

RAMAN-SPEKTROSKOPIE
HYBRIDPOLYMERER SOL-GEL-MATERIALIEN:
VOM SOL BIS ZUR SCHICHT

Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Karine Gigant
aus Lyon (Frankreich)

Würzburg 2005

Eingereicht am :

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:
 2. Gutachter:
- der Dissertation

1. Prüfer:
 2. Prüfer:
 3. Prüfer:
- des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

INHALTSVERZEICHNIS	i
<i>Verzeichnis der Abkürzungen</i>	vi
I. EINLEITUNG	1
II. KENNTNISSTAND UND VORARBEITEN	3
II-1. Der Sol-Gel-Prozeß	3
II-2. Anorganisch-organische Hybridmaterialien	4
II-2.1. Überblick und Klassifikation	4
<i>II-2.1.1. Klasse 1: Nanokomposite</i>	4
<i>II-2.1.2. Klasse 2: nanostrukturierte Hybridmaterialien</i>	5
II-2.2. Die Werkstoffklasse der hybriden Polymeren	7
<i>II-2.2.1. Definition</i>	7
<i>II-2.2.2. Hybride Polymere für die Oberflächenveredelung</i>	9
II-3. Charakterisierungsmethoden für die Hybridmaterialien	10
II-3.1. Überblick	10
II-3.2. Raman versus IR	10
<i>II-3.2.1. Anwendungen</i>	10
<i>II-3.2.2. Vermessung von Dünnschichten</i>	11
II-3.3. Raman-spektroskopische Studien an Sol-Gel-Materialien	11
II-3.4. Theorie der Raman-Spektroskopie	13
<i>II-3.4.1. Grundlagen des Raman-Effektes</i>	13
<i>II-3.4.2. Quantenmechanische Beschreibung</i>	14
<i>II-3.4.3. Klassische Beschreibung</i>	15
<i>II-3.4.4. Depolarisationsgrad ρ</i>	17
II-3.5. FT-Raman-Spektroskopie	18
II-3.6. Konfokale Mikro-Raman-Spektroskopie (MRS)	19
<i>II-3.6.1. Anwendungen</i>	19
<i>II-3.6.2. Technische Grundlagen</i>	20
<i>II-3.6.3. Theoretische räumliche Auflösung</i>	21

III. AUFGABENSTELLUNG	23
IV. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	24
IV-1. Schwingungsanalysen und Referenzmessungen	24
IV-1.1. Vorarbeiten	24
IV-1.2. Schwingungsanalysen	24
IV-1.3. Schwingungsspektroskopische Zuordnungen (VTES und ATES)	25
IV-1.4. Rotationsisomerie γ-funktionalisierter Propyltrimethoxysilane	28
IV-1.5. Selektive Hydrolyse und Anhydridringspaltung von TESSA	32
IV-2. FT-Raman-spektroskopische Studie vom Sol bis zum Xerogel	35
IV-2.1. Hydrolyse und Kondensation des reinen Vinyltriethoxysilans	35
<i>IV-2.1.1. In-situ Verfolgung der Hydrolyse</i>	35
<i>IV-2.1.2. Identifizierung der ersten Kondensationsprodukte</i>	37
<i>IV-2.1.3. Spontane Zyklisierung vinylfunktionalisierter T^8-Würfel</i>	39
<i>IV-2.1.4. Kondensation im Gelzustand</i>	44
IV-2.2. Hydrolyse und Kondensation von VTES / TEOS-Mischungen	51
<i>IV-2.2.1. Einsatzbereich der untersuchten Formulierungen</i>	51
<i>IV-2.2.2. Kinetische Aspekte</i>	52
<i>IV-2.2.3. Lage der T^3/Q^3-Bande und VTES / TEOS-Verhältnis</i>	53
IV-3. Experimentelle Randbedingungen für konfokale Raman- mikrospektroskopische Untersuchungen an dünnen Schichten	56
IV-3.1. Fluoreszenz	56
IV-3.2. Eingesetzte Substrate	57
IV-3.3. Einfluss der instrumentellen Parameter auf die Raman-Intensität ..	60
IV-3.4. Tatsächliche axiale Auflösung	61
IV-4. Konfokale Raman-mikrospektroskopische Untersuchungen des anorganischen Netzwerks	64
IV-4.1. Vorbemerkung	64
IV-4.2. Lage der $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_x)$-Bande im Raman-Spektrum	64
IV-4.3. Schicht- und Volumeneigenschaft	66
IV-4.4. Kontrolle des Kondensationsgrades	69

IV-5. Konfokale Raman-mikrospektroskopische Untersuchungen der organischen Vernetzung	71
IV-5.1. Thermisch-härtende Systeme	71
<i>IV-5.1.1. Bildung des polyetherartigen Netzwerkes</i>	71
<i>IV-5.1.2. Die Anhydridhärtung</i>	74
IV-5.2. UV-härtende Schichtsysteme	80
<i>IV-5.2.1. Radikalische Polymerisation</i>	80
<i>IV-5.2.2. Thiol-En-Addition</i>	86
IV-6. Mechanische Eigenschaften hybridpolymerer Schichten	90
IV-6.1. Mikrohärte-Messungen	90
<i>IV-6.1.1. Bestimmung der Mikrohärte</i>	90
<i>IV-6.1.2. Mikrohärte der hybridpolymeren Schichten</i>	92
<i>IV-6.1.2.1- Thermisch-härtende Schichtsysteme</i>	92
<i>IV-6.1.2.2- UV-härtende Schichtsysteme</i>	93
IV-6.2. Abriebbeständigkeit	95
IV-6.3. Schichthaftungseigenschaften	96
<i>IV-6.3.1. Problemstellung</i>	96
<i>IV-6.3.2. TEM- und REM-Aufnahmen</i>	99
IV-7. Verknüpfung spektraler Informationen mit Materialeigenschaften	103
IV-7.1. Vorbemerkung	103
IV-7.2. Thermisch-härtbare Schichtsysteme auf GPTMS / TESSA-Basis ..	103
IV-7.3. UV-härtbare Schichtsysteme auf VTES / TEOS-Basis	105
IV-7.4. UV-härtbare Schichtsysteme auf VTES / MPTMS-Basis	106
IV-8. Bewitterungsbeständigkeit von hybridpolymeren Schichten	108
IV-8.1. Problemstellung	108
IV-8.2. Beschreibung der Untersuchungen	108
IV-8.3. Ergebnisse der Bewitterungsversuche	109
<i>IV-8.3.1. Quantitative Erfassung der Schichtvergilbung</i>	109
<i>IV-8.3.2. Visuell-phänomenologische Auswertung der Schäden</i>	109
<i>IV-8.3.3. Korrelation zwischen Gelbgrad und Raman-Spektrum</i>	113
<i>IV-8.3.4. Entwicklung der Mikrohärte</i>	115

IV-8.3.5. Einfluss von Lichtstabilisatoren.....	116
V. ZUSAMMENFASSUNG / SUMMARY	124
VI. EXPERIMENTELLER TEIL	134
VI-1. Chemikalien und Substrate	134
VI-1.1. Silane und Metallalkoxide.....	134
VI-1.2. Sonstige Chemikalien und Additive.....	135
VI-1.3. Substrate.....	135
VI-2. Spektroskopische Methode	137
VI-2.1. FT-Raman-Spektroskopie.....	137
VI-2.2. Konfokale Mikro-Raman-Spektroskopie.....	138
VI-2.3. FT-IR-Spektroskopie.....	139
VI-2.4. ¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Spektroskopie	139
VI-2.5. ²⁹ Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie	139
VI-3. Synthese	140
VI-3.1. Selektive Hydrolyse und Anhydridringspaltung von TESSA	140
VI-3.2. Hydrolyse des reinen VTES.....	140
VI-3.3. Rekristallisation der OVOS-Kristalle.....	141
VI-3.4. Synthese von VTES / TEOS-Mischungen und Xerogelen	142
VI-3.5. Synthese von TEOS-, MTES-, DMDES-, und TMES-Sole.....	143
VI-3.6. Synthese von hybridpolymeren Schichtsysteme	144
VI-4. Beschichtung und Härtung.....	155
VI-4.1. Beschichtungsverfahren.....	155
VI-4.2. UV-Härtung	156
VI-4.3. Thermische Härtung	156
VI-5. Bestimmung der physikalischen Eigenschaften	156
VI-5.1. Schichtdickenbestimmung	156
VI-5.2. Mikrohärtemessung.....	156
VI-5.3. Abriebbeständigkeit	157
VI-5.4. Adhäsion	157

VI-5.5. Optische Eigenschaften der Substrate	158
VI-5.6. Optische Eigenschaften der hybridpolymeren Schichten.....	158
VI-6. Elektronenmikroskopie	159
VI-6.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	159
VI-6.2. Transmissionelektronenmikroskopie (TEM).....	159
VI-6.3. Anfertigung der Querschnitte	159
VI-7. Künstliche Bewitterung.....	159
VI-7.1. Suntest®	159
VI-7.2. QUV-B Test	160
VI-7.3. Bestimmung des Gelgrades.....	160
<i>ANHANG A</i>	<i>161</i>
<i>ANHANG B</i>	<i>162</i>
<i>LITERATUR</i>	<i>164</i>
<i>DANK</i>	
<i>ERKLÄRUNG</i>	
<i>LEBENS LAUF</i>	

VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN

Allgemeine Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Abs.	Abschnitt
Anh.	Anhang
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCD	Charge Couple Device
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
exp.	experimenteller Wert
h	Hydrolysenrate
HEK	Labor-Bezeichnung der untersuchten Solrezepturen
IPC	Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg
ISC	Fraunhofer-Institut für Silicatforschung
KG	Labor-Bezeichnung der untersuchten Solrezepturen
KSK	Labor-Bezeichnung der untersuchten Solrezepturen
LP	Löslichkeitsparameter
min	Minute
NA	numerische Apertur
ORMOCER [®]	Organically Modified Ceramics (Markenzeichen der Fraunhofer Gesellschaft)
PI	Photoinitiator
POSS	Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane
PZT	Pb(Zr,Ti)O ₃ – Blei-Zirkonat-Titanat
REM	Raster-Elektronenmikroskopie
Tab.	Tabelle
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

Spektroskopische Abkürzungen

asym	antisymmetrisch
FT-	Fourier Transformations-
IR	Infrarot
λ_a	Laseranregungswellenlänge für die Raman-Messungen
NMR	Kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
MRS	Konfokale Mikro-Raman-Spektroskopie
ppm	parts per million
S / N	signal to noise ratio (Signal-Rausch-Verhältnis)
sym	symmetrisch
TEM	Transmission-Elektronenmikroskopie
UV	Ultraviolett
VACP / MAS	Variable Amplitude Cross Polarization / Magic Angle Spinning
δ (NMR)	chemische Verschiebung
δ (Raman)	Deformationsschwingung („bending“)
ν	Streckschwingung
ω	Kippschwingung („wagging“)
ρ	Pendelschwingung („rocking“)
τ	Torsionsschwingung („twisting“)
sciss.	Scherenschwingung („scissoring“)

Kurzbezeichnungen der chemischen Edukte und Substrate

Ein Überblick über die verwendeten Edukte befindet sich in Kap. VI-1 Seite 134-135.

APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
APTMS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
ASB	Aluminium-sekundär-butylat
ATES	Allyltriethoxysilan
BSA	Bernsteinsäureanhydrid
CR39 [®]	Poly(Diethylenglycol-bisallylcarbonat)
cod	Cyclo-Octa-1,5-Dien
DMDES	Dimethyldiethoxysilan
DPEPA	Dipentaerythritol-Pentaacrylat

DPhDES	Diphenyldiethoxysilan
EtOH	Ethanol
ETMS	Ethyltrimethoxysilan
GPTMS	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan
GPTES	3-Glycidoxypropyltriethoxysilan
HCl	Salzsäure
HDDA	Hexandiol-Diacrylat
MeOH	Methanol
MEPTMS	3-Mercaptopropyltrimethoxysilan
MI	N-methylimidazol
MPTMS	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
MTES	Methyltriethoxysilan
MTMS	Methyltrimethoxysilan
OVOS	Octavinyl-octasilsesquioxan
PC	Polycarbonat
PhTMS	Phenyltrimethoxysilan
PET	Poly(ethylenterephthalat)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PTMS	Propyltrimethoxysilan
PTU	Poly(thiourethan)
TEOS	Tetraethoxysilan
TESSA	3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid
TMES	Trimethylethoxysilan
TMPTA	Trimethylolpropan-Triacrylat
TMS	Trimethoxysilan
TMOS	Tetramethoxysilan
TCSM	3-(Trichlorsilyl)propylmethacrylat
Vi	Vinyl
VTES	Vinyltriethoxysilan
ZTP	Zirkonium-tetrapropylat

I. EINLEITUNG

Der Raman-Effekt wurde 1928 von dem indischen Physiker C. V. Raman (1888 – 1970, Nobelpreis 1930) entdeckt. Er beobachtete, dass „in allen Fällen, in denen Licht an Molekülen in staubfreien Flüssigkeiten oder Gasen gestreut wird, die normale diffuse Strahlung mit der selben Wellenlänge wie der einfallende Strahl von einer modifizierten Streustrahlung mit verminderter Frequenz begleitet wird“ [1]. Die dadurch neu entstandene spektroskopische Methode konnte vorteilhaft für molekulare Strukturuntersuchungen angewendet werden.

Aufgrund praktischer und finanzieller Fragen wurde der Einsatz der Raman-Spektroskopie eine Zeit lang zugunsten der Infrarotspektroskopie vernachlässigt. In den letzten Jahrzehnten wurde ein erneutes Interesse an der Raman-Spektroskopie, insbesondere durch die Entwicklung leistungsfähigerer monochromatischer Lichtquellen, empfindlicherer Detektoren und durch den Fortschritt der Computertechnik, hervorgerufen.

Die Fourier-Transformations-Raman-Spektroskopie hat sich als einfache und schnelle analytische Routinemessung bereits bewährt. Daneben wurden weitere Raman-spektroskopische Techniken wie die konfokale Mikro-Raman-Spektroskopie (MRS), SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) und nichtlineare kohärente Raman-Spektroskopie (z. B. *Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy*, CARS) entwickelt, die sich zur spezifischen physikalisch-chemischen Untersuchung eignen. Daher wird die Raman-Spektroskopie zunehmend als Charakterisierungs- bzw. Qualitätssicherungsmethode in vielen Bereichen der modernen Forschung angewendet, sowohl in akademischen Einrichtungen als auch in der Industrie.

Die Raman-Spektroskopie kann ebenfalls erfolgreich zur Charakterisierung der über den Sol-Gel-Prozeß hergestellten Werkstoffe eingesetzt werden. Die FT-Raman-Spektroskopie wird zur Zeit im Kompetenzfeld „Funktionelle Schichten“ des Fraunhofer-Instituts für Silicatformung (ISC) für die Entwicklung und die Herstellung von hybridpolymeren Beschichtungen (ORMOCER^{®†}: ORganically MODified CERamics) routinemäßig eingesetzt. Die Nachfragen und Anforderungen im Bereich der Oberflächenveredelung, z. B. funktionelle Beschichtung empfindlicher, optischer Gläser, wachsen ständig und somit besteht ein konstanter Forschungsbedarf hinsichtlich neuer Produkte und deren Charakterisierung.

Die kürzlich im ISC eingeführte konfokale Mikro-Raman-Spektroskopie (MRS) ermöglicht zusätzlich die Durchführung schwingungsspektroskopischer Messungen an dünnen Schichten. Somit kann die Herstellung von ORMOCER[®]-Beschichtungen vom Sol bis zur Schicht vollständig untersucht werden. Aufgrund der räumlichen Auflösung der MRS können sogar

[†] Markenzeichen der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München.

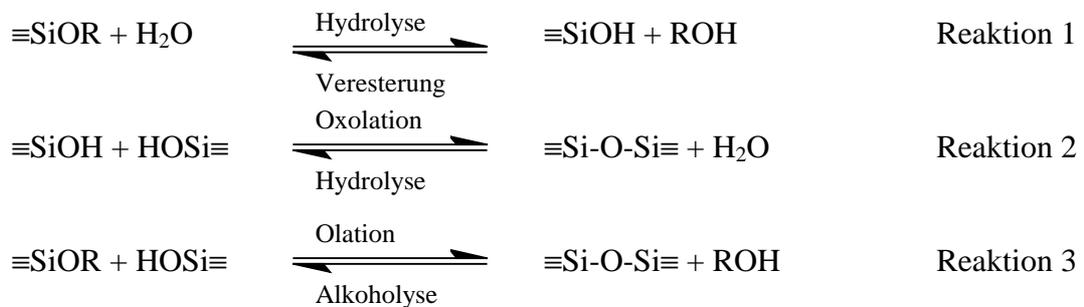
Tiefenprofile im Mikrometerbereich erstellt werden. Daraus können z. B. Aussagen über mögliche Vernetzungsgradienten oder Substrateinflüsse getroffen werden. Defekte an Schichtoberflächen, Partikeln oder Vernetzungsstörungen, können ebenfalls gezielt analysiert werden.

Dazu ist es zunächst wichtig die theoretischen und praktischen Messbedingungen der MRS zu ermitteln. Die Korrelation spektraler Daten mit mechanischen Schichtkennwerten könnte dann Hinweise zur Optimierung der Solrezepturen liefern. Dies stellt die Hauptaufgabe der folgenden Arbeit dar, die sich zum ersten Mal damit befasst, hybridpolymere Schichten mit Hilfe der konfokalen Mikro-Raman-Spektroskopie gezielt zu untersuchen.

II. KENNTNISSTAND UND VORARBEITEN

II-1. Der Sol-Gel-Prozeß

Der Sol-Gel-Prozeß stellt ein Syntheseprinzip zur Herstellung anorganisch-oxidischer Werkstoffe dar, dessen Grundlagen bereits ausführlich in der Literatur beschrieben wurden [2-5]. Bei diesem Verfahren geht man von molekularen Vorstufen – insbesondere Alkoxysilanen $\text{Si}(\text{OR})_4$ und Metallalkoxiden $\text{M}(\text{OR})_n$ ($\text{R}: \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{M}: \text{Al}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Pb}, \dots$) – aus, die meist sehr reaktiv und leicht hydrolysierbar sind. Durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen (Schema 1), die durch eine Vielzahl von physikalisch-chemischen Parametern kontrollierbar sind, entsteht über einen kolloiddispersen Zustand (Sol) ein dreidimensional verknüpftes Netzwerk (Gel).



Schema 1. Sol-Gel-Reaktionen

Durch den sogenannten Stöber-Prozeß können damit monodisperse Silicatpartikel synthetisiert werden, die nach einer spezifischen Funktionalisierung oder nach einer Dotierung beispielsweise für bioanalytische Anwendungen eingesetzt werden [6-8]. Sole und Gele können auf unterschiedliche Weise weiterverarbeitet werden. Wird ein Alkogel (Naßgel) hyperkritisch getrocknet so entsteht ein Aerogel, dessen Porosität bis zu 90 Prozent betragen kann [9-14]. Oxidische und keramische Werkstoffe (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , PZT, YAG, u.a.) werden z. B. als Schichten oder Fasern in den Bereichen Optik, Katalyse, Korrosionsschutz, Sensorik, und Elektronik eingesetzt [15-23]. Daneben werden mit seltenen Erden dotierte Oxide (als Gläser, Schicht oder Fasern) für optoelektronische Anwendungen (optische Schalter, Lichtverstärker) benötigt [24-26].

Der Einsatz von organischen Templaten (Dendrimere, Polymere, Tenside) ermöglicht es, die Porosität und die Morphologie der oxidischen Matrix gezielt (z. B. durch Phasentrennung) zu kontrollieren. Der organische Restbestandteil wird durch Pyrolyse oder Oxidation entfernt und dabei bleibt das anorganische Netzwerk weitgehend erhalten. Somit werden Materialien für die Katalyse und für die Auftrennung von Stoffgemischen hergestellt [27-29].

Weiterhin werden neue Synthesewege erforscht, die von der Natur (Biomineralisation) inspiriert sind, um selbstorganisierende oder hochkomplex organisierte Materialien zu entwickeln [30-33]. Daher wird stets an der Synthese von neuen, immer komplexeren, Edukten gearbeitet. Dazu gehören u.a. metallische und silicatische Clusters (z. B. *polyhedral oligomeric silsesquioxane*, *POSS*), die in der Literatur als *nanosized building blocks* bezeichnet werden [4, 34-41]. Die gegenwärtige Forschung in zahlreichen akademischen und industriellen Einrichtungen weltweit zeigt, dass das Anwendungspotential für Sol-Gel-Werkstoffe weiterhin sehr groß ist.

II-2. Anorganisch-organische Hybridmaterialien

II-2.1. Überblick und Klassifikation

Die Besonderheit des Sol-Gel-Verfahrens besteht darin, dass das anorganische Netzwerk unter milden Bedingungen (Lösung, Raumtemperatur) gebildet wird, und dies ermöglicht den Einbau von empfindlichen organischen Komponenten ohne Verlust deren chemischer Eigenschaften. Jedes denkbare organische Molekül – z. B. Reaktivmonomer (bzw. Oligomer), Farbstoff oder Metallkomplex – kann durchaus eingebaut werden, und so können neue Werkstoffe mit speziellen Eigenschaften synthetisiert werden. Dabei werden hybride Sol-Gel-Materialien in der Literatur in zwei Klassen unterteilt (Abb. 1) [4, 39-41].

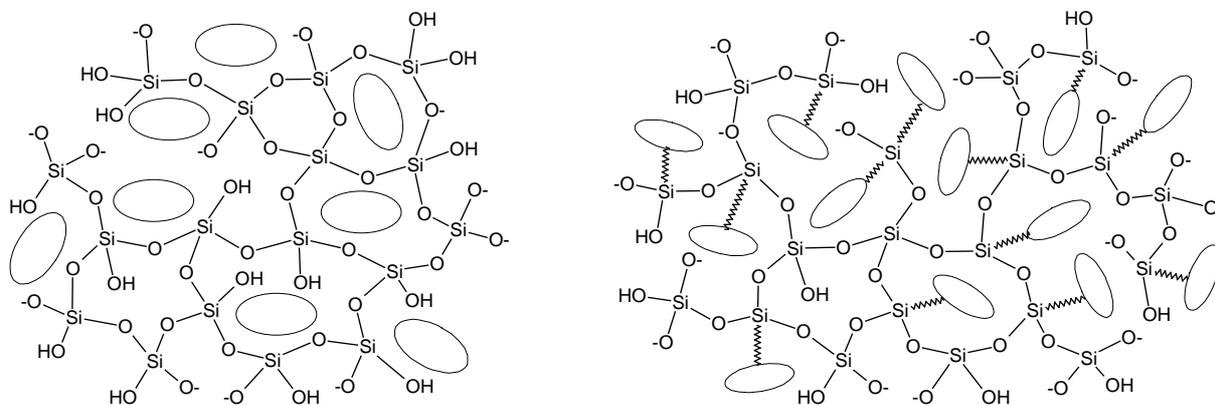


Abbildung 1. Nanokomposite (links) und nanostrukturierte Hybridmaterialien (rechts)

II-2.1.1. Klasse 1: Nanokomposite

Nanokomposite sind mehrphasige Materialien, in denen die Komponente mit der gewünschten Eigenschaft in die silicatische Matrix eingebettet ist (Abb. 1, links). Dafür werden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in Gegenwart des organischen Bestandteils durchgeführt, oder dieser wird erst später dem Sol hinzugefügt. Es finden nur schwache Wechselwirkungen zwischen beiden Phasen statt. Zur Zeit werden auch biologische Moleküle

(Enzyme, Proteine, Zellen oder Bakterien) in die anorganischen Matrix eingebettet, um bioanalytische Sensoren zu entwickeln [42, 43]. Die Herstellung polymerer Nanokomposite erfolgt durch die Zugabe von organischen Monomeren oder löslichen Oligomeren bzw. Polymeren zu den Prekursoren oder zum Sol [44-49]. Gegebenenfalls erfolgt die Polymerisation entweder im Sol oder später in dem porösen anorganischen Netzwerk. Dadurch werden z. B. Nanokomposite mit leitfähigen oder optischen Eigenschaften erhalten [50, 51].

II-2.1.2. Klasse 2: nanostrukturierte Hybridmaterialien

Der Einsatz organisch- (bzw. metallorganisch-) substituierter Alkoxysilane des Typs $R_n'Si(OR)_{4-n}$ ($n = 1 - 3$) oder $R'[Si(OR)_3]_x$ führt zur Synthese von sogenannten nanostrukturierten Hybridmaterialien. Somit wird die funktionalisierende Komponente kovalent am anorganischen Netzwerk (Abb. 1, rechts) angebunden. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Forschungsarbeiten unternommen, die von der Synthese solcher Vorstufen [52-54] und von den durch den Sol-Gel-Prozeß erhaltenen Hybridmaterialien [37, 39-41] berichten. Zur Erzielung bestimmter Eigenschaften werden organisch substituierte Silane zugegeben, die selbst keine Vernetzungsreaktionen eingehen können und daher als Netzwerkwandler fungieren (Abb. 2).

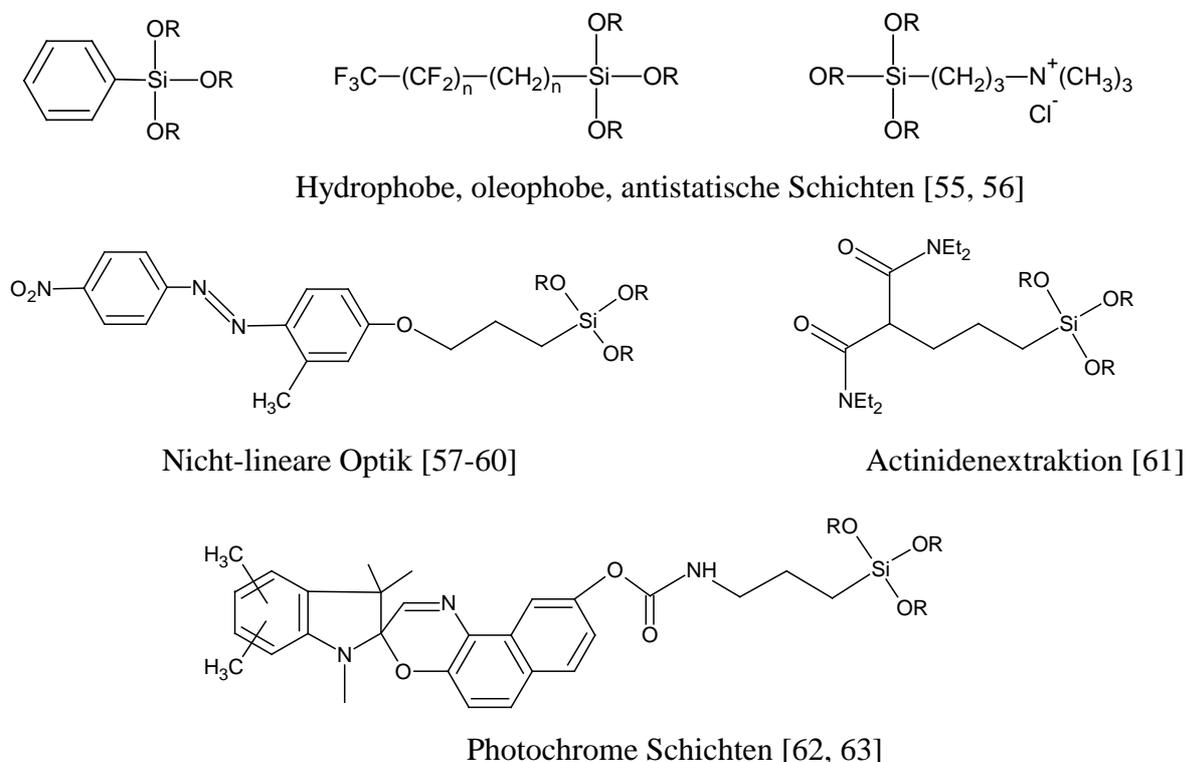
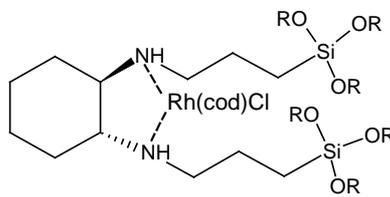
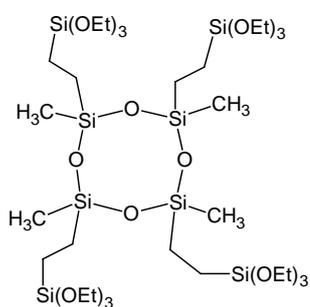


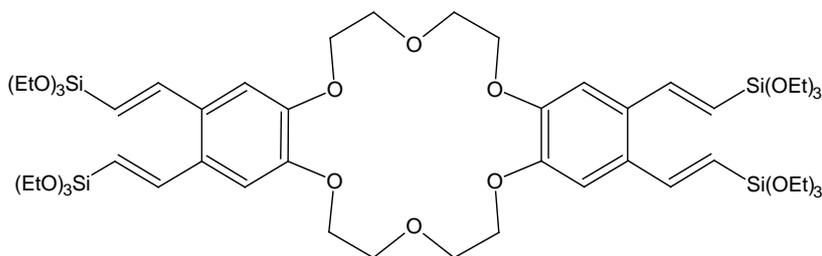
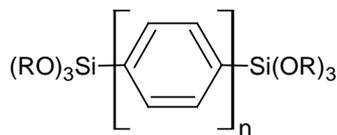
Abbildung 2. Verschiedene Netzwerkwandler und ihre Einsatzmöglichkeiten

Aufgrund der relativen Stabilität der Si-C-Bindung besteht der größte Vorteil dieses Syntheseweges darin, dass die Migration der eingebauten organischen Komponenten aus der hybriden Matrix verhindert wird, was sich letztendlich sehr positiv auf die Einsatzfähigkeit des Materials auswirkt. Aus diesem Grund wird man hier die meisten Anwendungen der Klasse 1 wieder finden. Die Silylierung von Farbstoffen (z. B. photochromer Farbstoffe) stellt ein interessantes Beispiel dar, weil dadurch sowohl eine regelmäßige Verteilung als auch eine höhere Konzentration an Chromophoren in der silicatischen Matrix erreicht werden kann [40]. Zahlreiche funktionelle Organopolytrialkoxysilane vom Typ $R'[Si(OR)_3]_x$ wurden entwickelt (Abb. 3), die zur Synthese von organisch verknüpften Polysilsesquioxanen eingesetzt werden [52-54, 64-68].



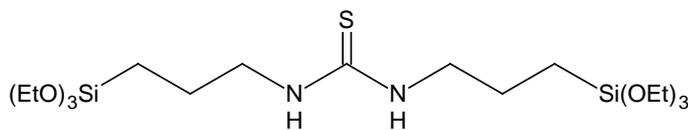
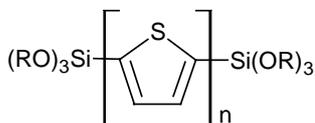
Star-gel (kompliantes Glas) [65]

Katalyse (asymmetrische Ketonreduktion) [29]



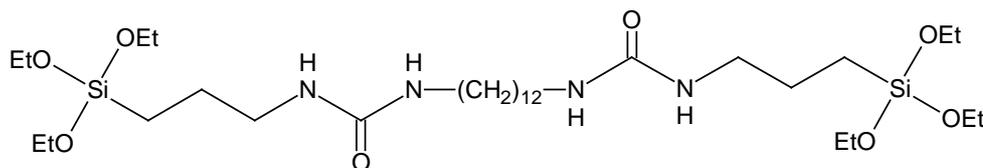
Steuerung der Porengröße [52]

Bindung von Alkalikationen [66]



leitfähige Schichten [53]

Sorbens für Metalle in Lösungen [67]



Lamellare Strukturen mit Fernordnung [68]

Abbildung 3. Netzwerkbildner für die Herstellung organisch verknüpfter Polysilsesquioxane

Solche Vorstufen fungieren als Netzwerkbildner, weil bei der Hydrolyse die Einordnung der organischen Substruktur die Morphologie und die Porosität des anorganischen Netzwerks stark beeinflusst. Neben der chemischen Funktionalisierung besteht die Möglichkeit, die Porosität der Hybridmaterialien genau zu kontrollieren. Die Auswahl der organischen Gruppen, z. B. chirale Verbindungen, kann sogar zur Herstellung selbst-organisierender Hybridmaterialien [69] führen. Mit dem Einsatz von organisch funktionalisierten *POSS*, insbesondere von kubischen Oligosilsesquioxanen, können anorganische und organische Bestandteile der Hybridmaterialien systematisch variiert werden [70].

II-2.2. Die Werkstoffklasse der hybriden Polymeren

II-2.2.1. Definition

Für die Herstellung von hybriden Polymerwerkstoffen (ORMOCER[®]: ORganically MODified CERamics) werden Organotrialkoxysilane eingesetzt, die eine vernetzbare Gruppe (z. B. Methacryloxy-, Vinyl-, Glycidyl-) aufweisen (Abb. 4). Die organische Vernetzung erfolgt durch eine thermische Behandlung oder unter UV-Bestrahlung.

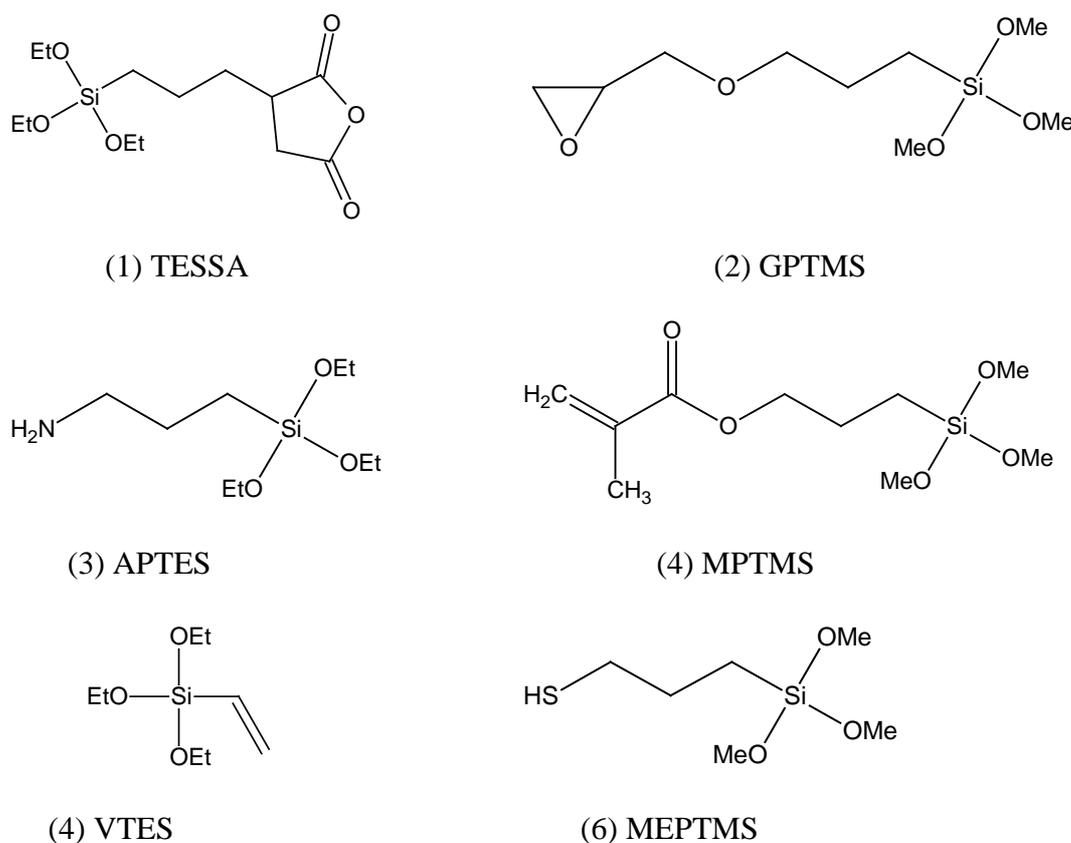


Abbildung 4. Edukte zur Herstellung von hybriden Polymeren (ORMOCER[®]e)

Obwohl ORMOCER[®]e zu den nanostrukturierten Hybridmaterialien gehören, werden sie häufig als Nanokomposite bezeichnet. Oft werden anorganische Partikel, Farbstoffe oder organische Monomere bzw. Oligomere (sogenannte Reaktivverdünner) zugesetzt [47, 71-75]. Auf diese Art werden z. B. dekorative Farbschichten für Bleikristallgläser industriell gefertigt [76]. Neben der Variation der Reaktionsbedingungen bestehen viele Möglichkeiten, um die Struktur und die Eigenschaften der entstehenden Werkstoffe nahezu beliebig zu beeinflussen. Dazu können z. B. Al-, Ti-, oder Zr-Alkoxide eingesetzt werden [77-80], die als Heteroelemente, das anorganische Netzwerk modifizieren (Abb. 5). Diese können ebenfalls zur organischen Vernetzung beitragen, wenn sie mit polymerisierbaren Liganden komplexiert wurden [39, 81, 82]. Einige Studien haben sich auch mit der Verwendung von sogenannten nanoskaligen Baugruppen und auch mit dem Einbau von Zeolithen befasst [83, 84]. Aufgrund ihrer hybriden Struktur besitzen ORMOCER[®]e nach der Polymerisation neuartige Eigenschaften, die zwischen denen von Keramiken bzw. Gläsern und jenen der organischen Polymere einzuordnen sind. Typische Vorteile organischer Polymere, wie leichte Verarbeitung und Flexibilität, werden dadurch mit den Vorteilen der anorganischen Materialien – z. B. Härte und chemische Beständigkeit – vereint.

