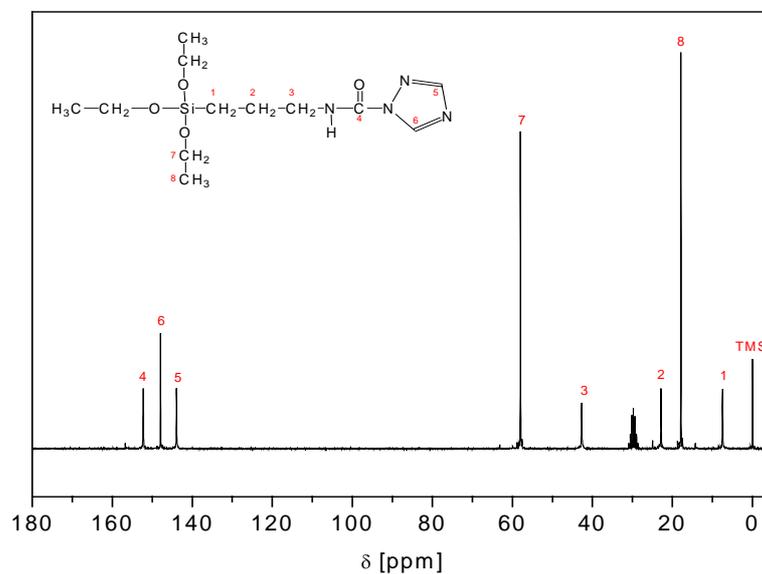
MS (120 eV, CI-Methode)  $m/z$ = 321 ( $\text{M}^++1$ , 23.5%); 275 ( $\text{M}^++1-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 100%); 248 ( $\text{M}^++1-\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , 75.25%); 175 ( $248-\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , 11.65%); 73 ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , 5.81%)

### Charakterisierung ICPTES-Triazol-Addukt:



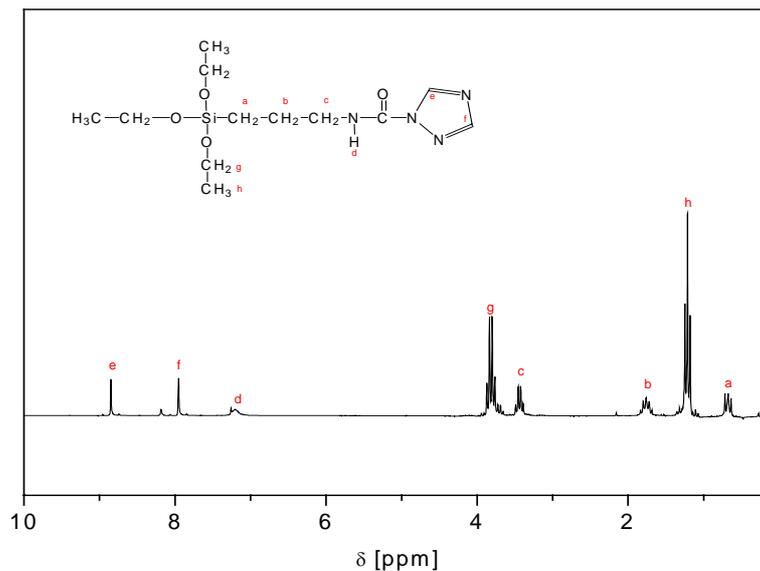
**Abbildung A.7:** FT-IR-Spektrum (ATR) des ICPTES-Triazol-Adduktes.

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3339 (NH, m); 3100 (CH=N, m); 2970-2880 ( $\text{CH}_2$ ,s); 1740 (NH-CO,s); 1527 (NH-CO-NR<sub>2</sub>, m); 1500 (NH-CO-NR<sub>2</sub>, m), 1070 (Si-OR,vs)



**Abbildung A.8:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des ICPTES-Triazol-Adduktes; Aceton-d<sub>6</sub>.

$\delta$  [ppm] Aceton-d<sub>6</sub>: 152.3 (1C, C<sup>4</sup>); 147.9 (1C, C<sup>6</sup>); 143.9 (1C, C<sup>5</sup>), 58.0 (3C, C<sup>7</sup>); 42.6 (1C, C<sup>3</sup>); 23.4 (1C, C<sup>2</sup>); 17.9 (3C, C<sup>8</sup>); 7.5 (1C, C<sup>1</sup>)



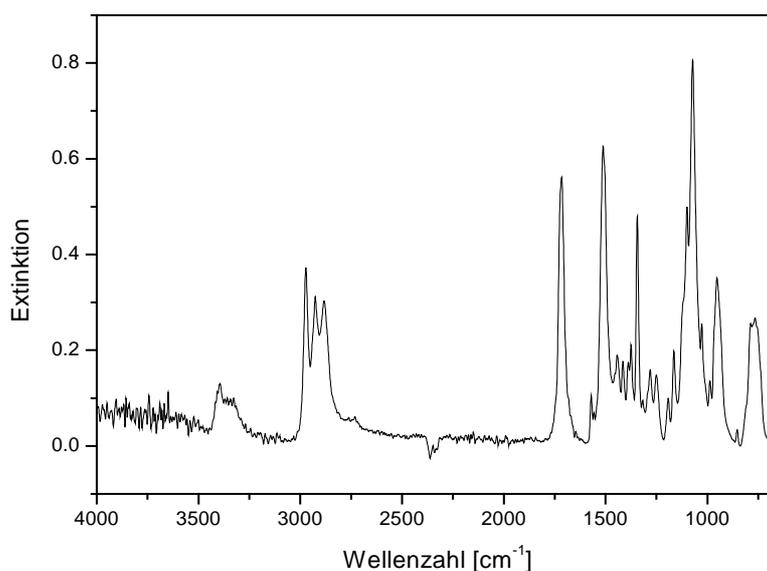
**Abbildung A.9:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ICPTES-Triazol-Adduktes;  $\text{CDCl}_3$

$\delta$  [ppm]  $\text{CDCl}_3$ : 8.8 (1H, s,  $\text{H}^e$ ); 7.9 (1H, s,  $\text{H}^f$ ); 7.2 (1H, m,  $\text{H}^d$ ), 3.8 (6H, q,  $\text{H}^g$ ); 7.2 (1H, m,  $\text{H}^d$ ), 3.8 (1H, t,  $\text{H}^d$ ); 3.3 (2H, q,  $\text{H}^c$ ); 1.7 (2H, m,  $\text{H}^b$ ); 1.2 (9H, t,  $\text{H}^h$ ); 0.6 (2H, t,  $\text{H}^a$ )

