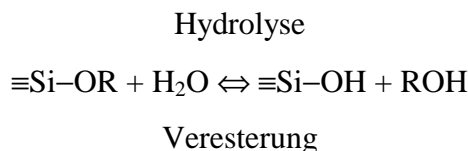


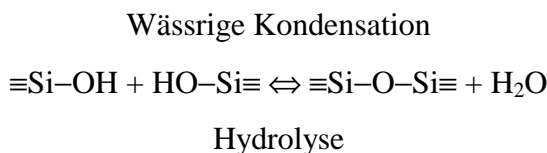
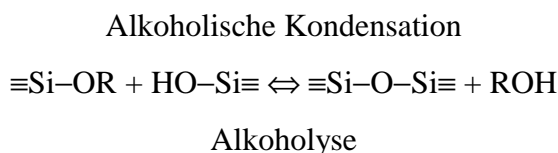
7 Charakterisierung von Sol-Gel-Materialien

7.1 Einleitung

Sol-Gel-Materialien (Silikatgele) werden meistens durch die Hydrolyse von monomeren tetrafunktionellen Alkoxiden durch saure (z. B. HCl) oder basische (z. B. NH₃) Katalyse hergestellt:



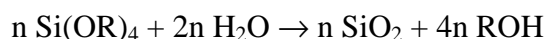
Zwei partiell hydrolysierte Moleküle können miteinander reagieren (Kondensation):



Durch weiterführende Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen entstehen neben polymeren Si-Ketten und -Ringen auch Verzweigungen und Netzwerke. Die Anzahl der vorhandenen Si-O-Si-Brücken wird durch die Bezeichnung Qⁿ wiedergegeben (n = 0-4).

Wasser und Alkoxysilane sind nicht miteinander mischbar, so dass Alkohole oft als Homogenisierungsmittel zugesetzt werden. Dadurch wird die gesamte Hydrolyse vereinfacht, aber auch die Veresterung und Depolymerisation unterstützt. Es können aber auch ohne Alkoholzugabe Gele hergestellt werden, da die bei der Hydrolyse entstehende Menge an Alkohol (ROH) als Nebenprodukt ausreicht. Das Verhältnis von Wasser zu Silizium kann bei der Herstellung von 1 bis 50 und die Konzentration der Säure oder Base von 0,01 bis 7 M, je nach gewünschtem Produkt (Gele, Filme, Fasern oder Pulver), variieren.

Bei einem Verhältnis von 2 kann die Hydrolyse und Kondensation komplett bis zum anhydrierten Silikat gehen:



Bei einer geringeren Wasserzugabe werden dagegen nicht alle vier Si-Bindungen zum Netzwerk verbaut.

Wird die Hydrolyse in Lösungen, die einen pH-Wert unter 7 besitzen, durchgeführt, ist Si(OH)_4 die überwiegend gebildete Spezies. In diesem pH-Bereich findet neben der Hydrolyse eine Kondensation statt, wobei aber die Hydrolyse vorherrscht. Liegt das Wasser-Si-Verhältnis über dem Wert 4, so ist die Hydrolyse schnell vollständig. Danach erfolgt die Kondensation zwischen komplett hydrolysierten Spezies. Diese irreversible Reaktion liefert schwach verzweigte lineare Strukturen. Eine Si–O–Si-Rehydrolyse ist nicht möglich. Dadurch können keine Monomere mehr entstehen, die eine Möglichkeit zur Restrukturisierung eröffnen würden.

Wird die Hydrolyse mit stöchiometrischen Mengen von Wasser (Verhältnis kleiner als 4) durchgeführt, so tritt die Kondensation ein bevor die Hydrolyse vollständig ist. In diesen Lösungen findet vor allem ein Cluster-Cluster-Wachstum statt.

Bei Lösungen mit einem pH-Wert über 7 und einem Wasser-Si-Verhältnis größer als 4 läuft die Hydrolyse schnell und komplett ab und durch die auftretende Si–O–Si-Rehydrolyse können auch Monomere (vor allem Q^1) vorliegen. Damit wird ein Cluster-Monomer-Wachstum möglich und kompakte kugelförmige Strukturen können entstehen. Eine weitere Hydrolyse der bereits vollständig hydrolysierten Spezies Si(OH)_4 führt zu anionischen Verbindungen:



Dabei ist SiO(OH)_3^- die dominierende Spezies.

In den Lösungen, die einen pH-Wert von 3 bis 8 besitzen, können alle beschriebenen Strukturen entstehen. ^[165]

Die Viskosität saurer Si-haltiger Lösungen steigt mit der Zeit merklich an, bis diese schließlich ein Gel bilden. Diese Gele sind jedoch nur äußerlich mit organischen Polymeren vergleichbar, da sie auf völlig andere Art und Weise gebildet werden. Nach Iler ^[166] findet die wässrige Polymerisation in drei Schritten statt:

- 1) Polymerisation von Monomeren zu Partikeln
- 2) Partikelwachstum
- 3) Vernetzen der Partikel zu Ketten, dann zu Netzwerken, die schließlich zu einem Gel verdicken.