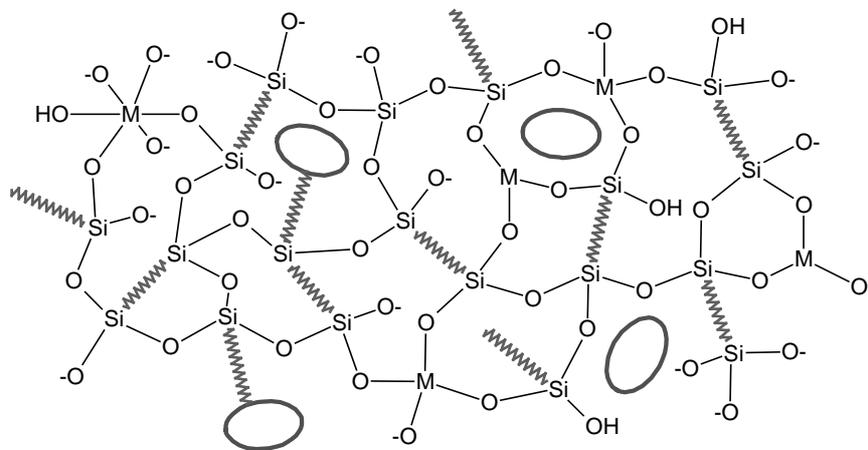


Abbildung 5. Schematische Darstellung des hybridpolymeren Netzwerks, M = Al, Ti, Zr
 ~~~~~ = organische Vernetzung ○ = eingebetteter Reaktivverdünner

Hybridpolymere Rezepturen können in Form von Beschichtungen, Fasern, Folien sowie als Kompaktmaterialien verarbeitet werden und decken damit Anwendungen aus den Bereichen Oberflächenveredelung [76]; Mikrosystemtechnik, Elektronik und Photonik [85-90]; Medizin- und Dentaltechnik [8, 91-94] und Kulturgüterschutz [95, 96] ab.

### II-2.2.2. Hybride Polymere für die Oberflächenveredelung

Aufgrund ihrer hybriden chemischen Struktur können ORMOCER<sup>®</sup>-Beschichtungen die Anforderungen der Oberflächenveredelung hervorragend erfüllen:

- Hohe Transparenz
- Sehr gute Haftung auf Glas, Metall und Kunststoff
- Hohe Kratz- und Abriebfestigkeit
- Hohe chemische Beständigkeit

Die ORMOCER<sup>®</sup>-Lacke lassen sich außerdem mit den üblichen Beschichtungstechniken leicht verarbeiten: Tauch- und Sprühbeschichtung, *Spin-on*-Verfahren, Rakelauftrag u. a.. Spezifische physikalisch-chemische Eigenschaften lassen sich auf der beschichteten Oberfläche erzeugen, die auch kombiniert werden können. Somit entstehen zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten: Schichten variabler Hydrophilie (z. B. schmutzabweisend, antibakteriell, antistatisch) [56, 57, 97, 98]; photochrome oder elektrochrome Schichten [99-102], hoch lichtbrechende und abriebfeste Beschichtungen für die Ophthalmik [49, 75, 78, 103-108], Fassadenfarben mit verringerter Wärmeabstrahlung [109], Korrosionsschutz für Metalle [110-112], Glasdekoration [41, 113], Barrierschichten für die Verpackung und die Lederzurichtung [114-116], u.a..

---

## II-3. Charakterisierungsmethoden für die Hybridmaterialien

### II-3.1. Überblick

Bekannte Charakterisierungsmethoden, wie die NMR-Spektroskopie ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ) [117-131] und die IR-Spektroskopie liefern wichtige Erkenntnisse über die im Sol-Gel-Prozeß ablaufenden Reaktionen und die sich dadurch bildenden Produkte [3]. Die Entwicklung neuer Techniken wie MAS- (*Magic-Angle-Spinning*), CP- (*Cross-Polarization*), oder 2D-NMR führten zu höheren Sensitivitäten und Auflösungen in Festkörperspektren [132]. Andere Methoden wie SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*) [48, 118, 134], TA (Thermoanalyse) und GPC (Gelpermationschromatographie) [104, 134, 135] werden ebenfalls regelmäßig eingesetzt. Dabei stand bisher allerdings eher die strukturelle Entwicklung des anorganischen Netzwerks im Vordergrund.

### II-3.2. Raman versus IR

#### II-3.2.1. Anwendungen

Einige entscheidende Unterschiede zwischen Raman- und IR-Spektroskopie lassen sich feststellen. So treten interessante Schwingungsbanden – Schwingungsmoden der Molekülgerüste und der Mehrfachbindungen sowie Streckerschwingungen – in Raman-Spektren stärker hervor als in IR-Spektren. Dabei liefern symmetrische Schwingungen intensivere Banden im Raman-Spektrum. Weiterhin sind solche Raman-Banden im Allgemeinen schärfer als die IR-Banden.

Aufgrund der großen Fortschritte im Bereich der Optik und der Elektronik wird die Raman-Spektroskopie nicht nur in Forschungsstätten, sondern auch in der Industrie (Lackherstellung, Polymere) zur Qualitäts- und Prozesskontrolle immer häufiger eingesetzt [136-138].

Die Raman-Spektroskopie kann wertvolle Informationen über strukturelle Details von Polymeren und Kompositen (chemische Natur und Zusammensetzung, räumliche Anordnung und Konformation, Homogenität und Porosität, Phasenstruktur und intermolekulare Kräfte) liefern. Dabei konnte diese Technik zur *in-situ* Verfolgung der Härtungsreaktion in verschiedenen Polymeren herangezogen werden.

Typische Schwingungsmoden der Polymere – z. B. die  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung – treten stärker im Raman-Spektrum als im IR-Spektrum auf, so dass die Polymerisationsumsätze bei Einsatz interner oder externer Standards leichter ermittelt werden können [139-149]. Darüber hinaus eignet sich die Raman-Spektroskopie zur Korrelation spektraler Daten mit physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Polymeren und anderen Werkstoffen [150-155].

---

Außerdem können die unterschiedlichsten Probenmaterialien per Raman-Spektroskopie untersucht werden, ohne Zerstörung oder aufwändige Vorbereitung. Anorganische Materialien (Glas, Keramik) werden ebenfalls intensiv untersucht [156-160], daher verbreitet sich der Einsatz der Raman-Spektroskopie in Archäologie, Pigmentherstellung, Lebensmittelchemie, Pharmazie, und weitere Bereiche [136, 137, 161].

### II-3.2.2. Vermessung von Dünnschichten

Einige spezielle schwingungsspektroskopische Techniken haben sich für die direkte Vermessung von Dünnschichten als prinzipiell geeignet erwiesen [162-171]. Hybridpolymere Schichten sind in der Regel nur wenige  $\mu\text{m}$  dick, deshalb ist zur erfolgreichen Untersuchung der Grenzflächenregionen sowie zur Erstellung von Tiefenprofilen, eine effektive Tiefenauflösung von mindestens 1-2  $\mu\text{m}$  erforderlich.

Der Einsatz der IR-Reflexions-Absorptionsspektroskopie erlaubt die Vermessung von dünnen Schichten im  $\mu\text{m}$ -Bereich, jedoch nur auf Substraten hoher Reflektivität [162-165]. Außerdem bieten Reflexionsmethoden keine Möglichkeit, räumlich aufgelöste Spektren zu erhalten. Ausreichende Tiefenauflösung ist mit großem experimentellen Aufwand durch *real-time*-IR-Spektroskopie möglich [166]. Die ATR-Spektroskopie (*Attenuated Total Reflection*), eine etablierte Methode zur Untersuchung von Polymer-Oberflächen, kann – allerdings eingeschränkt und unter großem präparativen Aufwand – zur Erstellung von Tiefenprofilen herangezogen werden [74, 167-170]. Die FT-IR-Mikroskopie wurde ebenfalls eingesetzt, jedoch liegt die räumliche Auflösungsgrenze nur bei etwa 10  $\mu\text{m}$  [171].

Die konfokale Mikro-Raman-Spektroskopie vereint dagegen die chemische Information der Schwingungsspektroskopie mit der hohen räumlichen Auflösung eines konfokalen Mikroskops (siehe Abs. II-3.6, S. 19).

### II-3.3. Raman-spektroskopische Studien an Sol-Gel-Materialien

Zahlreiche Studien haben bereits gezeigt, dass die Raman-Spektroskopie für die Untersuchung der Sol-Gel-Reaktionen [3, 172-176] eingesetzt werden kann. Charakteristische Schwingungsmoden der Alkoxysilane, die es ermöglichen, die Hydrolyse zeitaufgelöst und quantitativ zu verfolgen, treten sehr stark im Raman-Spektrum auf, und sind dagegen kaum im IR-Spektrum zu beobachten [177-179]. Weil Wasser ein sehr schwacher Raman-Streuer ist, eignet sich diese Methode hervorragend zur *in-situ* Vermessung sowohl in kolloidalen als auch in gelartigen Zuständen. Dabei entsteht kein großer Aufwand, da die Proben in ihren Reaktionsgefäßen (Borosilicatglas) direkt vermessen werden können. Die Sol-Gel-Materialien

können also während der gesamten Synthese und bis zum erwünschten Produkt (Glas, Pulver, Faser, oder Schicht) Raman-spektroskopisch untersucht werden [25, 180-183].

Im ISC wurden bereits verschiedene Vorarbeiten zur Thematik Raman-Spektroskopie an hybriden Polymeren durchgeführt. Eine der meist untersuchten Solrezepturen basiert auf einer Zusammensetzung aus 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) und 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) (Abb. 4, S. 7). Neben der Schwingungsanalyse bekannter Organotrialkoxysilane [11, 179, 184] befassten sich verschiedene Studien mit der *in-situ* Verfolgung der Sol-Gel-Reaktion in einer Mischung aus GPTMS und APTES [185, 186]. Ein geeignetes Auswerteverfahren ermöglichte die direkte Korrelation erhaltener Raman-Bandenintensitäten mit den absoluten Konzentrationen von unhydrolysiertem GPTMS. Zusätzlich wurden auch die molekularen Mechanismen der organischen Vernetzungsreaktionen in unterschiedlichen GPTMS-basierenden Solrezepturen untersucht [11, 187, 188]. Es konnte gezeigt werden, dass APTES mit GPTMS während der Hydrolyse zum entsprechenden  $\beta$ -Aminoalkohol abreagiert, also die organische Vernetzung initiiert. Die absolute Abnahme der Epoxid-Ringatmungsschwingung ist proportional zur eingesetzten APTES-Konzentration. Die Untersuchung von Modellreaktionen mit einfachen Epoxiden zeigte, dass die entsprechenden  $\beta$ -Hydroxymethylether die Hauptprodukte der Epoxidspaltung in Methanol sind. Darüber hinaus wurden – zusätzlich anhand von NIR- und  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen – Hinweise auf eine zusätzliche Oligomerisierung der Epoxidgruppen zum Oligoether gefunden, wodurch das Modell einer organischen Quervernetzung auf molekularer Ebene gestützt wird [189, 190]. Dazu wurden bisher hauptsächlich FT-IR- und FT-Raman-spektroskopische Untersuchungen der Aushärtung hybridpolymerer Materialien im Volumen durchgeführt [114].

In den letzten Jahren hat sich der Einsatz der Raman-Spektroskopie bei der Untersuchung an hybriden Materialien allmählich ausgebreitet [76, 91, 134, 191-195]. Die organische Aushärtung von Proben als Schicht oder im Volumen wurde bisher hauptsächlich per IR-Spektroskopie [72, 74, 80, 85, 126, 163, 196, 197] untersucht. Kürzlich wurden wenige mikro-Raman-spektroskopischen Studien dazu veröffentlicht [79, 198-200]. Ein Forschungsbedarf besteht also hinsichtlich der Untersuchung dünner hybridpolymerer Schichten, da hier ein abweichendes Verhalten, gegenüber der Lösung oder im Volumen charakterisierter Proben, sehr wahrscheinlich ist. Im Vorfeld wurden bereits einige Probemessungen mit einer am Institut für Physikalische Chemie (Universität Würzburg) vorhandenen, für Oberflächen-Scanning konzipierten, Mikro-Raman-Apparatur [201] an hybriden Dünnschichtproben auf Aluminiumsubstraten durchgeführt. Die erhaltenen Spektren

belegen zwar die theoretische Machbarkeit des Vorhabens; sie waren aufgrund sehr geringer Signal-Rausch-Verhältnisse trotz langer Meßzeiten jedoch qualitativ nicht ausreichend, um weitere Aussagen zu treffen. Als weiteres Problem wurde die mangelnde Diskriminierung der – teilweise den Filmspektren sehr ähnlichen – Substratspektren identifiziert.

Außerdem zeigten die bisherigen Studien, wenn auch meist an Volumenwerkstoffen, dass Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von hybriden Materialien über spektroskopische Techniken zugänglich sind [74, 91, 114, 163-165, 193]. Über derartige Korrelationen mittels Raman-Spektroskopie, die Kondensation von hybriden Polymeren nach dem Gelpunkt betreffend, ist bisher nichts bekannt.

## II-3.4. Theorie der Raman-Spektroskopie

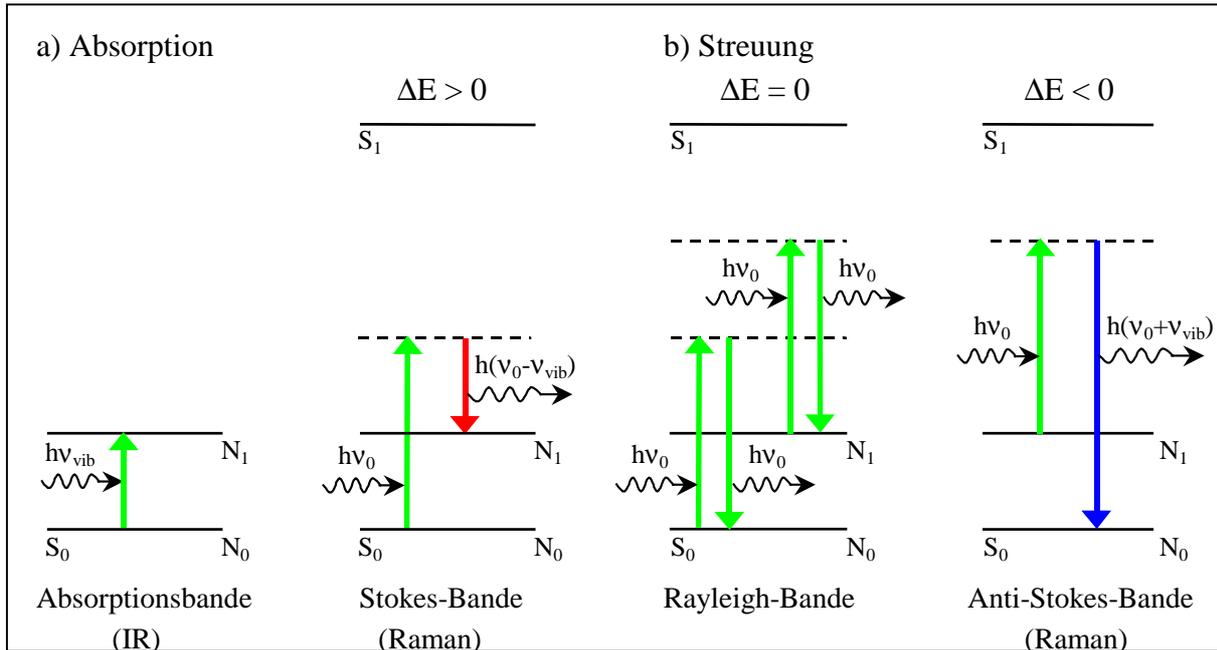
### II-3.4.1. Grundlagen des Raman-Effektes

Der Raman-Effekt wurde zunächst theoretisch vorausgesagt und konnte 1928 vom Physiker C.V. Raman experimentell nachgewiesen werden. Dafür erhielt er den Nobelpreis im Jahre 1930 [1]. Ähnlich der IR-Spektroskopie, liefert die Raman-Spektroskopie Informationen über die Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen und Kristallen. Beide Methoden sind komplementär, ihre physikalischen Grundlagen sind jedoch unterschiedlich [139, 146, 202-204].

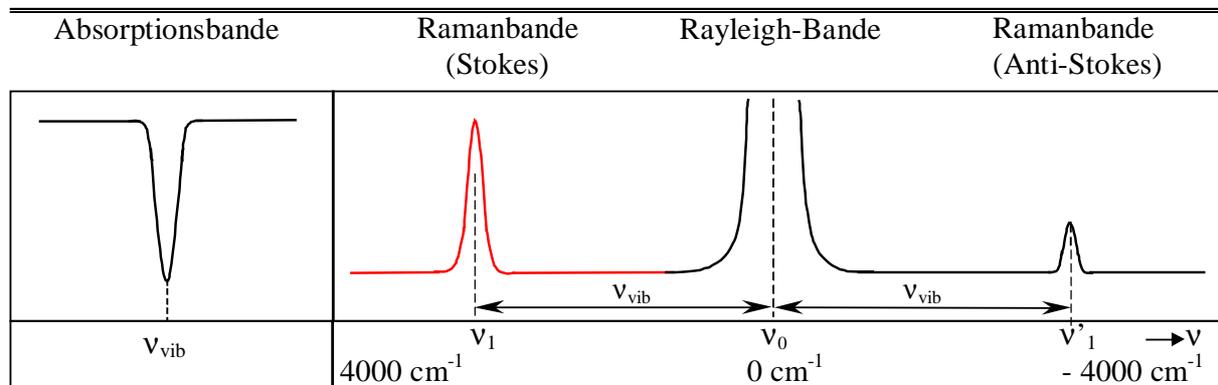
In der IR-Spektroskopie erfolgt die Anregung der Molekülschwingungen durch eine polychromatische Strahlung im IR-Bereich ( $\lambda = 0,8 - 1000 \mu\text{m}$ ). Lichtquanten, deren Energie ( $h\nu_{\text{vib}}$ ) mit der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Schwingungszustand übereinstimmt, werden absorbiert (Abb. 6, S. 14). Aus der Lage der in den IR-Spektren beobachteten Absorptionsbanden werden die Energien der Schwingungszustände des Moleküls berechnet (Abb. 7, S. 14).

Bestrahlt man eine Substanz mit einer monochromatischen Strahlung, so durchstrahlt der größte Teil des Lichts die Probe. Ein geringer Anteil von Lichtquanten ( $1$  von  $10^5$ ) wird von der Substanz in alle Raumrichtungen gestreut. Es handelt sich um eine elastische Streuung, auch Rayleigh-Streuung genannt, d.h. die gestreuten Lichtquanten weisen die gleiche Frequenz wie die der Lichtquelle auf. Daneben wird ein noch viel geringerer Anteil an Lichtquanten einer unelastischen Streuung unterworfen ( $1$  von  $100$  Rayleigh-Photonen). Die Energie dieser Lichtquanten wird zum Teil auf das Molekül übertragen, wobei Schwingungen ( $\nu_{\text{vib}}$ ) angeregt werden können (Abb. 6 und 7, S. 14). Dieses lichtschwache Phänomen wird als Raman-Effekt bezeichnet und enthält strukturelle Informationen über die untersuchte Substanz. Dazu werden Laser-Lichtquellen (*Light Amplified by Stimulated Emission of*

Radiation) im sichtbaren Bereich (0,4 – 0,8 μm) verwendet, denn diese verfügen über eine ausreichende Leistung.



**Abbildung 6.** Schematische Darstellung der Schwingungsanregung durch: (a) Absorption (IR), (b) Streuung (Raman und Rayleigh). ----- = virtuelles Niveau



**Abbildung 7.** IR-Spektrum (Absorption); Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Spektrum

### II-3.4.2. Quantenmechanische Beschreibung

Die folgende Gleichung stellt die vereinfachte Energiebilanz bei einem Zusammenstoß zwischen Photon und Molekül dar:

$$h \nu_0 + E_0 = h \nu_1 + E_1 \text{ mit } \nu_1 = \nu_0 \pm \nu_{vib} \quad (\text{Gleichung 1})$$

- $h \nu_0$  und  $h \nu_1$ : Energie des Photons vor bzw. nach dem Stoß
- $E_0$  und  $E_1$ : Energie des Moleküls vor bzw. nach dem Stoß
- $\nu_{vib}$  : angeregte Schwingung

Die Energieänderung des Moleküls ist daher:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h(\pm \nu_{\text{vib}}) \quad (\text{Gleichung 2})$$

Beim elastischen Stoß gilt  $\Delta E = 0$  und  $\nu_{\text{vib}} = 0$  (Rayleighstreuung).

Befindet sich die Probe im Schwingungsgrundzustand ( $N_0$ ), so wird sie durch die Wechselwirkung mit einem Photon der Energie  $h\nu_0$  in einen energetisch angeregten und instabilen Zustand gebracht (virtuelles Niveau). Sie relaxiert spontan auf den ersten angeregten Zustand ( $N_1$ ), wobei ein Photon emittiert wird, dessen Energie um die des Übergangs  $N_0 \rightarrow N_1$  ( $h\nu_{\text{vib}}$ ) geringer ist:  $h\nu_1 = h(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})$ . Die resultierende Bande wird als Stokes-Linie im Raman-Spektrum bezeichnet.

Nach dem Boltzmann-Gesetz (Gleichung 3), befinden sich bei Raumtemperatur nur ca. 1 Prozent der Moleküle im ersten angeregten Schwingungszustand ( $N_1$ ).

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-(E_{N_0} - E_{N_1})/kT} \quad (\text{Gleichung 3})$$

Dennoch, ausgehend von  $N_1$  kann ein Molekül angeregt werden, das aber dann in den Schwingungsgrundzustand ( $N_0$ ) zurückgelangt. Dabei tritt ein Photon aus, dessen Energie um die der Schwingung ( $h\nu_{\text{vib}}$ ) höher ist:  $h\nu'_1 = h(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})$ . Die im Raman-Spektrum auftretende Bande wird als Anti-Stokes-Linie bezeichnet, deren Intensität aufgrund des Verteilungsgesetzes schwächer als die der entsprechenden Stokes-Linie ist (Abb. 7).

### II-3.4.3. Klassische Beschreibung

Aus der klassischen Beschreibung des Raman-Effektes geht hervor, dass die Raman-Aktivität einer Schwingungsmode eine Änderung der Polarisierbarkeit ( $\alpha$ ) des Moleküls voraussetzt. Physikalisch entspricht die Polarisierbarkeit der Verschiebbarkeit der Elektronenhülle des Moleküls. Sie wird durch den folgenden Tensor beschrieben, der molekülspezifisch und abhängig von der Molekülsymmetrie ist:

$$(\alpha) = (\alpha_{ij}) = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Wird das Molekül einem elektromagnetischen Feld  $\vec{E}$  ausgesetzt, dessen Amplitude sich mit der Frequenz  $\nu_0$  ändert,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (\text{Gleichung 4})$$

so entsteht ein induziertes Dipolmoment  $\vec{\mu}$ :

$$\vec{\mu} = (\alpha) \cdot \vec{E} \text{ also } \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{Gleichung 5})$$

Führt das Molekül eine Schwingung aus, so wird die Polarisierbarkeit dementsprechend moduliert. Für ein Molekül mit N Atomen ergeben sich  $3N-6$  Normalschwingungen, wobei  $q_k$  die Normalkoordinate der Normalschwingung k (Schwingungsfrequenz  $\nu_k = \nu_{\text{vib}}$ ) beschreibt:

$$q_k = q_k^0 \cdot \cos(2\pi \cdot \nu_k t) \quad (\text{Gleichung 6})$$

Daher setzt sich die Polarisierbarkeit zusammen aus einer Konstanten  $\alpha_0$  und aus einem Anteil, der sich mit der Schwingungsfrequenz  $\nu_k$  ändert:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 \cdot q_k = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 \cdot q_k^0 \cdot \cos(2\pi \cdot \nu_k t) + \dots \quad (\text{Gleichung 7})$$

Aus den Gleichungen 4 – 7 ergibt sich für das induzierte Dipolmoment  $\vec{\mu}$ :

$$\mu_k = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \cdot \nu_0 t) + \frac{1}{2} E_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 q_k^0 \cdot [\cos 2\pi (\nu_0 + \nu_k) t + \cos 2\pi (\nu_0 - \nu_k) t] \quad (\text{Gleichung 8})$$

Der erste Term in Gleichung 8 beschreibt die Rayleigh-Streuung, der zweite die Raman-Streuung (Anti-Stokes und Stokes). Somit stellt sich heraus, dass eine Raman-Streuung nur dann beobachtet werden kann, wenn  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0$  ist.

Darüber hinaus ist die Intensität der Raman-Banden proportional zum Quadrat der Änderung des induzierten Dipolmoments und daher auch proportional zum Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit:

$$I \propto \vec{\mu}^2 \Leftrightarrow I \propto \bar{\alpha}^2 \cdot \vec{E}^2 \Rightarrow I \propto \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0^2 \quad (\text{Gleichung 9})$$

Bemerkenswert ist, dass die Gleichungen 8 und 9 die unterschiedlichen Besetzungen der Molekülzustände nicht berücksichtigen und daher das Intensitätsverhältnis zwischen Anti-Stokes und Stokes-Raman-Banden nicht erklären können.

Dazu werden zwei wichtige Parameter aus dem Polarisierbarkeitstensor eingeführt: die mittlere Polarisierbarkeit  $\bar{\alpha}'$  und die Anisotropie  $\gamma'$ , die für den isotropen bzw. anisotropen Anteil der Polarisierbarkeitsänderung bei einer Normalschwingung  $\nu_k$  stehen:

$$\bar{\alpha}' = \frac{1}{3} \cdot (\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}) \quad (\text{Gleichung 10})$$

$$\gamma'^2 = \frac{1}{2} \cdot \left[ (\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})^2 + 6(\alpha'^2_{xy} + \alpha'^2_{yz} + \alpha'^2_{zx}) \right] \quad (\text{Gleichung 11})$$

Hierbei ist  $\alpha'_{ij} = \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right)_0$  mit  $i, j$  : jeweils x, y oder z.

Somit werden die Intensitäten der Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Banden für eine Schwingung  $k$  definiert:

$$I_k^{\text{Stokes}} = N_0 \cdot I_0 \cdot \frac{\pi^2}{45 \epsilon_0^2 c^4} \cdot (v_0 - v_k)^4 \cdot (45 \overline{\alpha'^2} + 4 \gamma'^2) \quad (\text{Gleichungen 12-13})$$

$$I_k^{\text{Anti-Stokes}} = N_1 \cdot I_0 \cdot \frac{\pi^2}{45 \epsilon_0^2 c^4} \cdot (v_0 + v_k)^4 \cdot (45 \overline{\alpha'^2} + 4 \gamma'^2)$$

Hierbei ist  $I_0 = \frac{\epsilon_0 c}{2} \overline{E}^2$

Die Abhängigkeit der Raman-Intensität von der vierten Potenz der Streuwellenlänge hat einen großen Einfluss auf die Wahl der Anregungswellenlänge. So liefert ein kurzwelliger Laser zwar intensive Raman-Banden, führt aber leicht zur Fluoreszenz.

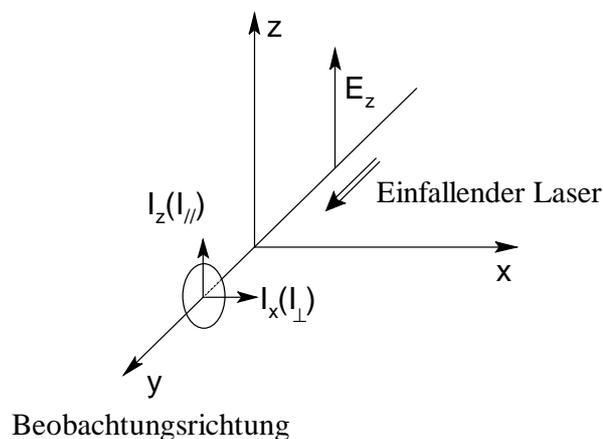
Aus der Gleichung 12 kann das Intensitätsverhältnis von Stokes- zu Anti-Stokes-Raman-Linien berechnet werden:

$$\frac{I_k^{\text{Anti-Stokes}}}{I_k^{\text{Stokes}}} = \frac{(v_0 + v_k)^4}{(v_0 - v_k)^4} \cdot e^{hc v_k / kT} \quad (\text{Gleichung 14})$$

Durch die Verwendung der Gleichung 14 entsteht außerdem die Möglichkeit einer kontaktfreien Bestimmung der Proben temperatur.

#### II-3.4.4. Depolarisationsgrad $\rho$

In der Regel wird ein Laser zur Anregung der Probe verwendet, also eine polarisierte Lichtquelle, deren elektrischer Vektor  $E_z$  parallel zur z-Achse ist (Abb. 8).



**Abbildung 8.** Schematische Darstellung des Polarisationsexperimentes

In der 180°-Geometrie des verwendeten Raman-Aufbaus liegt die Beobachtungsrichtung parallel zur y-Achse. Dem zu Folge kann das gestreute Licht, d.h. das Raman-Signal, mit Hilfe eines Polarisators entweder parallel ( $I_{//}$ ) oder senkrecht ( $I_{\perp}$ ) zur Polarisation des eingestrahlten Lichts detektiert werden. Daher werden für eine Raman-Bande (Schwingung  $\nu_k$ ) jeweils zwei Intensitäten definiert, deren Verhältnis als Depolarisationsgrad  $\rho_k$  bezeichnet wird:

$$I_{//} = I_0 \cdot \frac{\pi^2}{45 \epsilon_0^2 c^4} \cdot (\nu_0 - \nu_k)^4 \cdot (45\overline{\alpha'}^2 + 4\gamma'^2) \quad (\text{Gleichungen 15-16})$$

$$I_{\perp} = I_0 \cdot \frac{\pi^2}{45 \epsilon_0^2 c^4} \cdot (\nu_0 - \nu_k)^4 \cdot (3\gamma'^2)$$

Schließlich wird der Depolarisationsgrad  $\rho$  bei linear polarisiertem Licht einer Raman-Bande durch die Gleichung 17 definiert:

$$\rho_k = \frac{I_{\perp}}{I_{//}} = \frac{3\gamma'^2}{45\overline{\alpha'}^2 + 4\gamma'^2} \quad (\text{Gleichung 17})$$

Die Symmetrie der Schwingungen bestimmt das Verhalten der Elektronenhülle des Moleküls (sog. Polarisierbarkeitsellipsoid) in ihrem Verlauf und daher ergeben sich verschiedene Werte für  $\rho$ :  $0 \leq \rho \leq 3/4$ .

- $\rho = 0$ ; für totalsymmetrische Schwingungsmoden (vollständig polarisierte Raman-Bande),
- $\rho < 3/4$ ; für totalsymmetrische Schwingungsmoden (polarisierte Raman-Bande).
- $\rho = 3/4$ ; bei antisymmetrischen Schwingungsmoden (depolarisierte Raman-Bande).

### II-3.5. FT-Raman-Spektroskopie

Die FT-Raman-Technik, die seit gut 30 Jahren angewendet wird, wurde bereits in der Literatur [145, 205-208] ausführlich beschrieben. Ständige Fortschritte im Bereich der Elektronik und der Optik haben dazu beigetragen, dass die FT-Raman-Spektroskopie heute routinemäßig in sämtlichen Forschungs- und Entwicklungseinrichtungen eingesetzt wird. Im ISC wird zurzeit ein FT-Raman-Spektrometer eingesetzt, das mit einer Laseranregung im nahen Infrarot (1064 nm) ausgerüstet ist. Wesentliche Vorteile dieser Technik sind die Schnelligkeit der Messung, die kaum Fluoreszenz aufweist, und die einfache Vorbereitung der Proben. Zusätzlich wurde eine temperierbare Probenhalterung, mit Röhreinheit, speziell entwickelt, die *in-situ* Untersuchungen des Sol-Gel-Prozesses bis zum Ende der Reaktion ermöglicht. Dabei ist es nicht möglich, räumlich aufgelöste Messungen an dünnen Schichten durchzuführen, da der Laserfokus ca. 100  $\mu\text{m}$  beträgt.

## II-3.6. Konfokale Mikro-Raman-Spektroskopie (MRS)

### II-3.6.1. Anwendungen

Die konfokale Mikro-Raman-Spektroskopie ist noch eine junge Technik die erst in den letzten zehn Jahren in der Biologie und für Materialuntersuchungen (z. B. Polymere) praktisch eingesetzt wurde [209-217]. Bedingt durch den aufwändigen Aufbau der optischen Komponenten und die sehr langen Meßzeiten, blieb die MRS jedoch ausschließlich in den Universitätslabors. Die technische Entwicklung, insbesondere von hoch empfindlichen CCD-Kameras und handlichen Lasersystemen, hat inzwischen dazu geführt, dass komplette Meßsysteme von vielen Herstellern angeboten werden (Horiba, Renishaw, Nicolet, u.a.), allerdings noch zu relativ hohen Preisen (Abb. 9).



**Abbildung 9.** Mikro-Raman-Spektrometer (Modell: LabRam von Jobin-Yvon, Horiba) das im ISC eingesetzt wird

Durch das konfokale Spektroskopieren können Raman-Spektren dünner Schichten aufgenommen werden, wobei die spektrale Information über die jeweiligen Substrate unterdrückt wird. Somit können axiale Tiefenprofile durchsichtiger Lacksysteme erstellt werden. Zusätzlich können Defekte, Partikel, Gasblasen, Korrosionserscheinungen, die sich auf der Probenoberfläche oder in der Probe befinden, räumlich aufgelöst vermessen werden [218-221].

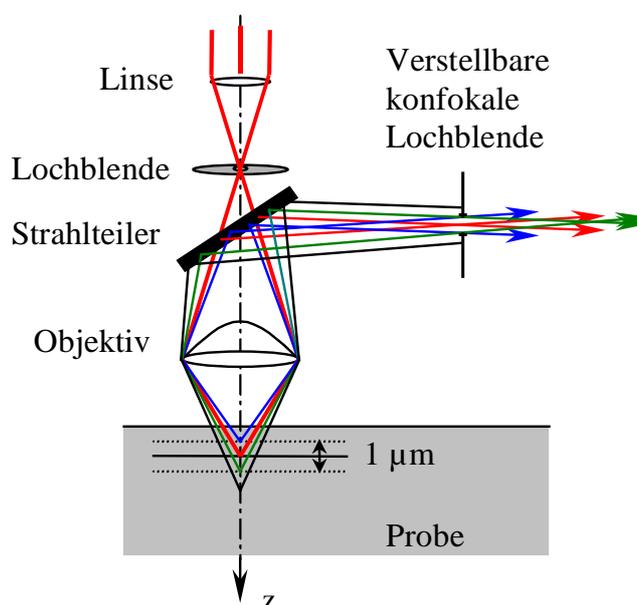
Schrof et al. nutzten diese Technik, um Trocknungs- bzw. Vernetzungsvorgänge in strahlungshärtbaren Lackfilmen tiefen- und lateral-aufgelöst zu studieren [166, 222]. Eine andere Studie befasste sich mit der Tiefenprofilanalyse von bewitterten Acrylat-Klarlackbeschichtungen [223]. Han et al. setzten die konfokale Mikro-Raman-Spektroskopie zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung rauer Pulverlackoberflächen ein [224].

Die erhaltenen Tiefen- und Oberflächenprofile können, neben der Beurteilung der Beschichtungsqualität, auch wertvolle Hinweise zur Optimierung von Lackrezepturen liefern.

### II-3.6.2. Technische Grundlagen

In der konventionellen optischen Mikroskopie wird ein großer Teil der Probenoberfläche durch das Objektiv auf einmal betrachtet. Dagegen wird in der konfokalen Mikroskopie lediglich ein Punkt beleuchtet und nur das von diesem Punkt zurückgestreute Licht detektiert. Die konfokale MRS vereint somit die chemische Information der Schwingungsspektroskopie mit der örtlichen Auflösung eines konfokalen Mikroskops [145, 205, 225-228].

Der Laserstrahl wird durch das Mikroskopobjektiv auf einen nur beugungsbegrenzten Punkt in der Fokusebene abgebildet (Abb. 10).



**Abbildung 10.** Prinzip der konfokalen Mikro-Raman-Spektroskopie

Das zurückgestreute Licht wird dann vom Mikroskopobjektiv gesammelt und auf einen Strahlteiler geleitet. Durch den Einsatz einer verstellbaren Lochblende (*pin hole*) am Spiegelbild der Fokusebene wird verhindert, dass das von außerhalb des Fokus kommende Streulicht auf den Detektor (CCD-Kamera) fällt.

Williams et al. haben gezeigt, dass der gleiche Effekt durch eine spezielle Konfiguration der CCD-Kamera erzielt werden kann [227]. Dabei wird die lichtempfindliche Fläche des Detektors (1024 x 256 Pixels) so eingeschränkt, dass nur das gewünschte Signal als Spektrum ausgewertet wird.

Die intensive Rayleigh-Streuung sowie das von der Probe reflektierte Laserlicht wird von einem holographischen Notch-Filter, das sich zwischen Strahlteiler und Spektrometer befindet, stark unterdrückt. Die Brechzahlswankung im Notch-Filter unterdrückt die einfallende Strahlung um mehr als sechs Größenordnungen in einem Bereich von  $100 \text{ cm}^{-1}$  um die spezifizierte Laserwellenlänge. Daher benötigt man einen geeigneten Notch-Filter für jede verfügbare Laserwellenlänge. Das im ISC eingesetzte Mikro-Raman-Spektrometer (Abb. 9) verfügt über drei Laser und den jeweils entsprechenden Notch-Filter (Tab. 1).

**Tabelle 1.** Verwendete Laser

| <i>Laser</i>            | <i>Hersteller</i> | <i>Wellenlänge [nm]</i> | <i>Leistung [mW]</i> | <i>Anmerkung</i>         |
|-------------------------|-------------------|-------------------------|----------------------|--------------------------|
| Ar-Ion<br>(Luftgekühlt) | Melles Griot      | 514.53 (grün)           | 50                   | Klasse 3b<br>(extern)    |
| He-Ne                   | Melles Griot      | 632.81 (rot)            | 20                   | Klasse 3b<br>(eingebaut) |
| NIR-Diode               | Tui Optics        | 784.76 (rot / NIR)      | 80                   | Klasse 3b<br>(extern)    |

### II-3.6.3. Theoretische räumliche Auflösung

Der Laserfokus kann in der Praxis wie ein Zylinder betrachtet werden, dessen Höhe und Durchmesser die axiale bzw. laterale Auflösung bestimmt. Laterale sowie axiale Auflösung des konfokalen Mikroskops nehmen mit der numerischen Apertur (NA, Gleichung 18 und Tabelle 2) des verwendeten Objektivs zu (Gleichungen 19 und 20).

$$NA = n \sin \theta \quad (\text{Gleichung 18})$$

wobei  $\theta$  für den halben Öffnungswinkel der Linse steht.

**Tabelle 2.** Verwendete Mikroskopobjektive (Typ: MPlan, Hersteller: Olympus)

| <i>Vergrößerung</i> | <i>NA</i> | <i>Arbeitsabstand [mm]</i> |
|---------------------|-----------|----------------------------|
| x10                 | 0.25      | 10.6                       |
| x50                 | 0.75      | 0.38                       |
| x100                | 0.90      | 0.21                       |

---

Es gilt für Objektive mit hoher numerischer Apertur ( $NA > 0.90$ , für ein Immersionsobjektiv ist  $NA > 1$ ):

$$\Delta x \sim \frac{1.22 \lambda}{NA} \text{ (Lateralauflösung)} \quad \text{(Gleichung 19)}$$

$$\Delta z \sim \frac{0.64 \lambda}{NA^2} \text{ (Tiefenauflösung)} \quad \text{(Gleichung 20)}$$

Die Mikroskopobjektive mit hoher NA erfassen das Raman-Licht aus einem wesentlich größeren Winkelbereich als Objektive mit kleinerer NA. Für die Untersuchung oberflächennaher Bereiche sowie für die Erfassung von Tiefenprofilen wird deshalb hauptsächlich das Objektiv x100 verwendet ( $NA = 0.90$ ). Somit erhält man laut Gleichung 20 eine theoretische Fokustiefe von  $0,4 \mu\text{m}$  ( $\lambda = 514.53 \text{ nm}$ ) bzw.  $0,6 \mu\text{m}$  ( $\lambda = 784.76 \text{ nm}$ ), was praktisch mit typischen Raman-Streuern wegen Streuungs-, Reflexions- und Abberationsverlusten nicht zu erreichen ist. Eine effektive Auflösung von  $1 - 2 \mu\text{m}$  wird als realistischer Wert für das x100 Objektiv angesehen. Die anderen Objektive bieten sich eher für die Beobachtung großer Flächen und die Messung homogener Volumenproben (Pulver, Kristalle und Flüssigkeiten) an.

### III. AUFGABENSTELLUNG

Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist es, dünne hybridpolymere Schichten mit Hilfe der konfokalen Mikro-Raman-Spektroskopie zu vermessen und den Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Härtingsbedingungen auf die finalen Schichteigenschaften zu untersuchen.

Zunächst sollte die Durchführung von Referenzmessungen an verschiedenen Beschichtungssolen erste Erkenntnisse über die in den daraus hergestellten Schichten vorliegenden Spezies liefern. Anschließende Schwingungsanalysen an Edukten sollen die vorherigen Forschungsergebnisse vervollständigen. Durch *in-situ* FT-Raman-Messungen sollten ebenfalls strukturelle Informationen über die Sol-Gel-Reaktion und deren Kinetik gewonnen werden.

Erstmals sollten FT-Raman-Spektroskopie und konfokale Mikro-Raman-Spektroskopie kombiniert eingesetzt werden, um die strukturelle Entwicklung hybridpolymerer Sol-Gel-Materialien während der Kondensation und der organischen Vernetzung vom Sol bis zur Schicht zu untersuchen. Hierzu musste für die Mikro-Raman-Apparatur die geeignete Meßtechnik erforscht werden. Dabei standen die experimentellen Bedingungen für die Erstellung von Tiefenprofilen im Vordergrund. Weiterhin sollten Kondensationsgrad und Umsetzungsgrad in den hybridpolymeren Schichten qualitativ und quantitativ durch Mikro-Raman-Spektroskopie bestimmt werden. Durch die Variation der chemischen Solzusammensetzungen und den Einsatz verschiedener Substrate sollten unterschiedliche Schichtsysteme hergestellt und untersucht werden. Dazu sollte eine *ex-situ* Bestimmung der mechanischen und physikalisch-chemischen Schichteigenschaften erfolgen, welche mit den spektroskopischen Daten korreliert werden sollten. Schließlich sollten die gewonnenen Erkenntnisse als Basis für die Weiterentwicklung bestehender Zusammensetzungen herangezogen werden.

Schließlich sollten die durch künstliche Bewitterung verursachten chemischen Veränderungen, an den hybriden Schichten durch Mikro-Raman-Spektroskopie untersucht werden. Die Aufklärung der Zersetzungsmechanismen sollte ebenfalls zur Optimierung der Solrezepturen in Bezug auf maximales mechanisches Leistungsverhalten und Steigerung der Bewitterungsstabilität, beitragen.

## IV. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### IV-1. Schwingungsanalysen und Referenzmessungen

#### IV-1.1. Vorarbeiten

Es wurden bereits wertvolle Raman-spektroskopische Studien veröffentlicht, die sich mit der Schwingungsanalyse der Metallalkoxide, Tetraalkoxysilane und Organotrialkoxysilane beschäftigt haben (siehe Abs. II-3.2 und II-3.3, ab S. 10). Ziel dieses Kapitels ist es, die Zuordnungen bei einigen Organotrialkoxysilanen, die weniger untersucht worden sind, zu ergänzen. Dazu gehört die Identifizierung der symmetrischen Schwingungsmoden der Tetra- und Trialkoxysilylgruppe, die als  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_4)$  bzw.  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  bezeichnet werden. Die Beobachtung der entsprechenden Raman-Banden ermöglicht es, die Hydrolyse des Alkoxysilans zu verfolgen. Für die Herstellung und die Entwicklung hybrider Sol-Gel-Materialien ist es besonders wichtig, darauf zu achten, dass die Hydrolyse vollständig beendet ist, denn dies ist die Voraussetzung einer optimalen Kondensation. Schließlich hat das anorganische Grundgerüst einen starken Einfluss auf die finale Materialeigenschaften.

#### IV-1.2. Schwingungsanalyse

Wird nur die lokale Symmetrie um das Siliciumatom betrachtet, d.h. eine freie Rotation der Alkoxygruppen und der organischen Gruppe um die (Si-O)- und (Si-C)-Bindungen wird angenommen, dann gehört die (SiO<sub>4</sub>)-Gruppe zur Symmetrie-Gruppe T<sub>d</sub> und die (CSiO<sub>3</sub>)-Gruppe zu C<sub>3v</sub> (Abb. 11).



**Abbildung 11.** SiO<sub>4</sub> und CSiO<sub>3</sub> Gruppe

Die Tabelle 3 zeigt die Schwingungsmoden beider Gruppen. Für das Tetraalkoxysilan wird eine Streckschwingungsmode mit der Symmetrie (A<sub>1</sub>) erwartet, die nur Raman-aktiv ist und zu einer starken und polarisierten Raman-Bande führt. Diese Schwingungsmode ist die symmetrische Streckschwingung der vier (Si-O)-Bindungen, die auch „Atmungsmode“ der (SiO<sub>4</sub>)-Gruppe genannt wird.

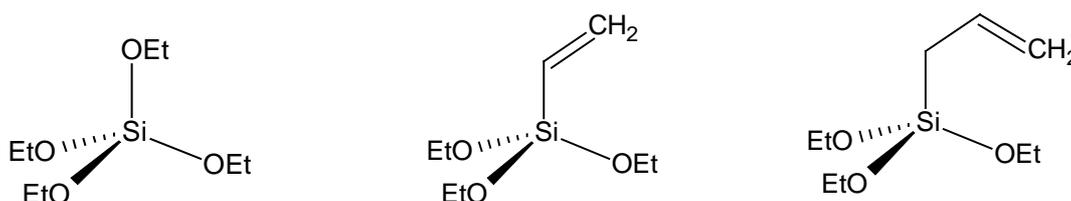
**Tabelle 3.** Schwingungsanalyse für  $\text{SiO}_4$  ( $T_d$ ) und  $\text{CSiO}_3$  ( $C_{3v}$ ) (IR: Infrarot, Ra: Raman)

| $T_d$     |                                  |           |   | $C_{3v}$  |                                      |           |
|-----------|----------------------------------|-----------|---|-----------|--------------------------------------|-----------|
| Symmetrie | Bezeichnung                      | Aktivität |   | Symmetrie | Bezeichnung                          | Aktivität |
| $A_1$     | $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_4)$ | Ra        | → | $A_1$     | $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_3)$     | IR, Ra    |
| E         | $\delta(\text{SiO}_4)$           | Ra        | → | E         | $\delta(\text{CSiO}_3)$              | IR, Ra    |
| $T_2$     | $\nu_{\text{as}}(\text{SiO}_4)$  | IR, Ra    | → | $A_1$     | $\nu_{\text{sym}}(\text{SiC})$       | IR, Ra    |
|           |                                  |           | → | E         | $\nu_{\text{as}}(\text{CSiO}_3)$     | IR, Ra    |
| $T_2$     | $\delta(\text{SiO}_4)$           | IR, Ra    | → | $A_1$     | $\delta_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ | IR, Ra    |
|           |                                  |           | → | E         | $\delta(\text{CSiO}_3)$              | IR, Ra    |

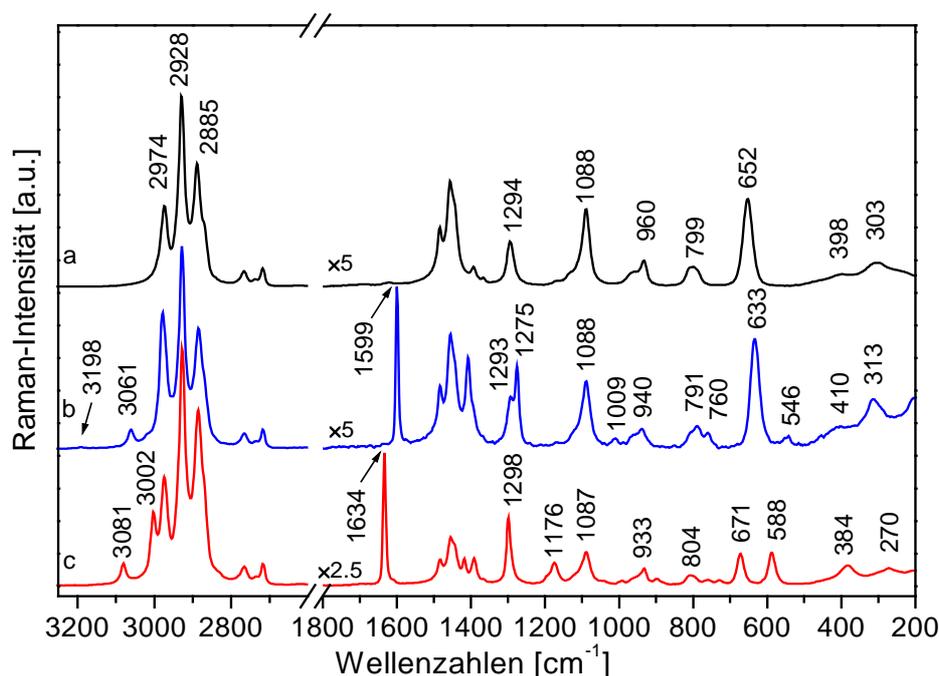
Die antisymmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{asym}}(\text{SiO}_4)$  hat die Symmetrie ( $T_2$ ), und ist damit dreifach entartet. Der Verlust der kubischen Symmetrie in den Organotrialkoxysilanen führt zur Aufspaltung der Schwingungsmoden der Symmetrie ( $T_2$ ) in zwei Komponenten der Symmetrien ( $A_1$ ) und (E). Zu der ( $\text{CSiO}_3$ )-Gruppe gehören dann zwei Schwingungsmoden der Symmetrie ( $A_1$ ), die beide Raman- und IR-aktiv sind [ $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_3)$  und  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiC})$ ]. Der Theorie gemäß sollten beide Schwingungsmoden stark miteinander gekoppelt sein, d. h. sie resultieren eigentlich aus einer Kombination beider Schwingungen. Die  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_3)$ - und  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiC})$ -Schwingungen besitzen also einen Mehrheitsanteil an der symmetrischen ( $\text{SiO}_3$ )- bzw. der ( $\text{Si-C}$ )-Streckschwingung. Daher wird die  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_3)$ -Schwingung im Folgenden als „Atmungsschwingung“ der ( $\text{CSiO}_3$ )-Gruppe [ $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ ] bezeichnet. Die entsprechende  $\nu_{\text{asym}}(\text{CSiO}_3)$  gehört zu der Symmetrie (E).

#### IV-1.3. Schwingungsspektroskopische Zuordnungen für VTES und ATES.

Für das Tetraethoxysilan (TEOS) und das Tetramethoxysilan (TMOS) sind bereits zahlreiche Raman-spektroskopische Untersuchungen vorhanden [172-176]. Im Vergleich dazu wurden Vinyltriethoxysilan (VTES) und Allyltriethoxysilan (ATES) (Abb. 12) kaum bzw. noch gar nicht durch Raman-Spektroskopie untersucht [177, 178].

**Abbildung 12.** Molekulare Struktur  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_3)$ - von TEOS, VTES und ATES

Es war zunächst wichtig alle charakteristischen Raman-Banden zu finden, die für die spätere strukturelle Untersuchung an Schichten relevant sein könnten. Die Abbildung 13 (Spektren a-c) zeigt die FT-Raman-Spektren von TEOS, VTES und ATEs (Kap. VI-2.1, S. 137). Die Tabelle 4 fasst die schwingungsspektroskopischen Zuordnungen der drei Silane zusammen. Die Raman-Spektren von TEOS und VTES (Abb. 13, Spektren a-b) zeigen jeweils eine stark polarisierte Bande bei  $652\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho = 0,05$ ) und  $633\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho = 0,04$ ), die den Schwingungsmoden  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_4)$  bzw.  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  zuzuordnen sind. Im Raman-Spektrum von ATEs (Abb. 13, Spektrum c) wird die  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  bei  $671\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho = 0,10$ ) mit einer etwas schwächeren Intensität beobachtet.



**Abbildung 13.** FT-Raman-Spektren von (a) Tetraethoxysilan, (b) Vinyltriethoxysilan, und (c) Allyltriethoxysilan.

Die charakteristischen (C=C)-Streckschwingungen der Allyl- und Vinylgruppen liegen bei  $1634\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1599\text{ cm}^{-1}$ . Die niedrige Frequenz der (C=C)-Streckschwingung für VTES rührt von der Erhöhung der reduzierten Masse durch die direkte Bindung der Vinylgruppe an das Siliciumatom her. Die Intensität der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande ist üblicherweise stärker in den Raman- als in den Infrarotspektren ausgeprägt und eignet sich daher sehr gut für die quantitative Untersuchung der organischen Quervernetzung.

Weitere Raman-Banden, die in Frage kommen könnten, sind die  $\delta(\text{CH}_2=)$ - und  $\rho(\text{CH}=-)$ -Deformationsbanden. Es ist interessant, dass es die hohe Qualität des FT-Raman-Spektrums ermöglicht, die Obertonbande der  $\nu(\text{C}=\text{C})$  des VTES bei  $3198\text{ cm}^{-1}$  ( $2 \times 1599\text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten (Abb. 13, Spektrum b).

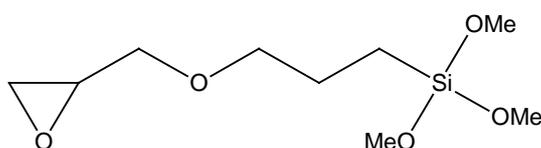
**Tabelle 4.** Zuordnung der Raman-Banden für TEOS, VTES und ATEs (auch IR)

| <i>TEOS</i>  |              | <i>VTES</i> |              | <i>ATES</i> |  | <i>Zuordnung</i>                                                            |
|--------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--|-----------------------------------------------------------------------------|
| <i>Raman</i> | <i>Raman</i> | <i>IR</i>   | <i>Raman</i> | <i>IR</i>   |  |                                                                             |
|              | 3198 vw      |             |              |             |  | 2*v(C=C)                                                                    |
|              | 3061 s       | 3061 w      | 3081 s       | 3080 w-m    |  | v <sub>asym</sub> (CH <sub>2</sub> =)                                       |
|              | 3020 vw      | 3018 sh     | 3002 vs      |             |  | v(-CH=)                                                                     |
| 2974 vs      | 2979 vs      | 2976 s      | 2974 vs      | 2976 vs     |  | v <sub>sym</sub> (CH <sub>2</sub> =) + v <sub>asym</sub> (CH <sub>3</sub> ) |
|              |              |             |              |             |  | v <sub>asym</sub> (CH <sub>3</sub> )                                        |
| 2930 vs      | 2928 vs      | 2927 m      | 2928 vs      | 2925 vs     |  | v <sub>asym</sub> (CH <sub>2</sub> )                                        |
| 2889 vs      |              |             |              |             |  | v <sub>sym</sub> (CH <sub>3</sub> )                                         |
| 2870 sh, s   | 2885 vs, b   | 2887 m      | 2885 vs      | 2888 vs     |  | v <sub>sym</sub> (CH <sub>3</sub> ) + v <sub>sym</sub> (CH <sub>2</sub> )   |
|              |              |             |              |             |  | v <sub>sym</sub> (CH <sub>2</sub> )                                         |
| 2766 w       | 2766 w       |             | 2766 w       |             |  | Kombinationsbanden                                                          |
| 2717 w       | 2717 w       |             | 2717 w       |             |  |                                                                             |
|              | 1599 s, P    | 1600 w      | 1634 s, P    | 1634 s      |  | v(C=C)                                                                      |
| 1483 s       | 1483 s       | 1483 w      | 1483 w       | 1483 w      |  | δ <sup>sciss</sup> (CH <sub>2</sub> )                                       |
| 1456 s       | 1455 s       | 1443 w      | 1453 m       | 1143 m      |  | δ <sub>asym</sub> <sup>sciss</sup> (CH <sub>3</sub> )                       |