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  [ppm]: - 46.1 (Aceton- $\text{d}_6$ )

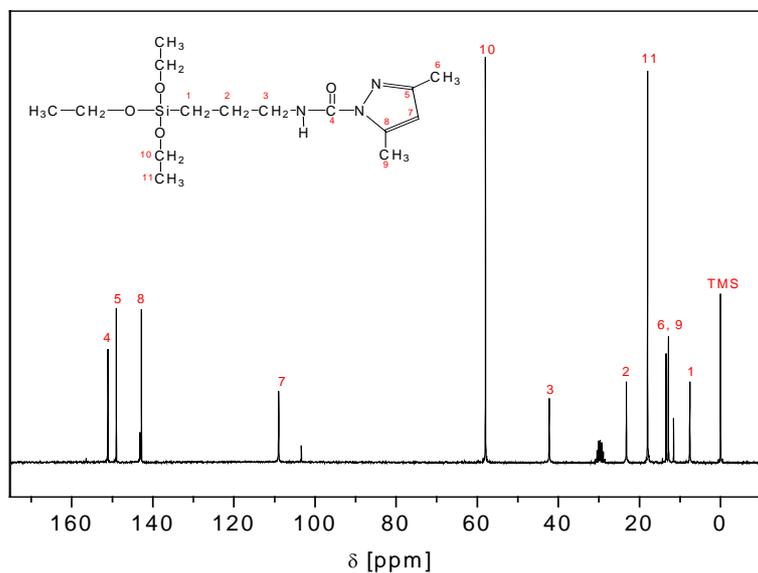
MS (120 eV, CI-Methode)  $m/z$ = 317 ( $\text{M}^++1$ , 5.44%); 271 ( $\text{M}^++1-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 16.08%); 248 ( $\text{M}^++1-\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ , 16.17%); 248- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , 11.65%); 202 (271-  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ ), 70 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3+1$ , 87.44%)

Charakterisierung ICPTES-Dimethylpyrazol-Addukt:



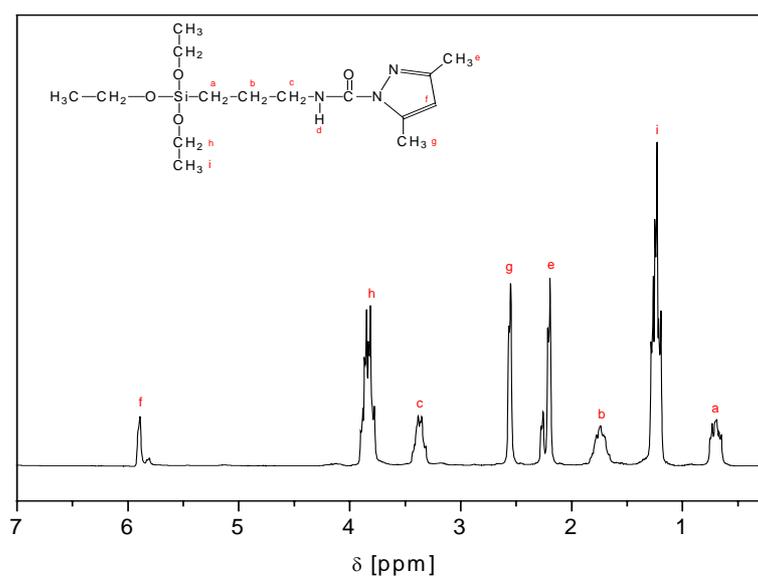
**Abbildung A.10:** FT-IR-Spektrum (ATR) des ICPTES-Dimethylpyrazol-Adduktes.

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3398 (NH, m); 2970-2880 ( $\text{CH}_2$ ,s); 1720 (NH-CO,s); 1512 (NH-CO-NR<sub>2</sub>, s), 1070 (Si-OR, vs)



**Abbildung A.11:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des ICPTES-Dimethylpyrazol-Adduktes; Aceton- $d_6$ .

$\delta$  [ppm] Aceton- $d_6$ : 156.5 (1C, C<sup>4</sup>); 149.0 (1C, C<sup>5</sup>); 142.8 (1C, C<sup>6</sup>), 108.9 (1C, C<sup>7</sup>), 58.0 (3C, C<sup>10</sup>); 42.3 (1C, C<sup>3</sup>); 23.2 (1C, C<sup>2</sup>); 18.0 (3C, C<sup>11</sup>); 13.4 (1C, C<sup>6</sup>), 12.9 (1C, C<sup>9</sup>), 7.5 (1C, C<sup>1</sup>)



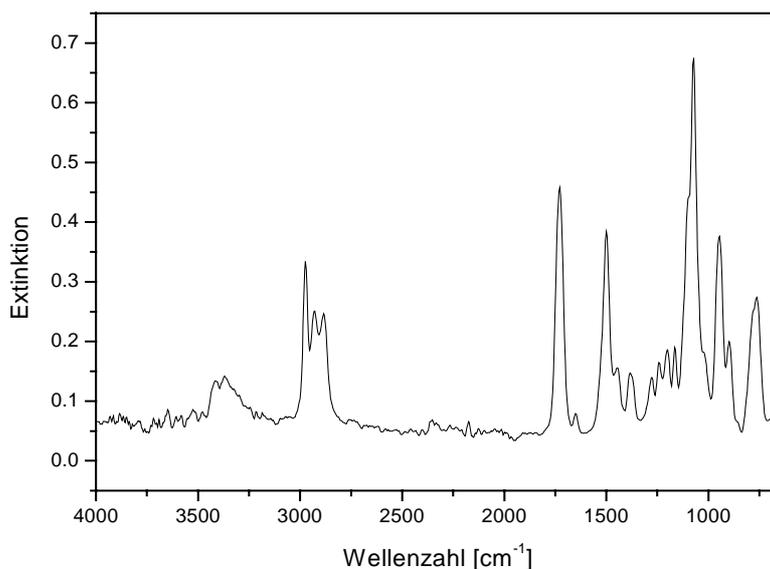
**Abbildung A.12:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des ICPTES-Dimethylpyrazol-Adduktes;  $\text{CDCl}_3$

$\delta$  [ppm]  $\text{CDCl}_3$ : 5.9 (1H, s, H<sup>f</sup>); 3.8 (6H, q, H<sup>h</sup>); 3.3 (3H, m, H<sup>c,d</sup>); 2.5 (3H, s, H<sup>g</sup>), 2.2 (3H, s, H<sup>e</sup>), 1.7 (2H, m, H<sup>b</sup>); 1.2 (9H, t, H<sup>i</sup>); 0.7 (2H, t, H<sup>a</sup>)