Die Kondensation läuft so ab, dass die Zahl der Si–O–Si-Bindungen maximiert und die Zahl der terminalen OH-Gruppen minimiert wird.

Viele Untersuchungen haben gezeigt, dass die Veränderungen der Synthesebedingungen (Verhältnis Wasser : Si, Katalysatortyp und Konzentration, Lösungsmittel, Temperatur und Druck) Änderungen der Struktur und Eigenschaften der Polysilikate hervorrufen. Die Eigenschaften der Sole werden durch die Größenverteilung, den Grad der Aggregation, die Form und die Porosität der in den entsprechenden Lösungen enthaltenen Teilchen beeinflusst. So liefert die Hydrolyse von TEOS mit einem Wasser-Si-Verhältnis von 1-2 und 0.01 M HCl ein viskoses Sol, aus welchem bei Alterung an der Atmosphäre spinnbare Fäden (Leiterpolymere) gezogen werden können. ^[167-169]

Liegt das Wasser-Si-Verhältnis über 2 und/oder eine Base wird dazugegeben, so entsteht eine Lösung, die bei gleicher Viskosität keine spinnbaren Fäden liefert, da die Polymere hier als diskusförmige Partikel vorliegen. ^[167, 169]

Säure-katalysierte Reaktionen mit kleinem Wasser-Si-Verhältnis liefern im allgemeinen schwach verzweigte, polymerähnliche Sole während Basen-katalysierte Reaktionen mit großem Wasser-Si-Verhältnis hochkondensierte, partikuläre Sole bilden. Alle dazwischenliegenden Verhältnisse führen zu Strukturen, die zwischen beiden Extremen eingeordnet werden können.

Organisch modifizierte Silikate (Ormosile und Ceramere) stellen Hybridsysteme aus verschieden substituierten Alkoxiden dar. ^[170-173] Eine Kombination von Tetraalkoxysilanen mit alkylsubstituierten und organisch funktionalisierten Alkoxysilanen ($-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_2-\text{CHO}$) liefert Silikatverbindungen mit einzigartigen Eigenschaften. ^[120, 121] Ist die organofunktionelle Gruppe polymerisierbar, z. B. ein Epoxid, kann man neben einem anorganischen auch ein organisches Netzwerk erzeugen. ^[174] Mit diesen Hybridsystemen wird eine enorme Vielfalt an chemischen und strukturellen Modifikationen möglich.

Weitere Anwendungen der Sol-Gel-Materialien finden sich in der Herstellung von dünnen Filmen, Beschichtungen, Membranen, von mesoporöse Substanzen für Katalysator-Trägermaterialien, Adsorptionsmitteln sowie bei der Faserherstellung.

7.2 AF⁴-Untersuchungen

Mit Hilfe der AF⁴ wurden zwei Sol-Gel-Materialien untersucht, die gleiche Zusammensetzungen (TEOS, Wasser, HNO₃, Ethanol) aufwiesen, sich aber durch das Verhältnis von Wasser zu Silizium unterschieden. Die Lösung S 48 enthielt eine dreifach größere Menge an Wasser, so dass ein Unterschied im Reaktionsmechanismus, der Reaktionsgeschwindigkeit und den entstehenden Produkten zu beobachten sein sollte (s. theoretische Grundlagen). Die Reaktion wurde durch eine saure Hydrolyse gestartet und die Proben zu bestimmten Zeitpunkten mittels der AF⁴ gemessen, um den Verlauf der Polymerisation (Vernetzung) zu bestimmen. Die Untersuchungen endeten, wenn die Proben vollständig vergelt waren. Für die Messungen wurde THF als Eluens eingesetzt und ein Programm gewählt, in dem der Querfluss nach 3 min von 1,46 ml/min (\equiv 60%) linear auf Null (in 9 min) verringert wurde. Die Detektion erfolgte mittels ELSD.

Wie aus den beiden Darstellungen (Abb. 37) gut zu erkennen ist, entstanden erst nach einer gewissen Zeit nachweisbare hochmolekulare Verbindungen (8. Tag). Da die im AF⁴-System eingesetzte Membran eine Porengröße von 5 kDa hatte, waren in dem sehr intensiven Peak bei 1 ml alle Verbindungen enthalten, die eine größere Molmasse als 5 kDa aufwiesen. Eine Verbreiterung dieses Peaks mit der Zeit deutete auf die Entstehung von höhermolekularen Verbindungen (Oligomeren) hin, die dann durch weitere Hydrolyse und Kondensation zu hochmolekularen Strukturen (Polymeren) umgesetzt wurden (Entstehung der breiten Peaks bei ca. 10 ml bei gleichzeitiger Abnahme des ersten Peaks).

Der Unterschied des Wasser-Si-Verhältnisses zwischen den Proben S 48 (großer Wassergehalt) und S 50 kommt in dem anderen zeitlichen Verlauf der Reaktion zum Ausdruck. Bei der Probe S 48 entstanden nach einer bestimmten Zeit Verbindungen mit einer breiten Molmassenverteilung (bei ca. 10 ml). Der dafür charakteristische Peak wurde im Laufe der Zeit zwar intensiver und breiter, behielt aber seine Form und Lage bei. Daraus konnte man schlussfolgern, dass sich die Molmassen der einmal entstandenen Polymere nicht mehr veränderten, sondern nur die Menge an gebildeten Polymeren zunahm. Ob zusätzlich eine Depolymerisation durch den Wasserüberschuss auftrat, kann nicht beurteilt werden.