|              | 1408 s       | 1410 sh, m  | 1416 w       | 1417 m      |  | (CH <sub>2</sub> ) wag. + δ <sup>sciss</sup> (CH <sub>2</sub> =)            |
| 1393 s       |              | 1392 m      | 1391 w       | 1390 vs     |  | (CH <sub>2</sub> ) wag.                                                     |
| 1366 vw      | 1367 vw      |             | 1367 vw      |             |  | δ <sub>sym</sub> <sup>sciss</sup> (CH <sub>3</sub> )                        |
| 1294 m       | 1293 m       | 1295 w      | 1298 m       | 1293 m      |  | τ(CH <sub>2</sub> )                                                         |
|              | 1275 s-m     | 1276 sh, w  |              |             |  | ρ(CH=)                                                                      |
|              |              | 1167 s      | 1176 w       | 1171 vs     |  |                                                                             |
|              |              | 1107 vs     |              | 1110 vs     |  | ?                                                                           |
| 1088 s       | 1088 m       | 1079 vs     | 1087 m       | 1080 vs     |  | v <sub>asym</sub> (C-C-O)                                                   |
|              | 1009 vw      | 1010 m      |              | 991 m       |  | ω(CH=) trans                                                                |
|              | 961 sh, w    | 962 vs      | 960 sh, w    | 960 vs      |  | ρ(CH <sub>3</sub> ) + ω(CH <sub>2</sub> =)                                  |
| 960 sh, w    |              |             |              |             |  | ρ(CH <sub>3</sub> )                                                         |
| 934 w        | 940 w        |             | 933 w        | 897 vs      |  | v <sub>sym</sub> (C-C-O)                                                    |
| 807 sh, w    | 806 sh, w    |             | 808 sh, vw   |             |  | ρ(CH <sub>2</sub> ) rock.                                                   |
| 799 w        |              |             |              |             |  | v <sub>asym</sub> (SiO <sub>4</sub> )                                       |
|              | 791 w        | 784 vs      | 798 vw       | 797 vs      |  | v <sub>asym</sub> (CSiO <sub>3</sub> )                                      |
|              | 760 w        | 759 vs      | 762 vw       | 763 vs      |  | v(Si-C) (A <sub>1</sub> )                                                   |
|              |              |             |              | 730 m       |  | ?                                                                           |
| 652 s, P     |              |             |              |             |  | v <sub>sym</sub> (SiO <sub>4</sub> )                                        |
|              | 633 s, P     | 636 vw      | 671 m, P     | 674 m       |  | v <sub>sym</sub> (CSiO <sub>3</sub> ) (A <sub>1</sub> )                     |
|              |              |             | 588 m, P     | 558 m       |  | ?                                                                           |
|              | 546 vw       | 546 w-m     |              |             |  | ω(CH=) cis                                                                  |
|              |              |             |              | 450 m       |  | ?                                                                           |
| 398 vw, P    | 410 b, w, P  |             | 384 w        |             |  | δ <sub>sym</sub> (Si-O-C)                                                   |
|              | 313 m-w, P   |             | 270 w        |             |  | δ <sub>sym</sub> (CSiO <sub>3</sub> )                                       |
| 303 b, w, P  |              |             |              |             |  | δ <sub>sym</sub> (SiO <sub>4</sub> )                                        |

vw: very weak; w: weak; m: medium; s: strong; vs: very strong; sh: shoulder; b: broad; P: polarised.

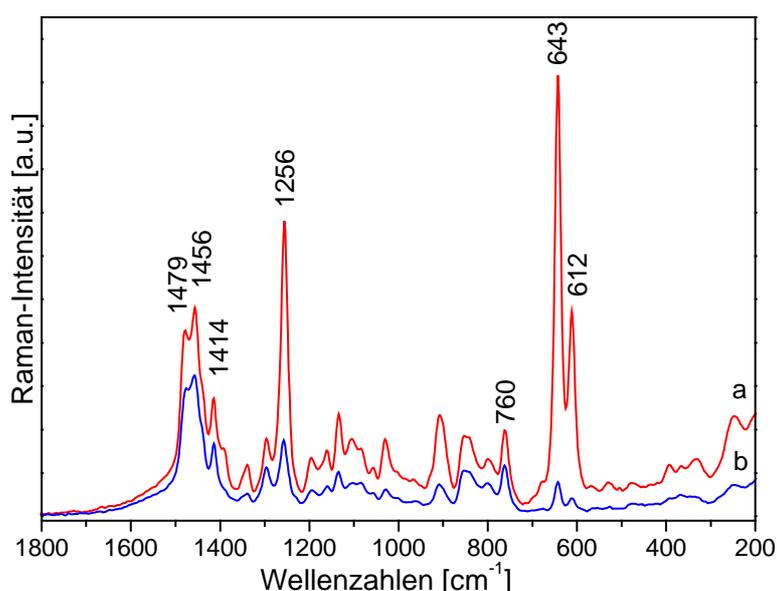
#### IV-1.4. Rotationsisomerie $\gamma$ -funktionalisierter Propyltrimethoxysilane

Wie schon erwähnt, zeigt das Raman-Spektrum organisch funktionalisierter Trialkoxysilane eine stark polarisierte Raman-Bande im Bereich  $600 - 650 \text{ cm}^{-1}$ , die der Schwingungsmode  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  zugeordnet wird. Im Fall des 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilans (GPTMS) (Abb. 14) beobachtet man jedoch zwei Raman-Banden bei  $643 \text{ cm}^{-1}$  und  $612 \text{ cm}^{-1}$ , die während der Hydrolyse gleichzeitig abklingen und verschwinden [184, 185]. Daraus lässt sich schließen, dass beide Banden zu den Schwingungsmoden der Trimethoxysilylgruppe gehören. Zunächst wurden diese zwei Raman-Banden der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  bzw. der  $\nu_{\text{asym}}(\text{CSiO}_3)$  zugeordnet [185].



**Abbildung 14.** Molekulare Struktur von GPTMS

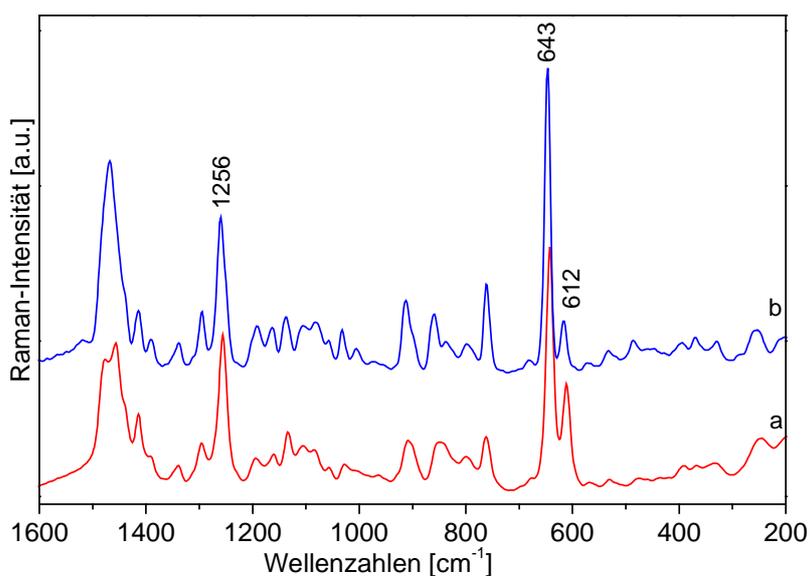
Polarisierte Raman-Messungen haben jedoch gezeigt, dass beide Banden zu einer vollsymmetrischen Schwingung gehören [184]. In der Literatur wird trotzdem die falsche Zuordnung weiter verwendet. Obwohl das GPTMS eines der meist genutzten Organotrialkoxysilane ist, konnte die genaue Zuordnung der zwei beobachteten Raman-Banden bisher noch nicht endgültig aufgeklärt werden [79]. Aus den in der Abbildung 15 dargestellten Raman-Spektren lässt sich ein Depolarisationsgrad von 0,07 ( $643 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw. 0,09 ( $612 \text{ cm}^{-1}$ ) berechnen (Abs. II-3.4.4, S. 17; Kap. VI-2.1, S. 137).



**Abbildung 15.** FT-Raman-Spektren von GPTMS, gemessen: (a) parallel und (b) senkrecht zur Polarisationsrichtung des Lasers

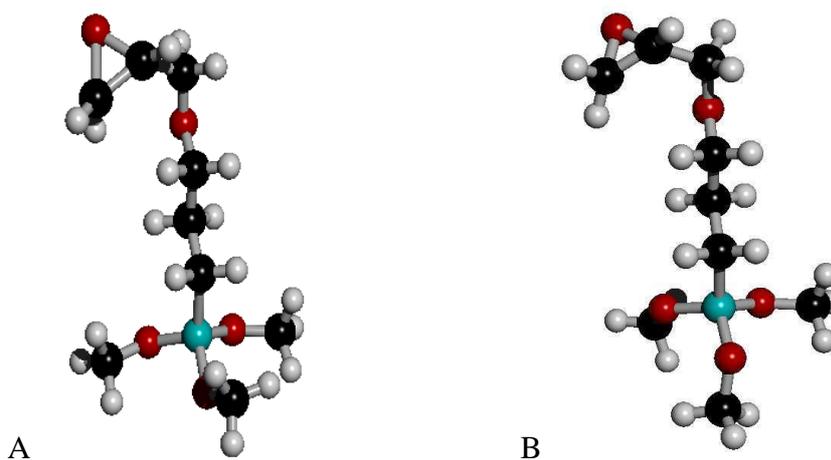
Posset et al. [184] ordneten die Bande bei  $643\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  zu und schlugen vor, dass die Bande bei  $612\text{ cm}^{-1}$  zu Nebenprodukten gehört, die sich während des Syntheseverfahrens (Hydrosilylierung) bilden. Diese Erklärung erscheint aber aufgrund der entsprechenden Bandenintensität in Zusammenhang mit der Reinheit des Eduktes (95 Prozent) als sehr unwahrscheinlich. Außerdem schließen  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen die Anwesenheit von Nebenprodukten aus (Anh. A, S. 161), welche im NMR eine detektierbare Änderung der chemischen Verschiebung zeigen müssten.

Möglicherweise handelt es sich um ein Phänomen, dessen Kinetik schneller ist als die Zeitskala der NMR-Spektroskopie. In der Literatur wird häufig über Rotationsisomere von substituierten Silanen (z. B. 1-Chloroethylsilan und 1,2-Dichlorotetramethyldisilan) berichtet [229, 230]. Das Tetramethoxymethan, das eine analoge Struktur wie das Tetramethoxysilan (TMOS) besitzt, weist zwei Rotamere im flüssigen Zustand auf [231]. Von den beiden Silanen TMOS und TEOS sind aufgrund der Größe des Siliciumatoms keine Rotamere bekannt. Im Falle des GPTMS, und obwohl das Siliciumatom größer als das Kohlenstoffatom ist, könnte eine sterische Hinderung der Methoxygruppen jedoch vorkommen, die von der anwesenden  $\gamma$ -Glycidylxypropylkette verursacht wird. Darüber hinaus wird vorgeschlagen, dass alle  $\gamma$ -funktionalisierten Propyltrimethoxysilane im flüssigen Zustand vorwiegend zwei Rotationsisomere aufweisen. Die Koexistenz dieser zwei Rotamere, die sich nur durch die relativen Positionen ihrer Methylgruppen zu der  $\text{CSiO}_3$ -Gruppe und zu der Propylkette unterscheiden, sollte dazu führen, dass zwei verschiedene Frequenzen der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Schwingung im Raman-Spektrum des GPTMS auftreten. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde der Temperatureinfluss auf die molekulare Beweglichkeit genutzt. Bei sehr niedrigen Temperaturen wird die freie Rotation der Methoxygruppen und der  $\gamma$ -funktionalisierten Propylkette um ihre Bindung zum Siliciumatom verlangsamt. Es ist zu erwarten, dass im festen Zustand eines von beiden Rotationsisomeren bevorzugt wird. Dem zur Folge, sollte eine der beiden Raman-Banden stark abnehmen oder sogar völlig verschwinden. Die Abbildung 16 zeigt die bei 295 K und 77 K aufgenommenen FT-Raman-Spektren von GPTMS (Kap. VI-2.1, S. 137). Bei 77 K ist GPTMS fest und das Raman-Spektrum (Abb. 16, Spektrum b) zeigt eine Abnahme bzw. Zunahme der Intensitäten für die Banden bei  $612\text{ cm}^{-1}$  und  $643\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Sachverhalt stützt die Hypothese der Rotationsisomerie und weist auf eine höhere Stabilität des Rotamers hin, dessen  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Schwingung bei  $643\text{ cm}^{-1}$  erscheint. Dabei wird aufgrund des festen Zustandes eine leichte Verschiebung beider Banden ( $2 - 3\text{ cm}^{-1}$ ) zu höheren Wellenzahlen beobachtet.



**Abbildung 16.** FT-Raman-Spektren von GPTMS bei (a) 295 K und (b) 77 K

Rechnungen, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT), wurden an fünf möglichen Rotationsisomeren des GPTMS durchgeführt (L. Baia und J. Popp, Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg). Alle berechneten Wellenzahlen waren reell, so dass die berechneten Strukturen als stabil bzw. als Potentialenergieminima angesehen werden konnten. Daraus wurden zwei Rotamere gefunden, die am stabilsten sind und deren berechnete  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Schwingungen bei  $613 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $639 \text{ cm}^{-1}$  liegen, was mit den experimentellen Daten sehr gut übereinstimmt [232]. Abbildung 17 zeigt die entsprechenden molekularen Strukturen der zwei Rotamere von GPTMS.

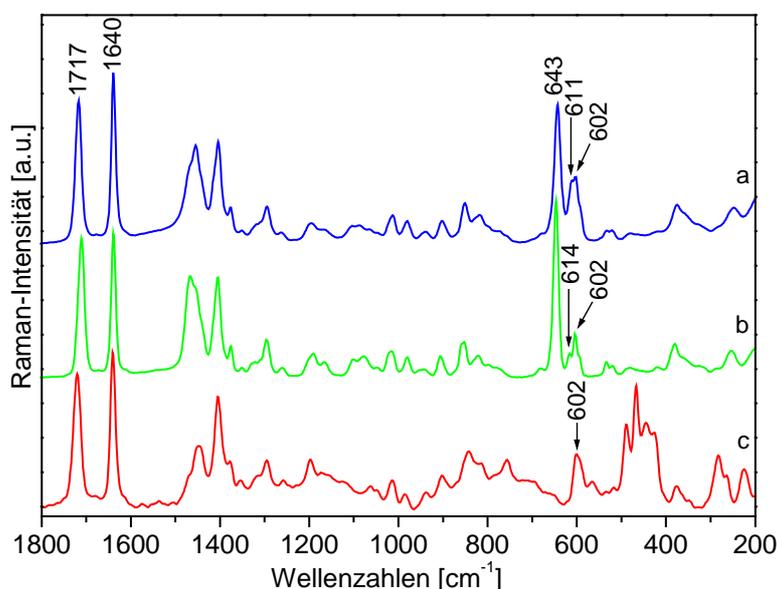


**Abbildung 17.** Molekulare Strukturen der zwei Rotamere von GPTMS: A [ $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  bei  $639 \text{ cm}^{-1}$ , exp.:  $643 \text{ cm}^{-1}$ ] und B [ $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  bei  $612 \text{ cm}^{-1}$ , exp.:  $613 \text{ cm}^{-1}$ ]

Die GPTMS-Rotamere unterscheiden sich hauptsächlich durch die Konformation ihrer Methoxygruppen, dabei weisen die  $\text{CSi}(\text{OC})_3$ -Gruppen der vorgestellten Strukturen eine

lokale Symmetrie von nahezu ( $D_{2d}$ ) (Struktur A) bzw. ( $S_4$ ) auf (Struktur B). Die größten Distanzen zwischen den Methoxygruppen wurden für die Struktur A berechnet, was auch ihre höhere Stabilität erklärt.

Die Raman-Spektren anderer  $\gamma$ -funktionalisierter Propyltrimethoxysilane wurden ebenfalls untersucht: Propyltrimethoxysilan (PTMS), Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS), Mercaptopropyltrimethoxysilan (MEPTMS) und Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTMS). Alle zeigen zwei oder mehrere Banden im Bereich  $600 - 650 \text{ cm}^{-1}$  ihres Raman-Spektrums, wobei für MEPTMS und MPTMS überlagerte Schwingungsmoden der organischen Gruppe [(C-S)-Streckschwingung bzw. (C(=O)O)-Deformationsschwingung] zu erwarten sind. Abbildung 18 zeigt die FT-Raman-Spektren von MPTMS, bei 295 K und 77 K, und ein verwandtes Molekül – das 3-(Trichlorsilyl)propylmethacrylat (TCSM) – wobei die Methoxygruppen jeweils durch ein Chloratom ersetzt sind.



**Abbildung 18.** FT-Raman-Spektren von MPTMS bei (a) 295 K, (b) 77 K; und (c) TCSM

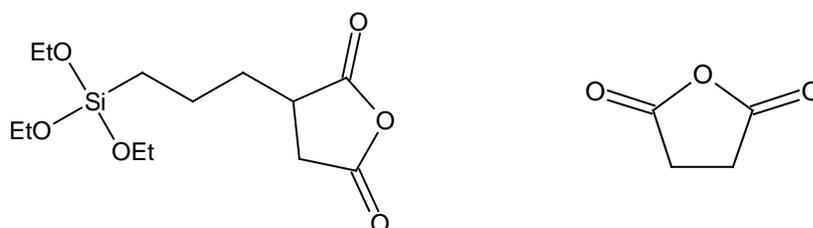
Im FT-Raman-Spektrum von TCSM (Abb. 18, Spektrum c) sind die Banden bei  $643 \text{ cm}^{-1}$  und  $611 \text{ cm}^{-1}$  abwesend. Es bleibt nur eine Bande bei  $602 \text{ cm}^{-1}$ , die der Deformationsschwingung der [-C(=O)O]-Gruppe zuzuordnen ist. Damit zeigt sich auch für das MPTMS, dass beide Banden im Bereich  $600 \text{ cm}^{-1} - 650 \text{ cm}^{-1}$  zu Schwingungsmoden der Trimethoxysilylgruppe zugeordnet werden sollen. Das bei 77 K aufgenommene Raman-Spektrum von MPTMS zeigt ebenfalls eine Abnahme bzw. Zunahme der Intensitäten für die Banden bei  $611 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $643 \text{ cm}^{-1}$ . Darüber hinaus wurde das selbe Verhältnis für das Propyltrimethoxysilan (PTMS) beobachtet, das zwei Banden bei  $639 \text{ cm}^{-1}$  und  $608 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Dagegen zeigt das Trimethoxysilan [ $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ ], das Methyltrimethoxysilan [ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ] und das

Ethyltrimethoxysilan [ $C_2H_5Si(OCH_3)_3$ ] nur eine Bande im Bereich  $600\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$  und zwar jeweils bei  $693\text{ cm}^{-1}$ ,  $627\text{ cm}^{-1}$  und  $612\text{ cm}^{-1}$ . Es lässt sich daraus schließen, dass beide Banden nur durch sterische Hinderung zwischen den Methoxygruppen und der Propylkette entstehen und dies unabhängig von der  $\gamma$ -Gruppe ist.

Das 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan (GPTES) und das Aminopropyltriethoxysilan (APTES) wurden ebenfalls untersucht. Beide Edukte zeigen eine Raman-Bande bei  $650\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei ca.  $625\text{ cm}^{-1}$ , die ebenfalls auf die Anwesenheit eines Rotationsisomers zurückzuführen sein könnte.

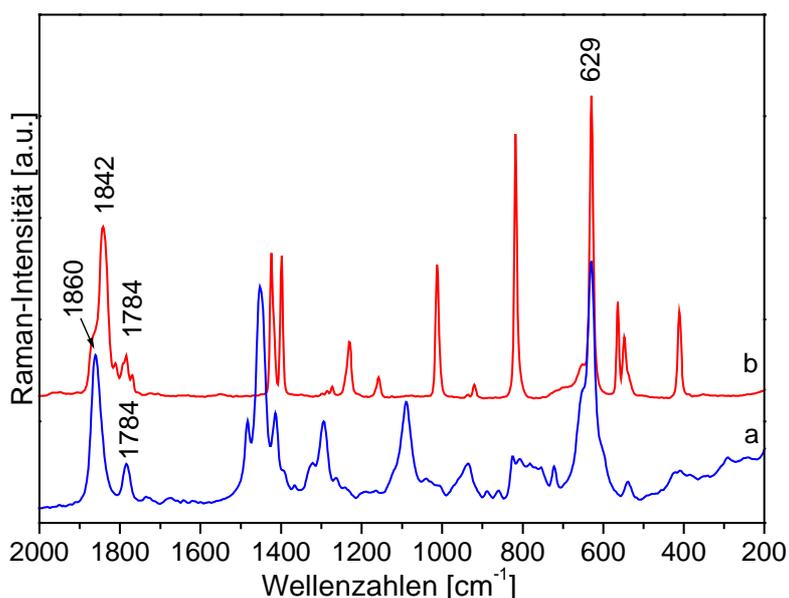
#### IV-1.5. Selektive Hydrolyse und Anhydridringspaltung von TESSA

Das 3-Triethoxysilylpropylbernsteinsäureanhydrid (TESSA) (Abb. 19) stellt eine Verbindung dar, die von großer Bedeutung für hybride Beschichtungssysteme ist. Jedoch liegt bisher noch keine komplette Schwingungsanalyse dieser Ausgangsverbindung vor (siehe Anh. A, S. 161).



**Abbildung 19.** Molekulare Strukturen von TESSA (links) und BSA (rechts)

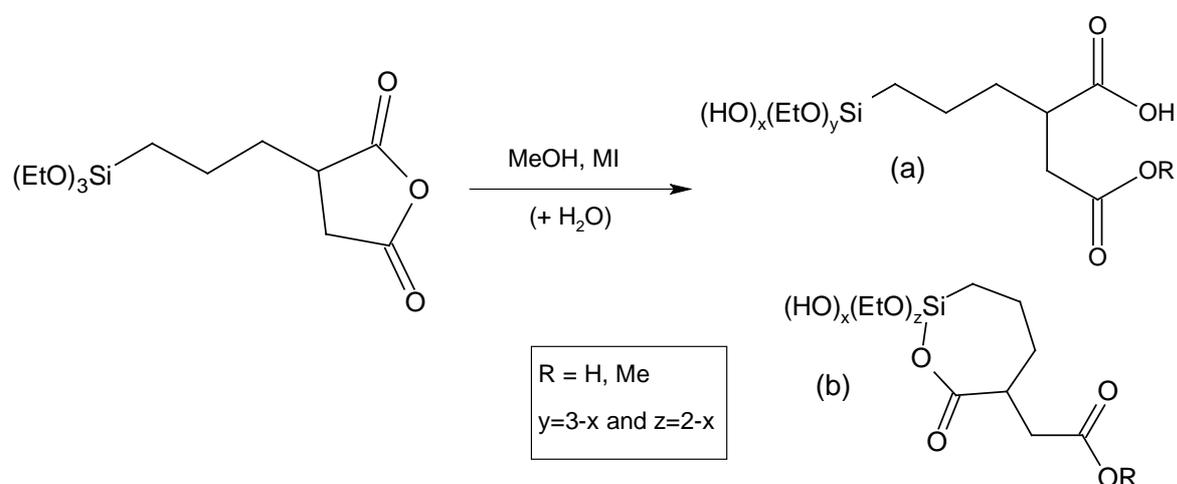
Außer den Carbonyl-Streckschwingungsbanden des Anhydridrings ( $1784\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$ ],  $1861\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})$ ]) konnte für TESSA zunächst keine Schwingungszuordnung getroffen werden (Abb. 20, Spektrum a).



**Abbildung 20.** FT-Raman-Spektren von (a) TESSA und (b) Bernsteinsäureanhydrid (BSA)

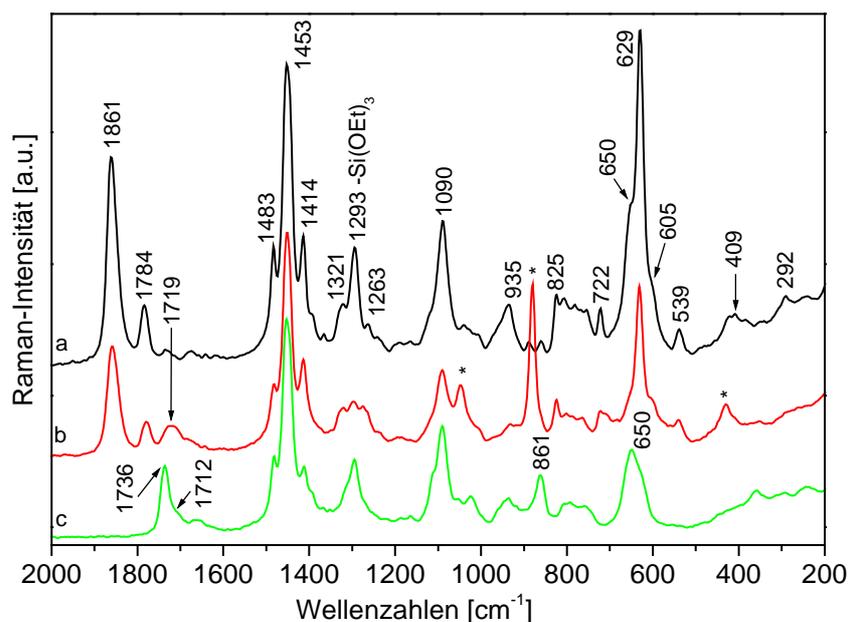
Eine Möglichkeit bieten hier vergleichende Messungen an strukturell verwandten Referenzsubstanzen, die bereits vollständig charakterisiert wurden, wie z. B. das Bernsteinsäureanhydrid (Abb. 19 und Abb. 20, Spektrum b). Es konnte so festgestellt werden, dass die Schwingungsmode der Anhydridfunktion die  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  der Triethoxysilylgruppe überdeckt (Abb. 20, Spektrum a). Unter den üblichen Bedingungen der Hydrolyse, d. h. Zugabe einer wässrigen Salzsäure-Lösung, werden beide Funktionen (Anhydrid und Triethoxysilyl) praktisch gleichzeitig umgesetzt. Daher konnte für TESSA bisher keine Bandenzuordnung für die  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Schwingungsmode gemacht werden. Die erfolgreiche Durchführung einer regioselektiven Alkoholyse der Anhydridfunktion bzw. Hydrolyse der Triethoxysilylgruppen ermöglichte es, die  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  und weitere wichtige Schwingungsmoden, auch von Hydrolyseprodukten, zuzuordnen.

Weitere FT-Raman-Untersuchungen sollten auch klären, ob und wenn zu welcher Spezies die Anhydridfunktion nach ihrer Zugabe zu den alkohol- und wasserhaltigen Solen abreagiert. Die Abbildung 21 zeigt zwei mögliche Reaktionswege. Der Monoester (a) sollte in alkoholischer Lösung in der Gegenwart von Wasser aus dem Anhydrid bevorzugt entstehen [233]. Eine Umesterung zu Acyloxysilan-Intermediaten wie (b) ist jedoch ebenso denkbar.



**Abbildung 21.** Mögliche Produkte von TESSA nach der Alkoholyse in Gegenwart von Wasser

Die Absicherung der experimentell bestimmten Zuordnungen sowie die Identifizierung weiterer Raman-Banden erfolgte über quantenmechanische Berechnungen, die am Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt wurden (siehe Anh. B, S. 162). Die Abbildung 22 zeigt die Raman-Spektren der nach der Hydrolyse der Triethoxysilylgruppen (Spektrum b) und nach der Spaltung des Anhydridrings (Spektrum c) erhaltenen Produkte (Kap. VI-3.1, S. 140).



**Abbildung 22.** FT-Raman-Spektren von TESSA (a) als Edukt, (b) nach der Hydrolyse und, (c) nach der Alkoholyse (Methanol) in Anwesenheit von MI. Das Zeichen \* markiert die Raman-Banden des Ethanols

Wird die Triethoxysilylfunktion mit reinem Wasser hydrolysiert, ist die Reaktionskinetik wesentlich schneller als die der Spaltung der Anhydridfunktion. Im Raman-Spektrum (b) (Abb. 22), bleiben die charakteristischen Banden der Anhydridfunktion bei  $1861\text{ cm}^{-1}$  und  $1784\text{ cm}^{-1}$  quasi intakt. Die schwache Bande bei  $1719\text{ cm}^{-1}$  deutet auf eine geringe Zersetzung der Anhydridfunktion zum Monoester hin (Abb. 22, Spektrum a), deren Kinetik in Gegenwart von Wasser und Ethanol sehr langsam ist.

Wird die Reaktion mit Methanol und einer schwachen Base, z. B. N-Methylimidazol (MI) durchgeführt, so wird die Aufspaltung des Anhydrids beschleunigt (Abb. 22, Spektrum c). Der erhaltene Monoester (Abb. 21, Endprodukt a) weist typische Raman-Banden bei  $861\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-O})$ ],  $1712\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C=O}(\text{OH}))$ ] und  $1736\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C=O}(\text{OCH}_3))$ ] auf. Die Triethoxysilylgruppe bleibt dabei völlig erhalten, was durch die Abwesenheit von Ethanolbanden belegt wird. Die  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  lässt sich somit bei  $650\text{ cm}^{-1}$  eindeutig identifizieren.

Die Anwesenheit des Acyloxysilans (Abb. 21, Endprodukt b) konnte jedoch Raman-spektroskopisch nicht eindeutig beobachtet werden, da die Berechnungen für dieses Produkt Schwingungsmoden im gleichen Wellenzahlbereich wie die des Monoesters ergeben haben.

Schließlich wurde durch dieses Experiment festgestellt, dass die Spaltung des Anhydridrings von TESSA in Anwesenheit von Alkohol, Wasser und MI praktisch vollständig verläuft, was im Kap. IV-5 hinsichtlich der organischen Vernetzung weiter diskutiert wird.

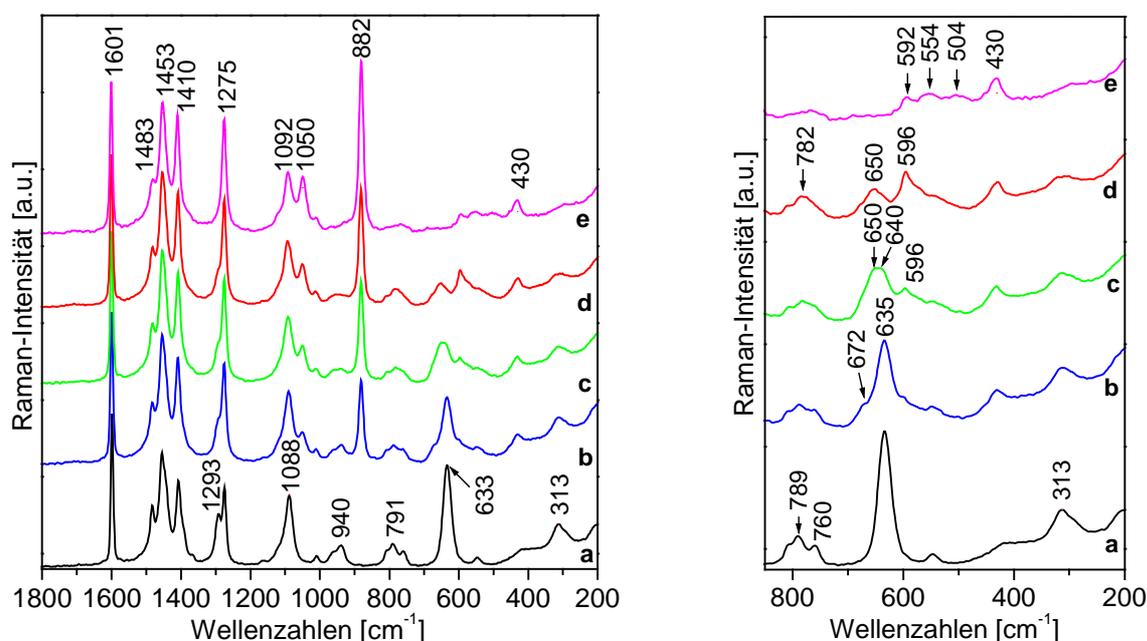
## IV-2. FT-Raman-spektroskopische Studie vom Sol bis zum Xerogel

Es wurden bisher ausführliche spektroskopische Analysen (NMR, IR und Raman) in der Literatur präsentiert (Abs. II-3, ab. S. 10), die zur Identifizierung der Hydrolyseprodukte verschiedener Alkoxysilane, insbesondere von TEOS beigetragen haben. Dazu werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse betreffend die Verfolgung der Sol-Gel-Reaktion von reinem VTES sowie von VTES / TEOS-Mischungen vom Sol bis zum Xerogel-Zustand per *in-situ* FT-Raman-Spektroskopie präsentiert. Die Schwingungszuordnung für die Silanole, Oligomere und anorganische Netzwerkbestandteile, sowie Aussagen über die Netzwerkkonnektivität im Xerogelzustand wird u. a. durch Korrelation mit NMR-spektroskopischen Daten gestützt.

### IV-2.1. Hydrolyse und Kondensation des reinen Vinyltriethoxysilans (VTES)

#### IV-2.1.1. In-situ Verfolgung der Hydrolyse

Die Reaktionsbedingungen wurden gezielt eingestellt, damit der gesamte Verlauf der Hydrolyse des VTES per FT-Raman-Spektroskopie *in-situ* verfolgt werden konnte (Kap. VI-3.2, S. 140). Um Löslichkeitsprobleme zu umgehen, wurde die Wasserzugabe in zwei Schritten vorgenommen. Die Abbildung 23 zeigt den *in-situ* Verlauf der Hydrolyse des reinen VTES-Sols.



**Abbildung 23.** (links) Raman-Spektren aufgenommen während der Hydrolyse von VTES bei 25 °C: (a) Ausgangsspektrum; (b)  $t_R = 20$  min; (c)  $t_R = 30$  min; (d)  $t_R = 35$  min nach der ersten HCl-Zugabe; und (e) 65 min nach Ende der HCl-Zugabe. (rechts) Vergrößerung im Bereich 250 – 850  $\text{cm}^{-1}$

Die Intensitätsabnahme der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Bande bei  $633 \text{ cm}^{-1}$ , bei gleichzeitiger Intensitätszunahme der Ethanolbanden bei  $1050 \text{ cm}^{-1}$  [ $\delta(\text{C-O-H})$ ],  $882 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{sym}}(\text{C-C-O})$ ] und  $430 \text{ cm}^{-1}$  [ $\delta(\text{C-C-O})$ ] veranschaulicht die Entstehung von Vinylsilanolen unter Ethanolfreisetzung (Schema 1, Reaktion 1, S. 3). Die Intensitätsabnahme der Ethoxybande bei  $1293 \text{ cm}^{-1}$  [ $\tau(\text{CH}_2)$ ] zeigt ebenfalls den Verlauf der Hydrolyse, kann aber auch als Nachweis verbleibender Ethoxygruppen fungieren. Die  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-C-O})$  Schwingungsmoden des Ethanols und des Vinyltriethoxysilans überlagern sich bei ca.  $1090 \text{ cm}^{-1}$ , weshalb diese Bande unverändert erscheint. Weitere Banden bei  $940 \text{ cm}^{-1}$ ,  $760 - 800 \text{ cm}^{-1}$  und  $313 \text{ cm}^{-1}$  sind wegen ihres Intensitätsverlusts ebenfalls der Triethoxysilylgruppe zuzuordnen.

Die drei Vinylbanden bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1410 \text{ cm}^{-1}$  und  $1275 \text{ cm}^{-1}$  zeigen klar, dass während der Hydrolyse keine Reaktion an der organischen Funktion stattgefunden hat, diese also noch für radikalische Polymerisationsreaktionen zur Verfügung steht.

Zu Beginn der Hydrolyse bilden sich Silanole, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel  $\text{ViSi}(\text{OH})_n(\text{OEt})_{3-n}$ , mit  $n = 1 - 3$ , entspricht. Wahrscheinlich sind alle drei hydrolysierten Formen von VTES gleichzeitig im Sol vorhanden. Sie sollten aufgrund der folgenden Ausführungen getrennt im Raman-Spektrum zu beobachten sein. Das Ersetzen einer Ethoxygruppe durch eine Hydroxygruppe führt zu einer Abnahme der reduzierten Si-O Masse  $\mu$  (Gleichung 21).

$$\mu = \frac{m_{\text{ViSi}} \cdot m_{\text{OH}}}{m_{\text{ViSi}} + m_{\text{OH}}} < \frac{m_{\text{ViSi}} \cdot m_{\text{OR}}}{m_{\text{ViSi}} + m_{\text{OR}}} \quad \text{Gleichung 21}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k_{\text{Si-O}}}{\mu}} \quad \text{Gleichung 22}$$

Angenommen, dass die Kraftkonstante  $k_{\text{Si-O}}$  durch den Ersatz unbeeinflusst bleibt, lässt sich aus der Gleichung 22 eine Verschiebung der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Bande zu höheren Wellenzahlen berechnen. Bisher wurde nur die Bande bei  $672 \text{ cm}^{-1}$  dem Vinylsilantriol –  $\text{ViSi}(\text{OH})_3$  – zugeordnet [178]. In Abbildung 23 (rechts), Spektren b-d, können zusätzliche Banden bei  $650 \text{ cm}^{-1}$  und  $640 \text{ cm}^{-1}$  kurzzeitig beobachtet werden. Daher und aufgrund ihrer Positionen können sie zweifelsfrei der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  des Vinylethoxysilandiols bzw. des Vinyl-diethoxysilanolis zugeordnet werden, wie es in Tabelle 5 zusammengefasst ist.

**Tabelle 5.** Zuordnung der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Mode für VTES und seine Hydrolyseprodukte.

| <i>Formel</i>                          | <i><math>^{29}\text{Si}</math> - NMR Bezeichnung</i> | <i><math>\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)</math> [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</i> |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{ViSi}(\text{OEt})_3$            | $\text{T}_0^0$                                       | 633                                                                               |
| $\text{ViSi}(\text{OH})(\text{OEt})_2$ | $\text{T}_1^0$                                       | 640                                                                               |
| $\text{ViSi}(\text{OH})_2(\text{OEt})$ | $\text{T}_2^0$                                       | 650                                                                               |
| $\text{ViSi}(\text{OH})_3$             | $\text{T}_3^0$                                       | 672                                                                               |

$\text{T}_s^n$  (T: *trifunctional*, n: Anzahl der Siloxanbrücken, s: Anzahl der Silanolgruppen)

Nach einer Stunde sind alle Raman-Banden der vier Monomere verschwunden, die Hydrolyse gilt als komplett abgeschlossen (Abb. 23, Spektrum e, S. 35).

#### IV-2.1.2. Identifizierung der ersten Kondensationsprodukte

Für hohe Hydrolyseraten wie es hier der Fall ist ( $\text{H}_2\text{O} : \text{Si} = 3 : 1$ ), wird die Oxolation (Schema 1, Reaktion 2, S. 3) bevorzugt. Die Kondensation zwischen Silanolgruppen, deren Bildung unter sauren Bedingungen begünstigt wird, zeichnet sich durch eine Freisetzung von Wasser aus. So bilden sich schon während des Hydrolysevorgangs zunächst oligomere Produkte, deren Raman-Banden im Bereich  $550 - 600 \text{ cm}^{-1}$  auftreten – wie es von der Hydrolyse und Kondensation von TEOS bekannt ist [173-176]. Leicht saure Bedingungen ( $[\text{HCl}] = 0,025 \text{ mol/l}$ ) ermöglichen es, die charakteristischen Raman-Banden von Dimeren *in-situ* zu erkennen, weil dadurch Hydrolyse und Kondensation zeitlich getrennt werden können. In ihrer Studie der Hydrolyse von TEOS, haben Mulder et al. [173] dem Dimer  $[\text{Si}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]$  eine Raman-Bande bei  $600 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Kurz nach Beginn der Hydrolyse des VTES, erscheint eine Raman-Bande bei ca.  $596 \text{ cm}^{-1}$ , die ihre höchste Intensität nach 35 Minuten Reaktionszeit erreicht (Abb. 23, Spektren b-d, S. 35). Danach nimmt die Intensität dieser Bande wieder ab, während weitere Banden im Bereich  $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$  erscheinen (Abb. 23, Spektrum e). Diese Beobachtung ermöglicht es, die Raman-Bande bei  $596 \text{ cm}^{-1}$  im VTES-Hydrolysat der Schwingungsmode  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  eines Dimers zuzuordnen. Im frühen Stadium der Kondensation werden möglicherweise noch Ethoxygruppen an die Siliciumatome gebunden sein, worauf die  $\tau(\text{CH}_2)$ -Bande bei  $1293 \text{ cm}^{-1}$  hinweist (Abb. 23, Spektren d-e). Die allgemeine Zusammensetzung der im Sol vorhandenen Dimere entspricht der folgenden Formel:  $\text{Si}_2\text{O}(\text{OEt})_n(\text{OH})_{4-n}(\text{Vi})_2$ , mit  $n = 1 - 4$ . Es ist schwierig eine genaue Zuordnung zu treffen, weil die Raman-Banden dieser Dimere aufgrund ihrer vergleichbaren  $[\text{CSiO}_3]$ -Struktur sehr ähnliche Wellenzahlen für die  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Moden aufweisen. Die oben genannte Bande bei  $596 \text{ cm}^{-1}$  tritt sehr früh auf, weshalb sie dem

Dimeren mit der Formel  $\text{Si}_2\text{O}(\text{Vi})_2(\text{OEt})_4$  zugeordnet wird. Die weitere Kondensation dieser Spezies führt allmählich zum Aufbau des anorganischen Netzwerks, was sich durch eine Verschiebung der Siloxanschwingungsbanden zum niederfrequenten Spektrumsbereich äußert (Abb. 23, Spektren c-e). Beim Betrachten der Kombinationsmöglichkeiten für die Kondensation wird klar, dass sich zahlreiche Oligomere bilden können. Dabei sind sowohl Dimere, Trimere, lineare Polysiloxane als auch Cyclopolysiloxane durchaus denkbar. Die Schwingungsmoden all dieser Kondensationsprodukte werden Raman-Banden erzeugen, die im selben Wellenzahlbereich erscheinen und kaum aufzulösen sind. So kann die Bande bei  $313\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\delta_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Schwingung zugeordnet wurde, nach 65 Minuten Hydrolysezeit (Abb. 23, Spektrum e) nicht mehr beobachtet werden. Dennoch sollten die im Sol vorhandenen Oligomerspezies vergleichbare Schwingungsmoden aufweisen. Die daraus resultierenden Raman-Banden sind aber aufgrund der großen Anzahl möglicher Produkte nicht mehr aufzulösen und verschwinden im Spektrums hintergrund. Dies stellt eine Einschränkung der Raman-Spektroskopie zur klaren Identifizierung der Hydrolyse- und Kondensationsprodukte dar, was den etwas aufwändigeren Einsatz der NMR-Spektroskopie erfordert. Es ist jedoch in den meisten Fällen ausreichend, während der Solsynthese zu prüfen, ob die Hydrolyse abgeschlossen ist. Schließlich gelingt dies schneller, kostengünstiger und zweifelsfreier durch die Raman-Spektroskopie.

In Tabelle 6 werden die Zuordnungen für die Oligomere im VTES-basierten Sol zusammengefasst. Dabei wurde die übliche Bezeichnung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie übernommen (siehe auch Abb. 29, S. 47), somit können sowohl lineare als auch zyklische Polysiloxane beschrieben werden.

**Tabelle 6.** Zuordnung der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Mode für VTES und seine Oligomere

| <i>Formel</i>                                              | <i><math>^{29}\text{Si}</math> NMR Bezeichnung</i> | <i><math>\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)</math> [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</i> |
|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{ViSi}(\text{OSi})_3$                                | $\text{T}_0^3$                                     | 475 – 530                                                                         |
| $\text{ViSi}(\text{OSi})_2(\text{OH})_s(\text{OEt})_{1-s}$ | $\text{T}_s^2$                                     | 530 – 575                                                                         |
| $\text{ViSi}(\text{OSi})(\text{OH})_s(\text{OEt})_{2-s}$   | $\text{T}_s^1$                                     | 575 – 600                                                                         |
| $\text{ViSi}(\text{OEt})_3$                                | $\text{T}_0^0$                                     | 633                                                                               |

$\text{T}_s^n$ , T: *trifunctional*, n: Anzahl der Siloxanbrücken, s: Anzahl der Silanolgruppen

Die Beobachtung der Banden im niederfrequenten Raman-Bereich ermöglicht es, den Verlauf der Kondensation zu verfolgen. Die Molmasse der Oligomere nimmt während der Kondensation stets zu. Dies geschieht durch die Bildung von silicatischen Clustern, die zu einem gewissen Zeitpunkt miteinander reagieren und somit das anorganische Gerüst

erweitern. Parallel dazu steigt kontinuierlich die Viskosität des Sols bis zum Gelpunkt. Hier bietet die Raman-Spektroskopie einen weiteren Vorteil gegenüber der NMR-Spektroskopie, weil die Messungen unabhängig vom physikalischen Zustand der Probe durchgeführt werden können. So können Spektren wässriger, gelierter Sole bequem vermessen werden.

#### IV-2.1.3. Spontane Zyklisierung zu vinylfunktionalisierten $T^8$ -Würfeln

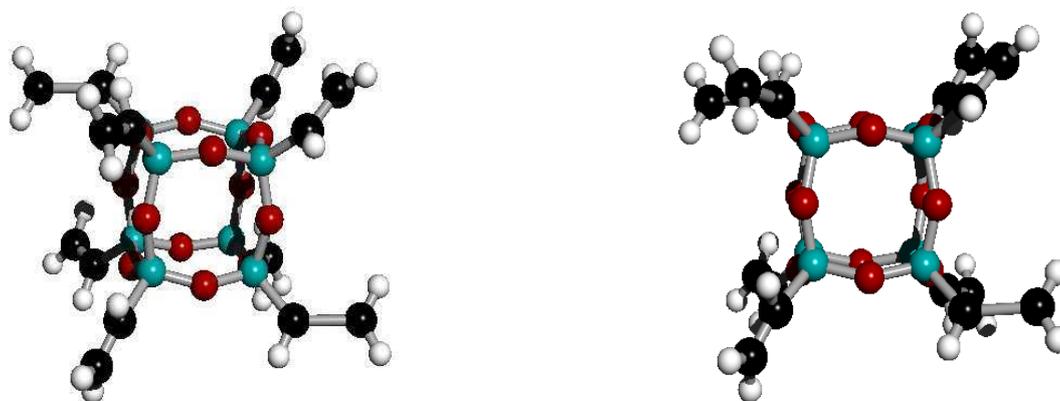
Es ist bekannt [3, 118, 135], dass hydrolysierte Alkoxysilane oligomere Siloxanketten und Polycyclosiloxane im Sol bilden können. Eine Klasse sehr wichtiger Verbindungen stellen *polyhedral oligomeric silsesquioxanes* (POSS) dar, die aus einer dreidimensionalen silicatischen Struktur bestehen. Darunter sind Moleküle mit einem würfelförmigen  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$ -Gerüst, wie das Octamethyloctasilasesquioxan  $[(\text{CH}_3)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}]$ , das erst 1946 beschrieben wurde [234], von besonderem Interesse. Sie bieten sich als ideale Modellverbindungen in der Silicatchemie und in der Katalyse, z. B. für das Studium von Zeolithen [235] an. Zahlreiche Arbeiten zu octameren Organosilasesquioxanen, die sich mit der Verbesserung der Synthese und mit der Entwicklung neuer Synthesewege für Metallasilasesquioxan und Heterosilasesquioxan befassen, wurden in den letzten Jahrzehnten veröffentlicht [236-240].

Die Synthese solcher Moleküle erfolgt üblicherweise durch hydrolytische Polykondensation von Organotrichlorosilanen  $[\text{RSiCl}_3]$ . Organotrialkoxysilane  $[\text{RSi}(\text{OR}')_3]$  werden hingegen seltener eingesetzt, jedoch könnte die Anwendung dieser beliebig modifizierbaren Prekursoren zu neuen Synthesewegen für POSS führen. Das octamere Vinylsilasesquioxan, das als kommerzielles Produkt zugänglich ist, wurde erst 1997 durch die Hydrolyse von Vinyltriethoxysilan ( $\text{H}_2\text{O} : \text{Si} = 1,5 : 1$ ) unter sauren Bedingungen ( $[\text{HCl}] = 0,1 \text{ mol/l}$ ) erhalten [241].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war lediglich die Verfolgung der Hydrolyse von VTES beabsichtigt und dazu wurde das Sol in regelmäßigen Abständen bis zum Gelpunkt mittels FT-Raman-Spektroskopie untersucht. Nach 1 bis 2 Tagen kristallisierten farblose nadelförmige Kristalle aus dem Sol auf dem Boden des Reaktionsgefäßes. Die durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (Kap. VI-3.3, S. 141) identifizierte die Struktur des Kristalls als die des Octavinylsilasesquioxans (OVOS). Die erhaltenen Röntgendaten stimmen mit den 1997 von Bonhomme et al. veröffentlichten Daten überein [241]. Bemerkenswert ist jedoch, dass die selben Kristalle in kürzerer Zeit dank anderer Synthesebedingungen ( $[\text{HCl}] = 0,025 \text{ mol/l}$  statt  $0,1 \text{ mol/l}$  und  $h = 1$  statt  $0,5$ ) erhalten wurden. Daraus lässt sich schließen, dass eine optimale Auswahl der experimentellen Parameter diesen Syntheseweg hinsichtlich der Ausbeute zukünftig bevorzugen könnte. Außerdem wurde eine einzige kristalline Phase

beobachtet, im Gegensatz zur Synthese, die auf der Hydrolyse des Vinyltrichlorsilans basiert und aufwändige Trennungsvorgänge benötigt [236, 241].

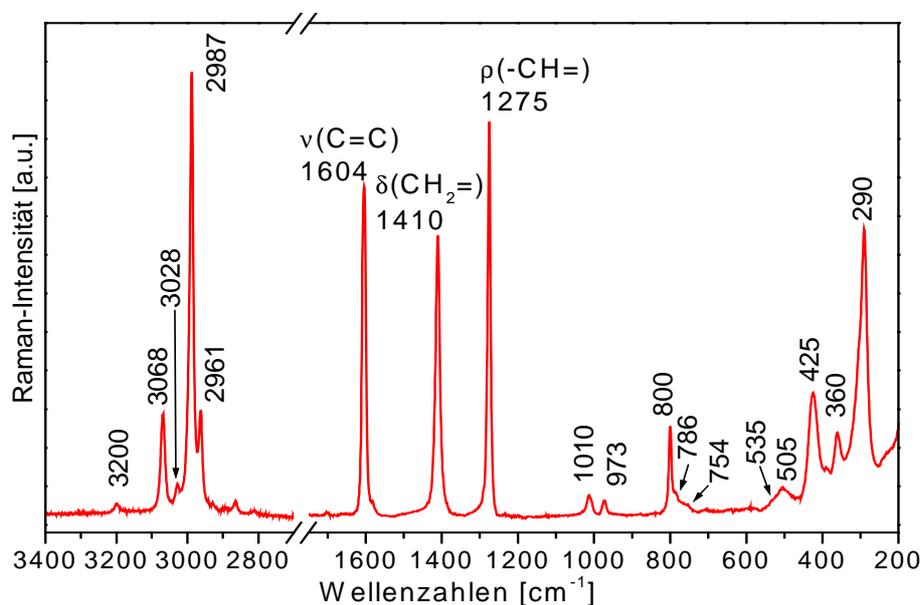
Die kubische Struktur der  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$ -Einheit kann man in Abbildung 24 sehr gut erkennen.



**Abbildung 24.** Molekularstruktur des Octavinyloctasilasesquioxans ( $\text{C}_2\text{H}_3$ ) $_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  (OVOS) (erhalten aus der Röntgenstrukturanalyse)

Die Röntgendaten haben jedoch gezeigt, dass die Vinylgruppen nicht gleichwertig sind, wobei die Methylengruppen stark ungeordnet sind. Ein weiteres Merkmal dieser Struktur ist der hohe Wert ( $149^\circ$ ) des (Si-O-Si)-Winkels.

Die erhaltenen Kristalle sind stabil und somit konnte ein Mikro-Raman-Spektrum bequem aufgenommen werden (Abb. 25).



**Abbildung 25.** Mikro-Raman-Spektrum des Octavinyloctasilasesquioxans ( $\text{C}_2\text{H}_3$ ) $_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$

Die Synthese ist reproduzierbar und das gleiche Produkt konnte auf Basis der Raman-Spektren jeweils charakterisiert werden. Diese Verbindung (OVOS) eignet sich besonders gut als Modell für die Raman-spektroskopische Studie von Organosilicaten. Aufgrund seiner

molekularen Struktur besitzt OVOS eigentlich ideale  $T^3$ -Gruppen  $[\text{CSi}(\text{OSi})_3]$ , die dementsprechend charakteristische Raman-Banden aufweisen. Diese könnten dann für spätere Untersuchungen an hergestellten Xerogelen und Schichten als Referenz dienen.

Die ausführliche Zuordnung der Raman-Banden von OVOS, die die bereits veröffentlichten IR-Daten [241] ergänzen, sind in der Tabelle 7 ausgeführt.

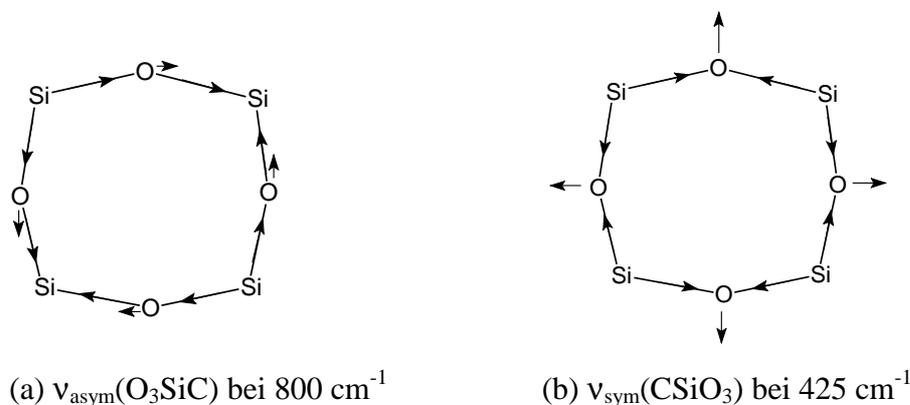
**Tabelle 7.** Zuordnung der IR- und Raman-Banden von OVOS

| $(\text{C}_2\text{H}_3)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ |           | Zuordnung                                                        |
|----------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------|
| Raman                                              | IR        |                                                                  |
|                                                    | 3434 m    | $\nu(\text{OH})$                                                 |
| 3200 vw                                            | 3200 vw   | $2*\nu(\text{C}=\text{C})$                                       |
| 3068 m                                             | 3067 m    | $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2=)$                                |
| 3028 w                                             | 3027 w    | $\nu(-\text{CH}=\)$                                              |
| 2987 vs                                            | 2987 w    | $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2=)$                                 |
| 2961 m                                             | 2961 m    | $\nu'_{\text{sym}}(\text{CH}_2=)$                                |
| 1604 vs                                            | 1604 s    | $\nu(\text{C}=\text{C})$                                         |
| 1410 vs                                            | 1410 vs   | $\delta^{\text{sciss}}(\text{CH}_2=)$                            |
| 1275 vs                                            | 1277 s    | $\rho(\text{CH}=\)$                                              |
|                                                    | 1148 vs   | $\nu_{\text{asym}}(\text{CSiO}_3)$                               |
|                                                    | 1111 vs   | $\nu_{\text{asym}}(\text{CSiO}_3)$                               |
| 1010 w                                             | 1005 s    | $\omega(\text{CH}=\) trans$                                      |
| 973 w                                              | 971 s     | $\omega(\text{CH}_2=)$                                           |
| 800 m                                              |           | $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$ von $T^3$ (und $T^2$ ) |
| 786 sh, w                                          | 779 s     | $\nu'(\text{Si}-\text{C})$                                       |
| 754 sh, vw                                         | 756 sh, s | $\nu(\text{Si}-\text{C})$                                        |
|                                                    | 583 vs    | $\delta_{\text{asym}}(\text{CSiO}_3)$                            |
| 535 sh, vw                                         | 524 sh, w | $\omega(\text{CH}=\) cis$                                        |
| 505 b, w                                           | -         | $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ von $T^2$                      |
| 425 m                                              | 464 s     | $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$                                |
| 360 m                                              | -         | $\delta_{\text{sym}}(\text{O}_3\text{SiC})$                      |
| 290 vs                                             | -         | $\delta_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$                             |

Alle Raman-Banden, die sich oberhalb von  $1200\text{ cm}^{-1}$  befinden (Abb. 25), können zweifelsfrei den Vinylgruppen zugeordnet werden. Die Zuordnung der Bande bei  $2961\text{ cm}^{-1}$ , die in der Literatur bisher nicht erwähnt wurde, ist unsicher. Es steht jedoch fest, dass es keine Schwingungsmode eines Lösungsmittels sein kann, denn aufgrund der Intensität würden weitere Banden im IR- sowie im Raman-Spektrum zu beobachten sein, was jedoch nicht der Fall ist. Möglicherweise handelt es sich um eine zweite symmetrische  $\nu(=\text{CH}_2)$ -Schwingung [ $\nu'_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ ], da die Röntgendaten zwei Arten von Vinylgruppen ergeben haben.

In dem Bereich  $900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  treten zwei Deformationsschwingungen [ $\omega(\text{CH}=\)$  und  $\omega(\text{CH}_2=)$ ] der Vinylgruppen auf (Abb. 25 und Tab. 7). Dabei konnten die  $\nu_{\text{asym}}(\text{CSiO}_3)$ -Schwingungen, die im IR-Spektrum bei  $1111 \text{ cm}^{-1}$  und  $1148 \text{ cm}^{-1}$  zu starken, breiten Banden führen, im Raman-Spektrum überhaupt nicht beobachtet werden. Das Raman-Spektrum von OVOS demonstriert somit eindeutig, dass im Bereich  $900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  wahrscheinlich keine Information hinsichtlich der  $(\text{SiOSi})_x$ -Schwingungsmoden hybrider Materialien zu finden ist, ganz abgesehen von der Problematik der überlagernden Banden organischer Gruppen. Die Schwingungsmoden des Siloxangerüsts treten erst unterhalb  $900 \text{ cm}^{-1}$  auf und unterscheiden sich von den rein organischen Schwingungsmoden durch ihre breiteren Raman-Banden. Der  $(\text{Si-O-Si})$ -Winkel ist bekanntlich sehr flexibel [3], was zu einer leichteren Deformation des würfelförmigen Käfigs führt und damit die Verbreiterung der entsprechenden Raman-Banden erklärt.

Bei  $800 \text{ cm}^{-1}$  tritt eine starke Bande auf (Abb. 25), die ebenfalls in der Literatur noch nicht zugeordnet wurde. Anhand der für VTES getroffenen Zuordnungen (Tab. 4, S. 27) folgt für diese Raman-Bande eine  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$  Zuordnung, welche durch die Bewegung der Siliciumatome gegen ihren Koordinationstetraeder verursacht wird (Abbildung 26 a).



**Abbildung 26.** Schematische Darstellung der Schwingungsmoden  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$  und  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  des OVOS (zur besseren Übersichtlichkeit ist nur eine Seite des Würfels dargestellt)

Daneben werden zwei Schultern bei  $786 \text{ cm}^{-1}$  und  $754 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Anhand der Schwingungsanalyse von VTES ist die letzte Schulter zweifelsfrei der  $(\text{Si-C})$ -Streckschwingung zuzuordnen. Die erste Schulterbande bei  $786 \text{ cm}^{-1}$  wird aufgrund der Röntgenstrukturdaten, die zwei  $(\text{Si-C})$ -Bindungen lieferten, ebenfalls einer  $\nu(\text{Si-C})$ -Schwingung zugeordnet.