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  [ppm]: - 46.2 (Aceton- $d_6$ )

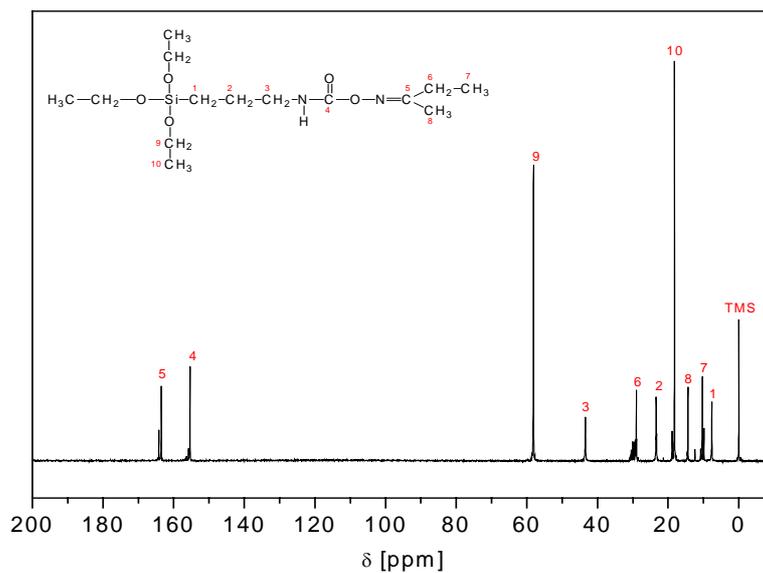
MS (120 eV, CI-Methode)  $m/z$ = 344 ( $M^++1$ , 34.4%); 298 ( $M^++1-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 24.30%); 248 ( $M^++1-\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$ , 19.99%); 202 ( $298-\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$ , 44.5%), 97 ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2+1$ , 100%)

Charakterisierung ICPTES-Methylethylketoxim-Addukt:



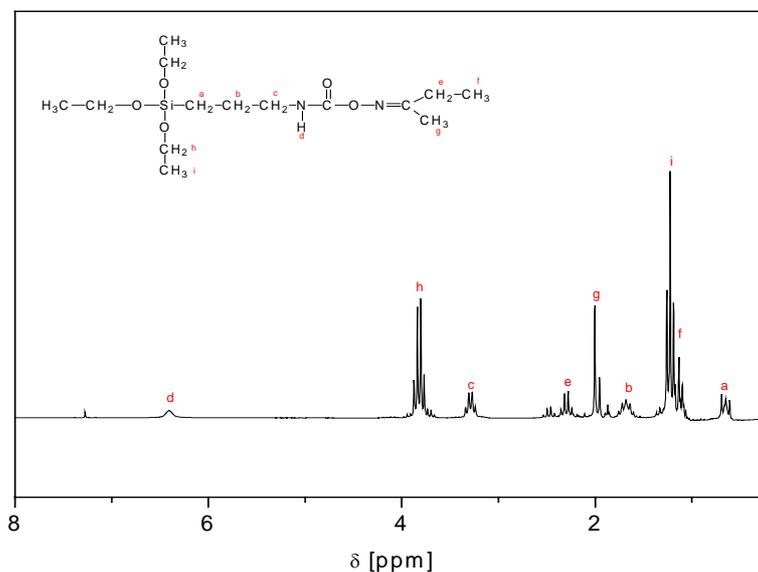
**Abbildung A.13:** FT-IR-Spektrum (ATR) des ICPTES-Methylethylketoxim-Adduktes.

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3370 (NH, m); 2970-2880 ( $\text{CH}_2$ ,s); 1728 (NH-CO,s); 1499 (NH-CO-NR<sub>2</sub>, s), 1070 (Si-OR, vs)



**Abbildung A.14:**  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des ICPTES-Methylethylketoxim-Adduktes; Aceton- $d_6$ .

$\delta$  [ppm] Aceton- $d_6$ : 163.2 (1C, C<sup>5</sup>); 155.4 (1C, C<sup>4</sup>); 142.8 (1C, C<sup>6</sup>), 58.1 (3C, C<sup>9</sup>); 43.4 (1C, C<sup>3</sup>); 29.0 (1C, C<sup>13</sup>), 23.4 (1C, C<sup>2</sup>); 18.1 (3C, C<sup>10</sup>); 14.4 (1C, C<sup>8</sup>), 10.3 (1C, C<sup>7</sup>), 7.6 (1C, C<sup>1</sup>)



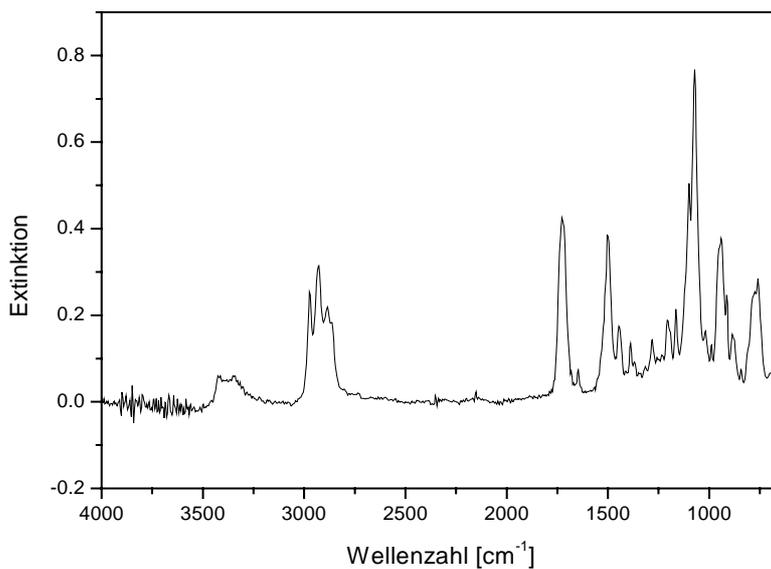
**Abbildung A.15:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ICPTES-Methylethylketoxim-Adduktes;  $\text{CDCl}_3$

$\delta$  [ppm]  $\text{CDCl}_3$ : 6.4 (1H, m, H<sup>d</sup>); 3.8 (6H, q, H<sup>h</sup>); 3.3 (3H, m, H<sup>c</sup>); 2.3 (2H, q, H<sup>e</sup>), 2.0 (3H, s, H<sup>g</sup>), 1.7 (2H, m, H<sup>b</sup>); 1.2 (9H, t, H<sup>i</sup>); 1.1 (3H, s, H<sup>f</sup>), 0.6 (2H, t, H<sup>a</sup>)