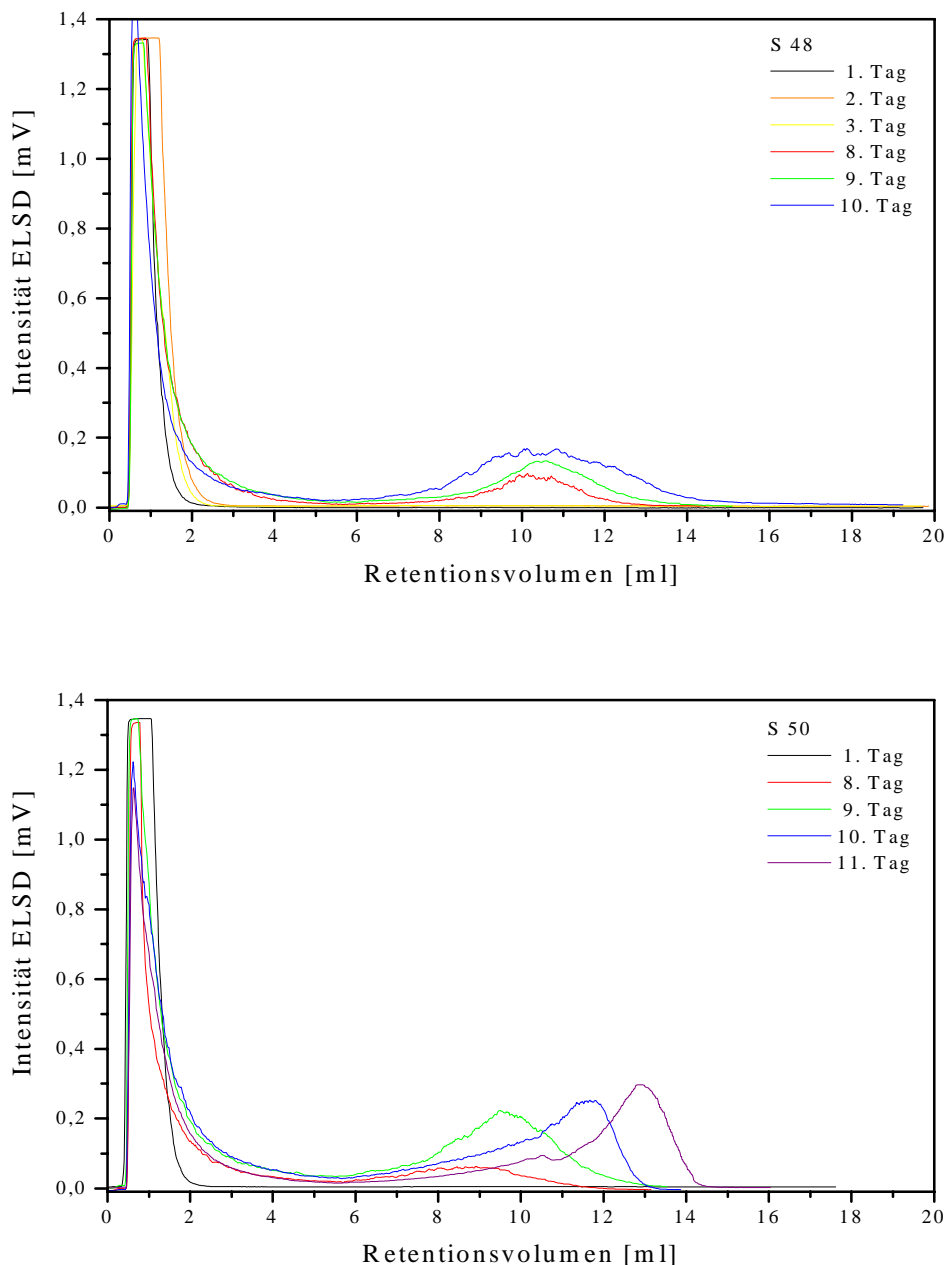


Abb. 37 AF^4 -Untersuchungen der Sol-Gel-Materialien in THF zu verschiedenen Zeitpunkten

Im Gegensatz dazu war bei der Probe S 50 eine starke Verschiebung des Peaks zu sehr hohen Molmassen im Laufe der Messungen zu beobachten. Das deutet auf eine kontinuierliche Kondensation bis zum Gelpunkt hin.

Die vorliegenden Untersuchungen belegen, dass bei den beiden Proben unterschiedliche Reaktions- und Wachstumsmechanismen vorgelegen haben müssen, die auf dem unterschiedlichen Wasser-Si-Verhältnis beruhten. Eine Aussage über die entstandenen Strukturen der hochmolekularen Verbindungen konnte anhand der AF^4 -Messungen jedoch nicht getroffen werden.