Der niederfrequente Bereich unter  $600\text{ cm}^{-1}$  erscheint zunächst komplex. Die Schulter bei  $535\text{ cm}^{-1}$  wird – gemäß Bonhomme et al. [241] und der gegebenen Zuordnung für VTES – einer weiteren Deformationsschwingung der Vinylgruppe zugeordnet. Daneben tritt eine breite Bande bei  $505\text{ cm}^{-1}$ , die aufgrund ihrer niederfrequenten Lage auf die Anwesenheit unvollständiger kondensierten Gruppen hinweist ( $T^1$ ,  $T^2$ ). Da es keine charakteristischen Banden von Ethoxygruppen im Raman-Spektrum gibt, dafür aber im IR eine breite Bande bei  $3434\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{OH})$ ], handelt es sich wahrscheinlich um Silanole. Daher wird die Bande bei  $505\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  der  $T^2$ -Gruppen [ $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})$ ] zugeordnet. Zu diesen  $T^2$ -Gruppen gehört ebenfalls eine  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$ , deren Raman-Bande bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$  auftreten sollte. Da die entsprechenden Bandenintensitäten relativ schwach sind, sind vermutlich nur wenige solchen Gruppen im OVOS-Kristall vorhanden.

Es ist bekannt, dass solche ringförmigen Verbindungen, die sich bereits im Sol gebildet haben, sogar im Gel- und im Glaszustand – wenn auch nur teilweise – erhalten bleiben können, wie es durch IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde [3, 182, 183, 242, 243]. Dabei wurde berichtet, dass die Lage der symmetrischen (Si-O)-Streckschwingung eines  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders vom (Si-O-Si)-Winkel abhängt [182, 183]. Diesen Studien zufolge, verschiebt sich die  $\nu_{\text{sym}}(\text{OSiO}_3)$ -Schwingung mit größer werdendem (Si-O-Si)-Winkel zu niedrigeren Wellenzahlen hin (Tab. 8).

**Tabelle 8.** Geometrische und spektroskopische Daten verschiedener Kristallstrukturen

| <i>Verbindung</i>                                         | <i>Diopsid</i><br>[182]    | <i><math>\alpha</math>-Quartz</i><br>[182] | <i><math>\alpha</math>-Cristobalit</i><br>[182] | <i>OVOS</i>                |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------|
| Winkel [°]                                                |                            |                                            |                                                 |                            |
| Si-O-Si                                                   | <b>135</b>                 | <b>144</b>                                 | <b>149</b>                                      | <b>149</b>                 |
| O-Si-O                                                    | 104 / 114                  | 108.5-110.5                                | 108.7-111.6                                     | 108                        |
| Raman                                                     |                            |                                            |                                                 |                            |
| $\nu_{\text{sym}}(\text{XSiO}_3)$<br>[ $\text{cm}^{-1}$ ] | <b>X = O</b><br><b>560</b> | <b>X = O</b><br><b>464</b>                 | <b>X = O</b><br><b>426</b>                      | <b>X = C</b><br><b>425</b> |

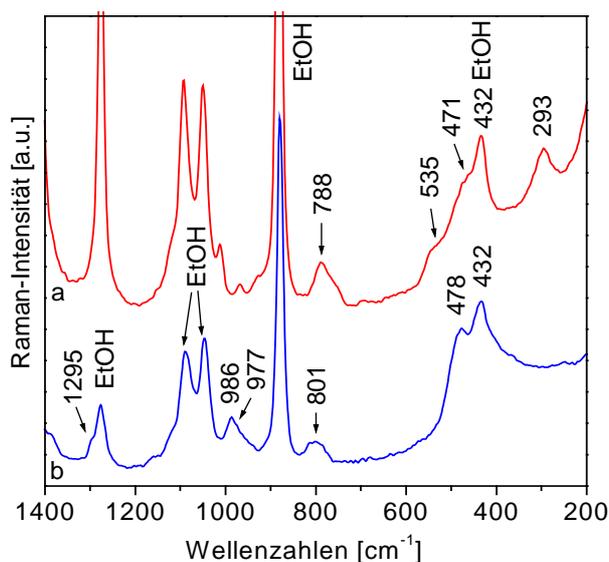
Bemerkenswert ist, dass OVOS und  $\alpha$ -Cristobalit einen vergleichbaren (Si-O-Si)-Winkel aufweisen.  $\alpha$ -Cristobalit besteht aus [ $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ]-Tetraeder ( $Q^4$ -Einheiten), deren  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_4)$  bei  $426\text{ cm}^{-1}$  auftritt. Im OVOS sind die Siliciumatome lediglich mit drei Siloxanbindungen am Ring gebunden ( $T^3$ ). Dabei wird eine Bande bei  $425\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum des OVOS beobachtet (Abb. 25, S. 40), die der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  zugeordnet wird (Abb. 26, S. 42). Somit treten die symmetrischen (Si-O)-Streckschwingungsmoden der  $Q^4$ -Einheit des  $\alpha$ -Cristobalits

und der  $T^3$ -Einheit des OVOS im gleichen Wellenzahlbereich des Raman-Spektrums auf. Im IR-Spektrum erscheint die  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  bei  $464 \text{ cm}^{-1}$  wie es in der Literatur beschrieben wird [241].

#### IV-2.1.4. Kondensation im Gelzustand

Nach 4 Tagen im geschlossenen Gefäß ist die Gelierung vollständig, d. h. die im Sol vorhandenen Oligomere haben sich zu einem silicatischen Netzwerk, das einem Makropolymer entspricht, verbunden. Jedoch ist noch ein großer Anteil an Lösungsmittel (Ethanol) in den Poren des Gels enthalten, das die weitere Kondensation zwischen restlichen Silanol- und Ethoxygruppen verhindert. Die Raman-Untersuchungen richteten sich hier auf die Erkennung der bereits vorhandenen Bestandteile des anorganischen Netzwerks.

Das FT-Raman-Spektrum des VTES-Naßgels (Abb. 27, Spektrum a) zeigt neben der Ethanolbande bei  $432 \text{ cm}^{-1}$  zwei breite Schultern bei ca.  $535 \text{ cm}^{-1}$  und  $471 \text{ cm}^{-1}$ , sowie eine Bande bei  $293 \text{ cm}^{-1}$ . Dagegen wird im Raman-Spektrum des TEOS-Naßgels neben der Ethanolbande ( $432 \text{ cm}^{-1}$ ) eine einzige Bande bei  $478 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet (Abb. 27, Spektrum b).



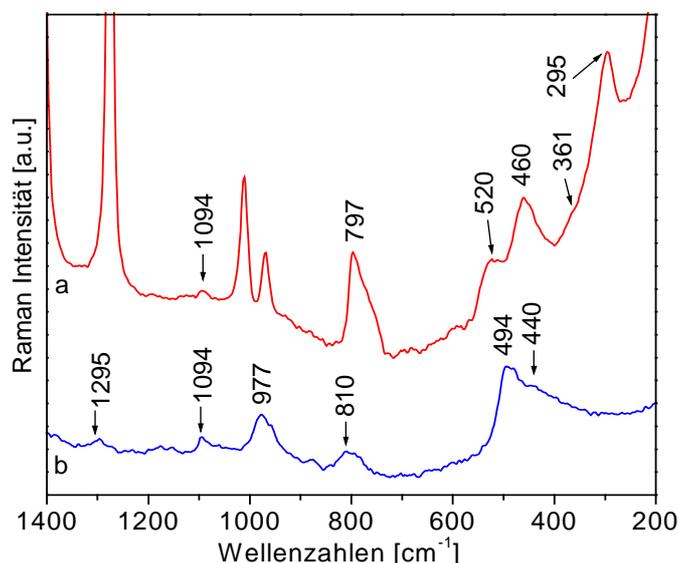
**Abbildung 27.** FT-Raman-Spektren der Naßgele von (a) VTES; (b) TEOS

Dies stellt einen bedeutenden Unterschied zu den Raman-Spektren der entsprechenden Sole dar, die zahlreiche unaufgelöste Oligomerbanden aufweisen (Abb. 23, Spektrum e, S. 35). Die beobachteten Verschiebungen der Raman-Banden im Bereich  $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$  zu den niedrigen Wellenzahlen hin, lassen sich durch die im Laufe des fortschreitenden Kondensationsprozesses zunehmende Molmasse dieser Oligomere erklären. Der Übergang von den Oligomeren zum dreidimensionalen Netzwerk wird aufgrund sowohl der sich ändernden elektrostatischen, als auch gitterdynamischen Gegebenheiten dazu führen, dass die

Halbwertsbreite der entsprechenden Raman-Banden sich ändert. Dem zur Folge weisen Breite (ca.  $50 \text{ cm}^{-1}$ ) und Lage der Banden bei  $535 \text{ cm}^{-1}$  und  $470 \text{ cm}^{-1}$  für das VTES-Naßgel, und bei  $478 \text{ cm}^{-1}$  für das TEOS-Naßgel, stark auf  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_x)$  des anorganischen Netzwerks hin. Zusammen mit den Raman-Banden bei ca.  $750 - 800 \text{ cm}^{-1}$  läßt sich schließlich feststellen, dass im Naßgelzustand bereits ein großer Teil des  $\text{SiO}_2$ -Netzwerks vorhanden ist.

Die im *Abschnitt IV-2.1.2* (S. 38) erwähnte  $\delta_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Schwingung, die für das VTES bei  $313 \text{ cm}^{-1}$  auftritt, scheint während der Hydrolyse zu verschwinden (Abb. 23, Spektrum e, S. 35). Eigentlich ist dies auf die extreme Verbreiterung der entsprechenden Bande zurückzuführen. Die zahlreichen Oligomere, die sich während der Kondensation bilden, weisen alle eine solche Deformationsschwingung im gleichen Wellenzahlenbereich auf. Somit kann die resultierende Bande nach 65 Minuten praktisch nicht mehr eindeutig beobachtet werden. Im Naßgelzustand dagegen weist das anorganische Netzwerk bereits eine ziemlich homogene Struktur auf und deshalb wird eine differenzierte  $\delta_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Schwingung bei  $293 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet (Abb. 27, Spektrum a).

Nach der thermischen Behandlung bei  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  wird ein Xerogel erhalten, das kein Ethanol mehr enthält (Abb. 28, Spektrum a). Somit wird ausschließlich die Untersuchung der anorganischen Schwingungsmoden ermöglicht.



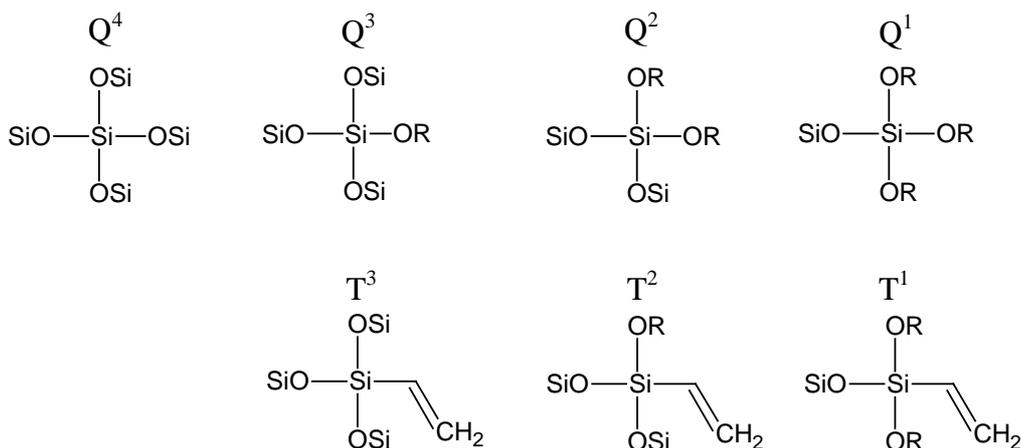
**Abbildung 28.** Mikro-Raman-Spektren der Xerogele von (a) VTES; (b) TEOS

Die schwache Raman-Bande bei  $1094 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 28, Spektren a und b) weist darauf hin, dass nur noch wenige Ethoxygruppen in beiden Xerogelen vorhanden sind. Im Raman-Spektrum des TEOS-basierten Xerogels (Abb. 28, Spektrum b) werden zwei weitere Banden bei  $977 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{Si-OH})$ ] und  $1295 \text{ cm}^{-1}$  [ $\tau(\text{CH}_2)$ ] deutlich beobachtet. Es sind also auch restliche Silanolgruppen im TEOS-Xerogel vorhanden. Möglicherweise sind Silanole ebenfalls im

VTES-Xerogel zu finden, deren charakteristische  $\nu(\text{Si-OH})$ -Bande bei ca.  $970 \text{ cm}^{-1}$  allerdings von den Vinyldeformationsbanden bei  $1010 \text{ cm}^{-1}$  und  $968 \text{ cm}^{-1}$  überlagert wird (Abb. 28, Spektrum a).

Das Mikro-Raman-Spektrum des TEOS-Xerogels (Abb. 28, Spektrum b) zeigt keine Banden von organischen Restbestandteilen und besteht somit lediglich aus Schwingungsbanden des silicatischen Netzwerks. Studien über die Hydrolyse von TMOS und TEOS [172, 174] stellten eine Korrelation zwischen Raman- und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren auf. Die Autoren zeigten, dass die  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_4)$  der  $\text{Q}^n$ -Gruppen mit aufsteigendem  $n$  ( $n > 0$ ) im Bereich  $430 - 600 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sind. Eine Zuordnung der Schwingungsbanden der TEOS-Xerogele wurde bereits veröffentlicht [181-183, 243, 244] und konnte zusammen mit den NMR-Daten als Referenz für weitere spektroskopische Erkenntnisse dienen. Daher wird die Raman-Bande bei ca.  $440 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 28, Spektrum b) dem  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk zugeordnet („ $\text{Q}^4$ -Bande“), wobei es sich um die  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_4)$ -Schwingung des  $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$ -Tetraeders handelt. Die Raman-Bande bei  $494 \text{ cm}^{-1}$  wird in der Literatur als „Defektbande  $\text{D}_0$ “ bezeichnet [182, 183]. Sie entspricht der  $\nu_{\text{sym}}(\text{OSiO}_3)$  der  $\text{Q}^3$ -Einheit  $[(\text{HO})\text{Si}(\text{OSi})_3]$  und wird im Folgenden als „ $\text{Q}^3$ -Bande“ bezeichnet. Sie wird also von der  $\nu(\text{Si-OH})$  bei ca.  $977 \text{ cm}^{-1}$  begleitet, wie es in Abbildung 28 (Spektrum b) zu erkennen ist.

Im Vergleich zu dem FT-Raman-Spektrum des VTES-Naßgels (Abb. 27, Spektrum a) zeigt das Mikro-Raman-Spektrum des VTES-Xerogels (Abb. 28, Spektrum a) eine weitere Verschiebung der Raman-Banden im Bereich  $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$  zu den niedrigeren Wellenzahlen hin, was auf die fortschreitende Kondensation des anorganischen Netzwerks zurückzuführen ist. Die Raman-Spektren hybrider Xerogele und Schichten weisen eine charakteristische, oft breite Bande im Bereich  $450 - 480 \text{ cm}^{-1}$  auf, die in der Literatur einer  $\delta(\text{Si-O-Si})$ -Schwingung zugeordnet wurde [76, 114, 185, 195]. Eine solche Bande wird im Mikro-Raman-Spektrum des VTES-Xerogels bei  $460 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet (Abb. 28, Spektrum a). Weiterhin wird auf die Ähnlichkeit zwischen den Raman-Spektren der Xerogele aus TEOS- und VTES-Solen (Abb. 28, Spektren a und b) und die bestehende Analogie zwischen einer  $\text{T}^3$ -Einheit und einer  $\text{Q}^3$ -Einheit (gemäß der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Bezeichnung) hingewiesen (siehe Abb. 29, S. 47). Beide Spezies sind nur durch drei Siloxanbindungen mit dem Netzwerk verknüpft. Die vierte Siliciumbindung führt zu einer Vinylgruppe bzw. einer Hydroxygruppe (im Fall des TEOS-basierten Xerogels), deren Einfluss auf die Schwingungsmoden des anorganischen Netzwerks vergleichbar sein sollte. Es kann also erwartet werden, dass die  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_x)$ -Banden der  $\text{Q}^3$ - und  $\text{T}^3$ -Einheiten bei etwa gleichen Wellenzahlen im Raman-Spektrum auftreten werden.



**Abbildung 29.**  $Q^n$ - und  $T^n$ -Gruppen. R= H, Et, u. a

Daneben haben quantitative  $^{29}\text{Si}$ -festkörper-NMR-spektroskopische Analysen gezeigt, dass das anorganische Netzwerk im VTES-Xerogel hauptsächlich aus  $T^2$ - und  $T^3$ -Gruppen besteht und somit einen hohen Kondensationsgrad von beinahe 95 Prozent besitzt (Tabelle 9).

**Tabelle 9.**  $^{29}\text{Si}$ -festkörper-NMR-spektroskopische Daten für die VTES- und TEOS-basierten Xerogele

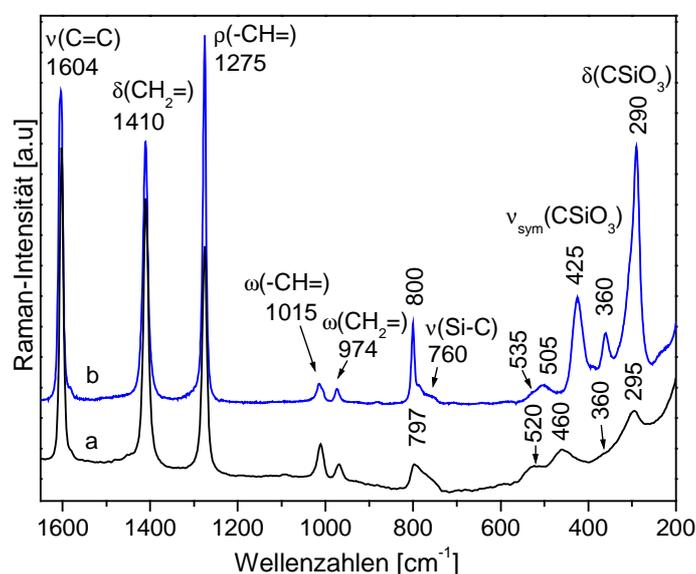
|                     | <i>Bezeichnung</i> | $\delta$ [ppm] | Linienbreite<br>[Hz] | Anteil<br>[%] | Kondensationsgrad [%]<br>(nach [122]) |
|---------------------|--------------------|----------------|----------------------|---------------|---------------------------------------|
| <i>VTES-Xerogel</i> |                    |                |                      |               |                                       |
|                     | $T^2$              | -71,12         | 385,96               | 18            | 95                                    |
|                     | $T^3$              | -79,25         | 449,12               | 82            |                                       |
| <i>TEOS-Xerogel</i> |                    |                |                      |               |                                       |
|                     | $Q^2$              | -93,22         | 428,21               | 8             | 85                                    |
|                     | $Q^3$              | -102,00        | 518,65               | 45            |                                       |
|                     | $Q^4$              | -110,79        | 630,93               | 47            |                                       |

Da die Bande bei  $460\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum des VTES-Xerogels die höchste Intensität und die niedrigste Wellenzahl im Bereich  $430 - 600\text{ cm}^{-1}$  aufweist (Abb. 28, Spektrum a), wird sie der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Schwingung der höchstkondensierten  $T^3$ -Einheit  $[\text{ViSi}(\text{OSi})_3]$  zugeordnet. Sie wird im Folgenden „ $T^3$ -Bande“ genannt. Der Schulter bei  $520\text{ cm}^{-1}$  wird infolgedessen der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Schwingung der  $T^2$ -Einheiten zugeordnet  $[\text{ViSi}(\text{OSi})_2(\text{OR})]$ , R = H, (Et)] und wird im Folgenden „ $T^2$ -Bande“ genannt. Dabei findet möglicherweise eine Überlagerung mit der  $\omega(\text{CH}=\text{C})$ -Deformationsbande bei  $545\text{ cm}^{-1}$  statt.

Daneben wurde die Lage der  $\delta_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Bande im Naßgel ( $293\text{ cm}^{-1}$ ) beim Übergang zum Xerogel ( $295\text{ cm}^{-1}$ ) kaum beeinflusst. Die gleiche Deformationsbande tritt im Mikro-Raman-

Spektrum des OVOS bei  $290\text{ cm}^{-1}$  auf (Tab. 7). Da es sich um eine Deformationsmode handelt, ist anzunehmen, dass die Lage der entsprechenden Raman-Bande wenig vom (SiOSi)-Winkel abhängt. Die Bandenbreite hat sich allerdings beim Übergang zum Xerogel verringert, was die Abhängigkeit der  $\delta_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Mode vom Kondensationsgrad beweist. Eine solche Raman-Bande ist allerdings im Mikro-Raman-Spektrum des TEOS-Xerogels nicht zu beobachten, deshalb wird vorgeschlagen, dass die  $\delta_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Bande bei  $295\text{ cm}^{-1}$  überwiegend aus der Deformationsmode der Vinylgruppe entsteht.

Weiterhin lässt sich aus dem Vergleich zwischen den Mikro-Raman-Spektren des VTES-Xerogels und des OVOS-Kristalls im Bereich  $200 - 800\text{ cm}^{-1}$  eine große Ähnlichkeit feststellen (Abb. 30).

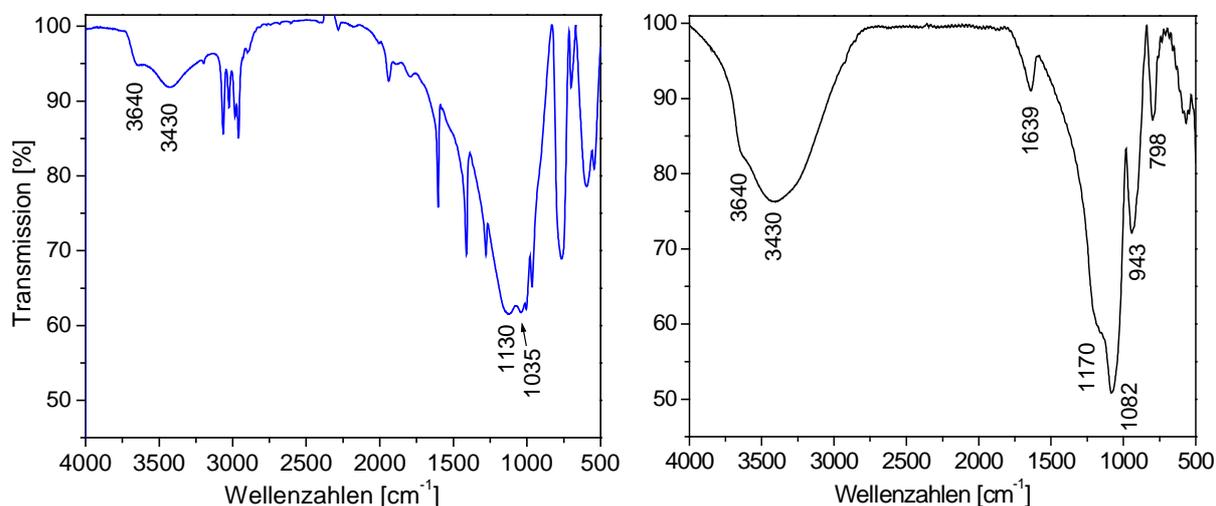


**Abbildung 30.** Mikro-Raman-Spektren des (a) VTES-Xerogels und (b) OVOS-Kristalls

Einen wesentlichen Unterschied stellt die Position der  $v_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Schwingung bei  $460\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $425\text{ cm}^{-1}$  (OVOS) dar. Wie im *Abschnitt IV-2.1.3* (S. 43) erwähnt, hängt dies vom (SiOSi)-Winkel ab, woraus sich schließen lässt, dass der (SiOSi)-Winkel im VTES-Xerogel vermutlich kleiner als  $149^\circ$  ist (siehe Tab. 8, S. 43).

Schließlich sollten die in dieser Arbeit identifizierten Raman-Banden,  $T^2$  und  $T^3$ , zukünftig eine zwar qualitative aber dennoch hilfreiche Information über die anorganische Vernetzung in Beschichtungen auf VTES-Basis liefern. Es wird betont, dass das Verhalten dieser Banden von gitterdynamischen und elektrostatischen Gegebenheiten des Netzwerks abhängt, d. h. eine Veränderung der chemischen Solzusammensetzung wird sich auf deren Lage, Intensitäten und Formen stark auswirken. Daher ist eine quantitative Interpretation zunächst nicht ohne weiteres möglich.

Im Mikro-Raman-Spektrum des VTES-Xerogels (Abb. 28, Spektrum a) wird die  $\nu(\text{Si-OH})$ -Bande von der  $\omega(\text{CH}_2=)$ -Deformationsbande bei  $971\text{ cm}^{-1}$  überlagert, außerdem wird lediglich eine sehr schwache Bandenintensität erwartet und somit konnten die Silanolgruppen erst anhand der IR-Spektren nachgewiesen werden (Abb. 31).



**Abbildung 31.** IR-Spektren des VTES-Xerogels (links) und des TEOS-Xerogels (rechts)

Die charakteristischen  $\nu(\text{SiO-H})$  der Silanole treten bei  $3430\text{ cm}^{-1}$  (starke H-Brücke) und  $3640\text{ cm}^{-1}$  (schwache H-Brücke) auf. Der Vergleich mit dem IR-Spektrum des TEOS-Xerogels zeigt deutlich, dass das VTES-Xerogel wesentlich weniger Silanolgruppen enthält. Die quantitative  $^{29}\text{Si}$ -festkörper-NMR-spektroskopische Analyse (Tab. 9) bestätigt dieses Ergebnis, da 53 Prozent der  $\text{Q}^n$ -Einheiten mit  $n = 2, 3$  im TEOS-Xerogel und nur 18 Prozent  $\text{T}^2$ -Einheiten im VTES-Xerogel vorhanden sind.

Die Diskussion des Raman-Bereiches bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$  ist aufgrund der insgesamt schwachen Intensitäten der sich überlagernden Banden besonders schwierig. Im Fall des Raman-Spektrum des VTES-Xerogels wird dabei auch die  $\nu(\text{SiC})$  als Schulter bei etwa  $760\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die Raman-Banden bei  $788\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 27, Spektrum a) bzw.  $797\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 28, Spektrum a) für das VTES-Xerogel, und bei  $801\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 27, Spektrum b) bzw.  $810\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 28, Spektrum b) für das TEOS-Xerogel wurden ebenfalls den unterschiedlichen  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiX})$  ( $\text{X} = \text{C}$  bzw.  $\text{O}$ ) der  $\text{T}^n$ - bzw.  $\text{Q}^n$ -Gruppen zugeordnet. Diese Gruppe von Raman-Banden verändert sich ständig während des Hydrolyse- und Kondensationsprozesses, wie es bereits im *Abschnitt IV-2.1.1* (S. 35) beschrieben wurde. Im Gegensatz zu den  $\text{T}^n$ -Banden, wird hier die höchste Intensität für die Raman-Bande gemessen, die bei den höchsten Wellenzahlen auftritt: bei  $797\text{ cm}^{-1}$  für das VTES-Xerogel (Abb. 28, Spektrum a) und bei  $810\text{ cm}^{-1}$  für das TEOS-Xerogel (Abb. 28, Spektrum b), wobei die Bandenintensität schwächer

erscheint. Daraus lässt sich schließen, dass die Lage und die Intensität dieser Raman-Banden ebenfalls von Art ( $T^n$  oder  $Q^n$ ) und Kondensationsgrad der silicatischen Matrix abhängen. Im Mikro-Raman-Spektrum des OVOS (siehe Abb. 30, Spektrum b, S. 48) erscheint eine relativ starke Bande bei  $800\text{ cm}^{-1}$ , die bereits der  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$  zugeordnet wurde und somit mit der Bande bei  $797\text{ cm}^{-1}$  des VTES-Xerogelspektrums korreliert werden kann.

Es wird erneut festgestellt, dass die antisymmetrischen Schwingungsmoden des silicatischen Netzwerks [ $\nu_{\text{asym}}(\text{CSiO}_3)$  bzw.  $\nu_{\text{asym}}(\text{SiO}_4)$  bei ca.  $1000\text{ cm}^{-1}$ ] viel zu schwach Raman-aktiv sind, um aussagekräftig zu sein (Abb. 28 und 30). Gegebenenfalls werden sie auch von den organischen Schwingungsmoden überdeckt (Abb. 28, Spektrum b). Somit stellte sich heraus, dass nur die Raman-Banden im niedrigen Frequenzbereich ( $200 - 850\text{ cm}^{-1}$ ) nützliche Informationen über die anorganische Kondensation liefern können. Die selben Schwingungsmoden treten zwar sehr stark im IR-Spektrum bei  $1000 - 1400\text{ cm}^{-1}$  auf, sind aber hinsichtlich des Kondensationsgrades kaum aussagekräftig. Außerdem sind die  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_x)$ -Banden im Bereich  $200 - 600\text{ cm}^{-1}$  im IR nicht detektierbar.

Die Mikro-Raman-Spektren der Xerogele aus TEOS- und VTES-Solen (Abb. 28) und des Octavinylotasilasesquioxans (Abb. 30) zeigen also insgesamt zwei Bereiche  $200 - 600\text{ cm}^{-1}$  und  $750 - 850\text{ cm}^{-1}$ , die für die strukturelle Charakterisierung des anorganischen Netzwerks relevant sind (Tab. 10).

**Tabelle 10.** Zuordnung der Raman-Banden der  $(\text{Vi})\text{SiO}_3$ - und  $\text{SiO}_4$ -Netzwerke

| <i>Wellenzahlen [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</i> | <i>Zuordnung</i>                                                                      |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 440                                               | $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_4)$ in $Q^4$                                             |
| 494                                               | $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_4)$ in $Q^3$                                             |
| $\sim 500 - 600$                                  | $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_4)$ in $Q^n$ ( $n = 1 - 2$ )                             |
| $\sim 760 - 800$                                  | $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiO})$ in $Q^n$ ( $n = 1 - 3$ )                    |
| 810                                               | $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiO})$ in $Q^4$                                    |
| 977                                               | $\nu(\text{Si-OH}) + \nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiO})$ in $Q^3$                |
| 295                                               | $\delta_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ in $T^3$                                         |
| 361                                               | $\delta_{\text{sym}}(\text{O}_3\text{SiC})$                                           |
| 460                                               | $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ in $T^3$                                            |
| $\sim 500 - 550$                                  | $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ in $T^2 + \omega(\text{CH=})$ cis                   |
| $\sim 550 - 600$                                  | $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ in $T^1$                                            |
| $\sim 760 - 790$                                  | $\nu(\text{Si-C}) + \nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$ in $T^n$ ( $n = 1 - 2$ ) |
| 797                                               | $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$ in $T^3$                                    |

Offensichtlich kann aber nur der Bereich  $200 - 600 \text{ cm}^{-1}$  zu sicheren Aussagen über den Vernetzungsgrad der anorganischen Matrix benutzt werden.

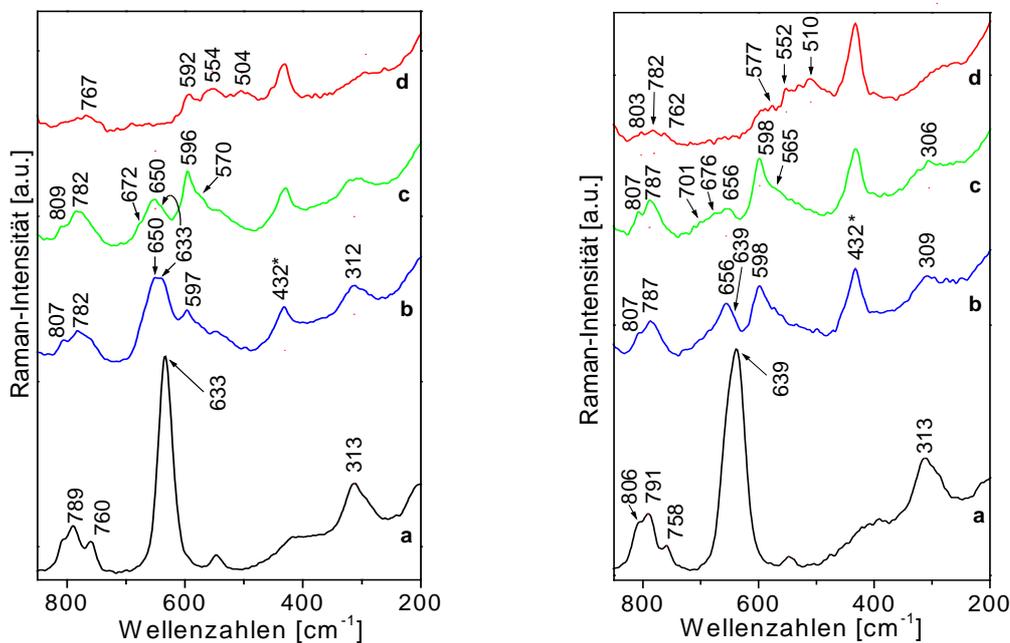
## IV-2.2. Hydrolyse und Kondensation von VTES / TEOS-Mischungen

### IV-2.2.1. Einsatzbereich der untersuchten Formulierungen

Das binäre VTES / TEOS System zeichnet sich aufgrund seines geringen Gehalts an organischen Bestandteilen, durch ein relativ übersichtliches Raman-Spektrum aus. Es dient als Formulierungsbasis für abriebbeständige Beschichtungen auf empfindlichen Kunststoffsubstraten.

### IV-2.2.2. Kinetische Aspekte

Die Untersuchungen konzentrierten sich auf zwei Mischungen: 50/50 Mol% und 80/20 Mol% (VTES / TEOS). Es wurden die gleichen Hydrolysebedingungen wie zuvor für das reine VTES verwendet (Kap. VI-3.2/4, S. 140/142). Abbildung 32 zeigt die zeitaufgelösten FT-Raman-Spektren, die während der Hydrolyse des reinen VTES (links) bzw. der 50/50 Mol% VTES / TEOS-Mischung (rechts) aufgenommen wurden. Dies ermöglicht einen direkten, qualitativen Vergleich der Kinetik von Hydrolyse und Kondensation der beiden Systeme.



**Abbildung 32.** Hydrolyse von reinem VTES (links) und der 50/50 Mol% VTES / TEOS-Mischung (rechts): (a) Ausgangsspektrum; (b)  $t_R = 30 \text{ min}$ ; (c)  $t_R = 35 \text{ min}$  nach der ersten HCl-Zugabe; und (d) 65 min nach Ende der HCl-Zugabe (Hydrolyse bei  $25^\circ\text{C}$ ). Das Zeichen \* markiert die Ethanolbande.

Die Diskussion beschränkt sich dabei auf die 50/50 Mol% VTES / TEOS-Zusammensetzung. Es wurde ein vergleichbarer Hydrolyseverlauf für die 80/20 Mol% VTES / TEOS-Mischung beobachtet. Zunächst wird darauf hingewiesen, dass die Schwingungsbanden  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  und  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_4)$  von VTES bzw. TEOS sich komplett überlagern und somit tritt eine einzige Raman-Bande bei  $639 \text{ cm}^{-1}$  auf, wie es im Spektrum a (Abb. 32, rechts) der 50/50 Mol% VTES / TEOS-Mischung zu beobachten ist. Der Vergleich zwischen den im selben Zeitabstand aufgenommenen Spektren zeigt erstens, dass die Hydrolyse sowohl für die 50/50 Mol% VTES / TEOS-Mischung als auch für das reine VTES in analoger Weise verläuft. Dabei ist die  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Bande bei  $639 \text{ cm}^{-1}$  nach 20 Minuten im entsprechenden Raman-Spektrum (Abb. 32, rechts, Spektrum b) nur noch als Schulter zu erkennen. Die Anwesenheit vieler Silanole, deren überlagernde Banden bei  $640 - 705 \text{ cm}^{-1}$  erscheinen, erschwert die Aussage über den genauen Zeitpunkt des Hydrolyseabschlusses (Abb. 32, Spektren c). Es ist aber anzunehmen, dass dieser nach ca. 35 Minuten erfolgt ist. In den VTES / TEOS-Solen sind selbstverständlich mehr Kombinationen für die Kondensation möglich als im hydrolysierten reinen VTES und dies wirkt sich auf die Anzahl der zunehmenden Raman-Banden im Wellenzahlenbereich der Silanole ( $650 - 705 \text{ cm}^{-1}$ ) und der Oligomere ( $600 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ) (Abb. 32, Spektren b-c) aus. Dabei werden im Raman-Spektrum des VTES-Sols (Abb. 32, links, Spektrum b), höhere Bandenintensitäten für die Silanole beobachtet als im Raman-Spektrum des hydrolysierten 50/50 Mol% VTES / TEOS-Sols (Abb. 32, rechts, Spektrum b). Dies deutet darauf hin, dass im Fall der VTES / TEOS-Solen die hydrolysierten Edukte weniger stabil sind, was bedeuten könnte, dass sie schneller zu Oligomere kondensieren. Es wurde im *Abschnitt IV-2.1.2* (S. 37) bereits beschrieben, dass aufgrund der zunehmenden Molmasse der Oligomere, eine Verschiebung der Raman-Banden zum niedrigeren Wellenzahlenbereich im Laufe des fortschreitenden Kondensationsprozesses beobachtet wird. Aus dem Vergleich beider Spektren d in Abbildung 32 lässt sich ein insgesamt schnellerer Kondensationsprozeß im VTES / TEOS-Sol als im reinen VTES-Sol beobachten. Diese Beobachtung zeigt, dass die Zugabe von TEOS die Kondensation der VTES-Prekursoren (Silanole) fördert. Delattre und Babonneau [122] berichteten über ähnliche Ergebnisse, die während des Hydrolyse- und Kondensationsprozesses verschiedener  $\text{RSi}(\text{OEt})_3$  / TEOS-Mischungen erhalten wurden. Die Anwesenheit einer Vinylgruppe reduziert die positive Ladung des Siliciumatoms und unter sauren Bedingungen läuft die nucleophile Kondensationsreaktion langsamer ab. Die TEOS-Prekursoren (Silanole) sind im Vergleich zu den VTES-Prekursoren in dieser Hinsicht reaktiver und beschleunigen die Kondensationsreaktion. Daher wird angenommen, dass eine homogene Kondensation

zwischen T- und Q-Einheiten stattfindet, was aber durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen nicht zweifellos bewiesen werden konnte (Tab. 11).

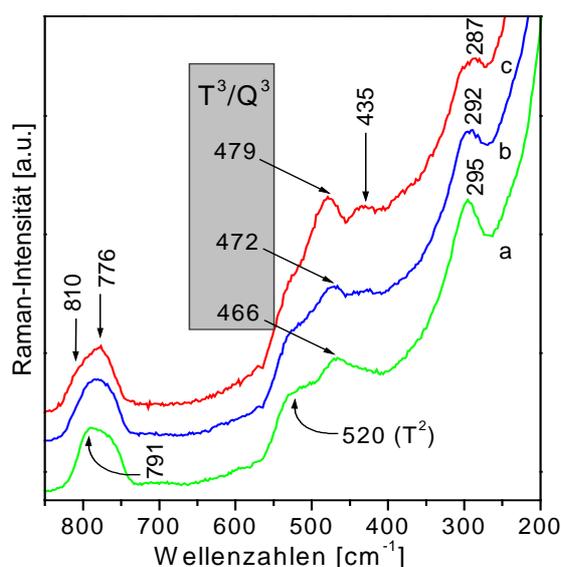
**Tabelle 11.**  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Daten zweier VTES / TEOS-Xerogele

|            | Zuordnung      | $\delta$ [ppm] |            | Zuordnung      | $\delta$ [ppm] |
|------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|
| 50/50 Mol% |                |                | 80/20 Mol% |                |                |
|            | T <sup>2</sup> | -71,01         |            | T <sup>2</sup> | -71,05         |
|            | T <sup>3</sup> | -79,51         |            | T <sup>3</sup> | -79,52         |
|            | Q <sup>2</sup> | -91,75         |            | Q <sup>2</sup> | -91,58         |
|            | Q <sup>3</sup> | -101,32        |            | Q <sup>3</sup> | -100,73        |
|            | Q <sup>4</sup> | -109,98        |            | Q <sup>4</sup> | -109,13        |

Die chemischen Verschiebungen der T<sup>n</sup>-Gruppen ändern sich nicht in Abhängigkeit vom VTES / TEOS-Verhältnis. Dagegen wird eine leichte Verschiebung zu kleineren  $\delta$ -Werten für die Q<sup>n</sup>-Gruppen mit zunehmendem TEOS-Anteil beobachtet. Dies könnte auf die Änderung der Konnektivität der entsprechenden Gruppen, d. h. der Zahl der T-Q- und Q-Q-Einheiten, zurückzuführen sein. Weitere Untersuchungen diesbezüglich könnten wertvolle Hinweise über die Verteilung von T<sup>n</sup>- und Q<sup>n</sup>-Gruppen im anorganischen Netzwerk liefern.

#### IV-2.2.3. Lage der T<sup>3</sup>/Q<sup>3</sup>-Bande und VTES / TEOS-Verhältnis

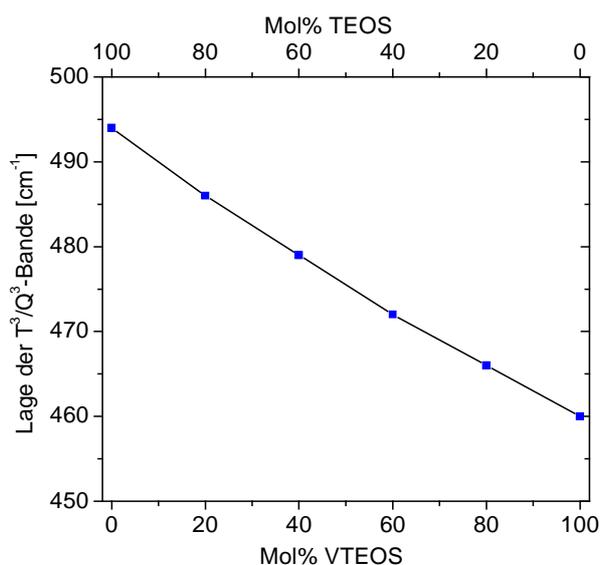
Insgesamt wurden sieben Xerogele mit folgenden VTES / TEOS-Verhältnissen (in Mol%) hergestellt: 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 und 0/100 (Kap. VI-3.4, S. 142). Die Abbildung 33 zeigt Mikro-Raman-Spektren dreier verschiedener VTES / TEOS-Xerogele.



**Abbildung 33.** Mikro-Raman-Spektren verschiedener VTES / TEOS-Xerogele: (a) 80/20 Mol%, (b) 60/40 Mol%, (c) 40/60 Mol%;  $\lambda_a = 633$  nm.

Die sogenannte  $T^3$ -Bande, die bei  $460\text{ cm}^{-1}$  im Mikro-Raman-Spektrum des reinen VTES-Xerogels zu beobachten ist, erscheint erst bei  $466\text{ cm}^{-1}$  im Mikro-Raman-Spektrum des 80/20-VTES / TEOS-Xerogels. Diese Raman-Bande verschiebt sich scheinbar mit zunehmendem Anteil an TEOS in der Xerogelzusammensetzung zu höheren Wellenzahlen (Abb. 33, a-c) hin. Dies ist besonders gut zu beobachten, weil die Lage der Schulter bei  $520\text{ cm}^{-1}$  ( $T^2$ -Bande +  $\omega(\text{CH}=\text{C})$ -Bande der Vinylgruppe) unverändert bleibt. Schließlich wird die  $Q^4$ -Bande bei  $435\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum b (60/40 Mol% VTES / TEOS) bereits sichtbar, zusammen mit der entsprechenden  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiO})$  bei  $810\text{ cm}^{-1}$ . Im Raman-Spektrum des reinen TEOS-Xerogels (Abb. 28, Spektrum b) erscheint die  $Q^3$ -Bande bei  $494\text{ cm}^{-1}$ . Daher soll die Raman-Bande bei  $466\text{ cm}^{-1}$  zunächst in  $T^3/Q^3$ -Bande umbenannt werden, da diese möglicherweise aus einer Kombination von Schwingungsmoden unterschiedlich verbundener  $T^3$ - und  $Q^3$ -Gruppen entsteht.

Die Abbildung 34 stellt die Lagen der  $T^3/Q^3$ -Bande für alle untersuchten VTES / TEOS-Xerogele dar.



**Abbildung 34.** Lage der  $T^3/Q^3$ -Bande für verschiedene VTES / TEOS-Xerogele.

Somit ist die Verschiebung der  $T^3/Q^3$ -Bande in Abhängigkeit vom VTES / TEOS-Verhältnis deutlich zu sehen. Die bemerkenswerte, nahezu linear verlaufende Korrelation, kann auch als Kalibrationskurve dienen.

Es besteht die Möglichkeit, dass die  $T^3/Q^3$ -Bande charakteristisch für die anorganische Cokondensation zwischen  $T^3$ - und  $Q^3$ -Funktionen ist. Die Verschiebung der  $T^3/Q^3$ -Bande lässt sich dann erklären, wenn die anorganische Vernetzung in den verschiedenen Mischungen auf molekularer Ebene betrachtet wird. Das silicatische Netzwerk der VTES / TEOS-Xerogele kann als anorganisches Copolymer, das überwiegend aus  $T^3$ - und  $Q^3$ -

Einheiten besteht, betrachtet werden. Dem zur Folge würde sich eine Variation der Konzentration an  $Q^3$ - bzw.  $T^3$  Gruppen auf die anorganische Vernetzung, also auch auf die Schwingungsmoden des Netzwerks, auswirken. Daher würden sich sowohl Lage als auch Intensität der resultierenden Raman-Banden des anorganischen Netzwerks, insbesondere der  $T^3/Q^3$ -Bande, ändern.

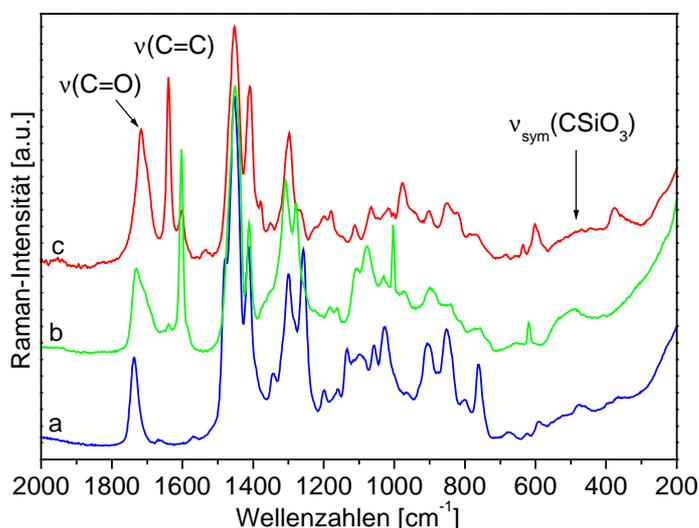
In Abbildung 33 kann beobachtet werden, dass die Intensität der  $T^3/Q^3$ -Bande mit erhöhter TEOS-Konzentration zunimmt. Somit wird die Hypothese, dass die  $T^3/Q^3$ -Bande keine einfache Überlagerung mehrerer Komponenten ( $T^3$  und  $Q^3$ ), sondern ein Charakteristikum des anorganischen Copolymers ist, zusätzlich gestützt. Die Deformationsbande bei ca.  $290\text{ cm}^{-1}$  verliert erwartungsgemäß an Intensität mit zunehmendem TEOS-Anteil in der Mischung und verbreitert sich, was ein deutliches Zeichen für unterschiedlich verbundene  $T^3$ -Einheiten im Xerogel ist. Die vorherigen Diskussionen haben demonstriert, dass in reinem VTES- bzw. TEOS-Xerogel die  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiO})$ -Bande bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$  für beide  $Q^3$ - und  $T^3$ -Gruppen erscheint. Hier wird jedoch ein Maximum bei ca.  $776\text{ cm}^{-1}$  für das 40/60 Mol% und 60/40 Mol% VTES / TEOS-Xerogel beobachtet, was sehr typisch für VTES / TEOS-Xerogele mit einer 1:1-Zusammensetzung ist (Abb. 33, Spektren b-c). Dies lässt sich nur erklären, wenn angenommen wird, dass ein relativ homogenes Netzwerk entstanden ist, d. h. es existieren nur wenige aus lediglich  $T^n$ - oder  $Q^n$ -Gruppen gebildete Domänen. Diese Beobachtungen unterstützen die im vorherigen Abschnitt vorgeschlagene Hypothese, dass eine homogene Cokondensation der  $T^n$ - und  $Q^n$ -Einheiten in den VTES / TEOS-Xerogele stattgefunden hat. Somit steht fest, dass der niederfrequente Raman-Bereich  $200 - 900\text{ cm}^{-1}$  wertvolle Informationen über die Struktur des silicatischen Netzwerks liefern kann.

### IV-3. Experimentelle Randbedingungen für konfokale mikro-Raman-spektroskopische Untersuchungen an dünnen Schichten

#### IV-3.1. Fluoreszenz

In der Mikro-Raman-Spektroskopie werden Laserlichtquellen verwendet, deren Wellenlänge im sichtbaren Spektralbereich liegt. Die Energie der Lichtquanten kann ausreichend sein, um die Moleküle in einen angeregten Elektronenzustand zu bringen. Dabei kann Fluoreszenz auftreten, indem die Energie als Sekundärstrahlung mit geringerer Frequenz vom Molekül wieder abgegeben wird. Dieses Phänomen verläuft langsamer ( $10^{-7} < t < 10^{-4}$  s) als der Streuvorgang ( $\sim 10^{-12}$  s), ist aber etwa um den Faktor  $10^6$  stärker, was zu erheblichen Störungen bei den Aufnahmen der Raman-Spektren führen kann. Die Fluoreszenz wird meist durch Verunreinigungen in der Probe verursacht, sie kann aber auch auf die zu messenden Verbindungen zurückgeführt werden.

Erste Messungen an hybriden Materialproben (Abb. 35, Spektren a-c) haben gezeigt, dass die verwendeten Materialien eine so hohe Reinheit aufweisen, dass bei Anregungswellenlängen im grünen ( $\lambda_a = 515$  nm) und roten ( $\lambda_a = 632$  nm) Spektralbereich keine störende Fluoreszenz auftritt. Dies ändert sich, sobald Farbstoffe in der Solzusammensetzung enthalten sind. Bereits bei geringen Konzentrationen verschlechtern sich die Raman-Spektren drastisch.



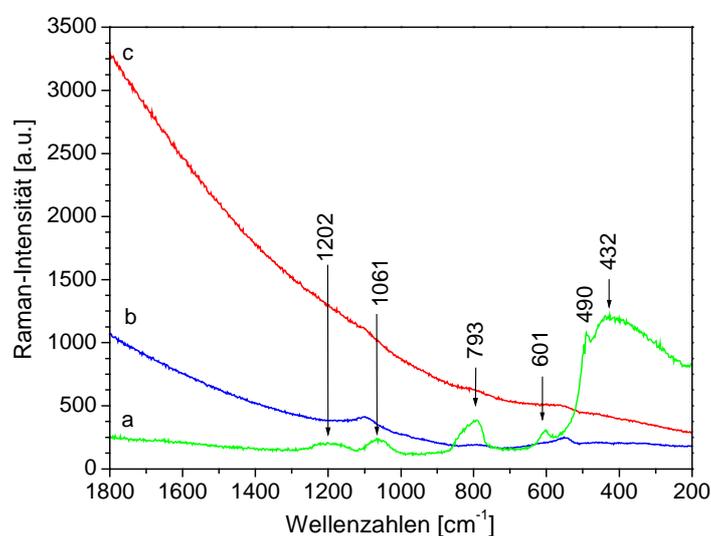
**Abbildung 35.** Mikro-Raman-Spektren dreier hybriden Schichtsysteme: (a) KG19 ( $\lambda_a = 515$  nm); (b) KG04 und (c) KG11 (Kap. VI-3.6, ab S. 144);  $\lambda_a = 633$  nm

Weiterhin wurde keine thermische Zersetzung der hybridpolymeren Materialien während der der Mikro-Raman-Messungen beobachtet, so dass alle drei verfügbaren Laser (Tab. 1, S. 21) für Spektrenaufnahmen an Standardformulierungen ohne weiteres verwendet werden konnten.

### IV-3.2. Eingesetzte Substrate

Mikro-Raman-Messungen an Schichtoberflächen sollten vom verwendeten Substrat nicht (oder nur wenig) beeinträchtigt werden. Für die Erstellung von Tiefenprofilen muss zudem beachtet werden, dass starke Raman-Banden des Substrates in den Spektren der untersuchten Schicht auftreten könnten, was bei der Aufnahme des Tiefenprofils und dessen Auswertung dann berücksichtigt werden muss. Um die Diskriminierung zwischen Schicht- und Substratspektren durchführen zu können, wurden Mikro-Raman-Spektren relevanter Substratmaterialien, wie z. B. Sodakalkglas, und verschiedener, für optische Anwendungen gängiger Polymere, aufgenommen (Kap. VI-1.3, S. 135).

Die Mikro-Raman-Spektren der Objektträger aus Sodakalkglas (Abb. 36, Spektren b und c) weisen eine starke Hintergrundlinie auf, die auf Fluoreszenz zurückzuführen ist.

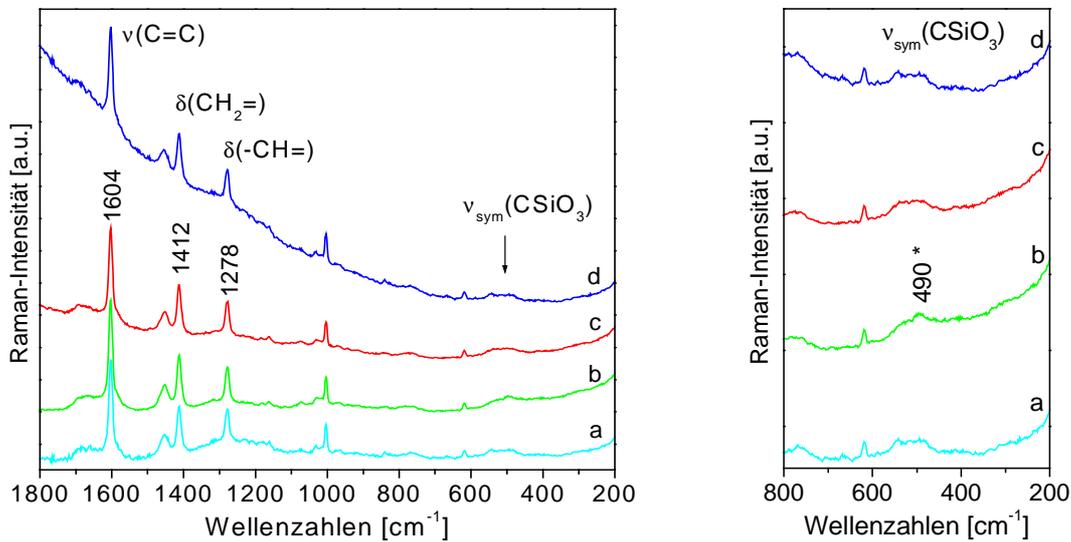


**Abbildung 36.** Mikro-Raman Spektren von Objektträgern aus (a) Kieselglas und Sodakalkglas: (b) Reinweiß; (c) Halbweiß;  $\lambda_a = 633 \text{ nm}$

Obwohl das Mikro-Raman-Spektrum des Kieselglases keine störende Fluoreszenz aufweist, konnten hier zahlreiche Raman-Banden bei  $432 \text{ cm}^{-1}$ ,  $490 \text{ cm}^{-1}$ ,  $601 \text{ cm}^{-1}$ ,  $793 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1061 \text{ cm}^{-1}$  und  $1202 \text{ cm}^{-1}$  [181, 182] beobachtet werden, die die Ermittlung der anorganischen Schwingungsmoden der hybriden Schichten stören könnten. Solche Objektträger können jedoch zur Untersuchung der organischen Vernetzung (ab  $1250 \text{ cm}^{-1}$ ) und der Schichttransparenz im UV-Bereich eingesetzt werden. Ein weiterer Nachteil der Kieselglasobjektträger ist ihr hoher Preis.

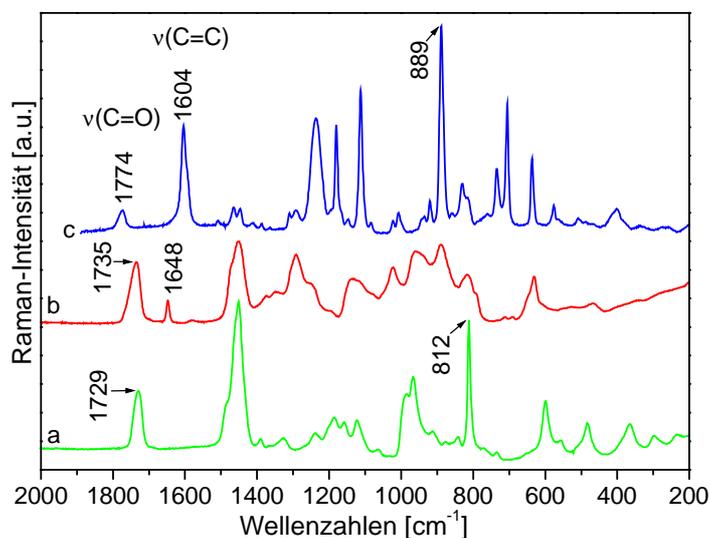
Die Mikro-Raman-Messung an der Oberfläche einer  $5 \mu\text{m}$  dicken, UV-gehärteten hybriden Schicht (KG09, Kap. VI-3.6.8, S. 148) auf einem Glasobjektträger (Abb. 37, Spektrum d) zeigte, dass die Fluoreszenz des Glases im Raman-Spektrum der Schicht zu beobachten ist. Die Fluoreszenz kann jedoch in diesem Fall mit Hilfe der mit dem Mikro-Raman-

Spektrometer mitgelieferten Software durch ein Polynom dritten Grades korrigiert werden (Abb. 37, Spektrum a). Objektträger aus Sodakalkglas (reinweiße Qualität) sind für die mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen der hybridpolymeren Schichten über den untersuchten Bereich ( $200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) am besten geeignet (Abb. 37, Spektren c).



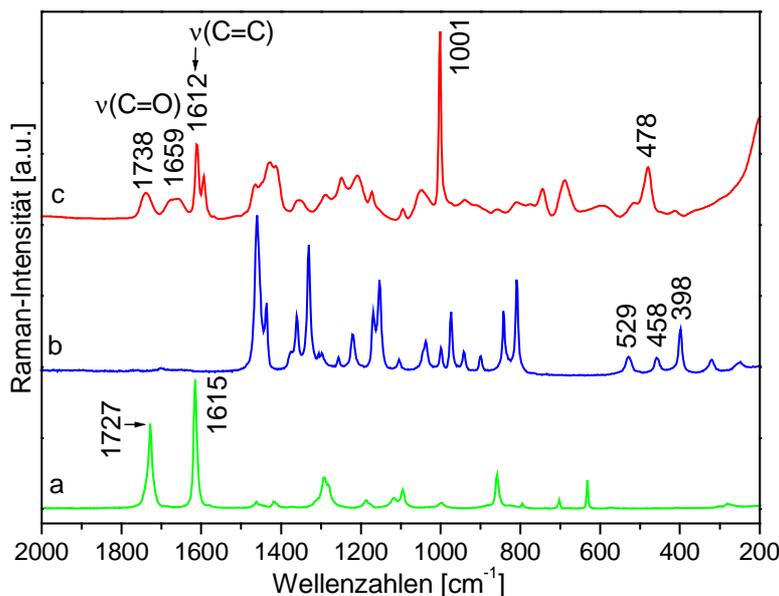
**Abbildung 37.** Mikro-Raman-Spektren einer UV-gehärteten KG09-Schicht ( $5 \mu\text{m}$ ) auf: (a) Sodakalkglas (Reinweiß, Fluoreszenz durch ein Polynom 3. Grades korrigiert), (b) Kieselglas, (c) Sodakalkglas (Reinweiß, unkorrigiert), (d) Sodakalkglas (Halbweiß, unkorrigiert);  $\lambda_a = 633 \text{ nm}$

Die Mikro-Raman-Messungen an den in dieser Arbeit eingesetzten Substraten richteten sich anschließend auf herkömmliche Polymere, die von der Industrie im Bereich der Ophthalmik verwendet werden (z. B. CR39<sup>®</sup>-Polymer). In Abbildung 38 sind die Mikro-Raman-Spektren verschiedener Kunststoffsubstrate dargestellt.



**Abbildung 38.** Mikro-Raman-Spektren von: (a) PMMA, (b) CR39<sup>®</sup> und (c) PC;  $\lambda_a = 633 \text{ nm}$

In der Regel weisen organische Polymere keinerlei störende Fluoreszenz auf, was sich für die beabsichtigten Mikro-Raman-Untersuchungen als sehr vorteilhaft erweist. Es ist jedoch anzuführen, dass starke Raman-Banden der Polymere in den interessanten Bereichen bei  $200 - 800 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  auftreten. Diese Substratbanden könnten also gegebenenfalls wichtige Raman-Banden der zu untersuchenden Schichten überdecken, was insbesondere für die Erstellung von Tiefenprofilen problematisch wäre. Weitere mögliche Substrate stellen PET, PP oder PTU dar (Abb. 39).



**Abbildung 39.** Mikro-Raman-Spektren von: (a) PET, (b) PP und (c) PTU;  $\lambda_a = 633 \text{ nm}$

Das PET (Abb. 39, Spektrum a) weist keine störende Raman-Bande zwischen  $400 \text{ cm}^{-1}$  und  $600 \text{ cm}^{-1}$  auf und wäre somit durchaus einsetzbar für die Untersuchung der Kondensation in den hybriden Schichten. Das PTU (Abb. 39, Spektrum c) wird dagegen ausgeschlossen, da mehrere starke Raman-Banden sowohl unterhalb von  $600 \text{ cm}^{-1}$  als auch oberhalb von  $1600 \text{ cm}^{-1}$  auftreten. Das PP (Abb. 39, Spektrum b), das keine Raman-Banden über  $1500 \text{ cm}^{-1}$  aufweist, könnte dagegen für die Ermittlung des organischen Polymerisationsumsatzes verwendet werden.

Es stellt sich also heraus, dass, insbesondere für die mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen dünner hybriden Schichten auf organischen Substraten, eine hohe räumliche Auflösung notwendig ist. Dabei soll möglichst vermieden werden, dass während der Messung einer Schicht auch das Substrat erfasst wird. Die spektroskopische Diskriminierung zwischen Schicht und Substrat kann schließlich überprüft werden, indem eine charakteristische starke Raman-Bande des verwendeten Substratmaterials als Merkmal dient (Abb. 38 und 39).