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  [ppm]: - 46.5 (Aceton- $d_6$ )

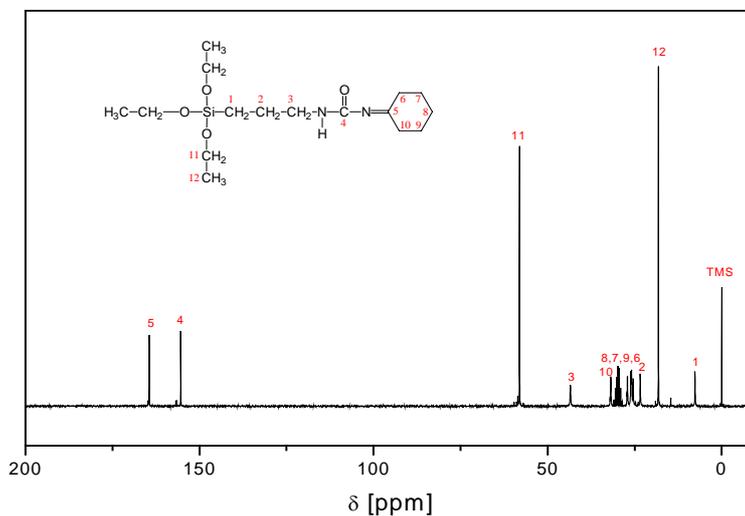
MS (120 eV, CI-Methode)  $m/z$ = 335 ( $\text{M}^++1$ , 18.70%); 289 ( $\text{M}^++1-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 49.52%); 248 ( $\text{M}^++1-\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ , 100%); 202 (298-  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ , 32.40%), 88 ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO} +1$ , 13.20%)

Charakterisierung ICPTES-Cyclohexanonoxim-Addukt:



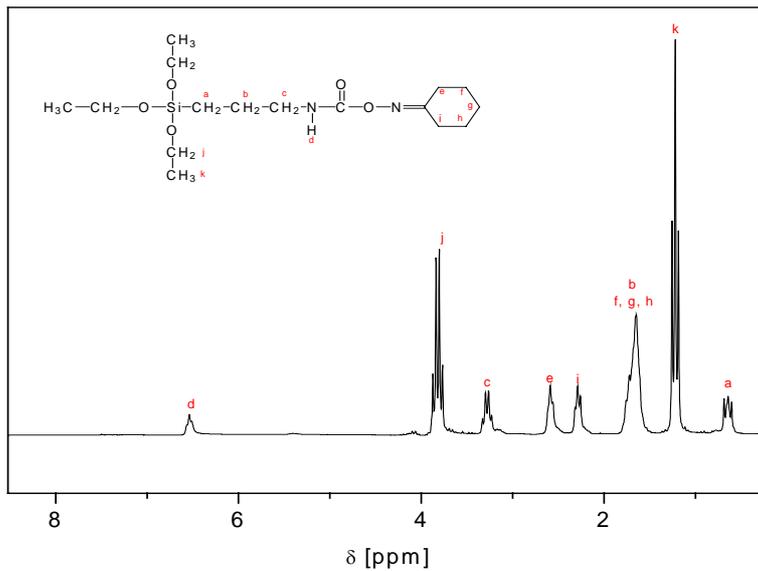
**Abbildung A.16:** FT-IR-Spektrum (ATR) des ICPTES-Cyclohexanonoxim-Adduktes.

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3340 (NH, m); 2970-2880 ( $\text{CH}_2$ ,s); 1726 (NH-CO,s); 1502 (NH-CO-NR<sub>2</sub>, s), 1070 (Si-OR, vs)



**Abbildung A.17:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des ICPTES-Cyclohexanonoxim-Adduktes; Aceton-d<sub>6</sub>.

$\delta$  [ppm] Aceton-d<sub>6</sub>: 164.4 (1C, C<sup>5</sup>); 155.4 (1C, C<sup>4</sup>); 58.1 (3C, C<sup>11</sup>); 43.4 (1C, C<sup>3</sup>); 31.9 (1C, C<sup>10</sup>), 27.0 (1C, C<sup>8</sup>), 25.9 (1C, C<sup>7</sup>), 25.8 (1C, C<sup>9</sup>), 25.5 (1C, C<sup>6</sup>), 23.4 (1C, C<sup>2</sup>); 18.2 (3C, C<sup>12</sup>), 7.6 (1C, C<sup>1</sup>)



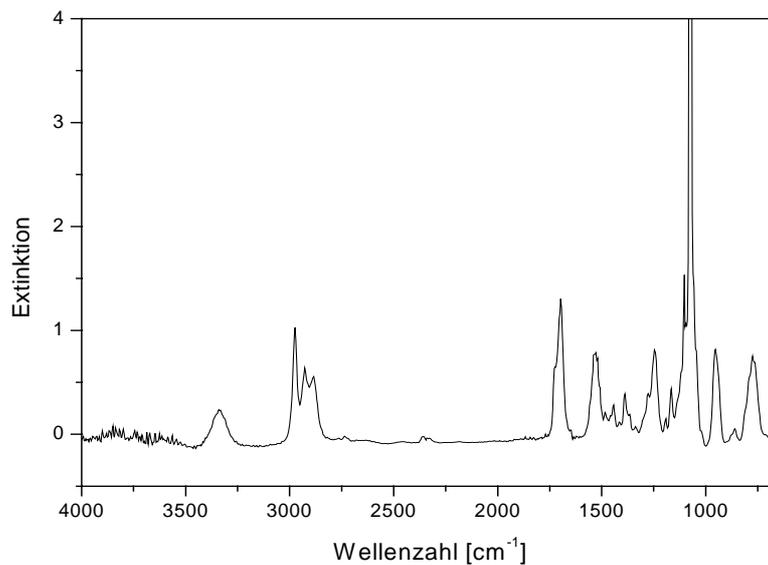
**Abbildung A.18:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des ICPTES-Cyclohexanonoxim-Adduktes;  $\text{CDCl}_3$

$\delta$  [ppm]  $\text{CDCl}_3$ : 6.5 (1H, m,  $\text{H}^{\text{d}}$ ); 3.8 (6H, q,  $\text{H}^{\text{j}}$ ); 3.2 (3H, m,  $\text{H}^{\text{c}}$ ); 2.6 (2H, m,  $\text{H}^{\text{e}}$ ); 2.3 (2H, m,  $\text{H}^{\text{i}}$ ); 2.0-1.6 (8H, m,  $\text{H}^{\text{b,f,g,h}}$ ); 1.3 (9H, t,  $\text{H}^{\text{k}}$ ); 0.6 (2H, t,  $\text{H}^{\text{a}}$ )

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  [ppm]: - 46.3 (Aceton- $\text{d}_6$ )

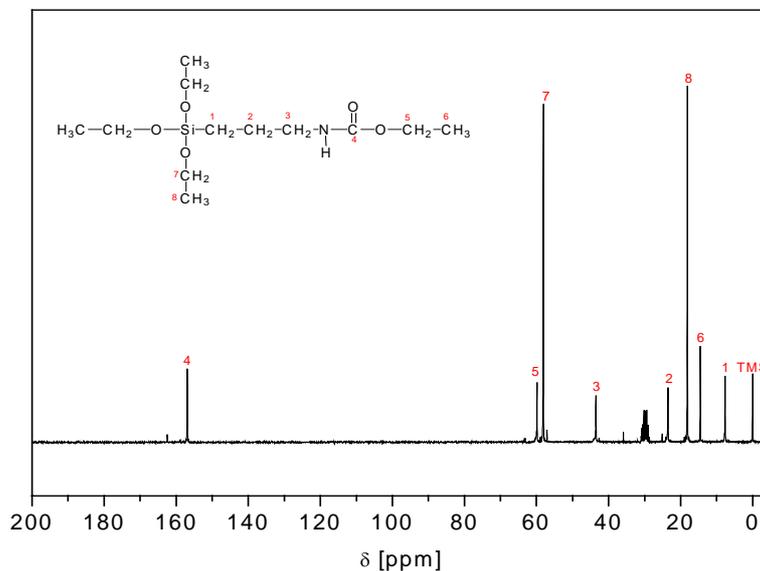
MS (120 eV, CI-Methode)  $m/z$ = 361 ( $\text{M}^+$ , 20.37%); 315 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 37.67%); 248 ( $\text{M}^+ + 1 - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ , 100%); 202 ( $316 - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ , 32.84%); 114 ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO} + 1$ , 17.63%)

Charakterisierung ICPTES-Ethanol-Addukt:



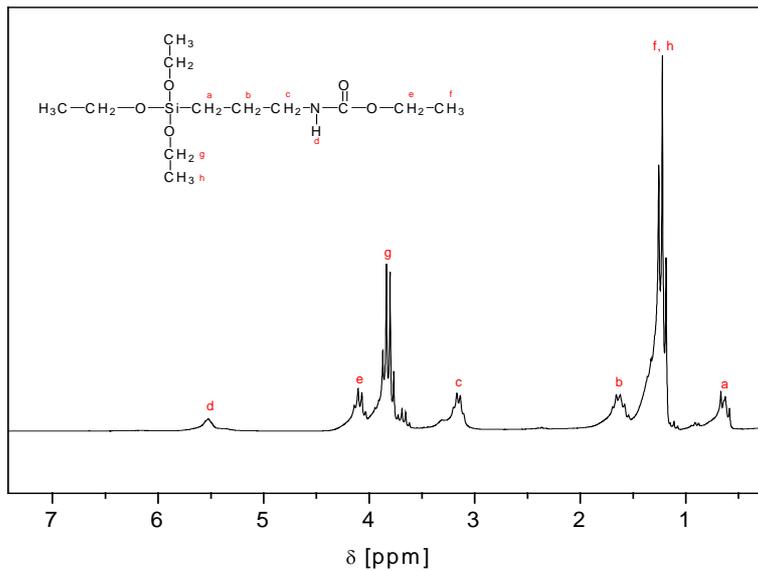
**Abbildung A.19:** FT-IR-Spektrum (ATR) des ICPTES-Ethanol-Adduktes.

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3336 (NH, m); 2970-2880 ( $\text{CH}_2$ ,s); 1696 (NH-CO,s); 1528 (NH-CO-NR<sub>2</sub>, s), 10708 (Si-OR, vs)



**Abbildung A.20:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des ICPTES-Ethanol-Adduktes; Aceton-d<sub>6</sub>.

$\delta$  [ppm] Aceton-d<sub>6</sub>: 156.9 (1C, C<sup>4</sup>); 59.9 (1C, C<sup>5</sup>); 58.1 (3C, C<sup>7</sup>); 43.5 (1C, C<sup>3</sup>), 23.5 (1C, C<sup>2</sup>), 18.2 (3C, C<sup>8</sup>), 14.5 (1C, C<sup>6</sup>), 7.6 (1C, C<sup>1</sup>)



**Abbildung A.21:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ICPTES-Ethanol-Adduktes;  $\text{CDCl}_3$

$\delta$  [ppm]  $\text{CDCl}_3$ : 5.5 (1H, m, H<sup>d</sup>); 4.1 (2H, q, H<sup>e</sup>), 3.8 (6H, q, H<sup>g</sup>); 3.1 (3H, m, H<sup>c</sup>); 2.6 (2H, m, H<sup>e</sup>), 1.2 (11H, m, H<sup>f, h</sup>); 0.6 (2H, t, H<sup>a</sup>)

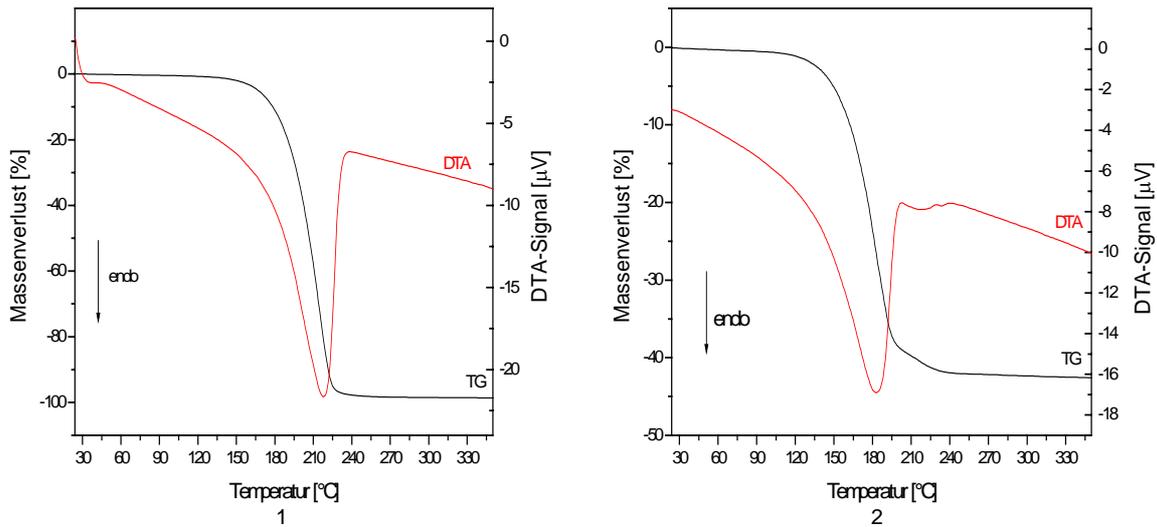
$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  [ppm]: - 46.1 (Aceton- $\text{d}_6$ )