### IV-3.3. Einfluss der instrumentellen Parameter auf die Intensitäten der Raman-Banden

Es wurde im *Abschnitt II-3.6.3* (S. 21) beschrieben, dass die axiale Auflösung eines konfokalen Mikro-Raman-Spektrometers durch den Einsatz eines Raumfilters erfolgt. Hierzu gehört die Wahl eines geeigneten Mikroskopobjektivs bei einer gegebenen Anregungswellenlänge ( $\lambda_a$ ) und die richtige Einstellung der Lochblende. Weiterhin werden aussagekräftige Raman-Spektren mit hinreichend hohem Signal/Rausch-Verhältnis benötigt, um die in Tiefenprofilen oft nur marginale Änderung der Spektren zuverlässig detektieren zu können. Erstere sind nur bei sorgfältiger Abstimmung der experimentellen Parameter erhältlich.

Dabei spielt zunächst die Wahl der richtigen Anregungswellenlänge eine wichtige Rolle, da die erzielbaren Bandenintensitäten aufgrund der  $\nu^4$ -Abhängigkeit der Raman-Streuung um ca. einen Faktor 3 zwischen dem grünen ( $\lambda_a = 515$  nm) und dem roten ( $\lambda_a = 633$  nm) Laser verringert wird. Für den Diodenlaser ( $\lambda_a = 785$  nm) spielt nicht nur die  $\nu^4$ -Abhängigkeit eine große Rolle (Bandenintensitäten um einen Faktor 5 geringer als bei  $\lambda_a = 515$  nm), sondern auch die Empfindlichkeit der CCD-Kamera, die im Nahinfrarot-Bereich drastisch nachlässt. So sind die Intensitäten der  $\nu(\text{C-H})$ -Banden bei  $3000\text{ cm}^{-1}$  nur noch sehr schwach zu beobachten wenn die Proben mit dem Diodenlaser angeregt werden. Deshalb muss generell mit langen Messzeiten bei der Verwendung des Diodenlasers gerechnet werden.

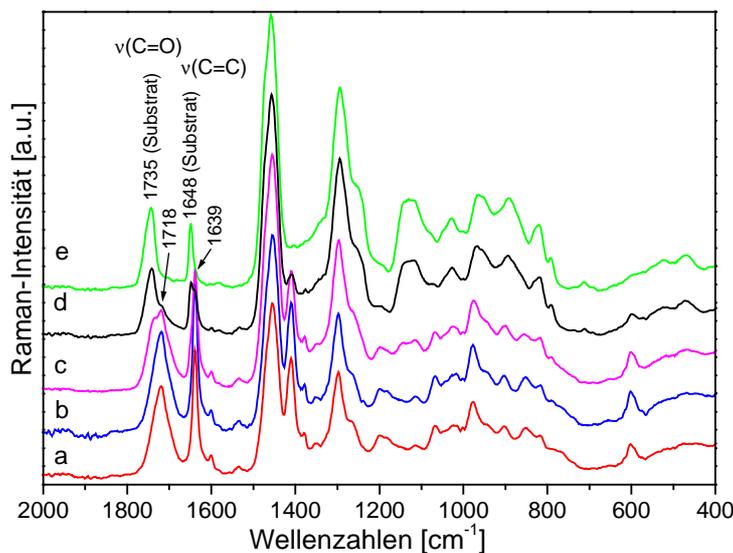
Das Vermessen von großen Flächen ist im Hinblick auf die Untersuchung der Schichthomogenität interessant. Da Objektivs mit hoher numerischen Apertur sich gleichzeitig durch eine hohe Vergrößerung auszeichnen, besitzt der maximal erzielbare Fokus eine laterale Ausdehnung von wenigen  $\mu\text{m}$  (Gleichung 19, S. 22). Damit stammt auch die spektrale Information der Probe nur aus einem sehr kleinen Bereich. Deshalb müssen möglichst viele Einzelpunktmessungen durchgeführt werden. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die Messzeiten mit zunehmender Flächengröße um mehrere Stunden verlängert werden. Daher wird der Probendurchsatz stark begrenzt. Um aussagekräftige Mikro-Raman-Messungen der hybriden Schichten zu erhalten, wurden in dieser Arbeit mindestens 3 Einzelpunkte abhängig von der Schichthomogenität vermessen. Die in dieser Arbeit dargestellten Mikro-Raman-Spektren einer Schicht sind somit charakteristisch für die gesamte Schichtoberfläche.

Verschiedene instrumentelle Parameter (Laser, Lochblende, Mikroskopobjektiv) haben somit einen großen Einfluss auf die Intensität der Raman-Banden. Deshalb wurden unterschiedliche Kombinationen als Vorarbeit speziell für die Untersuchung an hybridpolymeren dünnen Schichten getestet. Dabei war das Ziel, den bestmöglichen Kompromiss zwischen gutem

Signal/Rausch-Verhältnis und hoher spektroskopischer Diskriminierung zwischen Schicht und Substrat herauszufinden. Schließlich wurde hauptsächlich mit dem roten Laser ( $\lambda_a = 633$  nm) gearbeitet, wobei Mikro-Raman-Spektren stets mit starken Bandenintensitäten aufgenommen wurden. Es stellte sich außerdem schnell heraus, dass eine ausreichende Diskriminierung des Substrats nur erhalten werden konnte, wenn mit dem 100x-Objektiv (größte NA) gearbeitet wurde, und dabei die Größe der Lochblende auf 100  $\mu\text{m}$  eingestellt wurde. Jedoch muss betont werden, dass es keine universelle Einstellung gibt, darum sind weiterhin Versuchsmessungen notwendig, wenn an einer neuen Probe gemessen wird. Dies gilt besonders hinsichtlich der Messzeiten (Integrationszeit und Akkumulationszahl), da diese von Probe zu Probe sehr stark variieren können.

#### IV-3.4. Tatsächliche axiale Auflösung

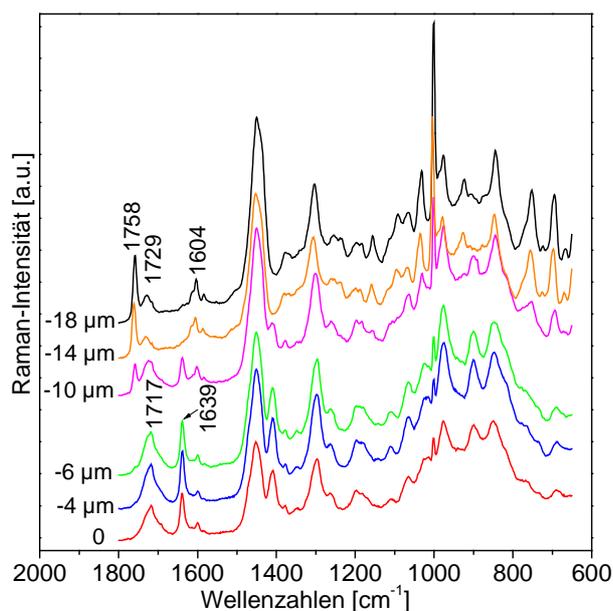
Einer der interessantesten Einsatzbereiche der konfokalen Mikro-Raman-Spektroskopie ist die Erstellung von Tiefenprofilen. Dabei müssen experimentelle Vorsichtsmaßnahmen vor und während der Spektrenaufnahme beachtet werden, um die räumliche Auflösung zu gewährleisten (Kap. VI-2.2, S. 138). Dennoch spielen physikalische Parameter eine sehr große Rolle hinsichtlich der räumlichen Auflösung, die nur mit großem Aufwand zu meistern bzw. zu limitieren sind. Bei den durchgeführten Messungen an verschiedenen hybriden Schichtsystemen hat sich gezeigt, dass Raman-Banden des Substrates bereits bei niedrigen Eindringtiefen auftreten. Diese Beobachtung soll hier an einem Beispiel gezeigt werden: in Abbildung 40 ist das mikro-Raman-spektroskopische Tiefenprofil einer 6  $\mu\text{m}$  dicken hybriden Schicht (HEK197, Kap. VI-3.6.5, S. 147) dargestellt.



**Abbildung 40.** Mikro-Raman-Spektren des Schichtsystems HEK197 auf CR39<sup>®</sup>: (a) Oberfläche, (b) - 2  $\mu\text{m}$ , (c) - 3  $\mu\text{m}$ , (d) - 5  $\mu\text{m}$ , (e) - 6  $\mu\text{m}$ .  $\lambda_a = 633$  nm

Betrachtet man die Bandenänderungen, die mit zunehmender Eindringtiefe auftreten, so erkennt man, dass charakteristische Raman-Banden des Substratmaterials nicht erst im Bereich von 5  $\mu\text{m}$  Eindringtiefe erscheinen, sondern bereits bei 3  $\mu\text{m}$  (Abb. 40, Spektrum c) beobachtbar sind. Im Spektrum d (Abb. 40) werden noch charakteristische Raman-Banden der Schicht [ $\nu(\text{C}=\text{C})$  bei 1639  $\text{cm}^{-1}$  und  $\nu(\text{C}=\text{O})$  bei 1718  $\text{cm}^{-1}$ ] beobachtet; im Spektrum e (Abb. 40) hingegen, sind lediglich Substratbanden zu erkennen. Der Grenzflächenbereich liegt also zwischen 3 und 5  $\mu\text{m}$ . Daraus lässt sich zunächst auf eine experimentelle Tiefenauflösung von ca 2  $\mu\text{m}$  schließen, was die theoretischen Aussagen übertrifft (Abs. II-3.6.3, S. 21).

Ein weiteres untersuchtes System besteht aus einer ähnlichen hybriden Schicht, die auf einer polyurethan-basierenden Untergrundsicht aufgetragen wurde (HEK119, Kap. VI-3.6.5, S. 147). Dabei wurde eine Schichtdicke von 21  $\mu\text{m}$  laserprofilometrisch ermittelt. Die Abbildung 41 stellt das mikro-Raman-spektroskopische Tiefenprofil dieser Schicht dar.



**Abbildung 41.** Mikro-Raman-Spektren des Schichtsystems HEK119 (Schichtdicke 21  $\mu\text{m}$ ) auf Polyurethan, (0) Oberfläche;  $\lambda_a = 785 \text{ nm}$

Hier wurde die Substratbande bei 1758  $\text{cm}^{-1}$  bereits bei ca. 10  $\mu\text{m}$  Tiefe deutlich sichtbar. Es scheint zunächst als ob die Grenzfläche zwischen 6  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$  unter der Oberfläche liegen würde, also bei weniger als der Hälfte der tatsächlichen Schichtdicke. Diese Messungen zeigen somit ebenfalls, dass Raman-Banden des Substratmaterials bereits bei Eindringtiefen um ca. die Hälfte der gesamten Schichtdicke, bei denen eigentlich nur Raman-Banden der Schicht auftreten sollten, detektiert wurden. Die Auflösung würde also hier nur noch 4  $\mu\text{m}$  betragen. Die Diskriminierung zwischen Substrat und Schicht hat sich im

Vergleich zum vorherigen Schichtsystem verschlechtert, was offenbar mit der größeren Schichtdicke zusammenhängt. Demzufolge wird die absolute Schichtdicke stark unterschätzt: um 33 Prozent für die 6  $\mu\text{m}$  dicke Schicht und um 57 Prozent für die 21  $\mu\text{m}$  dicke Schicht.

Everall [245, 246] veröffentlichte bereits 2000 ähnliche Ergebnisse, die an einer 36  $\mu\text{m}$ -dicken Acrylatbeschichtung auf einer PET-Folie erhalten wurden. Er zeigte, dass trotz konfokaler Apparatur sowohl Dicke als auch Tiefe des Laserfokuses unter der Oberfläche der gemessenen Probe um den Faktor 2 unterschätzt werden. Mit Hilfe eines theoretischen Modells demonstrierte Everall, dass dies auf Beugungseffekte an der Grenzfläche zwischen Luft und Schicht zurückzuführen ist. Es zeigte sich jedoch, dass das theoretische Modell von Everall mit den vorliegenden experimentellen Beobachtungen nicht komplett übereinstimmte. Um dieses Verhalten zu verstehen, wurden die der konfokalen Mikro-Raman-Spektroskopie zugrundeliegenden theoretischen Aspekte eingehend betrachtet und ein neues Modell entwickelt. Dieses berücksichtigt im Gegensatz zu den bisherigen Betrachtungen sowohl Brechungs- als auch Beugungseffekte, die bei der Fokussierung eines Lasers in Schichtsystemen auftreten. Diese Arbeit wurde im Rahmen des gemeinsamen DFG-Projektes mit dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg veröffentlicht [247, 248]. Dabei wurde die Veränderung der Fokusgröße entlang der z-Achse berechnet und so zeigte sich, dass die Fokusslänge mit zunehmender offensichtlicher Fokustiefe stark zunimmt. Eine scharfe Diskriminierung zwischen Substrat und Schicht wird mit zunehmender Schichtdicke immer schwieriger. Das theoretische Modell erklärte somit warum die experimentelle axiale Auflösung niedriger war als generell angenommen wird.

Seitdem wurden weitere theoretische Studien durchgeführt und veröffentlicht, die sich weiter mit der Verfeinerung des theoretischen Modells beschäftigt haben [249-252]. Dabei wurde der Einsatz von sogenannten Immersionsobjektiven vorgeschlagen, um die Brechungsindizes an der Luft / Schicht-Grenzfläche mittels einer speziellen Flüssigkeit anpassen zu können. Somit sollte eine deutliche Verbesserung der axialen Auflösung erreicht werden, vorausgesetzt, dass eine geeignete Flüssigkeit mit einem optimalen Brechungsindex gefunden werden kann. Darüber hinaus darf diese Flüssigkeit weder die Qualität der Probe noch des Ramanspektrums beeinträchtigen. Eine weitere Alternative besteht in der Untersuchung an Querschnitten von Proben, da die laterale Auflösung (ca. 1  $\mu\text{m}$ ) des konfokalen Mikro-Raman-Spektrometers hervorragend ist. Dabei ist der Einsatz eines im  $\mu\text{m}$ -Schritt gesteuerten xy-Tisches unverzichtbar. Außerdem müssen die Proben aufwändig vorbereitet werden. Beschichtungen auf Kunststoffsubstraten oder Glas können untersucht werden, müssen jedoch dazu möglichst glatt und eben poliert werden (Kap. VI-6.3, S. 159).

## IV-4. Konfokale mikro-Raman-spektroskopische Untersuchungen des anorganischen Netzwerks

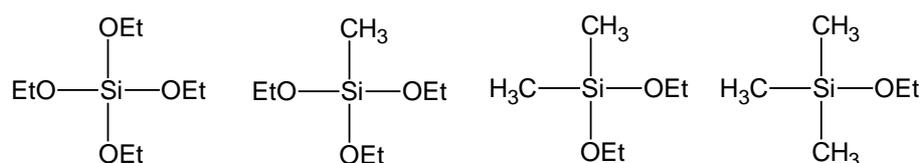
### IV-4.1. Vorbemerkung

Während des Beschichtungsvorgangs verdampft ein Teil der Lösungsmittel. Dadurch wird die Kondensation der anorganischen Oligomere zu einem dreidimensionalen Netzwerk gefördert. So bildet sich ein gelartiger Naßfilm, der nach einer einfachen Trocknung bei Raumtemperatur anschließend hinsichtlich der Kondensation untersucht werden kann. Die organische Vernetzung erfolgt ihrerseits nur durch eine zusätzliche thermische Behandlung oder unter UV-Bestrahlung.

In den vorherigen Diskussionen wurde festgestellt, dass die charakteristischen niederfrequenten  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_x)$ -Banden zumindest eine qualitative Information über den Kondensationsgrad des sich bildenden anorganischen Netzwerks liefern (siehe Abs. IV-2.1.4, S. 44). Diese Erkenntnisse konnten dann mit den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Festkörper-Messungen bestätigt werden. Hier wurde zunächst untersucht, ob diese Schwingungsbanden in den Mikro-Raman-Spektren überhaupt detektierbar sind und wenn, inwieweit sie zur Bestimmung des anorganischen Kondensationsgrades in der hybriden Schicht herangezogen werden können. Damit sollte schließlich auf aufwändige  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Festkörper-Messungen verzichtet werden, welche zur routinemäßigen Untersuchung an dünnen Schichten nicht geeignet sind.

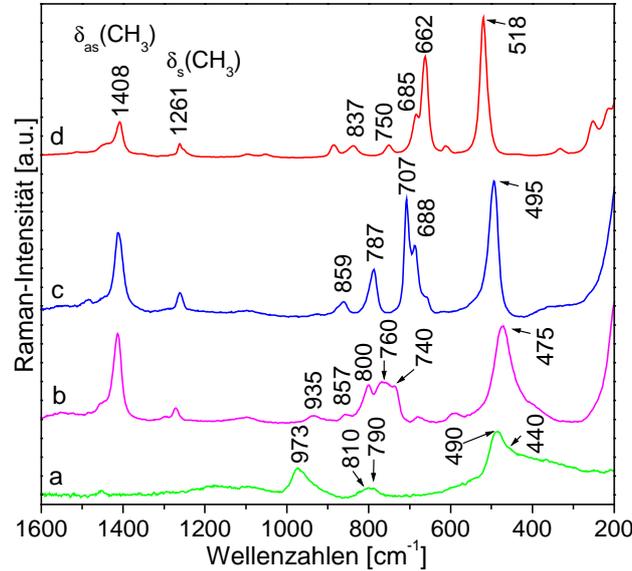
### IV-4.2. Lage der $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_x)$ -Bande im Raman-Spektrum

Ziel des Experiments war es zu untersuchen, wie sich die  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_x)$ -Schwingungen im Raman-Spektrum verhalten, wenn die Anzahl der höchst möglichen Siloxanbindungen ( $x = k$ ) im anorganischen Netzwerk verringert bzw. erhöht wird. Dazu wurden vier unterschiedliche Sole aus den folgenden Alkoxysilanen synthetisiert (Kap. VI-3.5, S. 143): TEOS ( $k = 4$ ,  $Q^4$ -Einheit), MTES ( $k = 3$ ,  $T^3$ -Einheit), DMDDES ( $k = 2$ ,  $D^2$ -Einheit, *difunctional*) und TMES ( $k = 1$ ,  $M^1$ -Einheit, *monofunctional*) (Abb. 42).



**Abbildung 42.** Molekulare Strukturen von TEOS, MTES, DMDDES und TMES (von links nach rechts)

Nach vollständiger Hydrolyse wurden die aus TEOS, MTES, und DMDES hergestellten Sole auf Glasobjektträger aufgebracht und anschließend bei Raumtemperatur luftgetrocknet. Das TMES bleibt dabei jedoch flüssig. Die Abbildung 43 zeigt die entsprechenden Raman-Spektren.



**Abbildung 43.** Mikro-Raman-Spektren der Beschichtungen aus hydrolysiertem Silan: (a) TEOS, (b) MTES, (c) DMDES und (d) TMES

Die Zuordnungen der beobachteten Raman-Banden sind in Tabelle 12 aufgeführt.

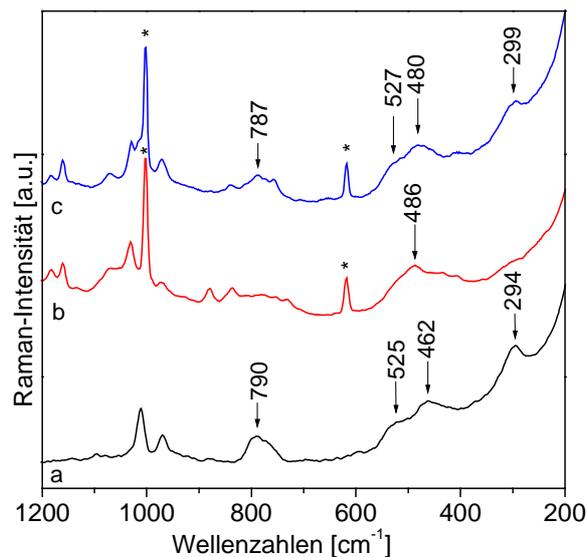
**Tabelle 12.** Zuordnungen für die aus TEOS-, MTES-, DMDES-Solen hergestellten Beschichtungen sowie für das TMES-Sol

| <i>TEOS</i> (s. Tab. 10, S. 50) |           | <i>MTES</i>       | <i>DMDES</i>      | <i>TMES</i>       | <b>Zuordnung</b>                                     |
|---------------------------------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------------------------|
| $k = 4$ ( $Q^4$ )               | ( $Q^3$ ) | $k = 3$ ( $T^3$ ) | $k = 2$ ( $D^2$ ) | $k = 1$ ( $M^1$ ) |                                                      |
| -                               |           | 2974              | 2965              | 2960              | $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$                     |
| -                               |           | 2912              | 2906              | 2901              | $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$                      |
| -                               |           | 1414              | 1412              | 1408              | $\delta_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$                  |
| -                               |           | 1273              | 1262              | 1261              | $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$                   |
|                                 | 973       | 935               | -                 | -                 | $\nu(\text{Si-OH})$                                  |
| -                               |           | 855               | 859               | 837               | $\rho(\text{CH}_3)$                                  |
| 810                             | 790       | 800               | 787               | 750               | $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_k\text{Si})$ $k = 1 - 4$ |
| -                               |           | 760               | 707               | 685               | $\nu'(\text{Si-C})$                                  |
| -                               |           | 740               | 688               | 662               | $\nu(\text{Si-C})$                                   |
| 440                             | 490       | 475               | 495               | 518               | $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_k)$ $k = 1 - 4$         |

Den Raman-Spektren kann entnommen werden, dass keine der Proben mehr signifikante Spuren von Ethanol [ $\nu_{\text{sym}}(\text{C-C-O})$  bei  $881 \text{ cm}^{-1}$ ] oder Ethoxygruppen [ $\tau(\text{CH}_2)$  bei  $1293 \text{ cm}^{-1}$ ] enthält, die auf eine unvollständige Kondensation hindeuten würden. Erwartungsgemäß erfolgt eine Verschiebung der  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_k)$ -Bande zu niedrigeren Wellenzahlen mit zunehmendem Anzahl der Siloxanbindungen (Abb. 43 und Tab. 12), d. h. in der Reihenfolge:  $M^1$  (TMES,  $518 \text{ cm}^{-1}$ ),  $D^2$  (DMDES,  $495 \text{ cm}^{-1}$ ),  $T^3$  (MTES,  $475 \text{ cm}^{-1}$ ),  $Q^4$  (TEOS,  $450 \text{ cm}^{-1}$ ). Dieses Ergebnis stimmt mit den Zuordnungen der Tabelle 10 (S. 50) überein. Daneben wird das entgegengesetzte Verhalten für die  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_k\text{Si})$ -Bande im Bereich  $750 - 810 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wie es bereits bei der Kondensation der VTES- und TEOS-Solen festgestellt wurde (siehe Abs. IV-2.1.4., S. 44). Schließlich werden für DMDES, TMES und MTES deutlich zwei (Si-C)-Schwingungen beobachtet (Abb. 43 und Tab. 12), wie es auch für das OVOS beobachtet wurde (Tab. 7, S. 41). Darüber hinaus wurden keine relevanten Raman-Banden im Bereich  $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

#### IV-4.3. Schicht- und Volumeneigenschaften

Wie es im *Abschnitt IV-2.2.3* (siehe S. 53) diskutiert wurde, könnte die sogenannte  $T^3/Q^3$ -Bande bei  $460 - 490 \text{ cm}^{-1}$  in VTES / TEOS-Xerogelen dazu dienen, den Kondensationsgrad auch in den entsprechenden Schichten qualitativ zu bestimmen. Die Abbildung 44 zeigt die Mikro-Raman-Spektren eines 80/20 Mol% VTES / TEOS-Systems (Kap. VI-3.4, S. 142) im Xerogelzustand (Spektrum a) und als UV-gehärtete Probe (Spektrum b).

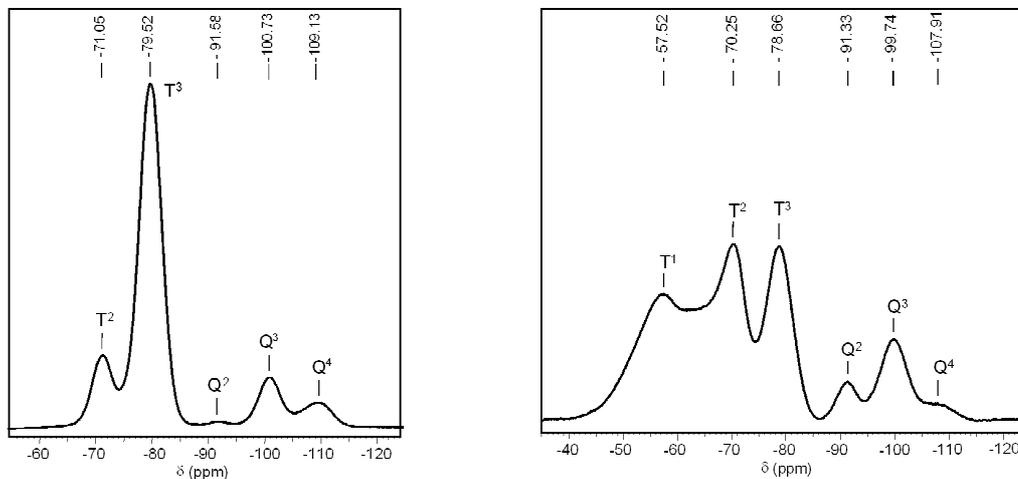


**Abbildung 44.** Mikro-Raman-Spektren des 80/20 Mol% VTES / TEOS-Systems als (a) Xerogel, (b) UV-gehärtete Volumenprobe (20 s), (c) UV-gehärtete Schicht (5  $\mu\text{m}$ ) auf Glas (20 s); \* markiert die Banden des Photoinitiators (I184)

Im Mikro-Raman-Spektrum des Xerogels (Abb. 44, Spektrum a) wird die  $T^3/Q^3$ -Bande bei  $462\text{ cm}^{-1}$ , die  $T^2$ -Bande bei  $525\text{ cm}^{-1}$ , sowie die  $T^3$ -Deformationsbande bei  $294\text{ cm}^{-1}$  gleich erkannt. Die  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$ -Bande wird eindeutig bei  $790\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, und dies ist auch der Nachweis eines hoch kondensierten silicatischen Netzwerkes. Solch ein Spektrum wird jedoch nur dann erhalten, wenn die Kondensationsreaktionen sehr langsam verlaufen, d. h. über mehrere Tage (Kap. VI-3.2/4, S. 140/142).

Im Mikro-Raman-Spektrum der UV-gehärteten Probe (Abb. 44, Spektrum b) tritt die  $T^3/Q^3$ -Bande bereits bei  $486\text{ cm}^{-1}$  auf. Zusätzlich wird eine Verbreiterung der Bande auf der Seite der niedrigen Wellenzahlen beobachtet, die die  $T^2$ -Schulterbande bei ca.  $525\text{ cm}^{-1}$  komplett überlagert. Daneben kann weder die  $T^3$ -Deformationsbande bei  $295\text{ cm}^{-1}$ , noch die  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$ -Bande bei ca.  $790\text{ cm}^{-1}$  deutlich identifiziert werden. Wie es im *Abschnitt IV-2* (siehe S. 64) bereits diskutiert wurde, ist dies ein eindeutiger Nachweis dafür, dass noch viele nicht kondensierte Bindungen vorhanden sind. Während der UV-Härtung findet die Polymerisation der Vinylgruppen statt, dabei wird die Beweglichkeit der Silanolgruppen immer geringer, so dass diese nur in begrenztem Maße zusammen kondensieren können.

Bei der Abbildung 45 handelt es sich um die entsprechenden  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektren des Xerogels (links) und der UV-gehärteten Volumenprobe (rechts).



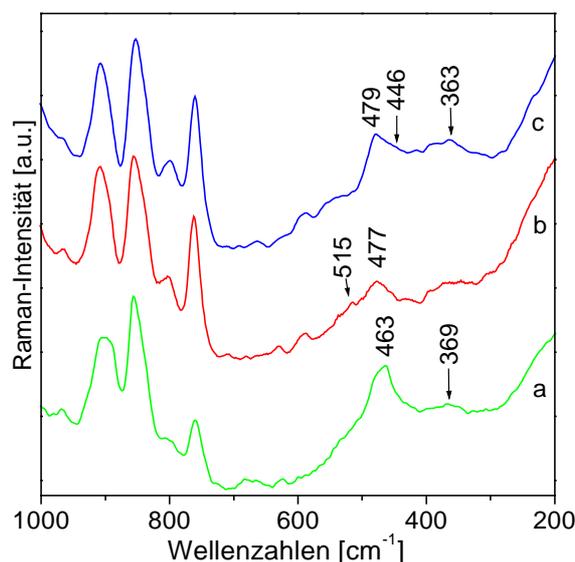
**Abbildung 45.**  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR-Spektren des 80/20 Mol% VTES / TEOS-Systems: Xerogel (links) und UV-gehärtete Probe (20 s) (rechts)

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Xerogels (Abb. 45, links) zeigt eine Vielzahl hochkondensierter Spezies ( $T^3$ ,  $Q^3$  und  $Q^4$ ). Für die UV-gehärtete Probe sind dagegen starke Signale vorhanden, die den weniger kondensierten  $T^1$ -,  $T^2$ - und  $Q^2$ -Einheiten zugeordnet sind (Abb. 45, rechts). Somit stellt sich heraus, dass in der UV-gehärteten Probe ein niedriger Kondensationsgrad als in dem entsprechenden Xerogel erreicht wird. Diese Ergebnisse stimmen überein mit der oben

gegebenen Interpretation der entsprechenden Mikro-Raman-Spektren im niederfrequenten Bereich bezüglich der Lage der  $T^3/Q^3$ -Bande [ $\nu_{\text{sym}}(\text{XSiO}_3)$ ,  $X = \text{C}$  bzw.  $\text{O}$ ].

Daraufhin wurde eine UV-gehärtete Beschichtung gleicher Zusammensetzung ebenfalls mittels Mikro-Raman-Spektroskopie untersucht (Abb. 44, Spektrum c). Die charakteristischen Raman-Banden des anorganischen Netzwerks sind deutlich zu erkennen:  $T^3$ -Deformationsbande bei  $299 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T^3/Q^3$ -Bande bei  $480 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T^2$ -Bande bei  $527 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$ -Bande bei  $787 \text{ cm}^{-1}$ . Jedoch ist die  $T^3/Q^3$ -Bande um  $18 \text{ cm}^{-1}$  zum höheren Wellenzahlenbereich verschoben, verglichen mit dem Mikro-Raman-Spektrum des luftgetrockneten Xerogels (Abb. 44, Spektrum a). Dies deutet auf einen höheren Anteil an  $T^2$ - und  $Q^2$ -Gruppen in der UV-gehärteten Schicht hin. Dennoch ist die Kondensation in der UV-gehärteten Schicht aufgrund der Lage der  $T^3/Q^3$ -Bande bei  $480 \text{ cm}^{-1}$  weiter vorangeschritten als in der UV-gehärteten Volumenprobe ( $T^3/Q^3$ -Bande bei  $486 \text{ cm}^{-1}$ ) (Abb. 44, Spektrum b). Dieses Beispiel zeigte sehr gut, dass die Lage der  $T^3/Q^3$ -Bande als Information über den Kondensationsgrad in der hybridpolymeren Schicht dienen kann.

Zwei weitere hybride Solrezepturen basierend auf GPTMS (KG19 und KG29, Kap. VI-3.6.1/2, S. 144) wurden untersucht um zu prüfen, ob die charakteristischen Raman-Banden des silicatischen Netzwerks wieder zu erkennen sind (Abb. 46).



**Abbildung 46.** (a) FT-Raman Spektrum des GPTMS-Xerogels (KG19) und Mikro-Raman-Spektren zweier Schichten auf Glasobjektträgern (30 min Härtung bei  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ): (b) KG19, (c) KG29 (Zusatz von TMOS und kolloidalem  $\text{SiO}_2$ )

In der Literatur [76, 114, 185, 195] wurde bereits über eine schwache Bande bei  $477 \text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum der Beschichtung auf GPTMS-Basis berichtet (Abb. 46, Spektrum b). Das Raman-Spektrum des entsprechenden luftgetrockneten Xerogels (Abb. 46, Spektrum a) zeigt

dagegen eine Bande bei  $463\text{ cm}^{-1}$ , die aufgrund der vorherigen Diskussion (Abs. IV-2, siehe S. 64) der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  der  $\text{T}^3$ -Einheiten ( $\text{T}^3$ -Bande) zugeordnet wird. Somit lässt sich erneut feststellen, dass die anorganische Vernetzung in der Schicht, trotz thermischer Behandlung, wesentlich geringer ist, als in einem langsam getrockneten Xerogel. Neben dieser Bande besteht eine breite Schulter bei ca.  $515\text{ cm}^{-1}$ , wie es auch im Raman-Spektrum des VTES-Xerogels bei  $520\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird. Diese wird daher der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  der  $\text{T}^2$ -Einheiten ( $\text{T}^2$ -Bande) zugeordnet.

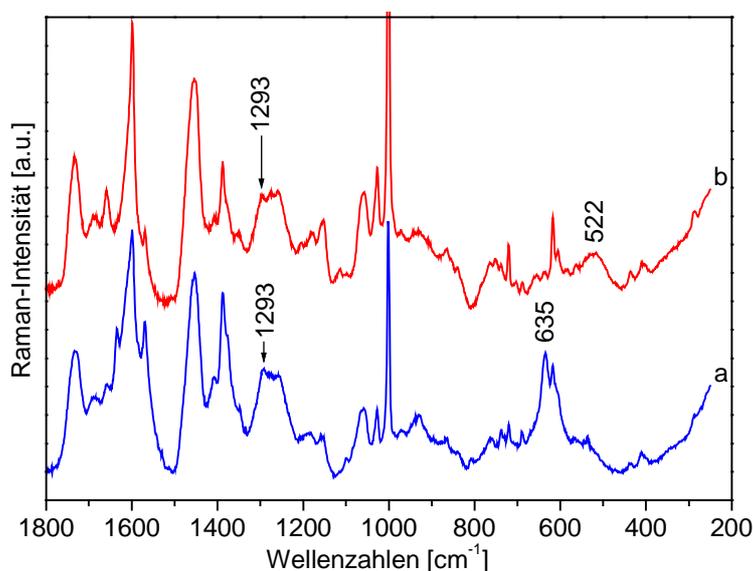
Durch die Zugabe von TMOS und kolloidalem Siliciumdioxid wurde die KG29-Solrezeptur mit  $\text{Q}^n$ -Einheiten angereichert (KG29, Kap. VI-3.6.2, S. 144). Die Raman-Bande bei  $479\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 46, Spektrum c) wird der  $\text{T}^3/\text{Q}^3$ -Schwingung zugeordnet. Die Schulter bei ca.  $446\text{ cm}^{-1}$  wird der  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_4)$  der  $\text{Q}^4$ -Einheiten zugeordnet ( $\text{Q}^4$ -Bande). Der niederfrequente Bereich des KG29-Raman-Spektrums ist somit sehr charakteristisch für eine hybride Schicht die TMOS und kolloidales Siliciumdioxid beinhaltet.

Es ist zusätzlich zu bemerken, dass bei den GPTMS-Solrezepturen die  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$  bei ca.  $790\text{ cm}^{-1}$  von einer Raman-Bande des Epoxidrings überlagert wird. Weiterhin kann keine Deformationsschwingung unter  $300\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Eine spektroskopische Information über die Struktur des anorganischen Netzwerks kann in solchen Fällen also nur über den Raman-Bereich  $400 - 600\text{ cm}^{-1}$  gewonnen werden. Dieses Beispiel unterstreicht wie schwierig die Raman-spektroskopische Analyse des Kondensationsgrades werden kann. Im Gegensatz zu den  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektren, liefern Raman-Spektren keine spezifisch aufgelösten  $\text{T}^n$ - oder  $\text{Q}^n$ -Banden, deren Halbwertsbreiten genau gemessen werden können. Der Einfluss des Notch-Filters ist außerdem sehr stark im niederfrequenten Raman-Bereich, was eine präzise Bandenanalyse zusätzlich erschwert. Somit ist eine quantitative Bestimmung des Kondensationsgrades mit Hilfe der Raman-Spektroskopie hauptsächlich aufgrund der starken Bandenbreiten und der Anzahl der sich überlagernden  $\nu_{\text{sym}}(\text{SiO}_x)$ -Schwingungen zunächst ausgeschlossen. Dennoch erweist sich eine qualitative Aussage als sehr hilfreich für routinemäßige Überprüfungen des Kondensationsgrades.

#### IV-4.4. Kontrolle des Kondensationsgrades

Abbildung 47 stellt zwei Mikro-Raman-Spektren einer UV-gehärteten hybriden Schicht auf Glasobjektträger (KSK418, Kap. VI-3.6.6, S. 147) dar. Bei diesem Versuch wurde zunächst eine gelartige und undurchsichtige Beschichtung erhalten, was auf ein Vernetzungsproblem hindeuten könnte. Eine Mikro-Raman-Untersuchung dieser Schicht könnte die genaue Ursache des Schichtdefektes identifizieren, da sowohl eine schwach ausgeprägte organische

Vernetzung als auch ein niedriger Kondensationsgrad in Frage kommen könnte. Das entsprechende Mikro-Raman-Spektrum (Abb. 47, Spektrum a) zeigt eine Bande bei  $635\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ ], die auf die Anwesenheit von Edukten in der Schicht hinweist. Die Bande bei  $1293\text{ cm}^{-1}$  ist ein zusätzlicher Hinweis darauf, dass Ethoxygruppen vorhanden sind. Damit stellt sich heraus, dass das Sol unvollständig hydrolysiert wurde, was zu einer schlechten Kondensation geführt hat.



**Abbildung 47.** Mikro-Raman-Spektren einer UV-gehärteten (20 s) hybriden Schicht: (a) gelartige Schicht (KSK418), (b) klare Schicht (KSK383)

Nachdem die Synthese unter anderen Bedingungen erneut durchgeführt wurde (KSK383, Kap. VI-3.6.6, S. 147), konnte schließlich eine klare Schicht erhalten werden. Die Optimierung der Synthese erfolgt durch eine längere Reaktionszeit und Lagerung oder durch den Zusatz von Katalysatoren. Dabei muss jedoch verhindert werden, dass der Ansatz zu schnell den Gelzustand erreicht, da es in der Regel einige Zeit dauert, bis dieser zum Beschichten eingesetzt wird. Eine längere Ruhezeit direkt nach der Beschichtung würde vermutlich die organische Quervernetzung negativ beeinflussen, wenn die Beweglichkeit der Reaktivgruppen durch die Gel-Bildung gehindert wird.

Im entsprechenden Mikro-Raman-Spektrum (Abb. 47, Spektrum b) ist die  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Bande des Eduktes bei  $635\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr zu finden, was darauf hindeutet, dass die Hydrolyse in diesem Fall vollständig abgeschlossen wurde. Stattdessen tritt eine neue Bande bei  $522\text{ cm}^{-1}$  auf, die der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  der  $T^2$ -Einheiten ( $T^2$ -Bande) zugeordnet wird. Es wird also eine weitere Optimierung der Synthesebedingungen benötigt, um den Kondensationsgrad zu erhöhen. Somit stellt sich heraus, dass die Mikro-Raman-Spektroskopie zum Erkennen von Vernetzungsproblemen bei der Solentwicklung erfolgreich eingesetzt werden kann.

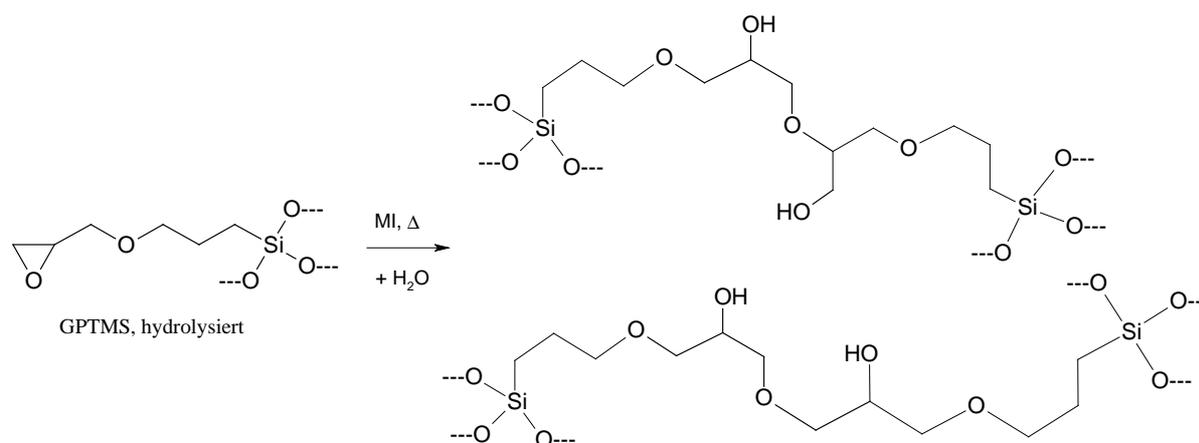
## IV-5. Konfokale mikro-Raman-spektroskopische Untersuchungen der organischen Vernetzung

Durch eine thermische Behandlung oder eine UV-Bestrahlung der hybriden Beschichtungen werden die reaktiven Gruppen dazu gebracht, miteinander zu reagieren. So entsteht die organische Vernetzung, die den hybridpolymeren Schichten die gewünschten Eigenschaften verleiht. Ziel der Untersuchungen war es, die organische Vernetzung durch das Aufspüren neu auftretender Raman-Banden zu charakterisieren. Außerdem sollten möglichst quantitative Aussagen über die organische Polymerisation in den untersuchten hybridpolymeren Schichten getroffen werden.

### IV-5.1. Thermisch härtende Systeme

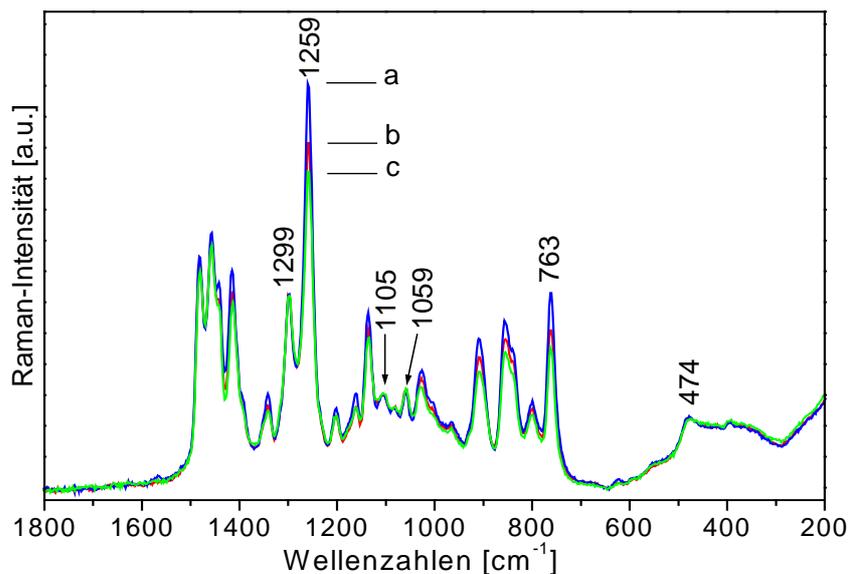
#### IV-5.1.1. Bildung des polyetherartigen Netzwerkes

In den vorherigen Arbeiten wurden thermisch härtende epoxysilanbasierende Schichtsysteme, bestehend aus GPTMS, APTES und Aluminium-sekundär-butylat (ASB), hinsichtlich der Vernetzungsmechanismen und Härtingsbedingungen untersucht (Abs. II-3.3, siehe S. 11). Für eine Raman-spektroskopische Verfolgung der organischen Vernetzung im Fall der GPTMS-haltigen Sole wurde dabei gezeigt, dass die sogenannte Ringatmungsschwingung der Epoxygruppe bei  $1256\text{ cm}^{-1}$  sehr gut geeignet ist. Es wurde spektroskopisch festgestellt, dass bei einer thermischen Behandlung ( $T > 100\text{ °C}$ ) die Epoxygruppen durch eine Polyaddition polyetherartige Ketten bilden. In Anwesenheit von Alkylimidazol-Katalysatoren, z. B. N-Methylimidazol, erfolgt die Epoxidpolymerisation schon bei  $T > 60\text{ °C}$  (Abb. 48).



**Abbildung 48.** Die Polyadditionsreaktion der Epoxidfunktion von GPTMS

Die Abbildung 49 zeigt die Mikro-Raman-Spektren eines rein GPTMS-basierenden Schichtsystems (System KG52, siehe Kap. VI-3.6.2, S. 144), das als Basis für den späteren Vergleich mit komplizierteren Schichtsystemen dienen kann. Die Beschichtungen wurden auf Glasobjektträger aufgetragen und anschließend bei einer Temperatur von 130 °C (30 bzw. 60 Minuten) behandelt. Als Referenz diente eine bei Raumtemperatur luftgetrocknete Probe. Zunächst stand das Aufspüren von charakteristischen Raman-Banden für eine polyetherartige Struktur im Vordergrund.



**Abbildung 49.** Mikro-Raman-Spektren der KG52-Schichten (ca. 5  $\mu\text{m}$ ) auf Glasobjektträger: (a) luftgetrocknet bei Raumtemperatur, (b) nach 30 Minuten und (c) nach 60 Minuten bei 130 °C

Die Normierung der Spektren erfolgte über die Raman-Bande bei 1299  $\text{cm}^{-1}$ , die der  $(\text{CH}_2)$ -Deformationsschwingung zugeordnet wird, da keine chemische Veränderung dieser Gruppe und damit der entsprechenden Banden während des Härtungsprozesses zu erwarten ist. Der qualitative Vergleich dieser Mikro-Raman-Spektren zeigt nur eine leichte Abnahme der Intensität für die typische Ringatmungsschwingung des Epoxidrings bei 1259  $\text{cm}^{-1}$ . Theoretische Schwingungsanalysen (von L. Baia am IPC durchgeführt) haben außerdem gezeigt, dass die Raman-Bande bei 763  $\text{cm}^{-1}$  der Deformationsmode des Epoxidrings zugeordnet werden kann und somit ebenfalls als Referenz für die Verfolgung der Epoxidhärtung dienen kann.

In den Mikro-Raman-Spektren der thermisch behandelten Probe erscheinen keine Banden, die eindeutig auf die Bildung von Polyether-Ketten hinweisen könnten. Das Problem dabei ist, dass die entsprechenden (COC)-Schwingungsmoden möglicherweise schwach auftreten und im Bereich 800 – 1400  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen, in dem auch zahlreiche weitere organische

Schwingungsmoden zu finden sind. Dennoch wurde eine leichte Zunahme der Raman-Banden bei  $1105\text{ cm}^{-1}$  und  $1059\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die den  $\nu(\text{COC})$ -Moden des organisch verknüpften Netzwerks zugeordnet werden können. Dies wird im kommenden Abschnitt weiter untersucht.

Die Auswertung des Umsetzungsgrades der Epoxygruppen erfolgte über die Bandenintensität der Ringatmungsschwingung bei  $1259\text{ cm}^{-1}$  mit Hilfe der folgenden Formel:

$$\% \text{ Umsetzungsgrad} = \left[ 1 - \frac{I(t)}{I_{\text{RT}}} \right] \times 100 \quad \text{Gleichung 23}$$

Wobei  $I_{\text{RT}}$  für die Intensität der Raman-Bande vor der thermischen Härtung und  $I(t)$  für die Intensität der selben Raman-Bande nach der Behandlungszeit ( $t$ ) stehen.

Die Umsetzungsgrade der Epoxygruppen bei den oben beschriebenen Bedingungen sowie bei  $180\text{ °C}$  sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

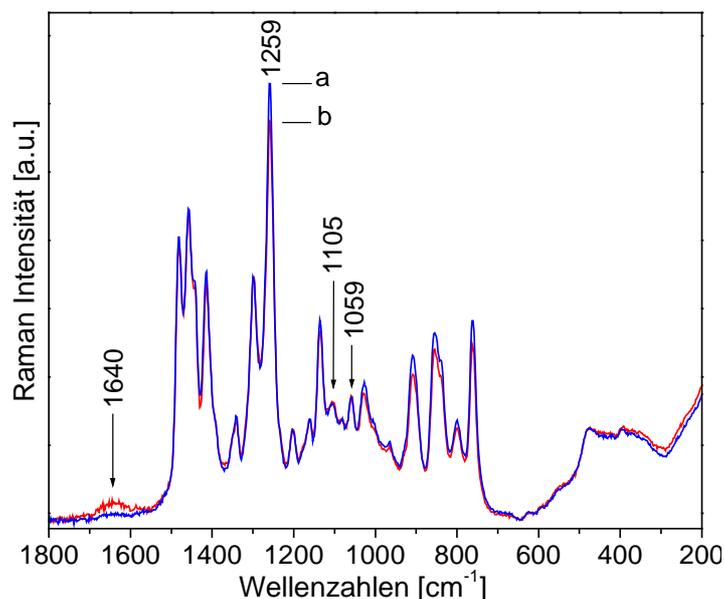
**Tabelle 13.** Umsetzungsgrade der Epoxygruppen beim Schichtsystem KG52 (auf Glas)

| <i>Schichtsystem</i> | <i>Härtungstemperatur [°C]</i> | <i>Härtungszeit [min]</i> | <i>Umsetzungsgrad [%]</i> |
|----------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| KG52                 | 130                            | 10                        | 4                         |
|                      |                                | 30                        | 8                         |
|                      |                                | 60                        | 15                        |
| KG52                 | 180                            | 10                        | 15                        |
|                      |                                | 30                        | 16                        |
|                      |                                | 60                        | 23                        |

Somit stellt sich heraus, dass die organische Vernetzung durch die Polyaddition der Epoxidfunktionen relativ niedrig ist. Ein solches Ergebnis war jedoch zu erwarten, und zwar aufgrund der relativ kurzen Härtungszeiten und der Abwesenheit eines Katalysators für die Epoxidringöffnung (z. B. ASB [10, 188, 193]). Es wurde bereits beobachtet, dass ein Teil der Epoxygruppen in der gehärteten hybriden Schicht unvernetzt bleibt, aber bisher lagen keine quantitativen Aussagen mittels Raman-Messungen vor.

Ein höherer Umsetzungsgrad der Epoxidfunktionen konnte durch eine thermische Härtung bei  $180\text{ °C}$  erzielt werden. Somit scheint zunächst durch eine erhöhte Behandlungstemperatur die organische Vernetzung im hybriden Netzwerk verbessert zu sein. Die entsprechenden Mikro-Raman-Spektren (Abb. 50, Spektrum b) zeigen jedoch bereits nach 10 Minuten Härtungszeit eine schwache Bande bei ca.  $1640\text{ cm}^{-1}$ , die auf die Entstehung von Zersetzungsprodukten hinweist. Daneben wird eine leichte Intensitätszunahme der  $\nu(\text{COC})$ -Banden bei  $1105\text{ cm}^{-1}$

und  $1059\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die als potentieller Hinweis auf die Epoxidpolymerisation betrachtet wurde.



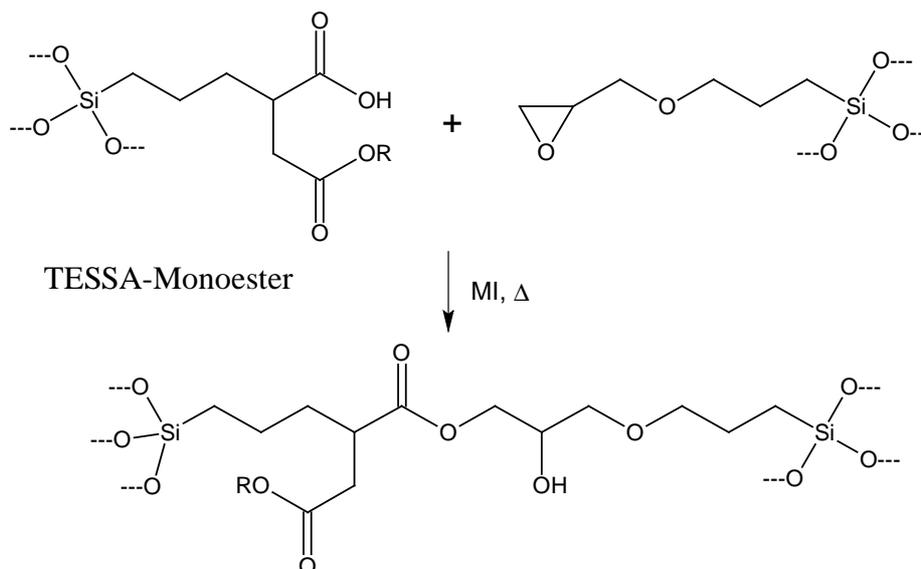
**Abbildung 50.** Mikro-Raman-Spektren der KG52-Schichten auf Glasobjektträgern nach 60 Minuten bei (a)  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b)  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$

Somit stellt sich heraus, dass die Behandlung bei  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  nur teilweise zu der gewünschten Erhöhung des Umsetzungsgrades durch die Polyaddition der Epoxygruppen beiträgt. Ein Teil der Epoxygruppen wird jedoch bei dieser Temperatur bereits zersetzt, und kann somit nicht mehr zur organischen Vernetzung beitragen.

Eine Verbesserung der organischen Vernetzung – ohne Veränderung der vorhandenen Zusammensetzung (z. B. Erhöhung der Katalysatormenge) – scheint also nur durch die Verlängerung der Härtingszeit bei  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  möglich, was an einem verwandten thermisch-härtbaren Schichtsystem untersucht wurde und im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

#### IV-5.1.2. Die Anhydridhärtung

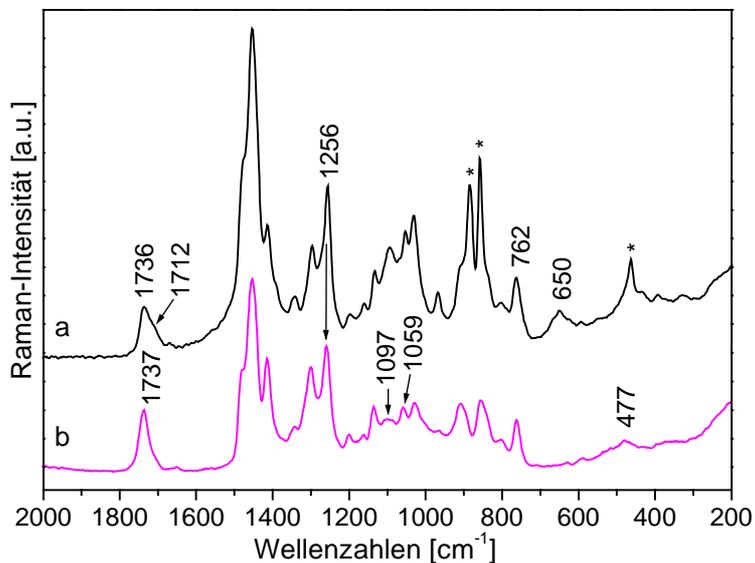
In einem weiteren System wird ein funktionalisiertes Säureanhydrid, 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid (TESSA, Abb. 19, siehe S. 32), zur Vernetzung von GPTMS eingesetzt. Es wurde jedoch im *Abschnitt IV-1.5* (siehe S. 32) gezeigt, dass der Anhydridring des TESSA bereits im Sol geöffnet wird und somit der Monoester vorliegt. Bei einer thermischen Behandlung ( $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und in Anwesenheit von MI (Formulierungen KG19 und KG29, siehe Kap. VI-3.6.1/2, S. 144) bildet sich ein organisches, polyesterartiges Netzwerk (Abb. 51).



**Abbildung 51.** Die Anhydridhärtung (R = H, Me)

Der dargestellte Mechanismus der Anhydrid-Epoxidvernetzung wird aufgrund der Analogie zur klassischen Epoxid-Anhydridhärtung organischer Polymere postuliert [253].

Die Abbildung 52 zeigt das Ausgangsspektrum (Spektrum a) eines GPTMS / TESSA-Sols (System KG19) sowie das Mikro-Raman-Spektrum der entsprechenden Schicht (Spektrum b).



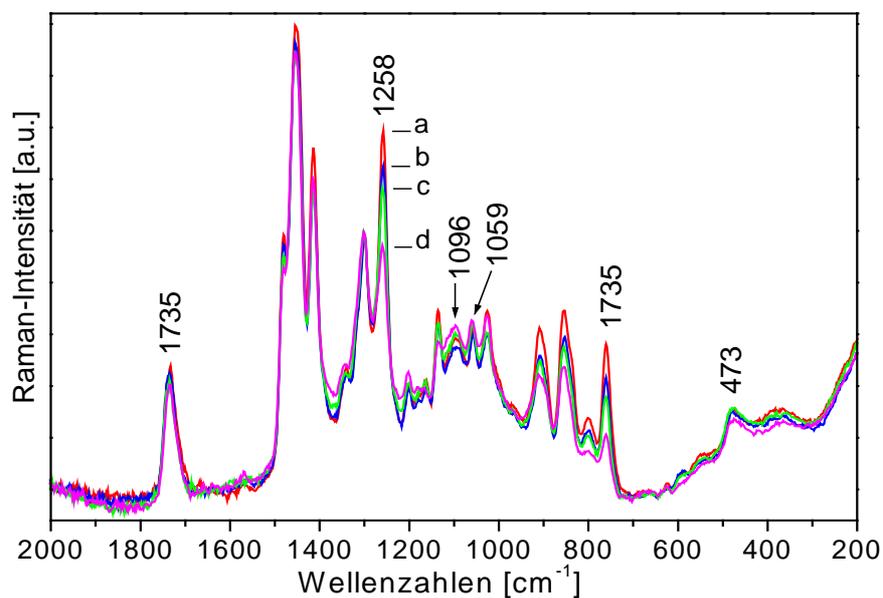
**Abbildung 52.** (a) FT-Raman-Spektrum des KG19-Sols. Die Zeichen \* markieren das Lösemittel. (b) Mikro-Raman-Spektrum der entsprechenden Schicht auf einem Glasobjektträger (5  $\mu\text{m}$ ), 60 Minuten bei 130  $^{\circ}\text{C}$  gehärtet

Dabei handelt es sich um eine Zusammensetzung, die die halbstöchiometrische Menge an Wasser relativ zu den Alkoxygruppen enthält. In diesem Sol ist die Hydrolyse also nach mehreren Stunden noch nicht vollständig abgeschlossen, wie die Bande bei 650  $\text{cm}^{-1}$  im

Spektrum a (Abb. 52) beweist. Die weiteren Hydrolyse- und Kondensations-Reaktionen erfolgen während des Beschichtungsverfahrens und der thermischen Härtung bei 130 °C.

Weiterhin wurde eine wichtige Änderung im Bereich der (C=O)-Streckschwingung beobachtet (Abb. 52, Spektren a-b). Die Raman-Bande bei 1736 cm<sup>-1</sup> wurde der  $\nu(\text{C}=\text{O})$  der (COOMe)-Gruppe des gespalteten TESSA zugeordnet. In Spektrum a (Abb. 52), das vom Sol aufgenommen wurde, erscheint eine Schulter bei ca. 1712 cm<sup>-1</sup>, die der  $\nu(\text{C}=\text{O})$  der (COOH)-Gruppe zugeordnet wird. Diese Schulter verschwindet nach der thermischen Behandlung, darauf hinweisend, dass die Reaktion zwischen TESSA und GPTMS gemäß des in Abbildung 51 beschriebenen Mechanismus verläuft. Dementsprechend reagiert die Carboxylfunktion des geöffneten Anhydridrings mit dem Epoxid und dabei wird ein Diester gebildet, der wieder mit einem TESSA-Monoester reagieren kann. Daher entsteht ein polyesterartiges Netzwerk. Der erwähnte Diester könnte mit einer Epoxidfunktion reagieren, wobei sich Etherbindungen bilden würden. Jedoch, wie bereits im *Abschnitt IV-5.1.1* (siehe S. 71) experimentell gezeigt wurde, kann diese Möglichkeit vernachlässigt werden.

Die Abbildung 53 stellt die Mikro-Raman-Spektren des KG29-Schichtsystems das zusätzlich TMOS und kolloidales Siliciumdioxid enthält.



**Abbildung 53.** Mikro-Raman-Spektren der KG29-Schichten (3  $\mu\text{m}$ ) auf Glasobjektträgern: (a) luftgetrocknet bei Raumtemperatur, (b) nach 30 Minuten, (c) nach 60 Minuten, und (d) nach 120 Minuten bei 130 °C

Nach einer 120-minütigen Härtung bei 130 °C sind immer noch Epoxygruppen in der Schicht vorhanden, wie die Raman-Bande bei 1258 cm<sup>-1</sup> beweist (Abb. 53, Spektrum d).

Daneben wurden hier ebenfalls leichte Veränderungen der Halbwertsbreite für die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, was auf die organische Vernetzung zurückzuführen ist (Tab. 14). Die Verteilung der Carbonylgruppen – zwischen  $[-\text{C}(=\text{O})\text{OH}]$  (unvernetzt, Bande bei ca.  $1712\text{ cm}^{-1}$ ) oder  $[-\text{C}(=\text{O})\text{OMe}]$  (verestert, Bande bei  $1735\text{ cm}^{-1}$ ) – ändert sich während der Anhydridhärtung und damit auch die Bandenform also die Halbwertsbreite der entsprechenden Raman-Bande.

Im Frequenz-Bereich  $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$ , wo die (C-O-C)-Streckschwingungen zu beobachten sind, wurde ebenfalls nur eine leichte Veränderung für beide (KG19 und KG29) Schichtsysteme (Abb. 52 und 53) beobachtet. Dabei stellt sich heraus, dass die Intensitäten der Banden bei  $1059\text{ cm}^{-1}$  und  $1096\text{ cm}^{-1}$  während der thermischen Härtung leicht zunehmen, was ebenfalls auf die Entstehung von Esterverbindungen  $[-\text{C}(=\text{O})\text{OC}]$  hinweist. Andererseits erscheint die zweite Raman-Bande erst bei  $1105\text{ cm}^{-1}$  in den Mikro-Raman-Spektren des KG52-Systems, das kein TESSA beinhaltet (Abb. 49). Diese Raman-Bande wurde der  $\nu(\text{COC})$ -Schwingung zugeordnet. Dabei ist sie charakteristisch für die Art der organischen Vernetzung, d. h. Ester- oder Ether-Bindung.

Am relevantesten für die Untersuchung der organischen Vernetzung ist jedoch, wie zuvor berichtet, die Atmungsschwingung des Epoxidrings bei  $1256\text{ cm}^{-1}$ . Eine deutliche Intensitätsabnahme dieser Bande kann zwischen den Mikro-Raman-Spektren a und b (Abb. 52, KG19) und zwischen den Mikro-Raman-Spektren a und d (Abb. 53, KG29) beobachtet werden. Daraufhin wurde der Umsetzungsgrad des Epoxidrings berechnet, wie es im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 aufgeführt.

**Tabelle 14.** Umsetzungsgrade der Epoxygruppen bei den Schichtsystemen KG19 und KG29 auf Glasobjektträgern (Härtungstemperatur  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

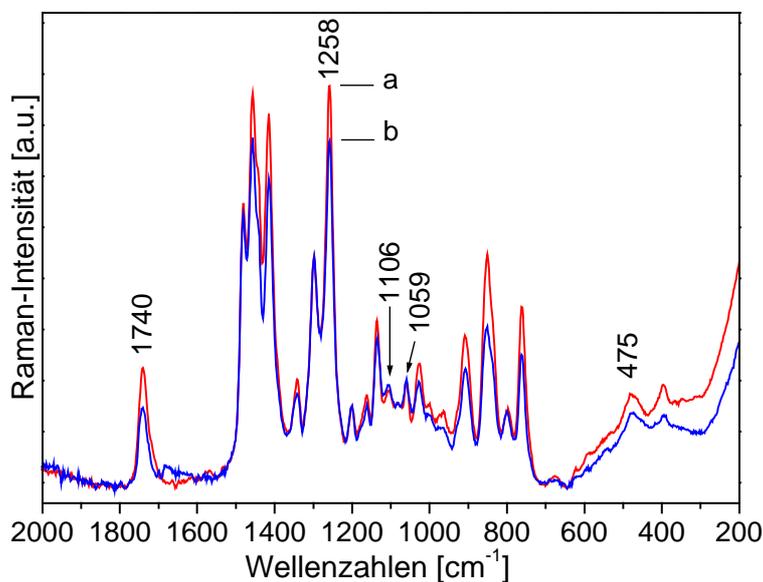
| <i>Schichtsystem</i> | <i>Härtungszeit [min]</i> | <i>Umsetzungsgrad [%]</i> | <i>Halbwertsbreite der <math>\nu(\text{C}=\text{O})</math>-Linie [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</i> |
|----------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KG19                 | -                         | -                         | 35                                                                                                 |
|                      | 30                        | 10                        | 33                                                                                                 |
|                      | 60                        | 24                        | 29                                                                                                 |
| KG29                 | -                         | -                         | 34                                                                                                 |
|                      | 30                        | 11                        | 33                                                                                                 |