MS (120 eV, CI-Methode)  $m/z$ = 294 ( $\text{M}^++1$ , 11%); 248 ( $\text{M}^++1-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 100%); 202 ( $248-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 6.46%), 46 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 8.5%)

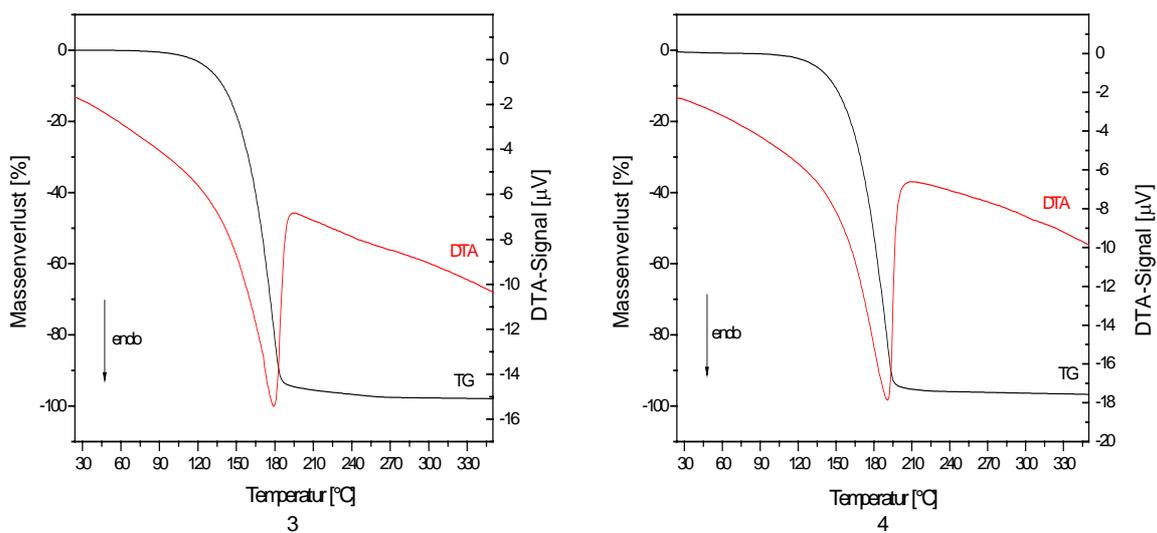
## → Kapitel 6.2.3

Thermoanalytische Messungen

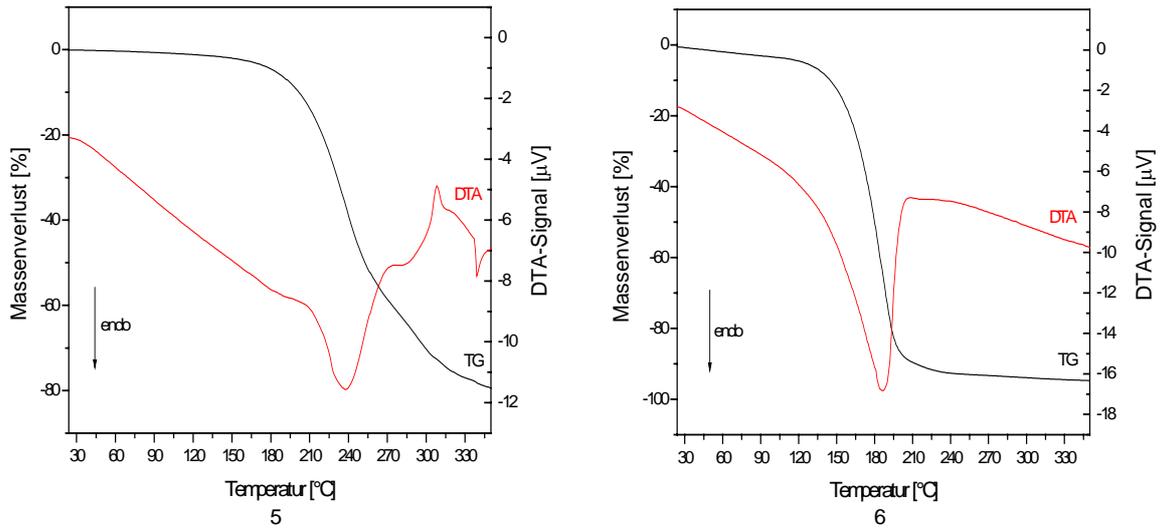
Aufgeführt sind die Thermogramme mit einer Heizrate von 5 K/min, die Thermogramme mit einer Heizrate von 1K/min zeigen lediglich eine Verschiebung der TG und DTA-Kurven zu niedrigeren Temperaturen und sind daher nicht aufgeführt.



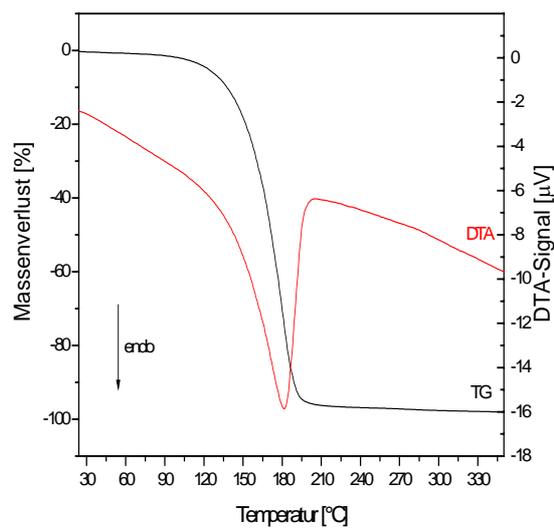
**Abbildung A.22:** DTA/TG-Kurven des ICPTES-Caprolactam-Adduktes (1) und des Acetonoxim-ICPTES-Adduktes (2); Heizrate 5 K/min



**Abbildung A.23:** DTA/TG-Kurven des ICPTES-Triazol-Adduktes (3) und des Dimethylpyrazol-ICPTES-Adduktes (4); Heizrate: 5 K/min



**Abbildung A.24:** DTA/TG-Kurven des ICPTES-Cyclohexanonoxim-Adduktes (5) und des ICPTES-Methylethylketoxim-Adduktes (6); Heizrate: 5 K/min



**Abbildung A.25:** DTA/TG-Kurven des ICPTES-Ethanol-Adduktes; Heizrate: 5 K/min

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] Kasemann, R., Schmidt, H., Arpac, E., Gerhard, V., Geiter E., Wagner G., WO 95/13326, 18.05.1995
- [2] Arpac, E., Krug, H., Müller, P., Oliveira, P. W., Schmidt, H.; Sepeur, S., Werner, B., DE 19746885, 24.06.1999
- [3] Bock, M., *Polyurethane für Lacke und Beschichtungen*, Vincentz-Verlag, Hannover, 1999
- [4] Judeinstein, P., Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, 1996, **6** (4), 511
- [5] Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-Gel-Science, The Physics and Chemistry of Sol Gel-Processing*, Academic, London, 1990
- [6] Iler R.K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979
- [7] Mittal, K.L., *Silanes & other coupling agents*, VSP, Zeist, 1992
- [8] Avnir D., Levy D., Reisfeld R., *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 5956
- [9] Mackenzie J.D., Ulrich D.R., *Sol-Gel-Optics I*, Eds., Proc. SPIE 1328, SPIE, Washington, D.C., 1990
- [10] Mackenzie J.D., *Sol-Gel-Optics II*, Eds., Proc. SPIE 1758, SPIE, Washington, D.C., 1992
- [11] Dunn B., Zink J.I., *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**(6), 903
- [12] Haas, K.-H., Rose, K., *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2003, **5**, 47
- [13] Sandvig, T.C., US 4042749, 04.10.1976
- [14] Schmidt, H., Philipp, G., Seiferling, B., Deichmann, K. in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Int. Conf. on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glass and Composites, 23-27 Februar 1987, San Diego, Kalifornien
- [15] Vaneckhoutte, P., Leclaire, Y., Robert, A., EP 0614957, 14.09.1994
- [16] Yoldas, B.E., Lin, C.C., US 4754012, 28.07.1988
- [17] Philipp, G., Schmidt, H., US 4746366, 24.05.1988
- [18] Yoldas, B.E., Lin, C.C., US 4814017, 21.03.1989
- [19] White, S., Dang, T., Tatman, S., DE 69903582, 16.11.1999
- [20] Schmidt, H.K., Kasemann, R., Wintrich, E., *Mat. Res. Soc. Proc.*, 1994, **346**, 915
- [21] Schmidt, H., Kasemann, R., *New J. Chem.*, 1994, **18**, 1117
- [22] Kasemann, R., Brück, S., Schmidt, H., in *Proceedings of the 2nd European Conference on Sol-Gel Technology*, Saarbrücken, Germany, North Holland, Amsterdam, 1991, 353
- [23] Kasemann, R., Schmidt, H., Brück, S., *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* 31-C, 1992, **7**, 75
- [24] Schmidt, H.K., Arpac, E., Schirra, H., Sepeur, S., Jonschker, G., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1998, **519**, 297

- [25] Nass, R., Arpac, E., Glaubitt, W., Schmidt, H., *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, **121**, 370
- [26] Leclaire, Y., DE 69402969, 27.12.1995
- [27] Dittfurth, C., Sepeur, S., Winkler, R.P., Schmidt, H., Jördens, F., Schmidmayer, G., WO 00/36034, 11.12.1998
- [28] Tarshiani, Y.Y., Weber, S.A., EP 0667880, 23.08.1995
- [29] Olson, O.R., Webb, K.K., US 4455205, 01.06.1981
- [30] Gilberts, J., Tinnemans, A.H.A., Hogerheide, M.P., Koster, T.P.M., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1998, **11**, 153
- [31] Hosokawa, N., Yokkaichi, M., Hayama, K., DE 69323787, 10.03.1999
- [32] Gregorovich, B., Hazan, I., Matheson, R.R., Wilczek, L., DE 69605416, 25.03.1998
- [33] Harisiades, P., Clark, K.P., DE 69216893, 22.01.1997
- [34] Surivet, F.S., Lam, T.M., Pascault, J.P., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1991, **29**, 1977
- [35] Surivet, F.S., Lam, T.M., Pascault, J.P., Pham, Q.T., *Macromolecules*, 1992, **25**, 4309
- [36] Betrabet, C., Wilkes, G.L., *Polymer Preprints*, 1992, **32**(2), 286
- [37] Tamami, B.; Betrabet, C., Wilkes, G.L., *Polymer Bull.*, **30**, 1993, 39
- [38] Tamami, B.; Betrabet, C., Wilkes, G.L., *Polymer Bull.*, **30**, 1993, 393
- [39] Wang, B., Wilkes, G.L., *Pure Appl. Chem.*, **A31**(2), 1994, 249
- [40] Wang et al., US 5316855, 31.05.1994
- [41] Wen J., Wilkes, G.L., *J. Inorganic and Organometallic Polymers*, **5**(4), 1995, 343
- [42] Wen J., Vasudevan V.J., Wilkes, G.L., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **5**, 1995, 115
- [43] Mager, M., Kraus, H., Puppe, L., WO 98/38251, 03.09.1998
- [44] Sandrock, J., Schottner, G., DE 199 10876A1, 5.10.2000
- [45] DIN EN ISO 11358, November 1997
- [46] Malzbender, J., *Materi. Sci. Eng.*, **R 36**, 2002, 47
- [47] Johnson, K.L., *J. of Mech. And Phys. Of Solids*, **18**, 1970, 115
- [48] Heermant, C, Dengel, D., *Materialprüfung*, **38**, 1996, 374
- [49] DIN 50359-1, Oktober 1996
- [50] Patzelt, B., Hemmann, U., *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **28**, 1997, 500
- [51] DIN 52347, Dezember 1987
- [52] Brumberger, H., *Modern Aspects of Small-Angle Scattering*, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995
- [53] DIN EN ISO 2409, Oktober 1994
- [54] ASTM D 3359, 2002
- [55] Hoebbel, D., *Leitfaden NMR-Spektroskopie*, Saarbrücken, 2001
- [56] Wicks, D.A., Wicks, Z.W., *Progr. Org. Coat.*, **36**, 1999, 148