|                      | 60                        | 22                        | 30                                                                                                 |
|                      | 120                       | 35                        | 30                                                                                                 |

Die Werte der Umsetzungsgrade bei der Anhydridhärtung (Tabelle 14, KG19 und KG29) liegen insgesamt höher als die, die für die reine Epoxidaddition erhalten wurden (Tabelle 13, KG52). Andererseits wurden in dieser Hinsicht keine signifikanten Unterschiede zwischen dem KG29-Schichtsystem, das zusätzlich kolloidales Siliziumdioxid und TMOS enthält, und dem KG19-Schichtsystem bemerkt. Der höchste Umsetzungsgrad (35 %) wird erst nach einer 120-minütigen Aushärtung bei 130 °C erreicht.

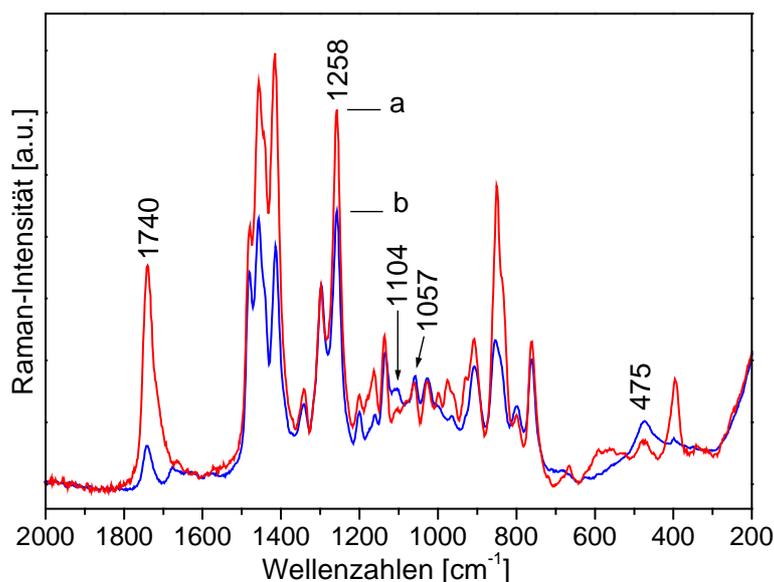
Daher stellt sich heraus, dass auch bei der Anhydridhärtung keine vollständige Umsetzung der Epoxygruppen stattfindet. Es bleibt somit mehr als die Hälfte der funktionellen Gruppen in den hybriden Schichten unvernetzt.

Um die organische Quervernetzung bei der Anhydridhärtung weiter zu studieren, wurde auch Bernsteinsäureanhydrid (BSA) (Abb. 19, siehe S. 32), statt TESSA, als Härterkomponente eingesetzt. Dazu wurde zunächst die Solrezeptur KG31 mit den Verhältnissen GPTMS : BSA : MTES gleich 2 : 1 : 1 gewählt (Kap. VI-3.6.3, S. 145), die als Analogon zu dem KG19-Sol fungiert. Bei der Solrezeptur KG37 wurde der Anteil an BSA erhöht: GPTMS : BSA : MTES gleich 1 : 1 : 1 (Kap. VI-3.6.3, S. 145). Die erhaltenen Beschichtungen auf Glasobjektträgern wurden dann bei 130 °C gehärtet.

Die Abbildungen 54 und 55 zeigen die entsprechenden Mikro-Raman-Spektren.



**Abbildung 54.** Mikro-Raman-Spektren der KG31-Schicht (4  $\mu\text{m}$ ) auf Glasobjektträgern: (a) luftgetrocknet bei Raumtemperatur, (b) nach 60 Minuten bei 130 °C



**Abbildung 55.** Mikro-Raman-Spektren der KG37-Schicht ( $4\ \mu\text{m}$ ) auf Glasobjektträgern: (a) luftgetrocknet bei Raumtemperatur, (b) nach 60 Minuten bei  $130\ \text{°C}$ .

Anders als bei den TESSA-haltigen Schichtsystemen wird hier eine starke Intensitätsabnahme der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande des BSA bei  $1740\ \text{cm}^{-1}$  nach der thermischen Härtung beobachtet (Abb. 54 und 55). Gleichzeitig wurde ein Umsetzungsgrad der Epoxygruppen von nur 15 Prozent für das KG31-Schichtsystem beobachtet, der deutlich unter dem des analogen KG19-Schichtsystems liegt (Tab. 14). Dementsprechend waren keine deutlichen Intensitätsänderungen der charakteristischen  $\nu(\text{COC})$ -Banden der organischen Vernetzung (bei  $1059\ \text{cm}^{-1}$  und  $1106\ \text{cm}^{-1}$ ) zu sehen. Dieses Ergebnis wurde auf die geringere Reaktivität des BSA zurückgeführt.

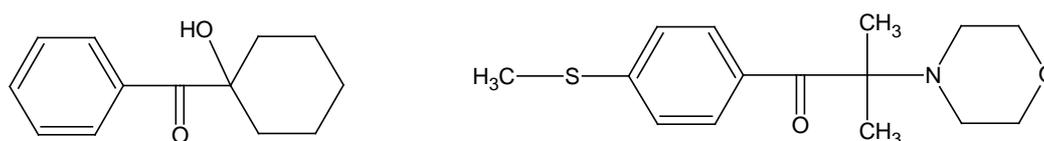
Beim KG37-Schichtsystem wurde der Anteil an BSA erhöht, so dass das Verhältnis GPTMS : BSA gleich 1 : 1 ist. In dem Mikro-Raman-Spektrum der luftgetrockneten Schicht dominieren alle Banden des Anhydridrings von BSA (Abb. 55, Spektrum a). Nach der thermischen Härtung sehen die Mikro-Raman-Spektren beider Systeme ähnlich aus (Abb. 55, Spektren b), wobei ein Umsetzungsgrad von 25 Prozent für das KG37-System berechnet wurde. Somit lässt sich feststellen, dass die Konzentrationserhöhung der Härterkomponente zu einer Verbesserung der Epoxidumsetzung führt. Diese Erkenntnis könnte für die Solrezepturen KG19 und KG29 eingesetzt werden. Dies ist aber im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, da die Ansätze gelierten, bevor sie beschichtet werden konnten. Wie diese Erkenntnisse über die organische Vernetzung sich auf die mechanischen Eigenschaften der hybridpolymeren Schichten auswirken, wird im *Abschnitt IV-6* diskutiert.

## IV-5.2. UV-härtende Schichtsysteme

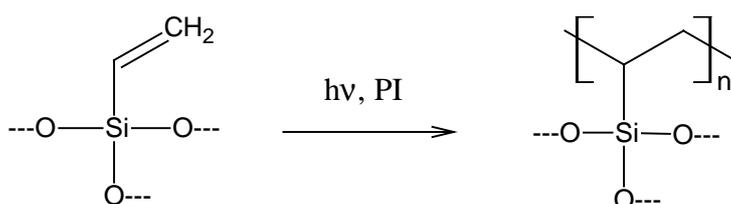
Der größte Vorteil des UV-Härtungsprozesses besteht darin, dass die Schichten schneller und bei einer niedrigeren Temperatur, als während einer thermischen Härtung, vernetzt werden. Dies ist für den Einsatz thermisch empfindlicher Substrate besonders empfehlenswert.

### IV-5.2.1. Radikalische Polymerisation

Die untersuchten strahlenhärtenden Schichtsysteme bestanden im wesentlichen aus Vinyltriethoxysilan (VTES) und Tetraethoxysilan (TEOS). Die Hydrolyse und Polykondensation beider Alkoxysilane unter sauren Bedingungen wurden im *Abschnitt IV-2* (siehe S. 35) diskutiert. Dabei zeigen die drei Raman-Banden bei  $1603\text{ cm}^{-1}$ ,  $1410\text{ cm}^{-1}$  und  $1275\text{ cm}^{-1}$  klar, dass während der Hydrolyse keine Reaktion an der Vinylgruppe stattgefunden hat, diese also noch für radikalische Polymerisationsreaktionen zur Verfügung steht (Abs. IV-2.1.1 und Abb. 23, S. 35). Bei Anwesenheit eines Photoinitiators (Abb. 56) lassen sich die Vinylgruppen unter UV-Bestrahlung zu einer Polyolefin-Struktur vernetzen (Abb. 57).



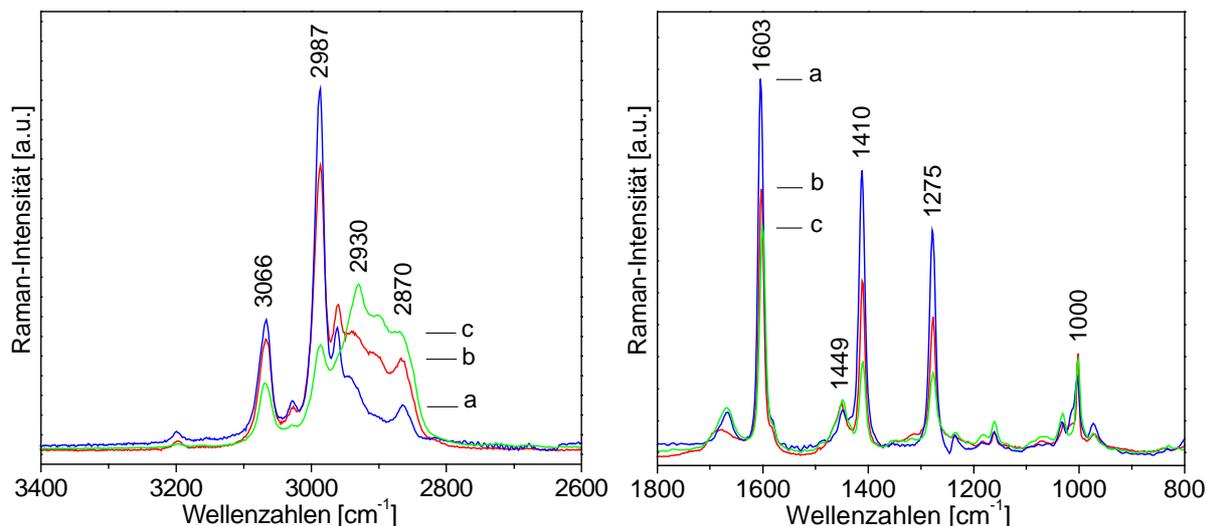
**Abbildung 56.** Molekulare Struktur der Photoinitiatoren I184 (1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ke-ton, links) und I907 (2-Methyl-1[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, rechts) (Kap. VI-1.2, S. 135).



**Abbildung 57.** Radikalische Vernetzungsreaktion des VTES.

Dieses hybridpolymere Schichtsystem weist aufgrund seines hohen Anteils an anorganischen Bestandteilen eine hohe Härte auf, ist jedoch relativ spröde, was sich in erhöhter Rissbildungstendenz äußert.

Die Abbildung 58 stellt Mikro-Raman-Spektren des KG09-Systems dar, das aus einer 80/20 Mol% VTES / TEOS-Zusammensetzung besteht (Kap. VI-3.6.8, S. 148).



**Abbildung 58.** Mikro-Raman-Spektren des KG09-Systems: (a) luftgetrocknetes Xerogel, (b) UV-ausgehärtete Schicht (ca. 6  $\mu\text{m}$ ) auf CR39<sup>®</sup> (20 s), und (c) UV-ausgehärtete Volumenprobe (20 s),  $\lambda_a = 633 \text{ nm}$

Erwartungsgemäß wird eine Intensitätsabnahme der charakteristischen Raman-Banden der Vinylgruppen – u. a. bei  $3066 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2=)$ ],  $2987 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2=)$ ],  $1603 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ],  $1410 \text{ cm}^{-1}$  [ $\delta(\text{CH}_2=)$ ], und  $1275 \text{ cm}^{-1}$  [ $\rho(\text{CH}=\)$ ] – bei den UV-gehärteten Proben (Abb. 58, Spektren b und c) im Vergleich zu dem entsprechenden luftgetrockneten Xerogel (Abb. 58, Spektrum a) sichtbar. Die durch die organische Vernetzung entstandenen ( $\text{CH}_2$ )-Gruppen konnten hauptsächlich im Frequenz-Bereich der  $\nu(\text{C-H})$  bei  $3000 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, wobei eine deutliche Intensitätszunahme der Banden bei  $2870 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ ] und  $2930 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ ] festgestellt wurde. Die Intensitätszunahme der ( $\text{CH}_2$ )-Deformationsbande bei  $1449 \text{ cm}^{-1}$  ist dagegen sehr schwach. Es zeigt sich damit, dass nach der selben Aushärtungsdauer mehr restlichen Vinylgruppen in der Schicht (Abb. 58, Spektrum b) vorhanden sind, als in der Volumenprobe (Abb. 58, Spektrum c).

Um quantitative Aussagen treffen zu können, wurde das Diphenyldiethoxysilan (DPhDES) als externer Standard zu allen untersuchten UV-härtbaren Sol-Rezepturen hinzugefügt. Die Phenyl-Ringatmungsschwingung bei ca.  $1000 \text{ cm}^{-1}$  erlaubt eine Normierung der Raman-Spektren. Für die quantitative Ermittlung des Umsetzungsgrades der Vinylgruppen wurde die ( $\text{C}=\text{C}$ )-Streckschwingung bei  $1603 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Damit ergibt sich nach Gleichung 23 ein Umsetzungsgrad von 30 Prozent für die Schicht und von 40 Prozent für die Volumenprobe nach einer Aushärtungszeit von 20 Sekunden.

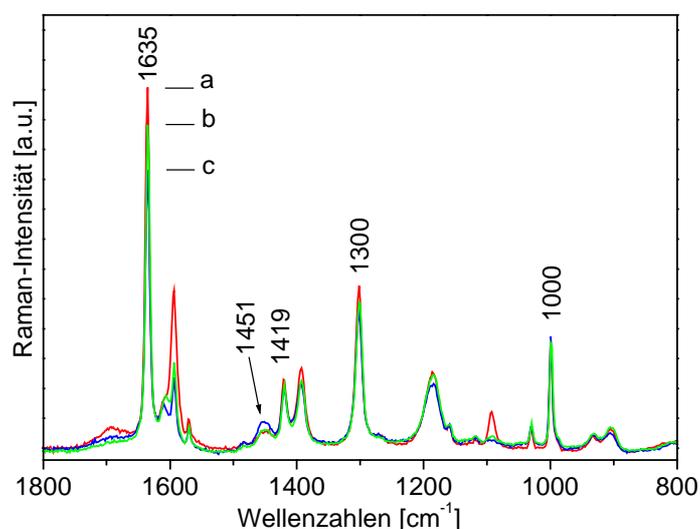
Zur Begründung für die geringere organische Vernetzung in der Schicht, verglichen mit der Volumenprobe, dienen verschiedene Überlegungen. Die Sauerstoffinhibierung der Radikale an der Schichtoberfläche könnte dabei eine entscheidende Rolle spielen. Um dies zu

überprüfen, sollte eine UV-Härtung unter Schutzgas (Ar, CO<sub>2</sub>) durchgeführt werden, was mit dem vorhandenen UV-Härtungsgerät zunächst nicht möglich war.

Weiterhin könnte das Substrat selber einen chemischen oder physikalischen Einfluss auf die Polymerisation ausüben. Für die Vorbereitung der Volumenproben wurden die hybriden Sole in Aluminiumschälchen ausgehärtet (Kap. VI-3.4, S. 142). Um den eventuellen Einfluss des Aluminiums auf den Umsetzungsgrad zu untersuchen, wurden Beschichtungen des KG09-Systems auf Aluminiumsubstraten angefertigt (Kap. VI-1.3, S. 135). Schließlich wurde nach 20 s UV-Bestrahlung ein Umsetzungsgrad der Vinylgruppen von 32 Prozent erhalten. Dieses Ergebnis unterscheidet sich kaum von dem, der Schichten auf CR39<sup>®</sup> (Umsetzungsgrad von 30 Prozent). Daher kann der Einfluss des Aluminiumsubstrates auf die radikalische Polymerisation der Vinylgruppen vernachlässigt werden.

Ein weiterer Grund für die unvollständige organische Vernetzung ist schließlich, dass die Lösungsmittel aus den Volumenproben langsamer verdampfen und daher die Beweglichkeit der Reaktivgruppen länger gewährleistet ist. Die Aushärtung der Schicht läuft schneller ab und diese wird viskos fest, bevor genügend Reaktivgruppen in der Lage sind, sich zu orientieren und zu vernetzen.

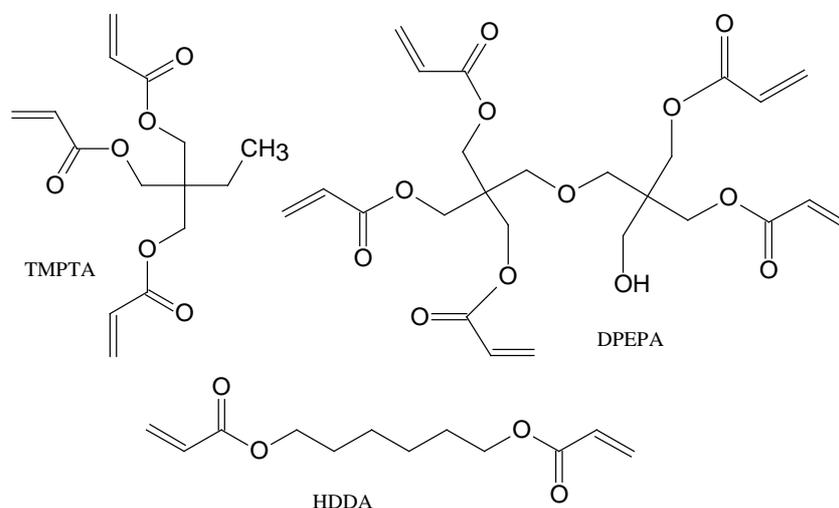
Bei dem ebenfalls verwandten Schichtsystem KG54, basierend auf einer 80/20 Mol% ATEs / TEOS-Zusammensetzung (Kap. VI-3.6.9, S. 149), wurden die Reaktivitätsunterschiede zwischen den Allyl- und den Vinyl-Gruppen bezüglich der radikalischen Polymerisation untersucht. Dabei waren die Synthesebedingungen und das Beschichtungsverfahren identisch. Die entsprechenden Mikro-Raman-Spektren sind in Abbildung 59 dargestellt.



**Abbildung 59.** Mikro-Raman-Spektren des KG54-Schichtsystems auf CR39<sup>®</sup>,  $\lambda_a = 633$  nm: (a) luftgetrocknet, (b) UV-gehärtet 20 s und (c) UV-gehärtet 60 s

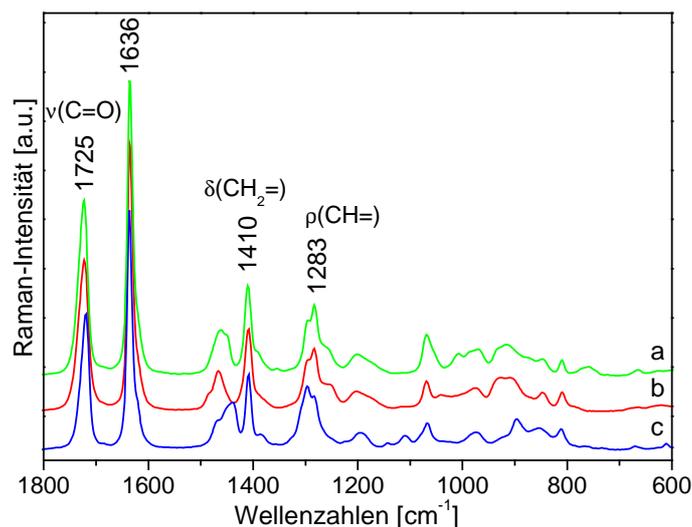
Die charakteristische (C=C)-Streckschwingung der Allylgruppe tritt bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  auf (Tab. 4, siehe S. 27). Die Bandenintensitäten wurden nach verschiedenen Aushärtungszeiten, wie zuvor beschrieben, für die Berechnung des Umsetzungsgrades nach Gleichung 23 verwendet. Damit ergibt sich ein Umsetzungsgrad von 10 Prozent nach 20 Sekunden und von 23 Prozent nach 60 Sekunden UV-Härtungsdauer. Daraus folgt, dass die Allylgruppen weniger reaktiv sind als die Vinylgruppen. Die Verlängerung der Härtungsdauer (60 Sekunden) führt erwartungsgemäß zu einer Erhöhung des Umsetzungsgrades. Dabei wird eine deutliche Intensitätszunahme der  $\delta(\text{CH}_2)$ -Bande bei  $1451\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 59, Spektren b und c) erkennbar, die auf eine effektive organische Vernetzung hinweist. Weitere Versuche, den Umsetzungsgrad zu maximieren, wurden für beide Schichtsystemen unternommen und werden in der anschließenden Diskussion dargestellt.

Um die Flexibilität zu erhöhen, ohne die Härte signifikant zu verringern, wurden reaktive organische Additive (sogenannte Reaktivverdünner) eingesetzt. Zu der 80/20 Mol% VTES / TEOS-Basisrezeptur wurde jeweils Hexandioldiacrylat (HDDA), Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) oder Dipentaerythritolpentaacrylat (DPEPA) gegeben (Abb. 60).



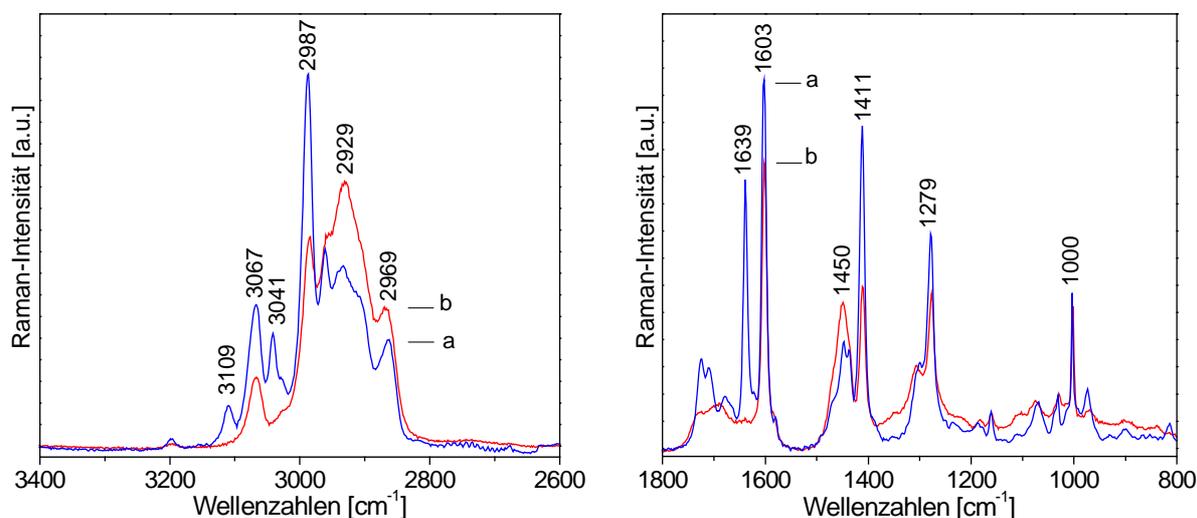
**Abbildung 60.** Strukturen von TMPTA, DPEPA und HDDA (Kap. VI-1.2, S. 135)

Bei den Mehrfachacrylaten tritt die  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei  $1635 - 1640\text{ cm}^{-1}$  in den Raman-Spektren auf (Abb. 61). Somit können die Umsetzungsgrade der Vinyl- und der Acrylat-Gruppen verglichen werden.



**Abbildung 61.** FT-Raman-Spektren von (a) TMPTA, (b) DPEPA und (c) HDDA

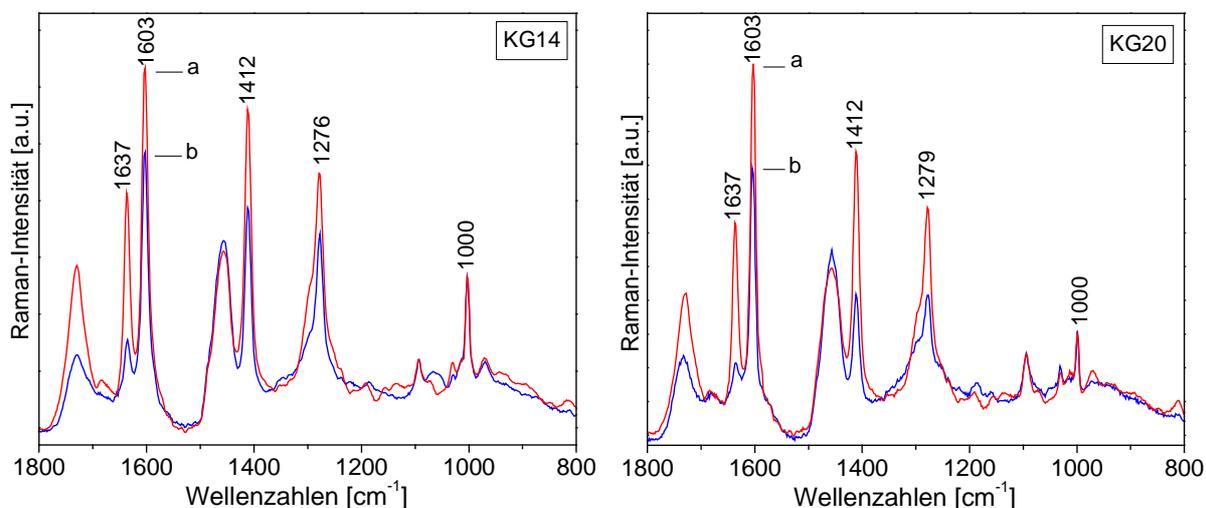
In Abbildung 62 sind die Mikro-Raman-Spektren des Schichtsystems KG07 (HDDA, Kap. VI-3.6.11, S. 150) auf CR39<sup>®</sup> dargestellt. Die charakteristischen Raman-Banden des HDDA bei  $3109\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2=)$ ],  $3041\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2=)$ ] und  $1639\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ] sind bei einer UV-Härtungszeit von 20 Sekunden fast vollständig verschwunden.



**Abbildung 62.** Mikro-Raman-Spektren des KG07-Schichtsystems (HDDA) auf CR39<sup>®</sup>: (a) luftgetrocknet, (b) nach 20 s UV-Härtung (ca.  $5\ \mu\text{m}$ ),  $\lambda_a = 633\text{ nm}$

Es ist bekannt, dass die Acrylatgruppen bei der radikalischen Polymerisation reaktiver als die Vinylgruppen sind. Dabei wurden Umsetzungsgrade von beinahe 90 Prozent für das HDDA und von 25 Prozent für die Vinylgruppen berechnet. Daher kann ein Einfluss der Anwesenheit von HDDA auf den Umsetzungsgrad der Vinylgruppen ausgeschlossen werden (30 Prozent für das Schichtsystem KG09 ohne HDDA).

Die Abbildung 63 stellt die Mikro-Raman-Spektren der Schichtsysteme KG14 (TMPTA) und KG20 (DPEPA) auf CR39<sup>®</sup> dar (Kap. VI-3.6.11, S. 150).



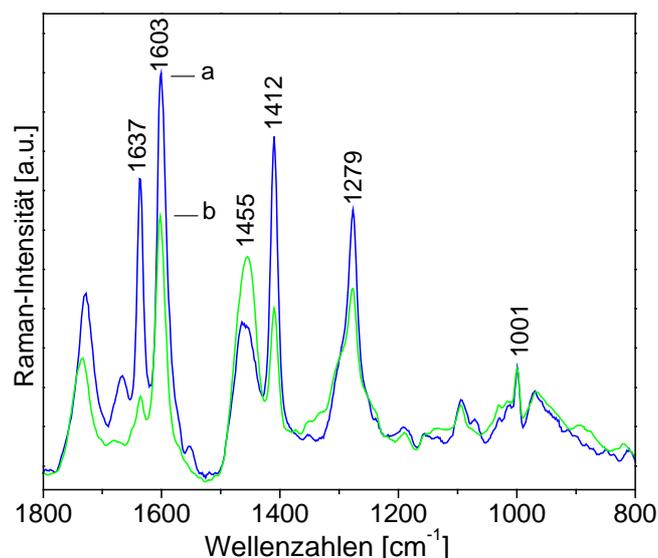
**Abbildung 63.** Mikro-Raman-Spektren der Schichtsysteme KG14 (links) und KG20 (rechts) auf CR39<sup>®</sup>: (a) luftgetrocknet, (b) nach 20 s UV-Härtung (ca. 5  $\mu\text{m}$ )

Es wurden ebenfalls hohe Umsetzungsgrade für die verzweigten Acrylate TMPTA und DPEPA erhalten (Tabelle 15). Dabei bleibt der Umsetzungsgrad für die Vinylgruppen mit ca. 25 Prozent unverändert.

**Tabelle 15.** Umsetzungsgrade der untersuchten UV-härtbaren Schichtsysteme

| <i>Schichtsysteme</i>            | <i>UV-Härtungsdauer [s]</i> | <i>Umsetzungsgrad [%]</i> |                |
|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------|
|                                  |                             | <i>Vinyl</i>              | <i>Acrylat</i> |
| KG09 (VTES / TEOS)               | 20                          | 30                        | -              |
| KG54 (ATES / TEOS)               | 20                          | 10                        | -              |
|                                  | 60                          | 23                        | -              |
| KG07 (VTES / TEOS / HDDA)        | 20                          | 25                        | 90             |
| KG14 (VTES / TEOS / TMPTA)       | 20                          | 23                        | 63             |
| KG20 (VTES / TEOS / DPEPA)       | 20                          | 27                        | 67             |
| KG15 (VTES / TEOS / ZTP / DPEPA) | 20                          | 35                        | 77             |

Die Solrezeptur KG15 ist dem KG20-System ähnlich, wobei 10 Mol% TEOS durch 10 Mol% Zirkonium-tetrapropylat (ZTP) ersetzt wurden (Kap. VI-3.6.13, S. 152). Bemerkenswert ist die dadurch entstandene Verbesserung des Umsetzungsgrades (um etwa 10 Prozent) sowohl für die Vinylgruppen, als auch für die Acrylatgruppen (Abb. 64).

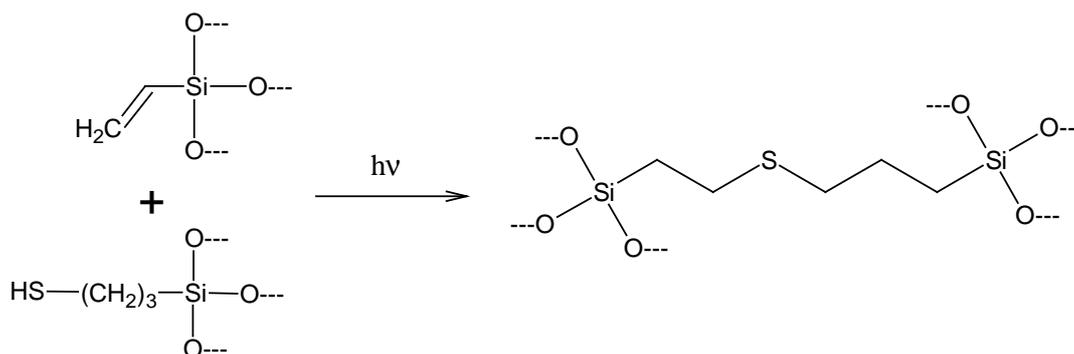


**Abbildung 64.** Mikro-Raman-Spektren des Schichtsystems KG15 (DPEPA+ZTP) auf CR39<sup>®</sup>: (a) luftgetrocknet, (b) nach 20 s UV-Härtung (ca. 4  $\mu\text{m}$ )

Die Zirkonium-Verbindung scheint einen katalytischen Effekt auf die Polymerisation zu besitzen.

#### IV-5.2.2. Thiol-En-Addition

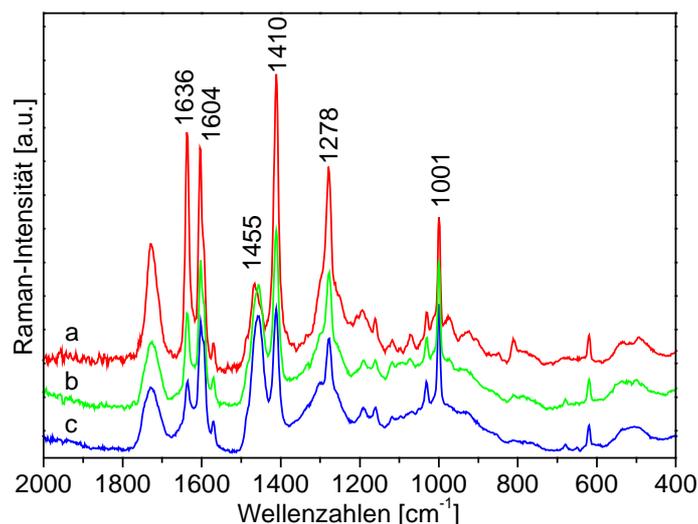
Eine weitere interessante Vernetzungsreaktion stellt die Addition von Thiolen an ungesättigte Verbindungen dar [254-257]. Diese kann ohne Zusatz von Photoinitiatoren durch UV-Bestrahlung ausgelöst werden (Abb. 65).



**Abbildung 65.** Thiol-En-Addition zwischen VTES und MEPTMS

Darauf basiert ein im Fraunhofer ISC entwickeltes System, das Mercaptopropyltrimethoxysilan (MEPTMS) und VTES beinhaltet. Dieses hybridpolymeren Schichtsystem wird aufgrund seiner hohen Abriebfestigkeit zur Beschichtung von PMMA eingesetzt [102].

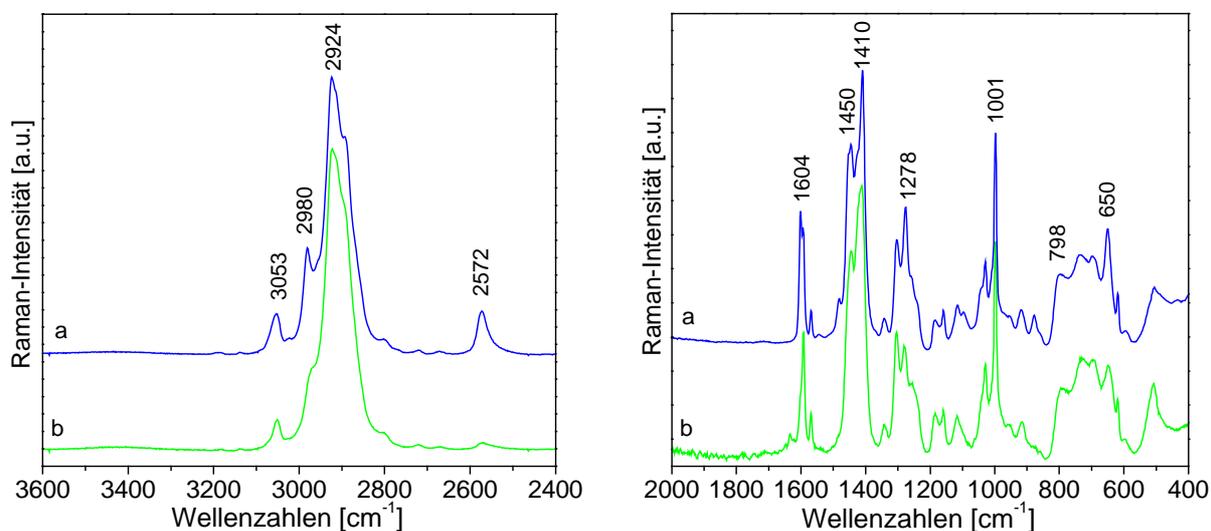
In der vorliegenden Arbeit wurden zwei VTES / MEPTMS-Schichtsysteme untersucht (KG 23 und KG40, Kap. VI-3.6.14, S. 153). Abhängig von den entsprechenden Anteilen an VTES und MEPTMS wird entweder die Thiol-En-Addition (KG40, MEPTMS : VTES = 1:1) oder die Vinyl-Polymerisation (KG23, MEPTMS : VTES = 1:10) bevorzugt. In Abbildung 66 sind die Mikro-Raman-Spektren des KG23-Schichtsystems, das auch DPEPA beinhaltet und damit dem KG20-Schichtsystem verwandt ist, nach verschiedenen UV-Härtungsdauern dargestellt.



**Abbildung 66.** Mikro-Raman-Spektren des KG23-Schichtsystems (MEPTMS + DPEPA) auf CR39<sup>®</sup>: (a) luftgetrocknet und nach der UV-Härtung (b) 20 s, (c) 60 s

Es ist bekannt, dass die schnelle Kinetik der Thiol-En-Addition dazu beiträgt, die UV-Härtungszeiten deutlich zu verkürzen. Daher werden Umsetzungsgrade von 34 Prozent für die Vinylgruppen bereits nach 20 s unter UV-Bestrahlung erreicht. Der Umsetzungsgrad für das DPEPA liegt wie zuvor bei ca. 63 Prozent, was keinen Unterschied zur radikalischen Polymerisation darstellt. Nach einer UV-Härtungszeit von 60 s, werden jedoch Umsetzungsgrade von 43 Prozent für die Vinylgruppen und von 75 Prozent für das DPEPA erreicht. Obwohl das MEPTMS / VTES-Verhältnis bei 1:10 liegt, wirkt sich die Thiol-En-Addition sehr positiv auf den Umsetzungsgrad der Vinylgruppen aus. Die daraus resultierende organische Vernetzung lässt sich durch die starke Intensitätszunahme der (CH<sub>2</sub>)-Deformationsbande bei 1455 cm<sup>-1</sup> nachweisen.

Beim Schichtsystem KG40 (1:1 MEPTMS / VTES-Verhältnis) wird die Thiol-En-Addition stark bevorzugt. Die entsprechenden Mikro-Raman-Spektren (Abb. 67) zeigen somit neue charakteristische Banden.



**Abbildung 67.** Mikro-Raman-Spektren des KG40-Schichtsystems auf CR39<sup>®</sup>-Polymer: (a) luftgetrocknet, (b) nach 20 s UV-Härtung (ca. 5  $\mu\text{m}$ )

Im Frequenz-Bereich der (C-H)-Schwingungen sind wie zuvor Intensitätsabnahmen der Vinylbanden bei 3053  $\text{cm}^{-1}$ , und 2980  $\text{cm}^{-1}$ , sowie der Bande bei 2572  $\text{cm}^{-1}$  [v(S-H)] im Vergleich der Mikro-Raman-Spektren a und b in Abbildung 67 (links) zu beobachten. Dabei wird ebenfalls eine Intensitätszunahme der v(CH<sub>2</sub>)-Bande bei ca. 2924  $\text{cm}^{-1}$ , die auf die erfolgreiche Polymerisation hinweist, beobachtet.

Zwischen 600  $\text{cm}^{-1}$  und 800  $\text{cm}^{-1}$  treten mehrere charakteristischen Raman-Banden der Mercaptobindung [v(C-S)] auf. Dabei wird lediglich eine leichte, auf die Veränderung der chemischen Umgebung nach der Thiol-En-Addition um das Schwefelatom zurückzuführende Abnahme der Bandenintensitäten bei 650  $\text{cm}^{-1}$  und 798  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Daneben sind keine neu auftretende Banden oder weiteren spektralen Veränderungen zu vermerken. Die v(C=C)-Bande bei 1604  $\text{cm}^{-1}$  dient wie zuvor dazu, den Umsetzungsgrad der Vinylgruppen zu berechnen (Tabelle 16).

**Tabelle 16.** Umsetzungsgrade der UV-härtbaren Schichtsysteme KG23 und KG40

| <i>Schichtsystem</i>          | <i>UV-Härtungsdauer [s]</i> | <i>Umsetzungsgrad [%]</i> |                |
|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------|
|                               |                             | <i>Vinyl</i>              | <i>Acrylat</i> |
| KG40 (VTES : MEPTMS = 1 : 1)  | 20                          | 61                        | -              |
| KG23 (VTES : MEPTMS = 10 : 1) | 20                          | 34                        | 63             |
| + DPEPA                       | 60                          | 43                        | 75             |

---

Damit wird ein Umsetzungsgrad der Vinylgruppen von 61 Prozent nach 20 s unter UV-Bestrahlung erreicht, welcher die Umsetzungsgrade der anderen untersuchten, UV-härtbaren Schichtsysteme übertrifft. Im Vergleich zum KG09-Schichtsystem (Tab. 15) hat sich der Umsetzungsgrad verdoppelt. Erwartungsgemäß übt die Kinetik der Polymerisationsreaktion einen entscheidenden Einfluss auf die Umsetzung der Reaktivgruppen aus.

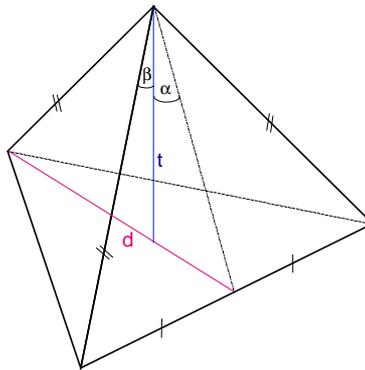
---

## IV-6. Mechanische Eigenschaften hybridpolymerer Schichten

### IV-6.1. Mikrohärte-Messungen

#### IV-6.1.1. Bestimmung der Mikrohärte

Die Universal- oder Mikrohärte (HU) der Schichten wurde nach dem Kraft-Eindringtiefen-Verfahren mit einer Härteprüfmaschine (Kap. VI-5.2, S. 156) ermittelt [258-260]. Bei schrittweise gesteigerter Prüfkraft  $F$  wird die dazugehörige Eindringtiefe  $t$  des Indentors gemessen. Als Eindringkörper wird ein pyramidenförmiger Berkovich-Indentor mit einer dreieckigen Grundfläche verwendet (Abbildung 68).



**Abbildung 68.** Der Berkovich-Indentor;  $\alpha = 65^{\circ}02'$  und  $\beta = 76^{\circ}54'$

Der Quotient aus Prüfkraft ( $F$ ) und Oberfläche des Eindrucks ( $A$ ) liefert die Universalhärte HU in  $\text{N/mm}^2$  (auch MPa):

$$HU = \frac{F}{A} \quad \text{Gleichung 24}$$

Im Fall des Berkovich-Indentors wird  $A$  durch folgende Formel berechnet:

$$A = 3 \cdot \left( \frac{t}{\cos \alpha} \right)^2 \sqrt{\left( \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \right)^2 - 1} \quad \text{Gleichung 25}$$

somit ergibt sich:

$$HU = \frac{F}{26,45 t^2} \quad \text{Gleichung 26}$$

Diese Methode erlaubt die zuverlässige und genaue Bestimmung (mit Messunsicherheiten unter 1 Prozent) der Mikrohärte an dünnen Schichten ( $0,1 \text{ N} < F < 2 \text{ N}$ ).

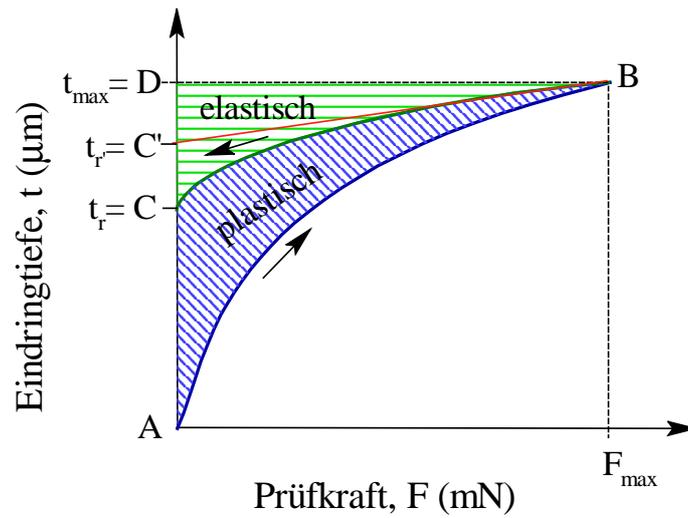
Aus der Aufzeichnung des gesamten Prüfvorganges in Form von Kraft-Eindringtiefe-Kurven (Abb. 69) können zusätzlich werkstoffspezifische Informationen über den elastischen ( $W_e$ , entspricht Fläche CBDC) wie auch den plastischen ( $W_r$ , entspricht Fläche ABCA) Anteil der Verformung der Schicht gewonnen werden. Die für die plastische Verformung verbrauchte mechanische Energie entspricht der Fläche zwischen der Belastungs- und Entlastungskurve

(blaue bzw grüne Kurve). Der E-Modul kann dabei aus der Tangente an die Entlastungskurve (rote Gerade) bestimmt werden:

$$E = F_{\max} \cdot \frac{(1 - \nu^2) \cdot \sqrt{2\pi}}{2 \cdot d \cdot (t_{\max} - t_r)} \quad \text{Gleichung 27}$$

wobei  $\nu = 0,4$  (Poisson Zahl)

Mit Mikrohärte und E-Modul liegen dann zwei quantitative mechanische Parameter vor, die mit spektroskopischen Daten korreliert werden können.



**Abbildung 69.** Prüfkraft-Eindringtiefe-Verlauf bei der Universalhärteprüfung

Um eine Verfälschung der Schichthärtewerte durch das Substrat zu vermeiden, muss die maximale Kraft ( $F_{\max}$ ) an das untersuchte System angepasst werden. Für harte Schichten auf weichen Substraten gilt die 10 %-Regel: d. h. wenn der Indentor maximal 10 Prozent der gesamten Schichtdicke in die Beschichtung eindringt, dann kann der Substrateinfluss ausgeschlossen werden. Für den Fall einer weichen Schicht auf einem harten Substrat gilt, dass theoretisch sogar ein tieferes Eindringen in die Schicht möglich ist, ohne den Meßwert durch den Substrateinfluss zu verändern [189].

Die in dieser Arbeit untersuchten Solrezepturen wurden hauptsächlich als abriebfeste Beschichtungen empfindlicher Kunststoffsubstrate entwickelt. Alle Härtemessungen, wobei manche auch an Schichten auf Glas durchgeführt wurden, sind gemäß der 10 %-Regel durchgeführt worden. Die Prüfkraft-Eindringtiefe-Verläufe der untersuchten hybriden Schichten wurden mit den aufgenommenen Prüfkraft-Eindringtiefe-Verläufe verschiedener unbeschichteter Substrate verglichen. Somit konnte zusätzlich geprüft werden, ob die Schichthärtemessung nicht vom verwendeten Substrat beeinflusst wurde.

#### IV-6.1.2. Mikrohärte der hybridpolymeren Schichten

##### IV-6.1.2.1- Thermisch härtende Schichtsysteme

Die auf GPTMS basierenden Schichtsysteme weisen wegen ihrer ausgedehnten polyesterartigen Strukturen (Abb. 51, siehe S. 75) eine relativ hohe Flexibilität bei geringer bis mittlerer Härte auf (Tab. 17). Hier wurde versucht, durch eine Variation der Zusammensetzung anorganische und organische Verknüpfungen zu verändern, um deren Einfluss auf die Mikrohärte zu untersuchen. Die Änderungen der chemischen Zusammensetzung beziehen sich auf Variationen der Hydrolysebedingungen, die Art der Härterkomponente (das Anhydrid) und die zugesetzten anorganischen Komponenten (Kap. VI-3.6.3/4, S. 145/146). Die Tabelle 17 stellt die Ergebnisse der Mikrohärte-Messungen an verschiedenen GPTMS-Schichtsystemen dar.

**Tabelle 17.** Mikrohärte verschiedener Schichtsysteme auf GPTMS-Basis (nach Härtung über 60 Minuten bei  $T = 130\text{ °C}$ , Glassubstrat)

| <i>Probe</i> | <i>Zusammensetzung</i>                                     | <i>Hydrolyse</i> | <i>Schichtdicke</i><br><i>[<math>\mu\text{m}</math>]</i> | <i>Mikrohärte</i><br><i>[MPa]</i> |
|--------------|------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| KG19         | GPTMS / TESSA (2 : 1)                                      | $h = 0.5$        | 6,0                                                      | $165 \pm 5$                       |
| KG31         | GPTMS / MTES / BSA (2 : 1 : 1)                             | $h = 0.5$        | 5,1                                                      | $93 \pm 8$                        |
| KG34         | GPTMS / MTES / BSA (2 : 1 : 1)                             | $h = 1$          | Gel-Bildung                                              |                                   |
| KG37         | GPTMS / MTES / BSA (1 : 1 : 1)                             | $h = 0.5$        | 7,9                                                      | $60 \pm 2$                        |
| KG46         | GPTMS / MTES (2 : 1)                                       | $h = 0,5$        | 6,3                                                      | $43 \pm 5$                        |
| KG35         | GPTMS / MTES (2 : 1)                                       | $h = 1$          | Gel-Bildung                                              |                                   |
| KG36         | GPTMS / BSA (2 : 1)                                        | $h = 1$          | 7,0                                                      | $61 \pm 5$                        |
| KG29         | GPTMS / TESSA (2 : 1)<br>kolloidales $\text{SiO}_2$ , TMOS | $h \geq 1$       | 3,2                                                      | $270 \pm 10$                      |
| KG52         | GPTMS, kolloidales $\text{SiO}_2$ , TMOS                   | $h \geq 1$       | 10,2                                                     | $136 \pm 5$                       |

Die Solrezeptur KG19 fungiert hier als Referenz. Die Mikrohärte von ca. 165 MPa der entsprechenden Beschichtung auf Glas ist aber niedrig für hybridpolymeren Schichtsysteme.

Durch die Zugabe von TMOS und kolloidalem Siliciumdioxid wird der anorganische Anteil in der hybriden Schicht stark erhöht. Erwartungsgemäß steigt die Mikrohärte bis auf 270 MPa, was für abriebbeständige Anwendungen als gut angesehen wird. Daher wird häufig angenommen, dass hauptsächlich das anorganische Netzwerk in hybriden Materialien zur Härte beiträgt. Im System KG52 wurde auf die Härterkomponente verzichtet, wobei als

organische Vernetzung lediglich die begrenzte Polyaddition der Epoxidgruppen stattfindet (Abs. IV-5.1, siehe S. 72). Die erhaltene Mikrohärtung (ca. 136 MPa), verglichen mit der des KG19-Systems, demonstriert, dass die organische Vernetzung ebenfalls stark zur Härte des Materials beiträgt. Wird statt TMOS und SiO<sub>2</sub> ein Trialkoxysilan wie das MTES verwendet (KG46), dann sinkt die Mikrohärtung sogar auf nur 43 MPa ab. Dies ist offensichtlich auf die geringere Vernetzungsmöglichkeit des MTES (nur drei Siloxanbindungen möglich) sowie auf die geringere Dichte des daraus gebildeten anorganischen Netzwerkes zurückzuführen.

Die Schichtsysteme, die das Bersteinsäureanhydrid (BSA) als Härterkomponente beinhalten, weisen alle sehr niedrige Mikrohärtungen auf (KG31, KG36, KG37). Die KG31-Solrezeptur, in welcher die Anhydrid- (BSA) und Trialkoxysilylfunktionen (MTES) voneinander getrennt sind, ist der KG19-Solrezeptur verwandt (im TESSA sind beide Funktionalitäten verbunden). Die Mikrohärtung der KG31-Schicht beträgt aber weniger als die Hälfte verglichen mit der ähnlichen KG19-Schicht. Anhand der Mikro-Raman-Spektren konnten Umsetzungsgrade der Epoxygruppen von 24 Prozent bzw. 15 Prozent für die Schichtsysteme KG19 und KG31 berechnet werden. Der Einsatz von BSA statt TESSA in der KG31-Solrezeptur führt, vermutlich aufgrund unterschiedlicher Reaktivitäten, schließlich zu einer geringeren organischen Vernetzung, was sich offensichtlich negativ auf die Mikrohärtung auswirkt. Dies demonstriert die Eigenschaften des hybriden Materials, in dem das anorganische Netzwerk und die organische Vernetzung zusammenwirken und zur beobachteten Mikrohärtung beitragen. Aus dem Vergleich der Schichtsysteme KG31 (GPTMS : BSA, 2 : 1) und KG37 (GPTMS : BSA, 1 : 1) ergibt sich, dass eine Erhöhung der Härterkonzentration in der Solrezeptur zu einer Verschlechterung der Mikrohärtung führt. Der Grund dafür ist offensichtlich der zu hohe organische Anteil in der Schicht, der außerdem auf die hohe Konzentration von ungebundenen BSA-Molekülen zurückzuführen ist.

Weiterhin wurde generell beobachtet, dass die untersuchten Sole sehr empfindlich bezüglich der Hydrolysebedingungen sind. Eine vollstöchiometrische Hydrolyse führt häufig zu einer Gelierung des Lacks (KG 34 und KG 35). Insbesondere die Synthesen der KG29- und KG52-Lacke erwiesen sich als schwierig.

#### ***IV-6.1.2.2- UV-härtende Schichtsysteme***

Einige bereits entwickelte UV-härtbare hybride Schichtsysteme besitzen eine hohe Mikrohärtung (250 – 300 MPa) und weisen eine gute Abrieb- und Kratzfestigkeit auf. Derartige Solrezepturen werden bereits für die Beschichtung von Sehhilfen industriell eingesetzt [261].

Die Tabelle 18 stellt die Mikrohärtens typischer UV-härtbarer Schichtsysteme zusammen (alle Synthesen sind im Kap. VI-3.6, ab S. 144 aufgeführt).

**Tabelle 18.** Mikrohärtens verschiedener UV-härtbarer Schichtsysteme auf Glas<sup>a</sup>, PC<sup>b</sup> oder PMMA<sup>c</sup>, Härtingszeit: 20 s

| <i>Probe</i> | <i>Zusammensetzung</i>                                     | <i>Hydrolyse</i> | <i>Schichtdicke</i><br>[ $\mu\text{m}$ ] | <i>Mikrohärtens</i><br>[MPa] |
|--------------|------------------------------------------------------------|------------------|------------------------------------------|------------------------------|
| KG04         | MPTMS / PhTMS / ZTP (13 : 1 : 6)                           | h = 1            | 4,9                                      | 309 $\pm$ 20 <sup>b</sup>    |
| KG23         | MEPTMS / VTES (1 : 10)                                     | h = 1            | 4,3                                      | 413 $\pm$ 13 <sup>a</sup>    |
| KG40         | MEPTMS / VTES (1 : 1)                                      | h = 1            | 7,4                                      | 257 $\pm$ 5 <sup>a</sup>     |
| KG09         | VTES / TEOS (4 : 1)                                        | h = 1            | 4,1                                      | 263 $\pm$ 20 <sup>a</sup>    |
| KG41         | VTES / TEOS / ZTP (8 : 1 : 1)                              | h = 1            | 2,1                                      | 300 $\pm$ 13 <sup>a</sup>    |
| KG07         | VTES / TEOS / HDDA (4 : 1 : 1)                             | h = 1            | 3,2                                      | 219 $\pm$ 13 <sup>a</sup>    |
| KG11         | VTES / TEOS / HDDA (8 : 2 : 5)                             | h = 1            | 6,7                                      | 235 $\pm$ 25 <sup>a</sup>    |
| KG08         | VTES / TEOS / ZTP / HDDA<br>(7 : 2 : 1 : 1.75)             | h = 1            | 1,6                                      | 373 $\pm$ 13 <sup>a</sup>    |
| KG14         | VTES / TEOS / TMPTA (8 : 2 : 1.33)                         | h = 1            | 4,6                                      | 391 $\pm$ 12 <sup>a</sup>    |
| KG20         | VTES / TEOS / DPEPA (8 : 2 : 1)                            | h = 1            | 3,1                                      | 461 $\pm$ 21 <sup>a</sup>    |
| AM911        | VTES / TEOS / DPEPA (7 : 2 : 1)                            | h = 1            | 3,6                                      | 513 $\pm$ 17 <sup>c</sup>    |
| AM912        | VTES / TEOS / DPEPA (7 : 2 : 1)<br>+ HDDA (5 %)            | h = 1            | 4,2                                      | 425 $\pm$ 8 <sup>b</sup>     |
| AM921        | VTES / TEOS / ZTP / DPEPA<br>(7 : 2 : 1 : 1)               | h = 1            | 4,6                                      | 601 $\pm$ 11 <sup>c</sup>    |
| AM922        | VTES / TEOS / ZTP / DPEPA<br>(7 : 2 : 1 : 1) + HDDA (10 %) | h = 1            | 5,1                                      | 465 $\pm$ 12 <sup>b</sup>    |

Da das Schichtsystem KG09 bereits eine gute Mikrohärtens aufweist, könnte sich eine darauf basierende Solrezeptur ebenfalls für industrielle Anwendungen eignen. Es zeigte sich, dass die Zugabe polyfunktioneller Acrylate die Mikrohärtens verbessert, sofern diese verzweigte Strukturen aufweisen (TMPTA und DPEPA). Setzt man lineare Acrylate wie HDDA ein, sinkt dagegen die Mikrohärtens (KG07, KG11). Die lange Alkylkette des HDDA führt nur zu einer linearen organischen Vernetzung, wodurch das hybride Netzwerk weicher ausfällt.

Bei fünf Solrezepturen wurde ZTP zugesetzt, da die Anwesenheit von Zirkonoxid das silicatische Netzwerk verdichtet und somit die Mikrohärtens der daraus hergestellten hybriden Schichten steigt. Bemerkenswert ist die sehr hohe Mikrohärtens von 600 MPa, die für die

AM921-Schicht auf PMMA gemessen wurde. Damit weist diese Solrezeptur die bisher höchste Mikrohärte auf, die für eine hybridpolymere Schicht gemessen wurde.

#### IV-6.2. Abriebbeständigkeit

Die Methode zur Ermittlung der Abriebbeständigkeit von hybriden Schichten und Polymersubstraten wird im *Kap. VI-5.3* (S. 157) beschrieben. In Tabelle 19 sind Ergebnisse an einer Auswahl hybridpolymerer, abriebfester Schichten auf unterschiedlichen Kunststoffsubstraten zusammengestellt.

**Tabelle 19.** Abriebbeständigkeit einiger hybridpolymeren Schichtsysteme

| <i>Probe</i>  | <i>Hauptkomponente</i>            | <i>Substrat</i> | <i>Härtung</i>           | <i>Schichtdicke<br/>[<math>\mu\text{m}</math>]</i> | <i>Abrieb<br/>[%]</i> |
|---------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------|
| Unbeschichtet | -                                 | PMMA            | -                        | -                                                  | 24,5                  |
| Unbeschichtet | -                                 | PC              | -                        | -                                                  | 32,5                  |
| KG19          | GPTMS / TESSA                     | PMMA            | 60 min<br>bei T = 110 °C | 6,2                                                | 3,3                   |
| KG29          | GPTMS / TESSA<br>SiO <sub>2</sub> | PMMA            | 60 min<br>bei T = 110 °C | 2,7                                                | 3,2                   |
| KG04          | MPTMS / ZTP                       | PMMA            | UV (20 s)                | 4,7                                                | 2,2                   |
| KG40          | VTES / MEPTMS                     | PMMA            | UV (20 s)                | 6,2                                                | 2,1                   |
| KG09          | VTES / TEOS                       | PMMA            | UV (20 s)                | 6,0                                                | 2,7                   |
| KG07          | VTES / TEOS<br>HDDA               | PMMA            | UV (20 s)                | 5,5                                                | 2,4                   |
| AM911         | VTES / TEOS<br>DPEPA              | PMMA            | UV (20 s)                | 3,6                                                | 2,2                   |
| AM921         | VTES / TEOS / ZTP<br>DPEPA        | PMMA            | UV (20 s)                | 4,6                                                | 3,4                   |
| AM922         | VTES / TEOS / ZTP<br>HDDA / DPEPA | PC              | UV (20 s)                | 5,1                                                | 2,9                   |

Nach dem Abriebvorgang wird eine im Vergleich zum unbeschichteten Substrat drastische Reduzierung des Streulichtes (Trübung) beobachtet, was auf eine deutlich erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchungen schließen lässt. Somit wurde demonstriert, dass auch UV vernetzbare hybride Schichten als kratzfeste Ausrüstungen von transparenten Kunststoffen sehr gut geeignet sind.

Die Zugabe von Acrylaten (HDDA und DPEPA) führt zu einer leichten Verbesserung der Abriebfestigkeit im Vergleich zur Basisformulierung KG09. Dagegen wirkt sich der Zusatz von Zirkonium-tetrapropylat (ZTP) leicht negativ auf die Schichtabriebbeständigkeit (AM921

/ AM922) aus. Dabei wurden zahlreiche kleine Lackpartikel auf der gesamten Oberfläche der entsprechenden Schicht beobachtet, was wahrscheinlich auf eine inhomogene Kondensation zurückzuführen ist. Diese Lackpartikel verursachen Unebenheiten auf der Schichtoberfläche, die als Angriffspunkte für den Abriebvorgang dienen könnten, was die schlechteren Abriebwerte erklärt. Somit stellte sich heraus dass, die Abriebfestigkeit nicht nur von der chemischen Zusammensetzung sondern auch von der Oberflächenbeschaffenheit der hybriden Schichten abhängt. Es wird damit vermutet dass, glatte Schichtoberflächen abriebbeständiger sind.

### IV-6.3. Schichthaftungseigenschaften

#### IV-6.3.1. Problemstellung

Das Adhäsionsverhalten verschiedener hybridpolymerer Schichtsysteme wurde durch Gitterschnitt-Prüfungen (Kap. VI-5.4., S. 157) evaluiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

**Tabelle 20.** Haftungsverhalten einiger hybridpolymeren Schichtsysteme

| <i>Probe</i>  | <i>Hauptkomponente</i>                     | <i>Härtung</i>           | <i>Substrate</i>               | <i>Haftung</i>    |
|---------------|--------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------|
| KG19          | GPTMS / TESSA                              | 60 min<br>bei T = 110 °C | Glas<br>PMMA, PC<br>PET* / PP* | Gt0<br>Gt0<br>Gt0 |
| KG29          | GPTMS / TESSA<br>SiO <sub>2</sub>          | 60 min<br>bei T = 110 °C | Glas<br>PMMA, PC               | Gt0<br>Gt0        |
| KG09          | VTES / TEOS                                | UV (20 s)                | Glas<br>PMMA<br>PC             | Gt0<br>Gt0<br>Gt5 |
| KG07          | VTES / TEOS<br>HDDA (~18 %)                | UV (20 s)                | Glas<br>PMMA<br>PC             | Gt0<br>Gt0<br>Gt1 |
| KG14          | VTES / TEOS<br>TMPTA                       | UV (20 s)                | Glas<br>PMMA<br>PC             | Gt0<br>Gt0<br>Gt5 |
| KG20<br>AM911 | VTES / TEOS<br>DPEPA                       | UV (20 s)                | PMMA<br>PC                     | Gt0<br>Gt5        |
| AM912         | VTES / TEOS / DPEPA<br>+ HDDA (5 %)        | UV (20 s)                | PMMA<br>PC                     | Gt0<br>Gt5        |
| AM921         | VTES / TEOS / ZTP / DPEPA                  | UV (20 s)                | PMMA, PTU<br>PC                | Gt0<br>Gt5        |
| AM922         | VTES / TEOS / ZTP / DPEPA<br>+ HDDA (10 %) | UV (20 s)                | PMMA<br>PC                     | Gt0<br>Gt0        |

\* nach Corona-Vorbehandlung

Die Messungen zeigen, dass die hybridpolymeren Schichten generell eine sehr gute Haftung auf Glas und PMMA aufweisen und rissfrei aushärten (Tab. 20). Das System AM921 wurde als einziges auf PTU getestet und zeigte dabei ein hervorragendes Adhäsionsverhalten.

Die Haftfestigkeit auf Polycarbonaten (PC und CR39<sup>®</sup>) ist bei thermisch härtenden Schichtsystemen generell sehr gut. UV-härtende Schichtsysteme haften dagegen schlecht auf diesen Substrate. Das Beispiel AM921 / AM922 zeigt, dass die Zugabe von HDDA die Haftung deutlich verbessert (von Gt5 zu Gt0). Dabei sollte die Menge des Haftvermittlers ca. 10 Prozent des gesamten Ansatzgewichts betragen, da im Fall der Formulierung AM912 ein 5-prozentiger HDDA-Zusatz unzureichend war, um die Haftung auf PC überhaupt zu beeinflussen. Versuche mit den Lacksystemen KG09, KG14 und KG20 haben gezeigt, dass eine Corona-Vorbehandlung von Polycarbonatsubstraten zu keiner Verbesserung der Haftungskennwerte führt. Dagegen erweist sich die Haftung auf Corona-vorbehandelten PP- und PET-Folien (unpolare Substrate) als gut (Tab. 20).

Zahlreiche physikalische und chemische Parameter bestimmen die Haftungsmechanismen auf Kunststoffoberflächen: elektrostatische Wechselwirkungen (Polarität, Oberflächenenergie, Benetzungsverhalten, Adsorption), kovalente Bindungen, aber auch die Topologie der Substratoberfläche (Rauigkeit bzw. Porosität, Kontaminationen) sowie mechanische Spannungen, die während der Härtung entstehen können [262, 263].

Die Glasoberfläche weist bekanntlich zahlreiche Silanolgruppen auf, die sich durch Siloxanbindungen (Si-O-Si) mit einem aufgebrachtten hybriden Netzwerk während des Härtungsprozesses kovalent verbinden können.