- [57] R. Kopp, G. Groegler, H. Hess, E.C. Prolingheuer, *Angewn. Makromol. Chem.*, **223**, 1994, 61
- [58] Engbert, T., König, E., Jürgens, E., *Farbe & Lack*, **7**, 1996, 51
- [59] Oertel, G., *Kunststoff-Handbuch: Polyurethane*, Hanser-Verlag, München, 1993
- [60] Wicks, Z., *Progr. Org. Coat.*, **3**, 1981, 73
- [61] *5.Freiburger Polymer-Kongreß*, Schütze, D., Bayer AG, 7.07.2001
- [62] Katsamberis, D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1990, 2059
- [63] McBride, R., *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **65**, 1982, 257
- [64] Huang, Y., Chu, G., Nieh, M., Jones, F.N., *J. Coat. Technol.*, **67** (842), 1995, 33
- [65] Kothandaraman, H., Thangavel, R., *Angewand. Makromol. Chem.*, **207**, 1993, 93
- [66] Carlson, G.M., Neag, C.M., Kuo, C., Provder, T., ed. Frisch, K.C., Klempner, D., *Advances in Urethane Science & Technology*, **9**, Technomic, Lancaster, 1984, 47
- [67] Kuo, C., Provder, T., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **59**, 1988, 474
- [68] Provder, T., Neag, C.M., Carlson, G.M., Kuo, C., Holsworth, R.M., ed. Johnson, Gill, P.S., *Analytical Calorimetry*, **5**, Plenum Press, New York, 1984, 377
- [69] Anagnostu, T., Jaul, E., *J. Coat. Technol.*, **53** (673), 1981, 35
- [70] Kodomenos, P.I., Dervan, A.H., Kresta, J., *J.Coat. Technol.*, **54** (687), 1982, 43
- [71] Mohanty, S., Krishnamurti, N., *Eur. Polym. J.*, **34**, 1998, 77
- [72] Griffin, G.R., Willwerth, L.J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div.*, 1962, **1**(4), 265
- [73] Cholli, A., Koenig, J., Sun, T., Zhou, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1983, 3497
- [74] Nasar, A.S., Subramani, S., Radhakrishnan, G., *J. of Polym. Chem. A*, **37**, 1999, 1815
- [75] Hemminger, W.F., Cammenga, H.K., *Methoden der thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, 1989
- [76] Levine, A.W., Fech, J., *J. Org. Chem.*, **37**, 1972, 1500
- [77] Wicks, D.A., Wicks, Z.W., *Progr. Org. Coat.*, **43**, 2001, 131
- [78] Flood, L.A., Gupta, R.B., Iyengar, R., Ley, D.A., Pai, V.K., US 5792866, 11.08.1998
- [79] Nasar, A.S., Subramani, S., Radhakrishnan, G., *Polym. Int.*, **48**, 1999, 614
- [80] Hummel, D.O., *Atlas der Kunststoff-Analyse*, Hanser-Verlag, München, 1968
- [81] Mirgel, V., Nachtkamp, K., *Farbe & Lack*, **12**, 1983, 928
- [82] Singer, W., Nowak, M., ,EP 36289, 10.03.1981
- [83] Bossert, E.C., Ranbom, W., Larkin, W.A., EP 665854, 10.03.1999
- [84] Blank, W.J. , He, Z.A., Picci, M.E., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **79**, 1998, 399
- [85] Ashani, Y., Usui, T., Kuroki, S., JP4292675, 19.03.1991
- [86] Hagio, S., Kawachi, Y., US 4524104, 26.07.1982
- [87] Bach, H., Gürtler, C., Nowak, S., *Farbe & Lack*, **4**, 2002, 30
- [88] Hollemann, A.F., Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1985

- [89] Produktbroschüre der Bayer AG, Desmophen<sup>®</sup> und Desmodur<sup>®</sup>-Typen
- [90] DIN EN ISO 2409, Oktober 1994
- [91] ASTM D 3359, 2002
- [92] Kuchling, H., *Taschenbuch der Physik*, Hanser Verlag, 2001
- [93] Fink-Jensen, P., *Pure and Applied Chemistry*, **10**, 1965, 241
- [94] May, M., Fröhlich, F., Grau, P., Grellmann, W., *Plaste und Kautschuk*, **30**, 1965, 149
- [95] Bückle, H., *Mikrohärteprüfung und ihre Anwendung*, Stuttgart, Berliner Union, 1965
- [96] Malzbender, J., de With, G., den Toonder, J.M.J., *Thin Solid Films*, **372**, 2000, 134
- [97] Geiter, E., Dissertationsschrift, Universität des Saarlandes, 1997
- [98] Selwood, A., *Wear*, **4**, 1961, 311
- [99] Klinke, E., Kordisch, M., Kunz, G., Eisenbach, C.D., *Farbe & Lack*, **4**, 2002, 54
- [100] Malzbender, J., de With, G., *Surf. Coat. Technol.*, **135**, 2001, 202
- [101] Doerner, M.F., Nix, W.D., *J. Mater. Res.*, **1**(4), 1986, 601
- [102] Matthei-Schulz, E., Vettors, H., Saunders, S., *Materialprüfung*, **41** (4), 1999, 144
- [103] Malzbender, J., *Materi. Sci. Eng.*, **R 36**, 2002, 47
- [104] Pharr, G.M., *Mat. Sci. and Eng.*, **A 253**, 1998, 151
- [105] Mogami, T., Kawashima, H., Deguchi, H.S.N., De 3335557, 02.08.1984
- [106] Ulrich, H., *Chemistry & Technology of Isocyanates*, John Wiley & Sons, 1996, 2
- [107] Bauer, F., Sauerland, V., Gläsel, H.-J., Ernst, H., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Marquardt, B., Mehnert, R., *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 2002, 546
- [108] Levine, A.W., Fech, J., *J. Org. Chem.*, **37**, 1972, 2455
- [109] Bauer, G., Haeberle, K., Baumstark, R., Bott, K., US5143987, 12.08.1992
- [110] Lagaly, G., Schulz, O., Zimehl, R., *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1997
- [111] Brezesinski, G., Mögel, H.-J., *Grenzflächen und Kolloide*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg-Berlin-Oxford, 1993
- [112] Produktbroschüre der Bayer AG, Levasil<sup>®</sup>-Kieselsole
- [113] Beaucage, G., Schaefer, D.W., *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174**, 1994, 797
- [114] Beaucage, G., *J. Appl. Cryst.*, **28**, 1995, 717
- [115] Schmidt H., Arpac, E., Schirra, H., Sepeur, S., Jonschker, G., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **519**, 1998, 297
- [116] Guth, E., *J. Appl. Phys.*, **15**, 1945, 20