Untersuchungen auf Metallen (z. B. Aluminium) haben gezeigt, dass eine spezielle chemische Vorbehandlung die Haftung deutlich verbessert. Diese Behandlung führt zu einer erhöhten Bildung von Hydroxylgruppen auf der Metalloberfläche, die während des Beschichtungsvorgangs Metallosiloxanbindungen (M-O-Si) bilden und somit die Haftfestigkeit erhöhen.

Die gute Adhäsion auf PMMA ist vermutlich auf die hohe Polarität und gute chemische Affinität zu den hybriden Solrezepturen zurückzuführen. Die chemische Affinität zwischen Solrezeptur (d. h. den enthaltenen Substanzen) und Substrat kann durch den Vergleich ihres jeweiligen Löslichkeitsparameters (*solubility parameter*) bestimmt werden [264]. Es wird in der Literatur postuliert, dass die Haftung hybrider Schichtsysteme auf manchen Kunststoffsubstraten auf die Bildung einer Interdiffusionszone – in der Beschichtung und Substrat sich teilweise gemischt haben – zurückzuführen ist. Dies kommt vor, wenn beide Löslichkeitsparameter (LP) übereinstimmen.

---

Die Tabelle 21 fasst die Löslichkeitsparameter einiger Organotrialkoxysilane und Substrate aus der Literatur zusammen.

**Tabelle 21.** Löslichkeitsparameter (LP) nach [163, 264]

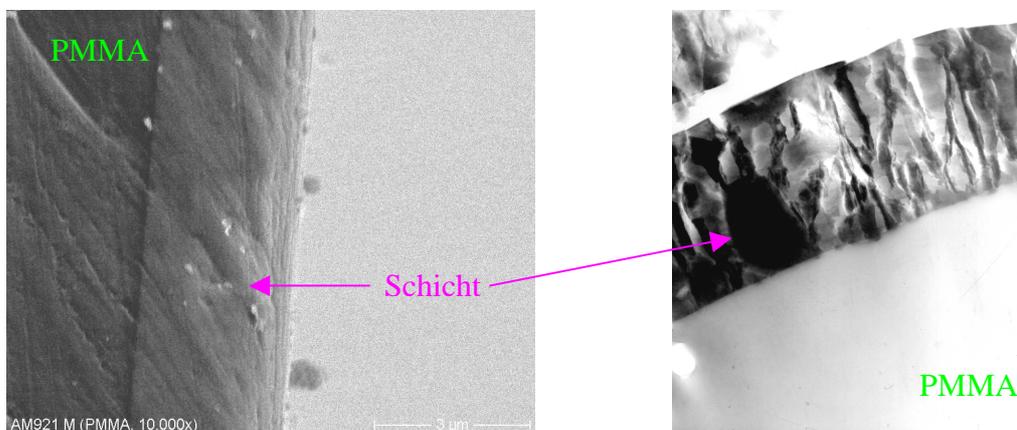
| <i>Silan / Substrat / Additive</i> | <i>LP [(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]</i> | <i>Bemerkung</i> |
|------------------------------------|------------------------------------------------|------------------|
| GPTMS                              | 9,0                                            | -                |
| MPTMS                              | 9,3                                            | -                |
| HDDA                               | 9,6                                            | -                |
| PET                                | 10,7                                           | Polar            |
| PP                                 | 8,0                                            | Unpolar          |
| PC                                 | 10,5                                           | Polar            |
| PMMA                               | 9,3                                            | Polar            |

Es stellt sich dabei heraus, dass die Löslichkeitsparameter von GPTMS, MPTMS (der LP von VTES ist wahrscheinlich vergleichbar) und PMMA quasi übereinstimmen. Daher wird eine gute Haftung der untersuchten, hybriden Schichten auf PMMA erwartet (Tab. 20 und 21). Somit lässt sich auch die generell schlechte Haftung der hybriden Schichten auf Polycarbonat durch die stark unterschiedlichen Löslichkeitsparameter erklären. Außer für HDDA, wurden keine Löslichkeitsparameter für die Acrylate TMPTA und DPEPA in der Literatur gefunden. Der Zusatz von HDDA trägt also zum Ausgleich der chemischen Affinität zwischen Solrezeptur und Substrat bei, was im folgenden Abschnitt weiter untersucht wird.

#### IV-6.3.2. TEM- und REM-Aufnahmen

TEM- und REM-Aufnahmen (Kap. VI-6, S. 159) wurden ausschließlich an den hybriden Schichtsystemen AM921 und AM922 über Mikrotomschnitte bzw. Querschnitte auf PC und PMMA aufgenommen (Kap. VI-6.3, S. 159). Ziel war es nachzuweisen, ob eine wie im letzten Abschnitt beschriebene Schicht/Substrat-Interphase tatsächlich existiert. Um festzustellen, ob dieser Bereich durch die konfokale Mikro-Raman-Spektroskopie, deren maximale räumliche Auflösung ca. 2  $\mu\text{m}$  beträgt, untersucht werden kann, ist es notwendig, dessen Dicke zu bestimmen.

Die Abbildung 70 zeigt die TEM- und REM-Aufnahmen einer AM921-Schicht auf PMMA (Schichtdicke: 3,7  $\mu\text{m}$ , laserprofilometrisch bestimmt).

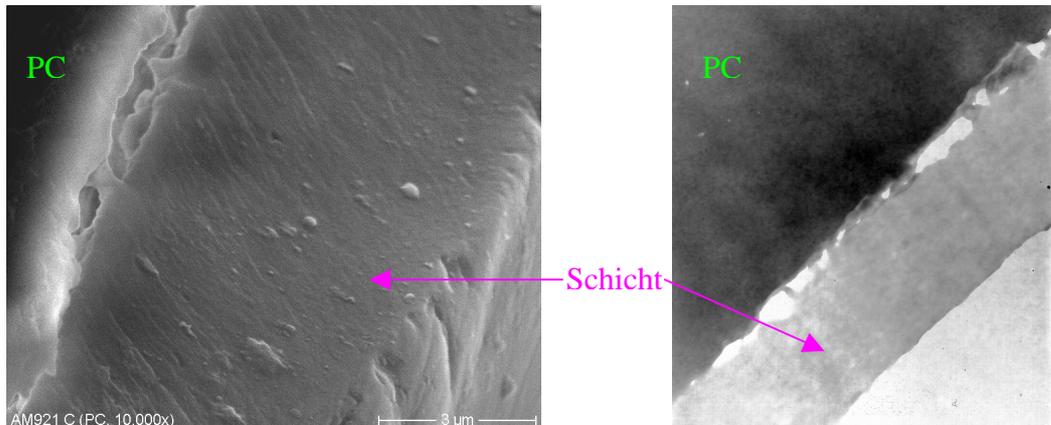


**Abbildung 70.** AM921-Schicht auf PMMA, links: REM-Bild, rechts: TEM-Bild (x 16000)

Auf dem REM-Bild (Abb. 70, links) ist zunächst eine klare Grenze zwischen Schicht und Substrat zu beobachten, wobei eine Struktur des Grenzflächenbereiches nicht zu erkennen ist. Die Empfindlichkeit des PMMA gegenüber dem Elektronenstrahl erschwerte es, vergrößerte REM-Bilder zu erhalten. Schicht und Substrat scheinen dicht miteinander verbunden zu sein und dies stimmt mit der guten Haftung der AM921-Schicht auf PMMA überein.

Das TEM-Bild (Abb. 70, rechts) ist hingegen aussagekräftiger. Die Grenzfläche zwischen Schicht und PMMA ist deutlich zu sehen, d. h. kein differenzierter Bereich (Zwischenzone) kann beobachtet werden, doch weist das Substrat an manchen Stellen Veränderungen auf. Dabei sind einige dunklere Flecken im Substratbereich nahe der Grenzfläche zu erkennen, die auf eine begrenzte Diffusion der Beschichtung in das Substrat schließen lassen. Der Skala nach dehnt sich dieser Bereich höchstens auf 100 bis 200 nm aus.

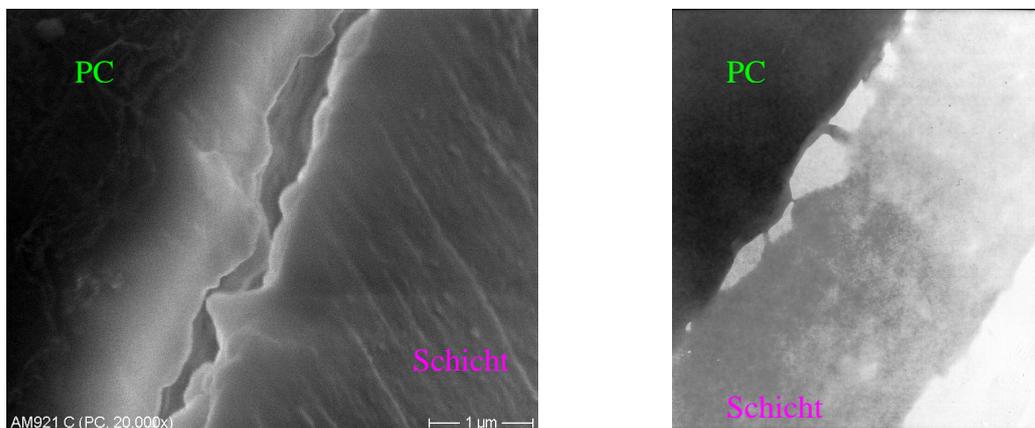
Die Abbildung 71 zeigt die TEM- und REM-Bilder der selben AM921-Schicht (Schichtdicke: 4,3  $\mu\text{m}$ , laserprofilometrisch bestimmt), diesmal auf Polycarbonat.



**Abbildung 71.** AM921-Schicht auf PC, links: REM-Bild, rechts: TEM-Bild (x 16000)

Auf beiden Bildern können zunächst zahlreiche Löcher im Grenzflächenbereich beobachtet werden, die auf eine unvollständige Benetzung des Substrates hinweisen (Abb. 71).

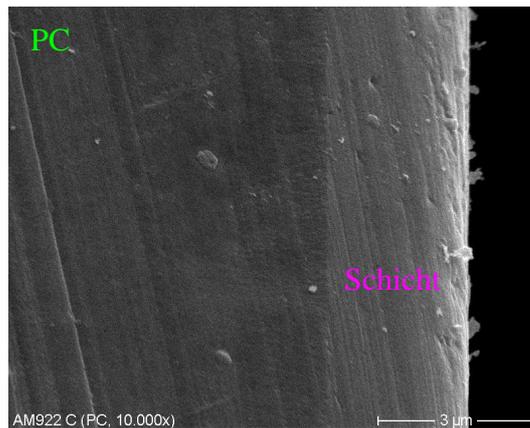
Die Abbildung 72 zeigt eine Vergrößerung der vorherigen Aufnahmen, sodass die Enthftung noch deutlicher zu sehen ist. Einige schwache Kontaktpunkte (Säulen) können im TEM-Bild beobachtet werden (Abb. 72, rechts), welche unzureichend sind, um die Haftung zu gewährleisten, und so wurden dementsprechend schlechte Werte erhalten (Tabelle 20).



**Abbildung 72.** AM921-Schicht auf PC, links: REM-Bild, rechts: TEM-Bild (x 32000)

Die unebene Oberfläche des Polycarbonats ist von der hybriden Solrezeptur angegriffen worden. Auf den TEM-Bildern (Abb. 71 und 72, rechts) sind helle Flecken auf der Seite der Polycarbonatoberfläche zu sehen, die von den Kontaktpunkten zur Beschichtung verbunden sind. Dies könnte auf eine unvollständige und unzureichende Diffusion des Sols in das Substrat hinweisen. Daraus lässt sich schließen, dass dieses hybride Schichtsystem nicht völlig inkompatibel mit dem Polycarbonatsubstrat ist.

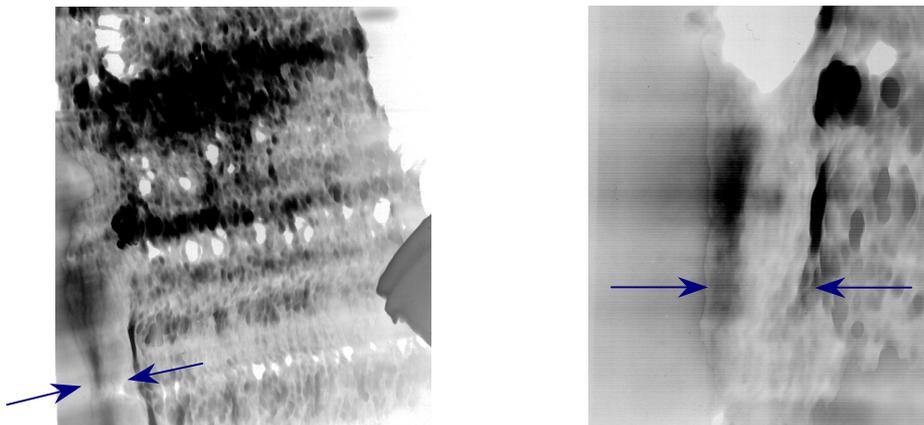
Eine Verbesserung des Adhäsionsverhaltens nach einer weiteren Optimierung des Lacks – durch den Zusatz von Haftvermittlern – scheint daher durchaus möglich zu sein. Die folgenden Syntheseveruche zeigten, dass die Zugabe von 10 Gew.% HDDA die Haftung auf Polycarbonat von Gt5 auf Gt0 verbessert (Solrezeptur AM922). Das REM-Bild einer AM922-Schicht (5,1  $\mu\text{m}$ , laserprofilometrisch bestimmt) auf Polycarbonat (Abb. 73) unterscheidet sich völlig von dem der AM921-Schicht (Abb. 72, links).



**Abbildung 73.** REM-Aufnahme der AM922-Schicht auf PC

Die Schicht/Substrat-Grenzfläche verläuft hier ähnlich wie die der AM921-Schicht auf PMMA (Abb. 70, links).

Die Abbildung 74 zeigt die TEM-Aufnahmen der AM922-Schicht auf PC.



**Abbildung 74.** TEM-Bilder der AM922-Schicht auf PC: x 16000 (links) und x 31500 (rechts, Vergrößerung des Grenzflächenbereichs). Die Pfeile markieren die Diffusionsschicht.

Der sehr dünne Querschnitt lässt die Porosität der Probe zum Vorschein kommen. Im Gegensatz zu den TEM-Bildern der AM921-Schicht, zeigen die Aufnahmen hier, dass ein inniger Kontakt zwischen der AM922-Schicht und dem Polycarbonat vorhanden ist. Darüber

---

hinaus wird ein Bereich (zwischen den Pfeilen, Abb. 74) an der Grenzfläche beobachtet, der keine Porosität vorweist, jedoch auch nicht völlig zum Substrat gehört. Dabei handelt es sich offensichtlich um eine Diffusionsschicht in der Lack und Substrat sich miteinander vermischt haben. Darauf wird die gute Haftung der AM922-Schicht auf PC zurückgeführt, die durch den Zusatz von HDDA – das bekanntlich als Haftvermittler fungiert – und die gebildete Diffusionsschicht (Dicke ca. 0,5 - 1  $\mu\text{m}$ ) zustande kommt. Außerdem konnten Lewis et al. ebenfalls eine solche Diffusionsschicht (*interpenetrating layer*) auf TEM-Aufnahmen einer vergleichbaren Solrezeptur (auf MPTMS /  $\text{SiO}_2$  / HDDA / TMPTA-Basis) beobachten [265]. Den mikroskopischen Aufnahmen ist zu entnehmen, dass die Dicke des zu untersuchenden Bereichs bezüglich der Haftung – d. h. die Schicht / Substrat-Grenzfläche – höchstens 500 nm beträgt. Somit dürften die Erstellung von axialen Tiefenprofilen sowie Messungen an Querschnitten für die Untersuchung des Adhäsionsverhaltens aufgrund der unzureichenden Auflösung des Mikro-Raman-Spektrometers (siehe Abs. IV-3.4, S. 61) zunächst ausgeschlossen sein.

Weitere physikalische Eigenschaften (Brechzahlen und Lichttransmission) wurden sowohl für die hybridpolymeren Schichten als auch für die Substrate ermittelt (Kap. VI-5.5/6, S. 158).

---

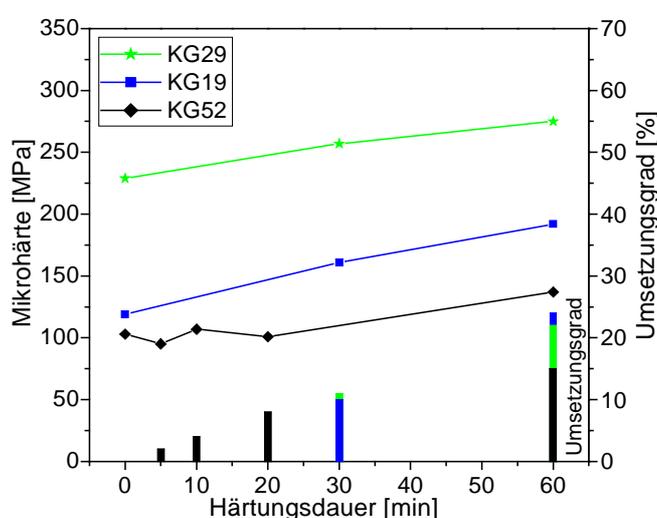
## IV-7. Verknüpfung spektraler Informationen mit Materialeigenschaften

### IV-7.1. Vorbemerkung

Der Umsetzungsgrad eines Polymers hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften einer daraus hergestellten Beschichtung. Im *Abschnitt IV-5* (siehe S. 71) konnten quantitative Aussagen über die Umsetzungsgrade in Hybridpolymerschichten mit Hilfe der Mikro-Raman-Spektroskopie getroffen werden. Dabei wurde nachgewiesen, dass nach dem jeweiligen Härtingsprozess noch nicht umgesetzte Reaktivgruppen vorhanden sind. Die Minimierung dieses Anteils funktioneller Gruppen stellt ein wesentliches Ziel der Schichtoptimierung dar. In der folgenden Diskussion werden die mechanischen Eigenschaften von hybriden Schichten mit mikro-Raman-spektroskopisch ermittelten Daten bezüglich der anorganischen und organischen Vernetzungen korreliert. Dazu wurden sowohl das thermisch härtbare Schichtsystem auf GPTMS / TESSA-Basis als auch die UV-härtbaren Schichtsysteme basierend auf VTES / TEOS / Acrylate und VTES / MEPTMS untersucht.

### IV-7.2. Thermisch härtbare Schichtsysteme auf GPTMS / TESSA-Basis

Der Einfluss der Temperatur und der Härtingsdauer auf die Aushärtung von GPTMS enthaltenden Schichtsystemen (KG19, KG29 und KG52) wurde im *Abschnitt IV-5.1* (siehe S. 71) diskutiert. Die Epoxid-Ringatmungsschwingung ( $1256\text{ cm}^{-1}$ ) diente als Referenz für die Berechnung des Umsetzungsgrades der Epoxygruppen in Abhängigkeit von den Härtingsbedingungen. Diese Daten wurden dann mit den entsprechenden Mikrohärten (Abschnitt IV-6.1.2.1, S. 92) der drei oben genannten GPTMS-Schichtsysteme korreliert, wie in der Abbildung 75 dargestellt.

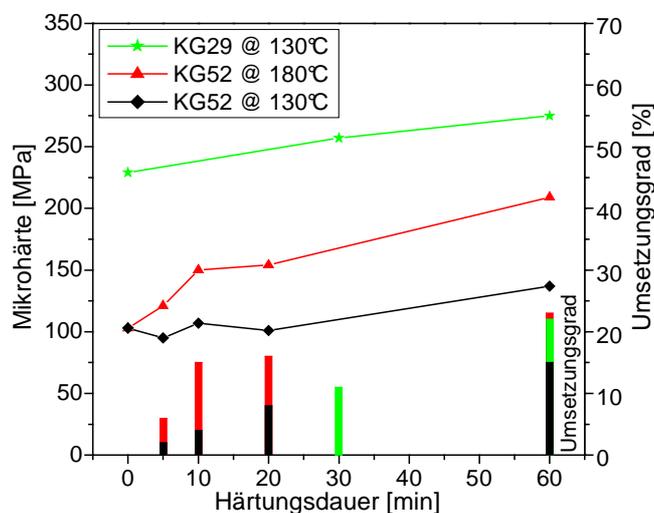


**Abbildung 75.** Korrelation von Mikrohärte und Umsetzungsgrad in Abhängigkeit der Härtingsdauer bei  $T = 130\text{ °C}$  für die epoxidbasierenden Schichtsysteme.

Es wurde bereits berichtet, dass die Umsetzungsgrade der Epoxygruppen für beiden TESSA-enthaltenden Schichtsysteme KG19 und KG29 vergleichbar sind. Die Mikrohärten beider Schichten unterscheiden sich jedoch um ca. 100 MPa voneinander (Abb. 75). Die hohe Mikrohärte des Schichtsystems KG29 wird zunächst auf den Zusatz von kolloidalem SiO<sub>2</sub> zurückgeführt. Dadurch wird die Dichte des anorganischen Anteils im hybriden Netzwerk erhöht, was zu einer Erhöhung der Mikrohärte führt. Dennoch werden die niedrigsten Mikrohärten bei dem Schichtsystem KG52 erhalten, obwohl dieses ebenfalls kolloidales SiO<sub>2</sub> beinhaltet. Dieses Ergebnis könnte auf den niedrigeren Umsetzungsgrad der Epoxygruppen und die daraus resultierende mangelnde organische Vernetzung zurückzuführen sein.

Die Verlängerung der Härtungsdauer führte zu einer Steigerung des Umsetzungsgrads und der Mikrohärte bei allen untersuchten Schichtsystemen. Darüber hinaus zeigte eine KG29-Beschichtung auf Glasobjektträgern, die 120 Minuten bei 130 °C gehärtet wurde, eine Mikrohärte von 282 MPa bei einem Umsetzungsgrad der Epoxygruppen von 35 Prozent. Dieser Wert könnte aber sehr wahrscheinlich verbessert werden, in dem die thermische Härtungsdauer noch verlängert wird.

In Abbildung 76 sind die Daten für die Aushärtung des KG52-Systems bei 180 °C zusätzlich aufgeführt.



**Abbildung 76.** Korrelation von Mikrohärte und Umsetzungsgrad in Abhängigkeit von Härtungsdauer und Temperatur für die KG52- und KG29-Schichtsystemen.

Die Erhöhung der Härtungstemperatur führt sowohl zu einer Steigerung des Umsetzungsgrades der Epoxygruppen als auch zu einer Verbesserung der Mikrohärte. Es wurde jedoch im *Abschnitt IV-5.1.1* (siehe S. 71) spektroskopisch gezeigt, dass ein Teil der Epoxygruppen durch die hohe Härtungstemperatur zersetzt wird und somit nicht zur

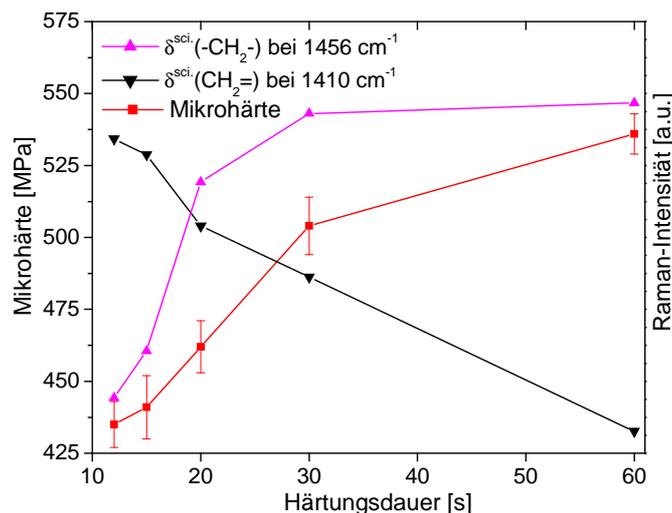
organischen Vernetzung beitragen kann. Es konnte keine Veränderung der Raman-Banden im Bereich der  $\nu(\text{SiO}_x)$ -Schwingungen bei  $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, welche auf eine strukturelle Veränderung des anorganischen Netzwerks bereits bei  $180 \text{ °C}$  hinweisen würde (siehe Abb. 50, S. 74). Eine Verdichtung der silicatischen Netzwerk kann daher nicht für die Erklärung der Erhöhung der Mikrohärtigkeit herangezogen werden. Die Zunahme der Mikrohärtigkeit wird daher auf eine weitere Steigerung der organischen Vernetzung zurückgeführt. Es wird angenommen, dass nur ein geringer Teil der Epoxygruppen durch die hohe Härtungstemperatur zersetzt wird. Der Raman-spektroskopisch bestimmte Umsetzungsgrad der Epoxygruppen ist somit relevant für die quantitative Bestimmung der organischen Vernetzung.

Bei vergleichbaren Umsetzungsgraden (22 bzw. 23 Prozent nach 60 Minuten), die allerdings bei unterschiedlichen Härtungstemperaturen ( $130 \text{ °C}$  bzw.  $180 \text{ °C}$ ) erhalten wurden, weisen die Schichtsysteme KG29 und KG52 eine stark abweichende Mikrohärtigkeit (ca.  $100 \text{ MPa}$  weniger für die KG52-Schichten) auf. Dies wird auf die unterschiedlichen Arten der organischen Vernetzung (polyesterartige bzw. polyetherartige Vernetzung) zurückgeführt. Daraus folgt, dass die hohe Mikrohärtigkeit der KG29-Schichten nicht nur auf ihren höheren anorganischen Anteil zurückgeführt werden kann. Die organische Vernetzung trägt offensichtlich dazu bei, die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Daraus lässt sich eine stärkere Wechselwirkung zwischen anorganischer und organischer Vernetzung ableiten, als bisher angenommen. Dieser wichtige Synergieeffekt konnte hier auf der Basis von Raman-mikrospektroskopischen und mechanischen Daten nachgewiesen werden.

#### **IV-7.3. UV-härtbare Schichtsysteme auf VTES / TEOS-Basis**

Bei den UV-härtbaren Schichten wurde ebenfalls eine starke Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit vom Polymerisationsgrad beobachtet. Dies wird hier beispielhaft an dem KG20-Schichtsystem mit DPEPA aufgezeigt. Bei einer KG20-Schicht auf Glasobjektträgern variierten die Werte von  $435 \text{ MPa}$  (Härtungsdauer von 12 Sekunden) bis  $536 \text{ MPa}$  (Härtungsdauer von 60 Sekunden), wie es in Abbildung 77 dargestellt ist.

Dabei nimmt die Intensität der  $(\text{CH}_2)$ -Deformationsbande bei  $1456 \text{ cm}^{-1}$  mit zunehmender Härtungsdauer zu. Diese Bande kann grundsätzlich als Zeichen für die Umsetzung der Vinyl- und Acrylatgruppen in Polyethylenketten angenommen werden. Der Verlauf der Bandenintensität verhält sich mit steigender Härtungsdauer ähnlich wie die ebenfalls zunehmende Mikrohärtigkeit (Abb. 77).



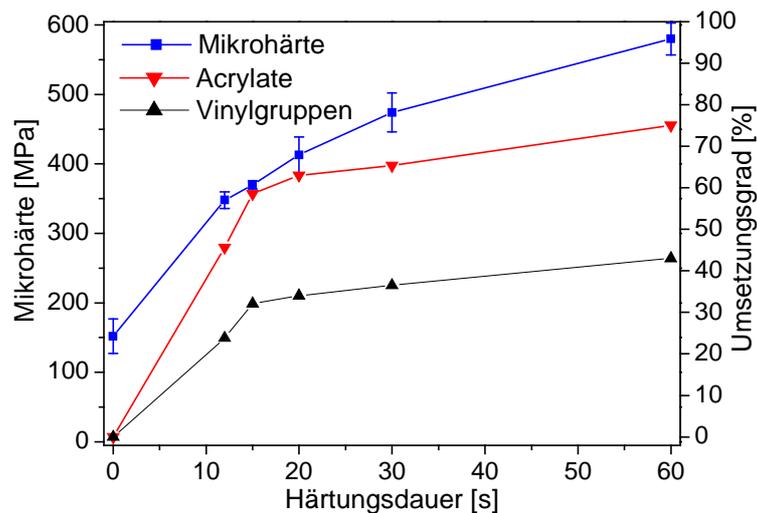
**Abbildung 77.** Korrelation von Mikrohärtigkeit und Umsetzungsgrad mit der Härtungsdauer unter UV-Bestrahlung.

Daher wird hier ebenfalls festgestellt, dass die organische Vernetzung das hybride Netzwerk hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften deutlich beeinflusst. Die ungesättigten Vinyl- und Acrylatgruppen werden in den ersten 20 Sekunden schnell umgesetzt, wie der Intensitätsverlauf der  $(\text{CH}_2=)$ -Deformationsbande bei  $1410 \text{ cm}^{-1}$  zeigt. Zwischen 30 Sekunden und 60 Sekunden Härtungsdauer wird ein geringer Umsetzungsgrad beobachtet, da einerseits die Abstände zwischen den reaktiven Gruppen zu groß geworden sind und andererseits die Beweglichkeit dieser Gruppen in der sich versteifenden Matrix immer geringer wird.

Auf Basis der Intensität der  $(\text{CH}_2=)$ -Deformationsbande bei  $1410 \text{ cm}^{-1}$  lässt sich ein gesamter Umsetzungsgrad von ca. 68 Prozent (Vinyl- und Acrylatgruppen) berechnen. Eine vollständige Umsetzung ist chemisch und physikalisch unrealistisch, deshalb lohnt sich in diesem Fall eine längere Härtungsdauer nicht.

#### IV-7.4. UV-härtbare Schichtsysteme auf VTES / MPTMS-Basis

Im *Abschnitt IV-5.2.2* (siehe S. 86) wurde bereits berichtet, dass die schnelle Kinetik der Thiol / En-Addition es ermöglicht, sehr hohe Umsetzungsgrade der Vinylgruppen zu erzielen. Die Korrelation der Mikrohärtigkeit mit der Härtungsdauer ist für das System KG23 (mit DPEPA) in *Abbildung 78* dargestellt.



**Abbildung 78.** Korrelation von Mikrohärte und Umsetzungsgrad mit der Härtungsdauer unter UV-Bestrahlung für das Schichtsystem KG23.

Ähnlich wie bei den anderen untersuchten Schichtsystemen zeigte sich ein starker Einfluss des Umsetzungsgrades auf die Mikrohärte der hybriden Schichten. Dabei wurde die stärkste Umsetzung der ungesättigten Gruppen in den ersten 20 Sekunden der UV-Härtung beobachtet. Nach diesen 20 Sekunden wird eine Mikrohärte von 413 MPa gemessen, bei einem Umsetzungsgrad von 34 Prozent für die Vinylgruppen und 63 Prozent für die Acrylatgruppen. Nach einer Härtungsdauer von 60 Sekunden wird dann eine Mikrohärte von 580 MPa erreicht, bei einem Umsetzungsgrad von 43 Prozent für die Vinylgruppen und 75 Prozent für die Acrylatgruppen. Der Vergleich dieser Werte mit dem einer luftgetrockneten Schicht (152 MPa) zeigt eindeutig wie stark sich die organische Vernetzung auf die mechanischen Schichteigenschaften auswirkt.

## **IV-8. Bewitterungsbeständigkeit von hybridpolymeren Schichten**

### **IV-8.1. Problemstellung**

Es liegen bereits einige Bewitterungsstudien hybridpolymerer Schichtsysteme vor [189, 265-268]. Bisher wurden jedoch organische Schichten [269-273] und Polymere [274, 275] häufiger untersucht. Die dabei dokumentierten Zersetzungsmechanismen bei der Bewitterung durch UV-Strahlung, Feuchtigkeit und Schadstoffe können für die Untersuchungen an hybriden Schichten herangezogen werden. Schwingungsspektroskopische Informationen wurden bisher hauptsächlich mit Methoden der IR-Spektroskopie erhalten (ATR) [141, 167]. Ziel der hier vorgestellten Raman-spektroskopischen Untersuchungen war hauptsächlich das Auffinden von Oxidationsprodukten, die charakteristisch für den Abbau des hybriden Netzwerkes (Depolymerisation) durch UV-Strahlung, Temperatur und Feuchtigkeit sind. Photodegradationsmechanismen können unterschiedlich ablaufen und somit wird eine spektrale Zuordnung möglicherweise erschwert. Die entsprechenden Veränderungen in den Raman-Spektren werden z. B. durch die Entstehung von Carbonylbanden oder ein Verschwinden von charakteristischen Banden aliphatischer Ketten sichtbar [276, 277]. Es ist aber durchaus denkbar, dass diese nur als Veränderungen der Bandenintensitäten oder der Halbwertsbreiten auftreten. Eine Diskussion der Kinetik der Zersetzungsreaktionen und deren Mechanismen könnte dann mit Hilfe der Raman-Daten durchgeführt werden. Gleichzeitig soll untersucht werden, inwieweit mechanische Eigenschaften wie Mikrohärtigkeit, Haftung und Abriebfestigkeit von hybridpolymeren Schichten bei der Bewitterung beeinträchtigt werden. Zur Unterstützung der optischen Wahrnehmung von Schäden wurden kolorimetrische und mechanische Messungen durchgeführt. Die nach ASTM- und DIN-Normen gemessenen Gelbgrade (Kap. VI-7.3, S. 160) sollten mit spektroskopischen und mechanischen Daten korreliert werden.

### **IV-8.2. Beschreibung der Untersuchungen**

Zwei hybride Schichtsysteme (AM911 und AM921) wurden aufgrund ihrer hohen Mikrohärtigkeit und Abriebfestigkeit für diese Untersuchungen ausgewählt. Sie weisen außerdem eine hohe Haftung auf Polymethylmethacrylat (PMMA) auf. Die Adhäsion auf Polycarbonat (PC) konnte dagegen nur durch die Zugabe von Hexandioldiacrylat (HDDA) verbessert werden. Ein weiteres Interesse liegt darin, die Haftung all dieser Schichtsysteme unter dem Einfluss der künstlichen Bewitterung auszuwerten und zu vergleichen.

Es ist bekannt, dass der Einsatz von Lichtstabilisatoren die Bewitterungsbeständigkeit der Beschichtungen verbessert. Deshalb wurden auch Untersuchungen an Solrezepturen mit der

gleichen Zusammensetzung wie die AM911- bzw. AM921-Rezepturen unternommen, die dann zusätzlich UV-Stabilisatoren enthalten (KG60 und KG61, Kap. VI-3.6.15/16, ab S. 153). Durch die künstliche Bewitterung ist es möglich, die Alterung von Materialien unter einheitlichen, reproduzierbaren Bedingungen – im Gegensatz zu der Beanspruchung im Freien – zu untersuchen [277, 278]. Die vier untersuchten Schichtsysteme auf PMMA aufgebracht, wurden in spezielle Bewitterungsgeräte gestellt, in denen sie durch UV-Strahlung, mit oder ohne periodischem Benässen (Suntest<sup>®</sup> und QUV-B Test), beansprucht wurden. Die Bewitterungsdauern betragen dabei 100 bis 500 Stunden (Kap. VI-7, S. 159).

### IV-8.3. Ergebnisse der Bewitterungsversuche

#### IV-8.3.1. Quantitative Erfassung der Schichtvergilbung

Eine Vergilbung der Schichten entsteht bereits während der UV-Härtung, die sogenannte initiale Vergilbung, die hauptsächlich auf Spaltungsprodukten des Photoinitiators zurückzuführen ist. Dies kann aber durch den Einsatz von für farblose transparente Schichten geeigneten Photoinitiatoren, wie z. B. Irgacure 184<sup>®</sup> (siehe Abb. 56, S. 80), vermindert werden [279, 280]. Die Bewitterung der Schichten durch eine UV-Bestrahlung äußert sich häufig in einer weiteren Vergilbung, welche durch die Bestimmung des Gelbgrades quantitativ erfasst wird (Kap. VI-7.3, S. 160).

#### IV-8.3.2. Visuell-phänomenologische Auswertung der Schäden

Die visuelle Beurteilung gibt einen qualitativen, aber dennoch wichtigen Eindruck von der Bewitterungsbeständigkeit der Schicht. Gravierende Beschädigungen wie Rissbildung, starke Vergilbung und Delamination stellen drei wichtige, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schadensbilder dar. Nach 500 Stunden im Suntest<sup>®</sup> waren bei keinem der drei untersuchten hybriden Schichtsysteme Risse zu beobachten (Tabelle 22).

**Tabelle 22.** Visuell-phänomenologische Beurteilung der Schichten nach dem Suntest<sup>®</sup>

| <i>Schichtsysteme</i>                   | <i>100 h</i>  | <i>200 h</i>  | <i>300 h</i>  | <i>400 h</i>  | <i>500 h</i>    |
|-----------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| <b>AM911</b> (PMMA)<br>Risse<br>Haftung | keine<br>Gt 0   |
| <b>AM921</b> (PMMA)<br>Risse<br>Haftung | keine<br>Gt 0   |
| <b>AM922</b> (PC)<br>Risse<br>Haftung   | keine<br>Gt 0 | keine<br>–    | keine<br>–    | keine<br>–    | keine<br>Gt 3/4 |

– : nicht gemessen.

Die Haftung der auf PMMA aufgetragenen Schichten wurde ebenfalls nicht signifikant beeinträchtigt (Gt 0 nach 500 h Suntest®). Dagegen war die Haftung auf PC problematischer, trotz der Zugabe von HDDA als Haftvermittler. Nach 500 h ergibt der Gitterschnitt-Test den Wert Gt 3/4 mit großflächigen Ablösungen außerhalb des Gitterschnitts (Tabelle 22).

Anders stellten sich die Verhältnisse bei den QUV-B Tests dar (Tabelle 23).

**Tabelle 23.** Visuell-phänomenologische Beurteilung der Schichten nach dem QUV-B Test

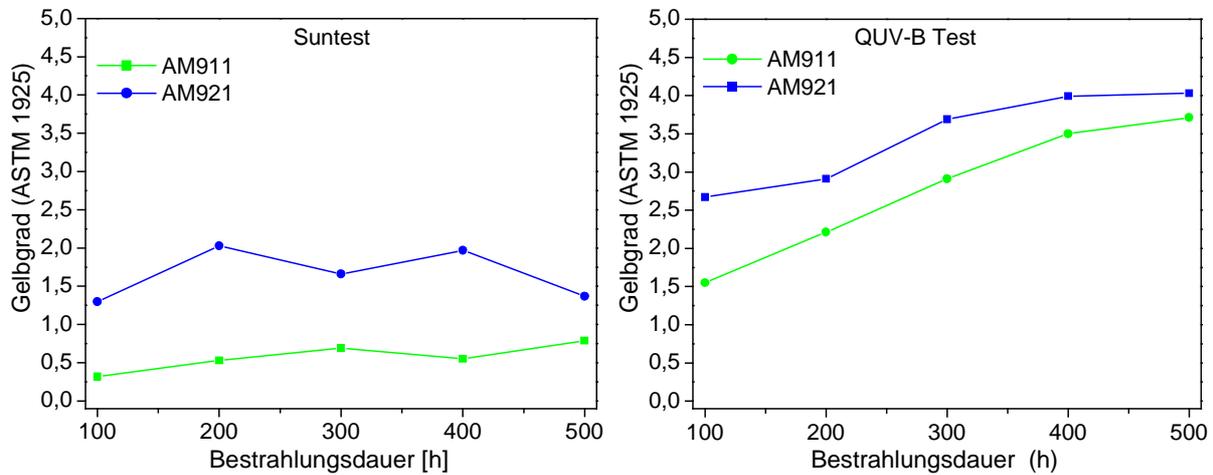
| <i>Schichtsysteme</i> | <i>100 h</i> | <i>200 h</i> | <i>300 h</i> | <i>400 h</i> | <i>500 h</i> |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>AM911</b>          |              |              |              |              |              |
| Wasserflecken         | +            | ++           | –            | –            | –            |
| Risse                 | keine/+      | +            | ++           | +++          | +++          |
| Trübung               | +            | +            | +            | +            | +            |
| Haftung               | Gt 0         | Gt 1         | Gt 3 / 4     | Gt 3 / 4     | Gt 3 / 4     |
| <b>AM921</b>          |              |              |              |              |              |
| Wasserflecken         | keine/+      | +            | –            | –            | –            |
| Risse                 | keine        | +            | ++           | +++          | +++          |
| Trübung               | keine        | keine        | keine        | +            | +            |
| Haftung               | Gt 0         | Gt 0 / 1     |
| <b>AM922</b>          |              |              |              |              |              |
| Wasserflecken         | keine        | keine / +    | keine / +    | keine / +    | keine / +    |
| Risse                 | keine        | keine        | keine        | keine        | +            |
| Trübung               | keine        | keine        | keine        | keine        | keine        |
| Haftung               | Gt 0         | –            | –            | Gt 5         | Gt 5         |

+ : wenig ; ++ : viel ; +++ sehr viel ; – : nicht gemessen.

Im Allgemeinen ist das Schichtversagen (Risse und Haftungsverlust) im QUV-B Test (UV-B Strahlung und Benässen bei erhöhter Temperatur) auf unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat und die daraus resultierenden mechanischen Spannungen zurückzuführen.

Schon ab 100 Stunden Beanspruchung im QUV-B Test sind sogenannte „Wasserflecken“ bei den Schichtsystemen AM911 und AM921 zu erkennen. Noch bevor das Schichtversagen deutlich zu erkennen ist, bilden sich diese kreisförmigen Trübungen an der Schichtoberfläche, welche auf eine Unterwanderung durch Feuchtigkeit schließen lassen. Dies ist wahrscheinlich die Konsequenz von Mikrorissen, die optisch schwer wahrzunehmen sind. Mit steigender Bewitterungsdauer entstehen erhebliche Schäden und Risse breiten sich auf den AM911- und AM921-Schichten über die gesamte Oberfläche aus. Im System AM911 delaminiert die Schicht allmählich, während das System AM921 selbst nach 500 h im QUV-B Test weiter eine sehr gute Haftung aufweist. Die Bewitterungsbeständigkeit des Systems AM922 wäre als besonders gut einzustufen, wenn die Haftung nicht so stark abnehmen würde. Der Zusatz von HDDA im System AM922 führte dabei zu einer höheren Flexibilität der Schicht, was die

Rissbildung verhinderte. Die Verschlechterung der Haftung ist in diesem Fall hauptsächlich auf die Degradation des Polycarbonats durch die Photo-Fries-Reaktion zurückzuführen [274]. Die Gelbgradmessungen für die Schichtsysteme AM911 und AM921 nach verschiedenen Bewitterungsdauern im Suntest<sup>®</sup> und QUV-B Test sind in Abbildung 79 (links) dargestellt.



**Abbildung 79.** Zeitabhängige Veränderung des Gelbgrades bei Bewitterung im Suntest<sup>®</sup> (links) und im QUV-B Test (rechts)

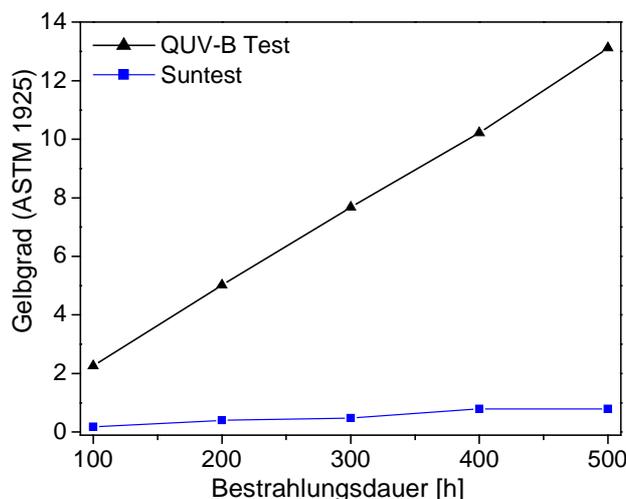
Die Bildung von Oxidationsprodukten wird als Hauptursache für die Vergilbung betrachtet [276, 277]. Der Gelbgrad nimmt im Suntest<sup>®</sup> generell nur leicht zu, d. h. die optische Qualität der Schichten wird nicht vermindert. Im Fall des zirkonhaltigen Schichtsystems (AM921) liegen die initialen Werte des Gelbgrades insgesamt höher, was sich ungünstig auf die optischen Eigenschaften der Schicht auswirkt. Dieses Schichtsystem vergilbt jedoch weniger im Suntest<sup>®</sup> als das Schichtsystem AM911 (Tabelle 24).

**Tabelle 24.** Gelbgradwerte nach verschiedenen Bewitterungsdauern im Suntest<sup>®</sup>

| <i>Probe</i>                  | <i>Nach 100 h</i> | <i>Nach 500 h</i> | <i>Vergilbung</i> |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| AM911 auf PMMA                | 0,32              | 0,79              | x 2,47            |
| AM921 auf PMMA<br>(+ ZTP)     | 1,30              | 1,37              | x 1,05            |
| AM922 auf PC<br>(+ZTP + HDDA) | 0,18              | 0,79              | x 3,39            |

Das Schichtsystem AM922 auf PC zeigte dagegen niedrigere Gelbgrade, vergilbte jedoch im Suntest<sup>®</sup> mehr als die Schichtsysteme AM911 und AM921 auf PMMA (Tab. 24 und Abb. 80). Dies ist nicht auf den Zusatz von HDDA sondern auf die Vergilbung des Polycarbonatsubstrats zurückzuführen. Es ist bekannt, dass das PC empfindlicher als PMMA auf UV-Strahlung reagiert und daher schneller zersetzt wird [273, 274].

Die Abbildungen 79 (rechts) und 80 zeigen die Entwicklung des Gelbgrades nach dem QUV-B Test für die drei vorgestellten Schichtsysteme.



**Abbildung 80.** Zeitabhängige Veränderung des Gelbgrads während der Bewitterungen im QUV-B Test und Suntest® für die AM922-Schichten auf PC

Im Vergleich zu den erhaltenen Ergebnissen des Suntest®, liegen die Gelbgradwerte aller untersuchten Schichtsysteme nach der Bewitterung im QUV-B Test deutlich höher (Tabelle 25).

**Tabelle 25.** Gelbgradwerte nach verschiedenen Bewitterungsdauern im QUV-B Test

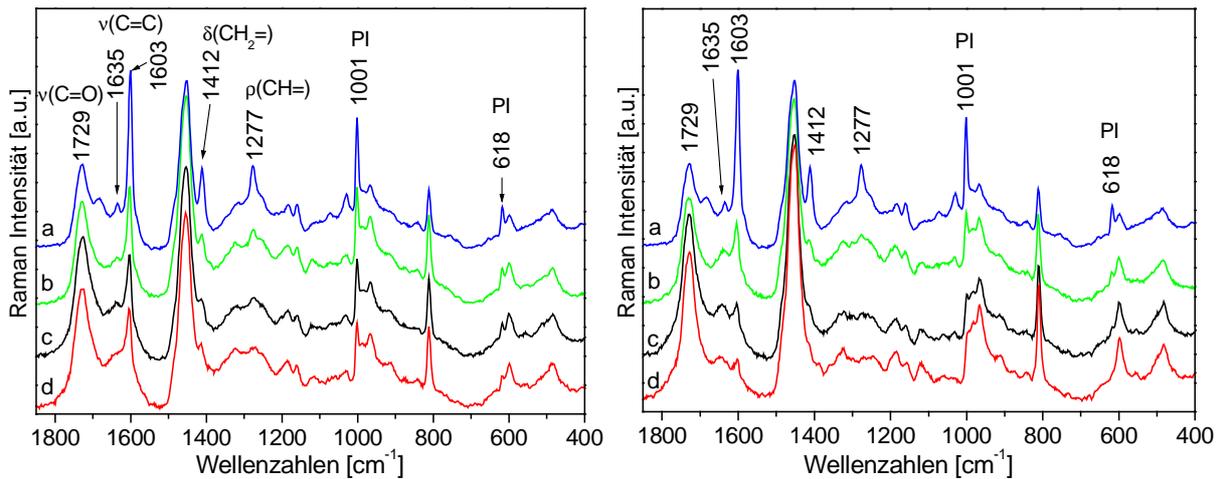
| <i>Probe</i>                   | <i>Nach 100 h</i> | <i>Nach 500 h</i> | <i>Vergilbung</i> |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| AM911 auf PMMA                 | 1,55              | 3,71              | x 2,39            |
| AM921 auf PMMA<br>(+ ZTP)      | 2,67              | 4,03              | x 1,51            |
| AM922 auf PC<br>(+ ZTP + HDDA) | 2,26              | 13,12             | x 5,80            |

Das Schichtsystem AM911 vergilbt gleichermaßen in beiden Bewitterungstests. Auch hier zeigte das zirkonhaltige Schichtsystem AM921 höhere Gelbgrade; vergilbte aber weniger als das System AM911. Die höhere Vergilbung des Systems AM921 im QUV-B Test wird auf die Zirkon-Komponente zurückgeführt, die möglicherweise Photooxidationsreaktionen unter den Einfluß von Temperatur und Feuchtigkeit begünstigt.

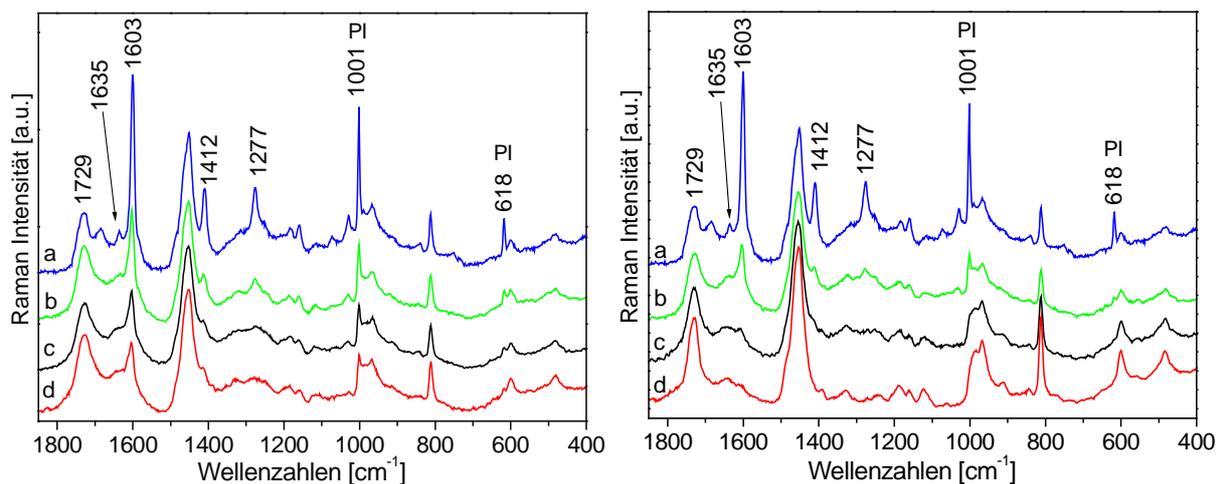
Für das Schichtsystem AM922 ist die Vergilbung dagegen drastisch gestiegen, was ebenfalls hauptsächlich auf die Photodegradation vom Polycarbonat zurückzuführen ist.

### IV-8.3.3. Korrelation zwischen Gelbgrad und Raman-Spektrum.

Hier wurde das Intensitätsverhältnis der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande (bei ca.  $1730\text{ cm}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Bewitterungsdauer für die AM911- und AM921-Schichtsystemen auf PMMA untersucht. Wie bereits in der Literatur über die Alterung von organischen Polymeren berichtet wird, sind Veränderungen an dieser Raman-Bande charakteristisch für die Bildung von Oxidationsprodukten. In den Abbildungen 81 und 82 sind Mikro-Raman-Spektren der bewitterten AM911- und AM921-Schichten dargestellt.



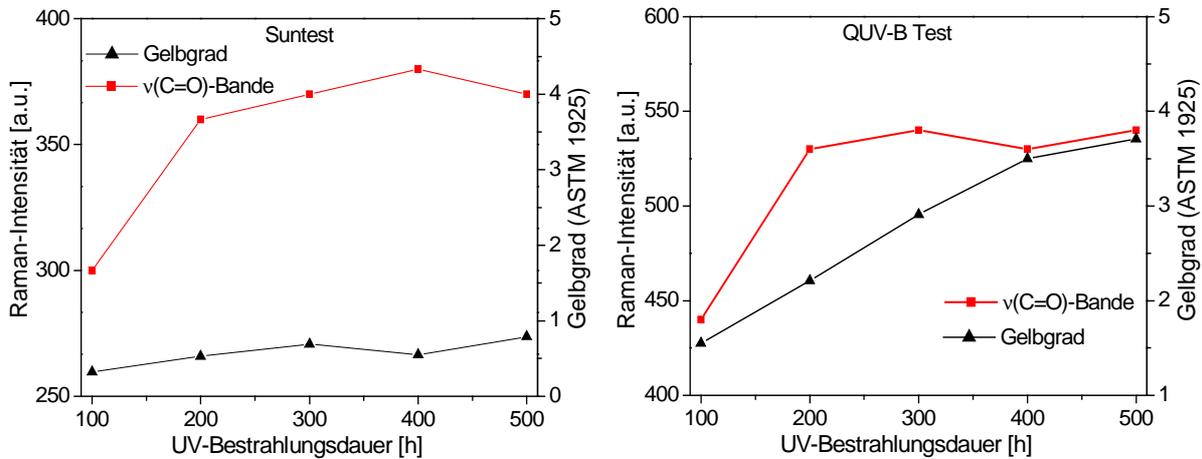
**Abbildung 81.** Mikro-Raman-Spektren der AM911-Schicht auf PMMA nach: (a) der UV-Härtung und nach (b) 100 h, (c) 300 h, (d) 500 h Bewitterungszeit (links: Suntest®; rechts: QUV-B Test),  $\lambda_a = 633\text{ nm}$



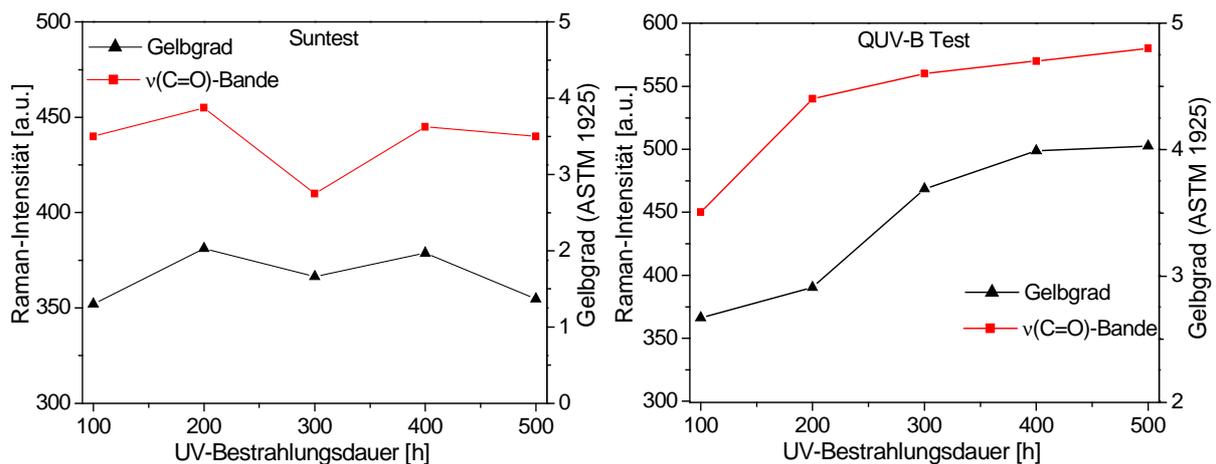
**Abbildung 82.** Mikro-Raman-Spektren der AM921-Schicht auf PMMA nach: (a) der UV-Härtung und nach (b) 100 h, (c) 300 h, (d) 500 h Bewitterungszeit (links: Suntest®; rechts: QUV-B Test),  $\lambda_a = 633\text{ nm}$

Es wird generell eine Intensitätszunahme der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei  $1729\text{ cm}^{-1}$  in den Raman-Spektren der bewitterten Schichtsysteme mit zunehmender Bewitterungsdauer beobachtet.

Weiterhin lässt sich diese Intensitätszunahme mit dem Verhältnis der Gelbgradwerte in Abhängigkeit von der Bewitterungsdauer korrelieren (Abb. 83 und 84).



**Abbildung 83.** Zeitabhängige Veränderung der Intensität der  $\nu(\text{C=O})$ -Bande und des Gelbgrades bei der Bewitterung der AM911-Schicht auf PMMA im Suntest® (links) und im QUV-B Test (rechts)



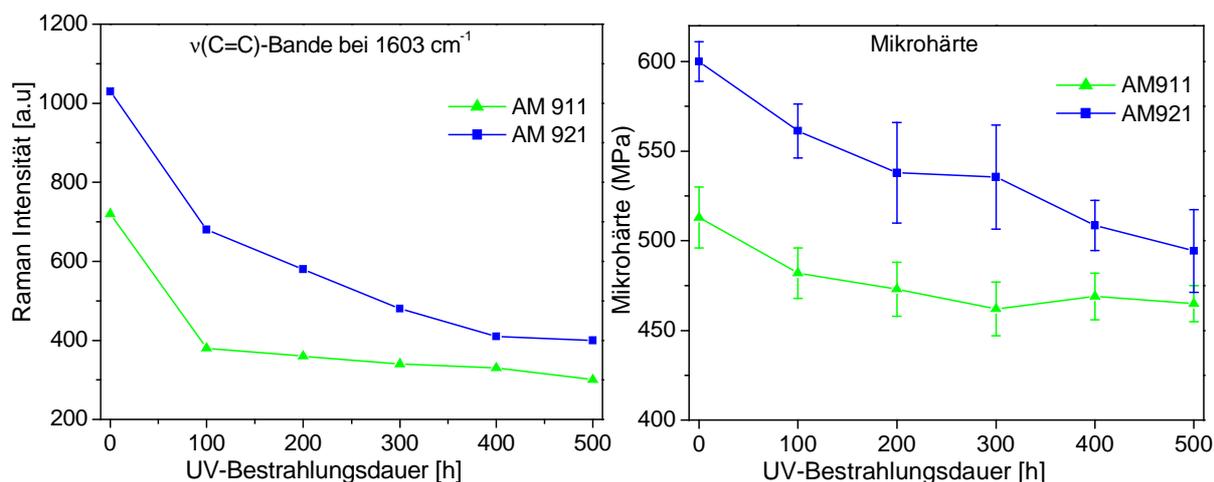
**Abbildung 84.** Zeitabhängige Veränderung der Intensität der  $\nu(\text{C=O})$ -Bande und des Gelbgrades bei der Bewitterung der AM921-Schicht auf PMMA im Suntest® (links) und im QUV-B Test (rechts)

Die Grafiken der Gelbgradwerte stimmen generell mit jenen der  $\nu(\text{C=O})$ -Bandenintensitäten überein (Abb. 83 und 84, links). Insbesondere wird auf die geringe Vergilbung des AM921-Schichtsystems während des Suntest® hingewiesen, wobei die Intensität der  $\nu(\text{C=O})$ -Bande gleichzeitig nahezu unverändert bleibt (Abb. 84, links). Die Ergebnisse beim QUV-B Test zeigen dagegen eine starke Intensitätszunahme der Carbonylbande sowie eine damit korrelierbare Erhöhung der Gelbgradwerte (Abb. 83 und 84, rechts). Daraus folgt, dass die Vergilbung tatsächlich mit Hilfe der für die Oxidationsprodukte charakteristischen  $\nu(\text{C=O})$ -Bande im Raman-Spektrum ermittelt werden kann.

Die Bestrahlungsstärke sind im UV-B Spektralbereich (280 – 315 nm) für beiden Tests vergleichbar (0,6 – 0,8 W/m<sup>2</sup>, Kap.VI-7.2, S. 160). Daher stellt sich heraus, dass die Kombination UV-B Strahlung / periodisches Benässen die Bildung der Oxidationsprodukte beschleunigt.

#### IV-8.3.4. Entwicklung der Mikrohärtte

Der Einfluss der künstlichen Bewitterung auf die Mikrohärtte im Zusammenhang mit dem organischen Vernetzungsgrad wurde insbesondere für die Systeme AM911 und AM921 untersucht. In den entsprechenden Mikro-Raman-Spektren (Abb. 81 und 82) ist eine Abnahme der charakteristischen Raman-Banden der Restmonomere bei den Bewitterungstests zu beobachten, die auf Nachvernetzungsreaktionen zurückgeführt werden könnte. Die Intensitäten der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Banden von Acrylat- und Vinylgruppen bei 1635 cm<sup>-1</sup> bzw 1603 cm<sup>-1</sup> nehmen mit steigender Bewitterungsdauer ab, wie es in Abbildung 85 (links) gezeigt wird.



**Abbildung 85.** Zeitabhängige Veränderung der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bandenintensität (links) und der Mikrohärtte (rechts) bei der Bewitterung im Suntest<sup>®</sup> für die Schichten AM911 und AM921 auf PMMA

Daher wird eine Erhöhung des Vernetzungsgrades erwartet, die sich positiv auf die Mikrohärtte auswirken sollte. Das Gegenteil wurde jedoch beobachtet. Die in gleichen Bewitterungsintervallen gemessenen Mikrohärtten sinken stetig; nach 500 h wird eine Verminderung um ca. 100 MPa beobachtet (Abb. 85, rechts). Dabei wurde keine Abnahme der Schichtdicke (ca. 4  $\mu\text{m}$  für AM911 und AM921) durch die Bewitterung im Suntest<sup>®</sup> festgestellt, so dass, ein Einfluß des Substrats weiterhin ausgeschlossen werden konnte.

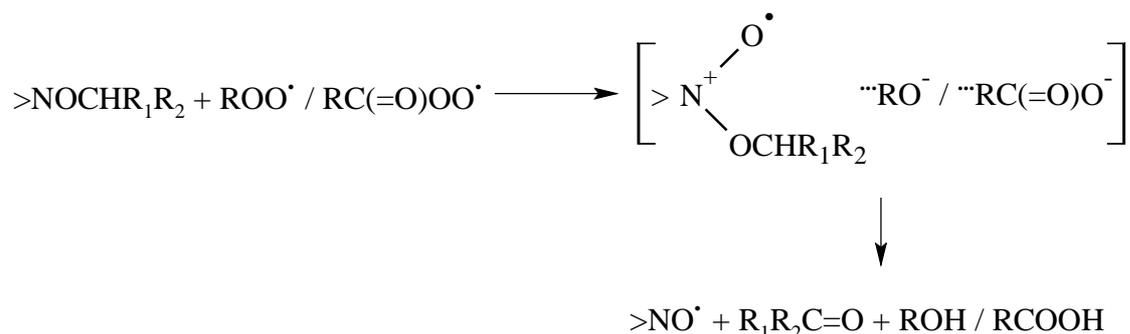
Die Abnahme der Restmonomergehalte kann also nicht auf eine Nachvernetzung zurückzuführen sein. Eine plausible Erklärung für dieses Phänomen liegt in der hohen

Photooxidationsempfindlichkeit der ungesättigten Gruppen, die unter UV-Bestrahlung bevorzugt oxidiert werden. Die Nachvernetzung wird somit verhindert. Die zu Beginn der Bewitterung stärkere Intensitätsabnahme der entsprechenden Raman-Banden (Abb. 85) unterstützt diese Hypothese. Der Verlust an Mikrohärtigkeit wird auf die photoinduzierte Depolymerisation des hybridpolymeren Netzwerkes zurückgeführt.

Dagegen konnten keine Aussagen bezüglich des Zusammenhangs zwischen der Mikrohärtigkeit und den Ergebnissen der QUV-B Tests gewonnen werden. Die Schichten waren durch Risse oder Haftungsverluste zu sehr beschädigt, um aussagekräftige Mikrohärtigkeit-Messungen durchzuführen. Die entsprechenden Mikro-Raman-Spektren (Abb. 81 und 82, jeweils rechts) zeigen eine deutliche Intensitätsabnahme der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bis zu ihrem vollständigen Verschwinden.

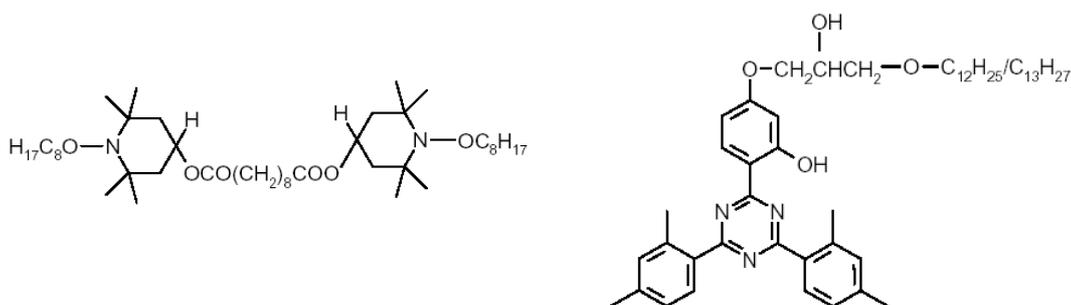
#### IV-8.3.5. Einfluss von Lichtstabilisatoren auf die Bewitterungsbeständigkeit

Es ist aus der Literatur bekannt, dass der kombinierte Einsatz von UV-Absorbern und sterisch gehinderten Radikalfängern, sogenannte HALS (*Hindered Amine Light Stabilizers*), die Bewitterungsbeständigkeit von UV-härtbaren Beschichtungen deutlich verbessern kann [273, 277, 281, 282]. Die schädigende UV-B Strahlung (280 – 315 nm) wird zunächst von den UV-Absorbern aufgenommen und durch einen strahlungsfreien Deaktivierungsprozeß (*Excited State Intramolecular Proton Transfer*) in vergleichsweise harmlose thermische Energie umgewandelt und freigesetzt. Die Wirkung der HALS beruht auf deren Photooxidation zu Nitroxylradikalen, die primäre Photoprodukte wie Alkyl- oder Acylperoxyradikale abfangen können. Diese Photoprodukte werden dann zu Alkoholen und Carbonylverbindungen reduziert (Schema 2).



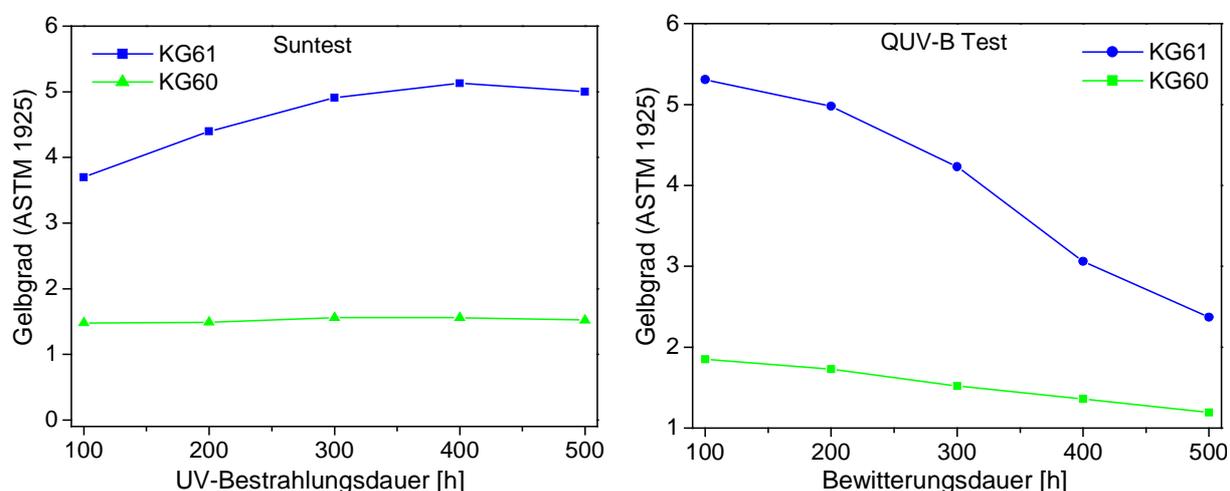
**Schema 2.** Oxidationsmechanismus der HALS [277]

Der Zusatz von Tinuvin 123<sup>®</sup> (T123) und Tinuvin 400<sup>®</sup> (T400) (Abb. 86) führte bei allen Proben zu einer starken Erhöhung der initialen Gelbgradwerte, was auf die gelbe Eigenfarbe beider Substanzen zurückzuführen ist.



**Abbildung 86.** Molekulare Strukturen der eingesetzten Lichtstabilisatoren (links: T123, rechts: T400, siehe auch Kap.VI-1.2, S. 135)

Die Entwicklung der Gelbgradwerte in Abhängigkeit von der Bewitterungsdauer ist auf Abbildung 87 und in Tabelle 26 zusammengestellt.



**Abbildung 87.** Zeitabhängige Veränderung des Gelbgrades der Schichtsysteme KG60 und KG61 bei der Bewitterung im Suntest<sup>®</sup> (links) und im QUV-B Test (rechts)

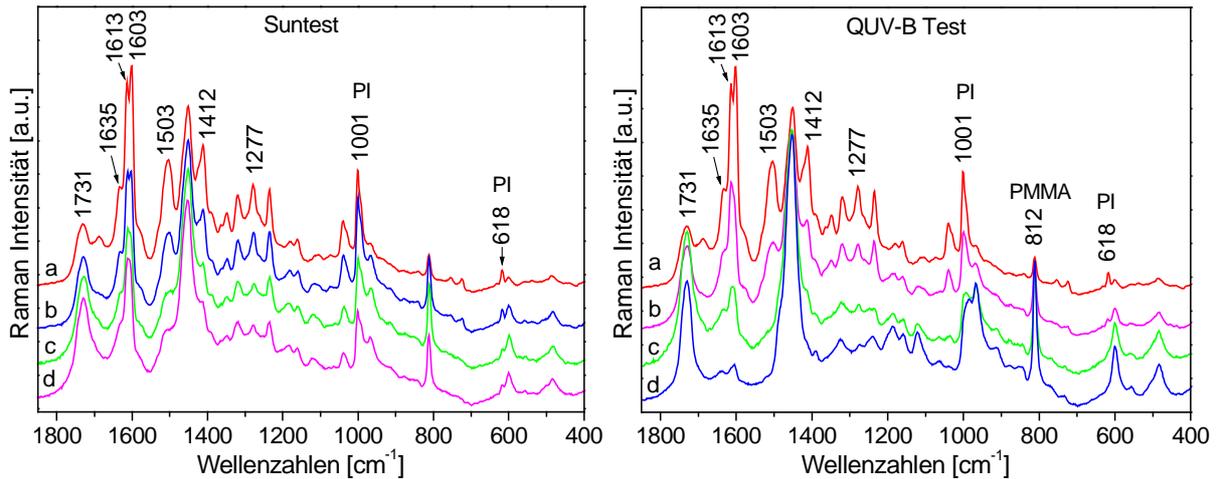
**Tabelle 26.** Gelbgradwerte für die Schichtsysteme KG60 und KG61 auf PMMA

| Probe           | Suntest <sup>®</sup> |            |            | QUV-B Test |           |            |
|-----------------|----------------------|------------|------------|------------|-----------|------------|
|                 | Nach 100 h           | Nach 500 h | Vergilbung | Nach 100 h | Nach 500h | Vergilbung |
| KG60            | 1,48                 | 1,52       | x 1,03     | 1,85       | 1,19      | x 0,64     |
| KG61<br>(+ ZTP) | 3,70                 | 5,00       | x 1,35     | 5,31       | 2,37      | x 0,44     |

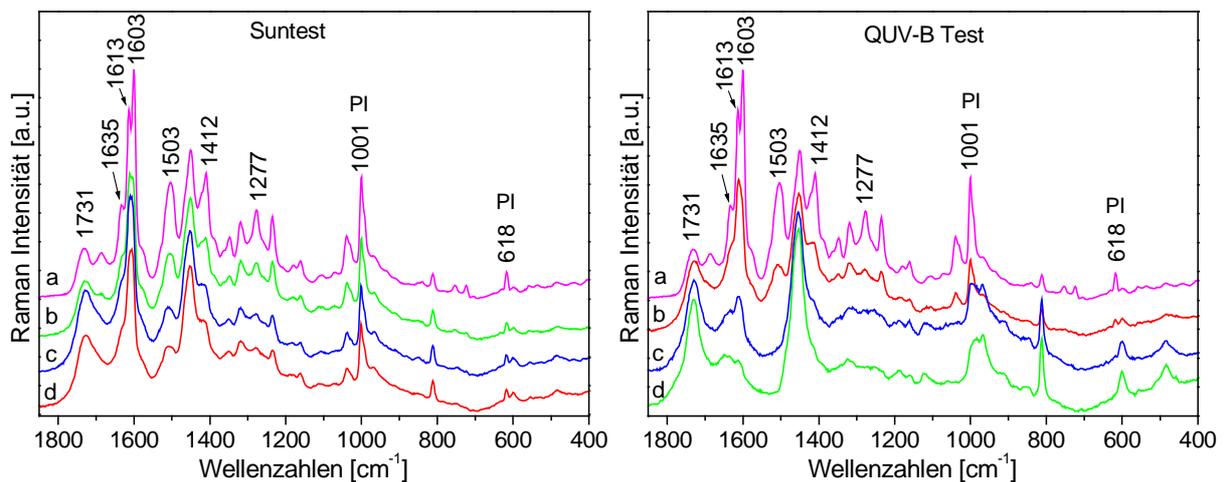
Für den Suntest<sup>®</sup>, wird bei dem Schichtsystem KG60 eine geringere Vergilbung im Vergleich zum Schichtsystem AM911 beobachtet (Tab. 24, S. 111), so dass ein positiver Effekt der Lichtstabilisatoren festgestellt werden kann. Das zirkonhaltige Schichtsystem vergilbte jedoch mehr in Anwesenheit von Lichtstabilisatoren (KG61) als ohne Zusatzstoffe (AM921). Die Zirkon-Komponente könnte dabei die Wirkung der Lichtstabilisatoren behindern.

Es ist bemerkenswert, dass die Gelbgradwerte mit steigender QUV-B Testdauer bei beiden Schichtsystemen stetig abnehmen. Dies wird auf den Abbau der Lichtstabilisatoren zurückgeführt. Eine andere Hypothese stellt eine Migration der UV-Stabilisatoren und / oder von labilen Oxidationsprodukten aus der Schicht und nachfolgendes Abwaschen dar, da die Rissbildung stark ausgeprägt ist (Tab. 23, S. 110).

Die Mikro-Raman-Spektren der bewitterten KG60- und KG61-Schichten sind in den Abbildungen 88 und 89 dargestellt.



**Abbildung 88.** Mikro-Raman-Spektren des Schichtsystems KG60 auf PMMA nach: (a) der UV-Härtung und nach (b) 100 h, (c) 300 h, (d) 500 h Bewitterungszeit (links: Suntest<sup>®</sup>; rechts: QUV-B Test),  $\lambda_a = 633$  nm



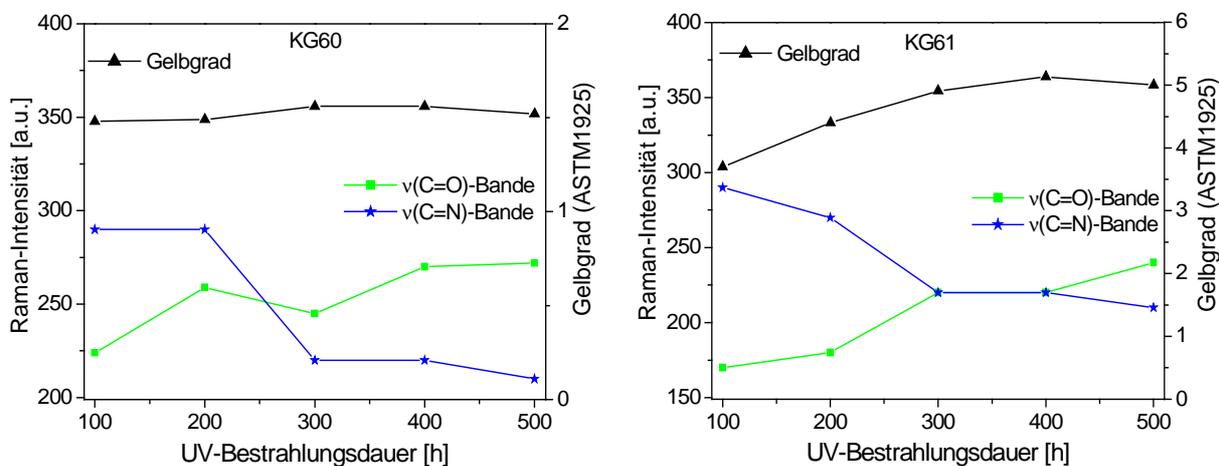
**Abbildung 89.** Mikro-Raman-Spektren des Schichtsystems KG61 auf PMMA nach: (a) der UV-Härtung und nach (b) 100 h, (c) 300 h, (d) 500 h Bewitterungszeit (links: Suntest<sup>®</sup>; rechts: QUV-B Test),  $\lambda_a = 633$  nm

Die charakteristischen Raman-Banden des UV-Absorbers T400 treten bei  $1613\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}=\text{C})$  des Phenylrings] und bei  $1503\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}=\text{N})$  des Triazinrings] auf. Die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande des

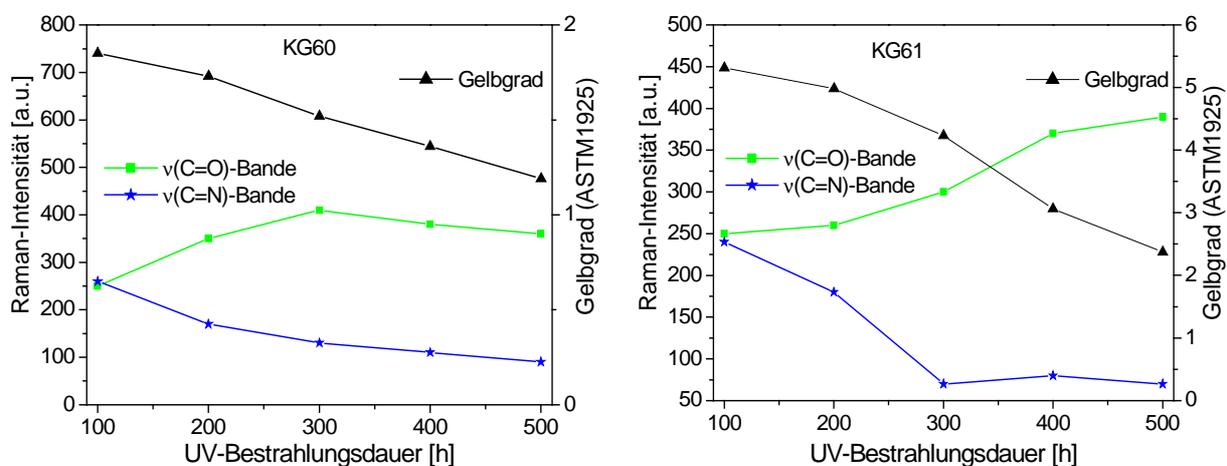
Radikalfängers T123 wird bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  erwartet und wird somit von anderen Carbonylbanden überlagert. Daher ist es nur möglich den Verbleib des UV-Absorbers T400 während der künstlichen Bewitterung zu verfolgen.

Aus den Raman-Spektren wird deutlich, dass das T400 im Suntest<sup>®</sup> langsamer als im QUV-B Test abgebaut wird. In den Raman-Spektren der im Suntest<sup>®</sup> bewitterten Proben kann die  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande bei  $1503\text{ cm}^{-1}$  des T400 bis zu 500 Stunden Bewitterungszeit beobachtet werden. Dagegen stellt sich heraus, dass das T400 bereits nach 300 Stunden im QUV-B Test vollständig abgebaut wurde.

Die Korrelationen zwischen Gelbgrad und Bandenintensität der  $\nu(\text{C}=\text{O})$  und  $\nu(\text{C}=\text{N})$  beim Suntest<sup>®</sup> und QUV-B Test zeigen die Wirkung der Lichtstabilisatoren auf beide Schichtsysteme KG60 und KG61 (Abb. 90 und 91).



**Abbildung 90.** Zeitabhängige Veränderung der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ - und  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bandenintensitäten und des Gelbgrades für das KG60- (links) und KG61-Schichtsystem (rechts) bei der Bewitterung im Suntest<sup>®</sup>



**Abbildung 91.** Zeitabhängige Veränderung der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ - und  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bandenintensitäten und des Gelbgrades für das KG60- (links) und KG61-Schichtsystem (rechts) bei der Bewitterung im QUV-B Test.

In beiden Fällen nimmt die Intensität der  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande bis 300 Stunden im Suntest<sup>®</sup> stark ab und bleibt danach praktisch unverändert. Es findet also ein teilweiser Abbau des UV-Absorbers T400 während dieser Phase statt. Andererseits steigen sowohl die Gelbgradwerte als auch die Intensität der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande, was auf eine Erhöhung der Konzentration an Oxidationsprodukten hinweist. Dabei soll daran erinnert werden, dass die Reduktion der Radikale durch das T123 ebenfalls zur Entstehung von Carbonylprodukten führt. Daher können Gelbgradwerte hier nicht direkt mit der Intensität der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande korreliert werden. Die Zunahme des Gelbgrades für das KG60-Schichtsystem während des Suntest<sup>®</sup> ist jedoch viel geringer als im Fall des AM911-Schichtsystems (ohne Lichtstabilisatoren) beobachtet wurde. Somit wird eine positive Wirkung der UV-Stabilisatoren nachgewiesen.

Die schlechteren Ergebnisse des KG61-Schichtsystems hinsichtlich der Vergilbung im Suntest<sup>®</sup> können auf die Anwesenheit der Zirkonoxidkomponente zurückgeführt werden. Die Wechselwirkungen zwischen den UV-Stabilisatoren und dem zirkonhaltigen anorganischen Netzwerk wirken sich negativ auf die Bewitterungsbeständigkeit der hybridpolymeren Schichten aus.

Zwischen 300 und 500 Stunden erreicht die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande ein Plateau, dabei wird eine Stabilisierung der Gelbgradwerte für beide Schichtsysteme beobachtet. Nach 400 Stunden wird eine Abnahme der Gelbgradwerte, die auf den weiteren Abbau der UV-Stabilisatoren zurückzuführen ist, festgestellt. Somit wird eine Verminderung der Vergilbung, also der photooxidativen Schichtschädigung, durch den Zusatz von UV-Stabilisatoren lediglich für das Schichtsystem KG60 erreicht.

Die Gelbgradwerte der im QUV-B Test bewitterten Proben, lassen sich direkt mit der Intensitätsabnahme der  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande, also mit dem Abbau des T400, korrelieren. Dabei wurde eine starke Intensitätszunahme der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande ab 300 Stunden Bewitterungsdauer im Fall des KG61-Schichtsystems beobachtet. Zu diesem Zeitpunkt befindet sich bereits zu wenig T400 in der Schicht, um die schädigende UV-B Strahlung abfangen zu können. Für das KG60-Schichtsystem können ab 300 Stunden im QUV-B Test keine zuverlässigen Aussagen getroffen werden, da – wie die Mikro-Raman-Spektren zeigen (Abb. 88, rechts, S. 188) – die typischen Banden des PMMA-Substrats zu stark auftreten und somit die interessanten  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden störend überdecken. Es war nicht möglich, besser aufgelöste Mikro-Raman-Spektren zu erhalten, obwohl diese Messungen ausschließlich an der Schichtoberfläche durchgeführt wurden. Daher lässt sich auch feststellen, dass die Beschichtungen durch die QUV-B Bewitterung stark erodiert werden.

Die Schichtdickenbestimmungen nach verschiedener Bewitterungszeiten im QUV-B Test haben gezeigt, dass der Schichtdickenabbau bei den untersuchten Systeme ca. 1 bis 2  $\mu\text{m}$  beträgt (AM911/AM921 und KG60/KG61). In dieser Hinsicht führt den Zusatz von Lichtstabilisatoren zu keiner Verbesserung. Dagegen wurden keine signifikanten Veränderungen der Schichtdicken durch die Bewitterung im Suntest<sup>®</sup> gefunden.

Schließlich liegen die Gelbgradwerte der im QUV-B Test bewitterten KG60- und KG61-Schichten, nach 500 Stunden, unterhalb denen von AM911- und AM912-Schichten nach 100 Stunden im QUV-B Test. Daher wird die Wirkung der UV-Stabilisatoren erneut positiv bewertet. Dies erfolgte jedoch zum Teil durch Abbau bzw. Abwaschen der zugesetzten UV-Stabilisatoren. Eine längere Bewitterungszeit würde dann wieder zu einer Vergilbung durch eine Photooxidation der Schichten führen. Deshalb konnte eine Bewertung des Einflusses der UV-Stabilisatoren bezüglich der Bewitterungsbeständigkeit im QUV-B Test der untersuchten hybriden Schichten über eine längere Beanspruchung nicht getroffen werden.

Weiterhin zeigten beide Schichtsysteme, KG60 und KG61, eine sehr gute Haftung (Gt 0) unabhängig von der Bewitterungsdauer (Tab. 27 und 28). Somit wurde eine bedeutende Verbesserung im Vergleich zu den Schichten AM911 und AM921 festgestellt.

**Tabelle 27.** Visuell-phänomenologische Beurteilung der Schichten KG60 und KG61 nach dem Suntest<sup>®</sup>

| <i>Schichtsystem</i> | <i>100 h</i> | <i>200 h</i> | <i>300 h</i> | <i>400 h</i> | <i>500 h</i> |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>KG60</b>          |              |              |              |              |              |
| Risse                | keine        | keine        | keine        | keine        | keine        |
| Haftung              | Gt 0         |
| <b>KG61 (+ZTP)</b>   |              |              |              |              |              |
| Risse                | keine        | keine        | keine        | keine        | keine        |
| Haftung              | Gt 0         |

**Tabelle 28.** Visuell-phänomenologische Beurteilung der Schichten KG60 und KG61 nach dem QUV-B Test

| <i>Schichtsystem</i> | <i>100 h</i> | <i>200 h</i> | <i>300 h</i> | <i>400 h</i> | <i>500 h</i> |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>KG60</b>          |              |              |              |              |              |
| Wasserflecken        | keine        | keine        | keine        | keine        | +            |
| Risse                | keine        | +            | ++           | +++          | +++          |
| Trübung              | keine        | keine        | keine/+      | ++           | +            |
| Haftung              | Gt 0         |
| <b>KG61 (+ZTP)</b>   |              |              |              |              |              |
| Wasserflecken        | keine/+      | +            | ++           | +            | +            |
| Risse                | keine        | +            | ++           | +++          | +++          |
| Trübung              | keine        | keine        | +            | ++           | +++          |
| Haftung              | Gt 0         |

+ : wenig ; ++ : viel ; +++ sehr viel ; - : nicht gemessen.

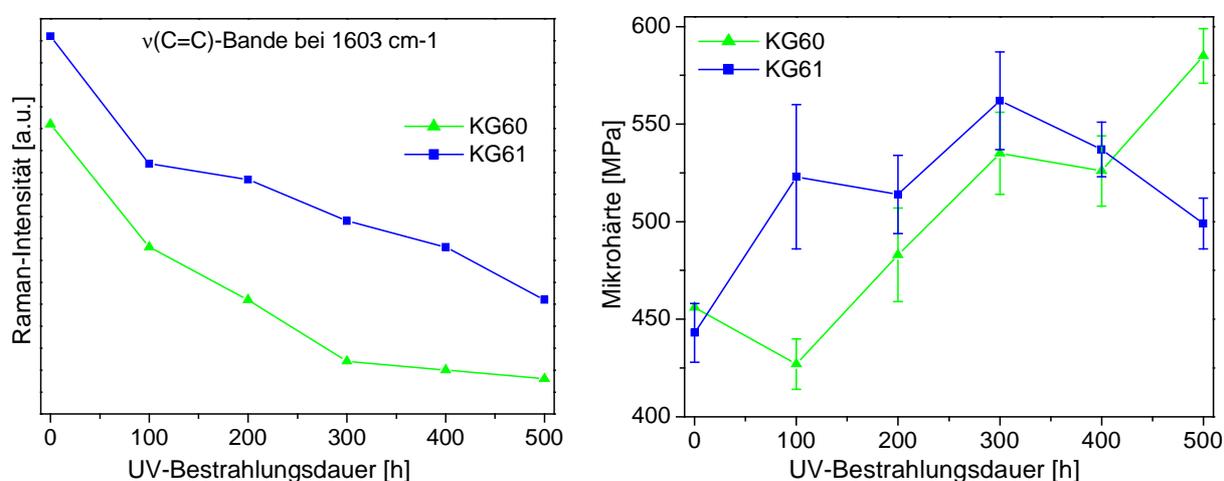
Der Einsatz von Lichtstabilisatoren führt allerdings zu einer Abnahme der Abriebfestigkeit und Mikrohärtigkeit, wie der Vergleich der unbewitterten Proben der Systeme KG60 und KG61 sowie AM911 und AM921 zeigte (Tabelle 29).

**Tabelle 29.** Vergleich der mechanischen Eigenschaften für die Schichtsysteme AM911 / AM921 und KG60 / KG61 (unbewitterte Proben).

| Schichtsystem | Substrat | Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ] | Mikrohärtigkeit [MPa] | Abrieb [%] |
|---------------|----------|--------------------------------|-----------------------|------------|
| AM911         | PMMA     | 3,6                            | $513 \pm 17$          | 2,1        |
| AM921 (+ ZTP) | PMMA     | 4,6                            | $601 \pm 11$          | 3,4        |
| KG60          | PMMA     | 3,9                            | $456 \pm 25$          | 9,0        |
| KG61 (+ZTP)   | PMMA     | 5,5                            | $443 \pm 15$          | 4,1        |

Dabei ist der Verlust an Abriebbeständigkeit bei den KG60-Schichten besonders stark. Dies könnte auf einen Weichmachereffekt zurückzuführen sein, da Lichtstabilisatoren mit langkettigen Alkylseitengruppen häufig als Weichmacher fungieren. Andererseits sind beide Parameter auch vom Polymerisationsgrad abhängig und dieser wird bei Anwesenheit eines UV-Absorbers reduziert. Deshalb sollte eigentlich die Menge an zugegebenem Photoinitiator erhöht werden, was in den vorgestellten Experimenten nicht gemacht wurde. Um dies zu überprüfen, wäre allerdings eine quantitative Bestimmung des Polymerisationsumsatzes aller untersuchten Schichtsysteme notwendig, was im Rahmen dieser Arbeit zeitlich nicht mehr möglich war. Die schlechte Abriebfestigkeit des KG60-Schichtsystems könnte jedoch ebenfalls den beobachteten starken Schichtabbau erklären.

In Abbildung 92 (rechts) sind die Mikrohärtewerte in Abhängigkeit von der Bewitterungsdauer im Suntest<sup>®</sup> für die KG60- und KG61-Schichtsysteme dargestellt.



**Abbildung 92.** Zeitabhängige Veränderung der Intensität der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande (links) und der Mikrohärtigkeit (rechts) bei der Bewitterung im Suntest<sup>®</sup>

---

Im Gegensatz zu den AM911- und AM921-Schichtsystemen wird hier eine Steigerung der Mikrohärtigkeit bei der Bewitterung im Suntest<sup>®</sup> beobachtet. Dies lässt sich mit der Intensitätsabnahme der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei  $1603\text{ cm}^{-1}$  (Vinylgruppen) korrelieren (Abb. 92, links). Die Schutzwirkung der UV-Stabilisatoren hinsichtlich der photolabilen ungesättigten Bestandteile wird somit demonstriert. Daher wird die Nachvernetzung des organischen Netzwerkes ermöglicht und demnach wird eine Mikrohärtigkeit von 600 MPa nach 500 Stunden unter UV-Bestrahlung für das System KG60 erhalten. Die im QUV-B Test bewitterten Proben waren zu beschädigt um zuverlässige Mikrohärtigkeitsmessungen durchführen zu können. Daher konnten keine Korrelationen zwischen spektralen Daten und Mikrohärtigkeit durchgeführt werden.

---

## V. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden durch den Sol-Gel-Prozeß hergestellte hybride Sole, Xerogele und Schichten mit Hilfe der Raman-Spektroskopie untersucht.

Dazu wurden zunächst die schwingungsspektroskopischen Zuordnungen für die Edukte TEOS, VTES, ATEs, GPTMS und TESSA ausgehend von Daten aus der Literatur und der in dieser Arbeit neu gewonnenen experimentellen Ergebnisse ergänzt und zusammengefasst. Temperaturabhängige Raman-Messungen haben gezeigt, dass das GPTMS zwei koexistierende Rotationsisomere im flüssigen Zustand besitzt. Dadurch konnte das Bandendublett bei  $612\text{ cm}^{-1}$  und  $643\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum des GPTMS der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  dieser zwei Rotamere zugeordnet werden. Die  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  des TESSA konnte durch eine selektive Spaltungsreaktion des Anhydridrings eindeutig der Raman-Bande bei  $650\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Darüberhinaus erfolgte die Erstellung der kompletten Schwingungszuordnungen von TESSA.

Anschließend wurde die Hydrolyse von VTES unter leicht sauren Bedingungen durch *in-situ* FT-Raman-Spektroskopie vom Sol bis zum Xerogel verfolgt. Dies ermöglichte die spektroskopische Zuordnung der Raman-Banden bei  $640\text{ cm}^{-1}$ ,  $650\text{ cm}^{-1}$  und  $672\text{ cm}^{-1}$  zu der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  der transienten Silanolspezies  $\text{ViSi}(\text{OH})_s(\text{OEt})_{3-s}$  ( $s = 1 - 3$ ). Die  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Bande der ersten Kondensationsprodukte, wie das Dimer  $\text{Si}_2\text{O}(\text{Vi})_2(\text{OEt})_4$ , erscheint bei ca.  $596\text{ cm}^{-1}$ . Es wurde beobachtet, dass mit fortschreitender Kondensation eine Verschiebung der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ -Banden der Oligomere zu niedrigeren Wellenzahlen statt findet. Die Bezeichnung der  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie [ $T^n$  für  $\text{CSi}(\text{OSi})_n(\text{OR})_{3-n}$ ,  $R = \text{H}, \text{Et}$ ;  $n = 0 - 3$ ] wurde angewandt, um die Zuordnungen der Raman-Banden des anorganischen Netzwerks zu erleichtern. Diese Banden treten in den Bereichen  $400 - 600\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ ],  $750 - 800\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$ ] und  $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{asym}}(\text{CSiO}_3)$ ] auf.

Der  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  der  $T^1$ - ( $550 - 600\text{ cm}^{-1}$ ),  $T^2$ - ( $500 - 550\text{ cm}^{-1}$ ) und  $T^3$ -Einheiten ( $460\text{ cm}^{-1}$ ) im VTES-Xerogel konnten mit Hilfe der  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Messungen jeweils ein bestimmter Raman-Bereich zugeordnet werden. Die Raman-Bande bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$  zugeordnet wird, ist dagegen weniger spezifisch für die Netzwerkkonnektivität. Es wurde jedoch beobachtet, dass diese Bande sich mit fortschreitender Kondensation zu höheren Wellenzahlen verschiebt.

Die Anwesenheit von Octavinylotasilasesquioxankristallen (OVOS) im VTES-Sol bestätigte die Bildung zyklischer Verbindungen während der Sol-Gel-Synthese. Das Mikro-Raman-Spektrum von OVOS zeigte, dass die  $\nu_{\text{asym}}(\text{CSiO}_3)$ -Banden im Bereich  $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$

(stark im IR) extrem schwach sind so dass, hauptsächlich der Bereich  $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$  eine nützliche qualitative Information über den Kondensationsgrad liefern kann.

Die Raman-Untersuchungen an verschiedenen VTES / TEOS-Xerogelen haben ergeben, dass mit zunehmendem TEOS-Anteil die  $\nu_{\text{sym}}(\text{XSiO}_3)$ -Bande ( $X = \text{C}$  bzw.  $\text{O}$ ) stets zu höheren Wellenzahlen verschoben wird. Diese Raman-Bande (sogenannte  $\text{T}^3/\text{Q}^3$ -Bande) ist damit charakteristisch für ein homogenes hybrides  $\text{Q}^3$ - und  $\text{T}^3$ -Einheiten umfassendes Netzwerk.

Der zweite Teil dieser Arbeit richtete sich auf konfokale Raman-mikrospektroskopische Untersuchungen hybrider Schichten bezüglich der anorganischen und organischen Vernetzung. Zunächst wurden einige Polymersubstrate untersucht, die für abriebfeste Schichtenanwendungen in Frage kommen. Solche Substrate weisen keine störende Fluoreszenz auf, produzieren aber eigene starke Banden über den ganzen Raman-Bereich oder zumindest in einem der beiden zu untersuchenden Raman-Bereiche:  $200 - 800 \text{ cm}^{-1}$  und  $1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ . Glasobjektträger in Reinweißqualität zeigen in diesen Bereichen keine Banden und können deshalb für routinemäßige Raman-Untersuchungen herangezogen werden.

Es wurde experimentell festgestellt, dass die axiale Auflösung eines konfokalen Raman-Mikrospektrometers tatsächlich niedriger ist als bisher in der Literatur angenommen wurde. So zeigte sich, dass eine scharfe Diskriminierung zwischen Substrat und Schicht mit zunehmender Schichtdicke immer schwieriger wird.

Bei Mikro-Raman-Untersuchungen an zwei Schichtsystemen (VTES / TEOS und GPTMS / TESSA) hat sich herausgestellt, dass die Schwingungsmoden des anorganischen Netzwerks im niederfrequenten Raman-Bereich ( $200 - 800 \text{ cm}^{-1}$ ) leicht detektierbar sind. Die Lage der charakteristischen  $\text{T}^3/\text{Q}^3$ -Bande bei ca.  $480 \text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum der UV-gehärteten Probe deutet allerdings auf einen niedrigeren Kondensationsgrad hin, als beim langsam luftgetrockneten Xerogel ( $\text{T}^3/\text{Q}^3$ -Bande bei ca.  $460 \text{ cm}^{-1}$ ), was mit Hilfe von  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Messungen bestätigt wurde. Darüber hinaus konnte Raman-mikrospektroskopisch festgestellt werden, dass die UV-gehärteten Schichten einen höheren Kondensationsgrad als die gleich behandelten Volumenproben aufweisen. Quantitative Aussagen hinsichtlich des anorganischen Kondensationsgrades konnten aufgrund der Komplexität der Raman-Spektren und der schwachen Bandenintensitäten im aussagekräftigen Bereich  $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$  jedoch nicht getroffen werden. An einem praktischen Beispiel wurde gezeigt, dass die gewonnenen Raman-spektroskopischen Erkenntnisse für die Erforschung und die Lösung von Vernetzungsproblemen bei der Solentwicklung durchaus hilfreich sein können.

Nach einem kurzen Überblick der Mechanismen der organischen Vernetzung wurden zunächst GPTMS-basierende Schichtsysteme durch Raman-Mikrospektroskopie untersucht.

Die quantitative Auswertung des Umsetzungsgrades erfolgte nach einer Bandenanalyse auf Basis der charakteristischen Raman-Bande des Epoxidrings bei  $1256\text{ cm}^{-1}$  (Ringatmungsschwingung). Es stellte sich heraus, dass die Polyadditionsreaktion der Epoxygruppen zu Polyethylenoxid-Ketten nur sehr begrenzt stattfindet. Dagegen ist die Anhydridhärtung unter den gleichen Bedingungen deutlich effizienter. Diese Ergebnisse weichen stark von den bisherigen Studien ab, welche an Volumenproben durchgeführt wurden und zeigten, dass die Polymerisation dabei nahezu vollständig erfolgte. Daher können die an Volumenproben erhaltenen Ergebnisse, in Bezug auf die Kondensation und die organische Vernetzung, nicht auf die entsprechenden Schichten übertragen werden.

Eine Verlängerung der Härtingszeit führt zu höheren Umsetzungsgraden der Epoxygruppen; eine Erhöhung der Härtingstemperatur dagegen zur Zersetzung Letzterer. Dabei konnten die Halbwertsbreite der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  und die Intensität der  $\nu(\text{COC})$ -Bande bei  $1105\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1096\text{ cm}^{-1}$  als Charakteristika der polyester- bzw. polyetherartigen Vernetzung herangezogen werden.

Bei allen untersuchten UV-härtbaren Schichtsystemen konnte der Umsetzungsgrad ebenfalls mittels einer Bandenanalyse der reaktiven Gruppen bei  $1600 - 1640\text{ cm}^{-1}$  erfolgreich ermittelt werden. Die Reaktivität der ungesättigten Gruppen, wenn sie einer radikalischen Polymerisation ausgesetzt sind, folgt der Reihe:  $\text{ATES} < \text{VTES} < \text{Acrylat}$ . Der Umsetzungsgrad der Vinylgruppen liegt in der Regel bei ca. 25 Prozent, der der Acrylatgruppen bei ca. 65 Prozent (TMPTA und DPEPA) und ca. 90 Prozent (HDDA) nach 20 Sekunden UV-Härtung. Eine Verlängerung der Härtingszeit oder ein Zusatz von Zirkon-tetrapropylat führt zu einer Erhöhung des Umsetzungsgrades um ca. 10 Prozent.

Die Thiol-En-Addition bei den VTES / MPTMS-Schichtsystemen führt zu höheren Umsetzungsgraden der Vinylgruppen bei gleichen Bedingungen. Die Kinetik der Polymerisationsreaktion spielt eine entscheidende Rolle bei der Vollständigkeit der organischen Vernetzung spielt.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit richtete sich auf die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften von hybriden Schichten und deren Korrelation mit spektroskopischen Daten. Im Falle der auf GPTMS basierenden Schichtsysteme demonstrierte die chemische Variation der beteiligten Komponenten, dass die organische Vernetzung und das anorganische Netzwerk stark miteinander wechselwirken. Somit entsteht ein Synergieeffekt, welcher der hybridpolymeren Schicht ihre mechanische Beständigkeit, insbesondere ihre hohe Mikrohärtigkeit, verleiht.

---

Erwartungsgemäß ermöglichte der Zusatz von kolloidalem  $\text{SiO}_2$  zu den Solzusammensetzungen eine Erhöhung der Mikrohärtigkeit. Dementsprechend führte der Zusatz einer rein organischen Härterkomponente (BSA) dagegen zu einer drastischen Verschlechterung der Mikrohärtigkeit, wahrscheinlich weil diese nicht an das anorganische Netzwerk gebunden war und somit zur geringeren organischen Vernetzung führte.

Am Beispiel der UV-härtbaren Schichtsysteme auf VTES-Basis konnte gezeigt werden, dass der Zusatz eines linearen organischen Acrylats wie HDDA ebenfalls die Mikrohärtigkeit der hybriden Schicht verringert. Dagegen stieg die Mikrohärtigkeit der Schichtsysteme, die mehrfach verzweigte Acrylate beinhalten (TMPTA, DPEPA). Der Zusatz von DPEPA konnte z. B. die Mikrohärtigkeit der Basisformulierung von 263 MPa auf 461 MPa steigern. Das hybride VTES / DPEPA-Schichtsystem, das zusätzlich Zirkon-tetraäthylat beinhaltet, besaß die höchste Mikrohärtigkeit (600 MPa).

Alle thermisch gehärteten hybriden Schichten weisen eine sehr hohe Abriebfestigkeit sowie eine sehr gute Adhäsion auf Glas, PMMA und Polycarbonaten (PC und CR39<sup>®</sup>) auf, was ihren Einsatz als kratzfeste Schichten nahelegt. Die UV-härtbaren Schichtsysteme weisen zwar eine hohe Abriebfestigkeit auf, haften aber schlecht auf Polycarbonaten. Die haftungs- / enthaftungsrelevanten Vorgänge spielen sich an der Grenzflächen oder einer Interphase geringer Ausdehnung statt ( $\ll 1 \mu\text{m}$ ) und können daher Raman-mikrospektroskopisch nicht erfasst werden. Daher wurden Querschnitte der betroffenen Schichtsysteme auf PMMA und PC angefertigt, um sie anschließend mittels Elektronenmikroskopie zu untersuchen. Die Aufnahmen zeigten deutlich, dass die schlechte Haftung auf PC auf die unzureichende Benetzung der Schicht auf dem Substrat zurückzuführen ist. Weiterhin konnte mit Hilfe der TEM-Aufnahmen festgestellt werden, dass der Zusatz von HDDA zur Bildung einer Interdiffusionsschicht ( $0,5 \mu\text{m} < d < 1,0 \mu\text{m}$ ) im PC führt und somit als Haftvermittler fungiert.

Schließlich stellte sich heraus, dass die Mikrohärtigkeit mit den Raman-spektroskopischen Daten verknüpft werden kann. Die durch die Bandenanalysen berechneten Umsetzungsgrade konnten mit den Mikrohärtigkeitswerten in Abhängigkeit der Härtungsdauer für verschiedene hybride Schichtsysteme korreliert werden. Bei allen Schichtsystemen zeigte sich eine starke Abhängigkeit von Mikrohärtigkeit und Härtungsdauer, so dass in der Regel eine Verlängerung der Härtungsdauer die organische Vernetzung erhöhte und sich so auf die Mikrohärtigkeit der Schichten positiv auswirkte.

Es wurde beobachtet, dass die hybriden VTES / MPTMS-Schichtsysteme, die durch die Thiol-En-Addition gehärtet wurden, die höchsten Umsetzungsgrade von Vinylgruppen und

die höchste Mikrohärtigkeit im Vergleich mit den VTES-Basisformulierungen aufweisen. Für die UV-härtbaren Schichtsysteme spielt die Kinetik der Härtingsreaktion eine grosse Rolle, da die Polymerisation im wesentlichen in den ersten 20 Sekunden stattfindet.

Die Untersuchungen der Bewitterungsbeständigkeit beschränkten sich auf zwei UV-härtbare Schichtsysteme auf VTES / TEOS-Basis, mit und ohne Einsatz von Lichtstabilisatoren. Ziel war es, die durch die künstliche Bewitterung (Suntest<sup>®</sup> und QUV-B Test) verursachten strukturellen Änderungen in den hybriden Schichten spektroskopisch zu detektieren. Dabei konnte erwartungsgemäss keine Veränderung im Raman-Bereich der charakteristischen  $T^3/Q^3$ -Bande des anorganischen Netzwerkes festgestellt werden. Die Mikro-Raman-Spektren zeigten dagegen, dass zunächst die organischen Komponenten der hybriden Schicht angegriffen und geschädigt werden. Diesbezüglich konnte z. B. die Intensitätszunahme der  $\nu(C=O)$ -Bande bei ca.  $1735\text{ cm}^{-1}$ , welche auf die Photooxidation der organischen Komponenten hinweist, mit zunehmender Bewitterungsdauer beobachtet werden. Weiterhin konnte die Intensitätszunahme der  $\nu(C=O)$ -Bande mit der Vergilbung der hybriden Schichten korreliert werden. Gleichzeitig wurde eine Abnahme der Mikrohärtigkeit gefunden, die auf die Depolymerisation des hybriden Netzwerkes mit zunehmender Bewitterungsdauer hinweist. Komplettes Schichtversagen (Risse, Trübung, Delamination) trat bei allen nicht stabilisierten Systemen auf PMMA und PC nach 200 Stunden im QUV-B Test auf.

Obgleich der Zusatz von Lichtstabilisatoren und UV-Absorbern zu einer erhöhten Initialverfärbung führte, konnte die Vergilbung der hybriden Schichten bei Bewitterung dadurch deutlich vermindert werden. In den Mikro-Raman-Spektren der entsprechenden Schichtsysteme wurde eine geringere Intensitätszunahme der  $\nu(C=O)$ -Bande nach der künstlichen Bewitterung beobachtet, der Schutzeffekt dieser Additive auf die organischen Komponenten des hybriden Netzwerkes somit spektroskopisch bestätigt.

Die Anwesenheit von Additiven führte zu niedrigeren Mikrohärtigkeiten. Organische Zusätze dieser Art fungieren oft als Weichmacher und können die organische Vernetzung zunächst behindern. Die beobachtete Nachvernetzung der Restmonomere im Sun-Test und die damit verbundene Steigerung der Mikrohärtigkeit bestätigen dies. Ein weiterer, daraus folgender Nachteil ist der grosse Verlust an Abriebfestigkeit bei den Schichtsystemen, die kein Zirkontetrapropylat beinhalten. Die Entstehung von Rissen und Trübungen war hier aber weniger ausgeprägt, als ohne Einsatz von Additiven. Das Adhäsionsverhalten der hybriden Schichten liess sich dadurch ebenfalls deutlich verbessern.

Einige der in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse wurden in Fachzeitschriften veröffentlicht [283-286].

## SUMMARY

The present work deals with the Raman spectroscopic study of hybrid coating formulations prepared by the sol-gel process.

First the vibrational spectroscopic assignments are presented for the precursors TEOS, VTES, ATES, GPTMS and TESSA based on the literature data, completed with new experimental data that were acquired during this work.

Temperature dependent Raman spectroscopic measurements have shown that two rotation isomers may coexist for GPTMS in the liquid phase. The doublet at  $643\text{ cm}^{-1}$  and  $612\text{ cm}^{-1}$  that is observed in the Raman spectrum of GPTMS could therefore be assigned to the  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  of these two rotamers. The selective cleavage of the anhydride ring of TESSA allowed the clear identification of its  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  vibration at  $650\text{ cm}^{-1}$ . Moreover the vibrational assignment of TESSA was completed.

The hydrolysis of VTES under weak acidic conditions was followed from the sol to the xerogel state by means of *in-situ* FT-Raman spectroscopy. This allowed the Raman spectroscopic identification of the transient silanol species  $\text{ViSi}(\text{OH})_s(\text{OEt})_{3-s}$  ( $s = 1 - 3$ ) giving rise to  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  bands at  $640\text{ cm}^{-1}$ ,  $650\text{ cm}^{-1}$ , and  $672\text{ cm}^{-1}$ , respectively. The  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  of the first condensed products, such as the dimer  $\text{Si}_2\text{O}(\text{Vi})_2(\text{OEt})_4$  appears at about  $596\text{ cm}^{-1}$ . It was observed that, with the condensation proceeding, the  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  bands of the siloxane oligomers were constantly shifting towards lower wavenumbers. The notation commonly used in  $^{29}\text{Si}$  solid state NMR spectroscopy was employed [ $\text{T}^n$  for  $\text{CSi}(\text{OSi})_n(\text{OR})_{3-n}$ ,  $\text{R} = \text{H, Me oder Et}$ ;  $n = 0 - 3$ ] in order to facilitate the vibrational assignments for inorganic network bands. These may appear in three domains of the Raman spectrum:  $400 - 600\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$ ],  $750 - 800\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$ ] and  $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{asym}}(\text{CSiO}_3)$ ].

The  $\nu_{\text{sym}}(\text{CSiO}_3)$  bands of the  $\text{T}^1$  ( $550 - 600\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{T}^2$  ( $500 - 550\text{ cm}^{-1}$ ) and  $\text{T}^3$  ( $460\text{ cm}^{-1}$ ) units in a VTES xerogel were assigned in the Raman spectrum with the help of  $^{29}\text{Si}$  solid state NMR measurements. The Raman band at about  $800\text{ cm}^{-1}$  assigned to the  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}_3\text{SiC})$  seems not to be very characteristic of the inorganic network connectivity. However, it was observed that with proceeding condensation, this band was shifting towards higher wavenumbers.

The formation of cyclic compounds during the sol-gel process could be confirmed with the apparition of octavinyl octasilasesquioxane crystals (OVOS) in the VTES sol. The Raman spectrum of OVOS showed that the  $\nu_{\text{asym}}(\text{CSiO}_3)$  bands within  $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$  (strong in

IR) are extremely weak in the Raman spectrum, so that only the range 400 – 600  $\text{cm}^{-1}$  could give an useful qualitative information about the condensation.

The study of several VTES / TEOS xerogels showed that with an increasing amount of TEOS, the  $\nu_{\text{sym}}(\text{XSiO}_3)$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{O}$ ) band was shifting towards higher wavenumbers. This band ( $\text{T}^3/\text{Q}^3$  band) may be considered to be characteristic of a homogeneous hybrid network comprising  $\text{Q}^3$  and  $\text{T}^3$  units.

The second part of this work deals with the confocal Raman microscopic study of the inorganic condensation and organic cross-linking of hybrid coatings. For this purpose several polymeric substrates were studied that may be taken into consideration for scratch-resistant coating applications. These substrates do not produce fluorescence but their own vibrational modes give rise to strong Raman bands that appear in at least one of the interesting regions of the Raman spectrum i.e., 200 – 800  $\text{cm}^{-1}$  and 1200 – 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Glass slides do not present such spectral interferences and may be used for routine Raman measurements.

It was experimentally demonstrated that the axial resolution of the confocal Raman microspectrometer is actually lower than usually claimed in the literature. As a consequence, a sharp discrimination between substrate and coating gets more difficult with increasing coating thickness.

The confocal Raman microscopic study of two coating systems (VTES / TEOS and GPTMS / TESSA) on glass slides showed that the vibrational modes of the inorganic network may be detected in the low wavenumber region (200 – 800  $\text{cm}^{-1}$ ). The position of the characteristic  $\text{T}^3/\text{Q}^3$  band at about 480  $\text{cm}^{-1}$  for the UV-cured samples indicates a lower inorganic condensation as compared to the air-dried xerogel ( $\text{T}^3/\text{Q}^3$  band at 460  $\text{cm}^{-1}$ ). This was confirmed by means of the corresponding  $^{29}\text{Si}$  solid state NMR spectra. Besides, the micro-Raman spectra of the UV-cured samples interestingly showed a higher degree of condensation in the coatings as compared to the bulk samples. Because of the complexity and the weak intensity of the Raman bands in the relevant region at 400 – 600  $\text{cm}^{-1}$ , a quantitative determination of the degree of condensation was actually prevented. However, a Raman microscopic measurement of a prototypical coating system demonstrated that qualitative spectral information about the status of the condensation is available and may help to investigate and solve the condensation problems during development of coating sols.

After a reminder of the mechanisms involved in the organic cross-linking of epoxy-based systems, the thermally cured coating system containing GPTMS was first studied. The analysis of the characteristic Raman band of the epoxy groups at 1256  $\text{cm}^{-1}$  (ring-breathing mode) may be used to calculate the conversion of the epoxy groups. The conversion of the

epoxy groups through a thermal polyaddition, supposed to form polyethylenoxide chains, was found to be very low. In contrast to that, the thermal curing in the presence of an anhydride (TESSA) was much more efficient under the same conditions. These results stand out against former studies that were undertaken with bulk samples, where high degrees of polymerisation were observed. Therefore, it must be pointed out that the state of condensation and organic cross-linking in thin coatings must not be derived from the spectral results obtained for the corresponding bulk samples. Organic cross-linking and condensation are actually lower in thin films as compared to the bulk samples.

By extension of the curing time the conversion of the epoxy groups is increased for the thermally cured coating systems, but a higher curing temperature destroys them partially. Two spectroscopic features were identified that are characteristic for the polyester-like cross-linked hybrid network: the half width of the  $\nu(\text{C}=\text{O})$  band at  $1735\text{ cm}^{-1}$  and the  $\nu(\text{COC})$  Raman band intensities at  $1105\text{ cm}^{-1}$  (or  $1096\text{ cm}^{-1}$  for the polyethylenoxide cross-links).

The conversion of the unsaturated groups may be calculated for all UV-cured coating systems with the help of their corresponding Raman bands appearing within  $1400 - 1650\text{ cm}^{-1}$ . The reactivity of the unsaturated groups towards radical polymerisation was found to follow the series:  $\text{ATES} < \text{VTES} < \text{acrylate}$ . The conversion after a 20 s curing step reaches about 25 percent for the vinyl groups of VTES, 65 percent for the acrylates TMPTA and DPEPA and 90 percent for the acrylate HDDA. The extension of the curing time up to 60 s or the addition of zirconium tetrapropoxide also lead to a 10 percent increase of the conversion.

In comparison, the thiol / ene addition (VTES / MPTMS coatings) leads to a higher conversion degree of the vinyl groups under the same curing conditions. This result shows that the kinetics of the polymerisation reaction employed has a decisive influence on the completeness of the organic cross-linking.

A further part of this work aimed at the investigation of the mechanical properties of the hybrid films. In case of GPTMS containing coating sols, it was proceeded with some variation of the chemical formulation, which finally revealed a strong coupling effect existing between organic cross-linking and inorganic network. This synergic effect is undoubtedly responsible for the mechanical resistance and, in particular, for the high micro-hardness of the hybrid coatings.

As expected, the addition of colloidal  $\text{SiO}_2$  to the coating formulations resulted in an increase of the micro-hardness, presumably because it contributes to the reinforcement of the inorganic network. Accordingly, the drasting decrease of the micro-hardness observed after the addition

---

of a purely organic anhydride hardener (BSA) is probably due to the lack of organic cross-links with the inorganic network.

The decisive influence of the cross-link type was also supported by the fact that the addition of a linear acrylate (HDDA) to a UV-curable coating system containing VTES resulted in a decrease of the micro-hardness as well. In contrast, coating systems that contain polyfunctional branched acrylates (TMPTA, DPEPA) may reach very high micro-hardnesses. The addition of DPEPA to the basic VTES coating formulation raised the micro-hardness from 263 to 461 MPa. The highest micro-hardness – 600 MPa – was obtained for a hybrid VTES / DPEPA coating that contained zirconium tetrapropoxide.

All the thermally curable coatings were highly resistant against abrasion and generally possess very good adhesion properties on glass, PMMA, and polycarbonate, so that they have a great potential for scratch-resistant coating applications. UV-curable coating systems, while having a good abrasion resistance as well, showed poor adhesion on polycarbonate. Adhesion relevant processes occur at the interface or in a region of small dimension ( $\ll 1 \mu\text{m}$ ), thus are not accessible through Raman microspectroscopy. For this reason, cross-cuts and ultramicrotomed UV-cured coatings on PMMA and PC were made and subjected to SEM and TEM, respectively. The micrographs showed that the lack of adhesion on polycarbonate was essentially due to the poor wettability of the coating sol on the polycarbonate substrate. The TEM micrographs of coating systems containing HDDA showed the presence of an interpenetrating layer ( $0,5 \mu\text{m} < d < 1,0 \mu\text{m}$ ) that is considered to be responsible for the good adhesion on polycarbonate.

Finally, it was found that the micro-hardness may be correlated with the Raman spectroscopic data, the quantitative estimation of the organic cross-linking degree being a function of the curing conditions and chemistry for any studied hybrid coating system. A strong dependence between the micro-hardness and the curing time was noted, so that an increase of the curing time actually led to an extension of the organic cross-linking and, thus enhancing the micro-hardness of the coating.

The VTES / MPTMS coating systems, which undergo a thiol / ene addition under UV-curing, present the highest vinyl group conversion as well as the highest micro-hardness as compared to the basic VTES coating formulation. Therefore, it is again pointed out that the kinetics of the curing reaction is very important as the organic cross-linking mainly takes place during the first 20 s, which was demonstrated by the correlation of micro-hardness, conversion of the reactive groups and curing time.

---

The investigations on the weathering stability of the hybrid coatings were restricted to two UV-curable VTES / TEOS systems, with and without addition of light stabilisers and UV-absorbers. The aim of this part was to study the structural modifications occurring in a hybrid network after exposition in artificial weathering devices (Suntest and QUV-B test). No significant changes were observed in the spectral regions characteristic of the inorganic network vibrational modes. It was therefore concluded that mainly the organic cross-links would be affected and damaged through the accelerated weathering. This assumption was supported by the increase of the  $\nu(\text{C}=\text{O})$  band intensity at about  $1735\text{ cm}^{-1}$  observed with increasing weathering time. This band is indicative of the photo-oxidation of the hydrocarbon cross-links. Its behaviour was correlated with the increasing yellowing of the coating. Finally, the extended weathering leads to the loss of the micro-hardness presumably due to depolymerisation. Complete damage of the unstabilized coatings applied on PMMA and PC (apparition of cracks, turbidity, loss of adhesion) was observed after 200 h in the QUV-B test. The addition of light stabilizers and UV-absorbers clearly reduced the yellowing through artificial weathering even if these additives contribute to a higher initial discolouration as compared to the basic coating formulations. The micro-Raman spectra showed a relatively lower increase of the  $\nu(\text{C}=\text{O})$  band intensity, which demonstrated the efficiency of the additives to protect the organic cross-links against photodegradation. Moreover, a post-curing was observed during the weathering (decrease of the  $\nu(\text{C}=\text{C})$  Raman band intensities) that was accompanied by an increase of the micro-hardness.

The presence of the stabilizers led to lower initial micro-hardness of the hybrid coatings. Organic additives of this type often act as plasticizers and may hinder the radical polymerisation. The observed post-curing effect supports this thesis. Another disadvantage is a certain loss of scratch-resistance for those coating systems that did not contain zirconium tetrapropoxide. However, the formation of cracks and turbidity was slightly reduced in this case. Also, the adhesion could significantly be improved so that a positive influence could be concluded for the light stabilizers and UV-absorbers.

Some of the results presented in this work have already been published [283-286].

---

## VI. EXPERIMENTELLER TEIL

## VI-1. Chemikalien und Substrate

## VI-1.1. Silane und Metallalkoxide

| <i>Namen und Abkürzungen</i>                    |        | <i>Formel</i>                                                    | <i>M</i><br>[g / mol] | <i>Reinheit</i><br>[%] | <i>Lieferant</i> |
|-------------------------------------------------|--------|------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------|
| 3-Aminopropyltriethoxysilan                     | APTES  | C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> NSi                | 221,37                | 98                     | ABCR             |
| 3-Aminopropyltrimethoxysilan                    | APTMS  | C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> NSi                | 179,34                | 98                     | ABCR             |
| Allyltriethoxysilan                             | ATES   | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> Si                 | 204,34                | 97                     | ABCR             |
| Dimethyldiethoxysilan                           | DMDES  | C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> Si                 | 148,28                | 99                     | ABCR             |
| Diphenyldiethoxysilan                           | DPhDES | C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si                | 272,42                | 97                     | ABCR             |
| 3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan               | GPTMS  | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> Si                 | 236,34                | 98                     | ABCR             |
| 3-Glycidoxypropyl-triethoxysilan                | GPTES  | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> Si                | 278,36                | 98                     | ABCR             |
| 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan                | MEPTMS | C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> SSi                | 196,36                | 98                     | ABCR             |
| 3-(Trichlorsilyl)-propylmethacrylat             | TSCM   | C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Si | 261,71                | 98                     | ABCR             |
| 3-Methacryloxy-propyltrimethoxysilan            | MPTMS  | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> Si                | 248,35                | 98                     | ABCR             |
| Methyltriethoxysilan                            | MTES   | C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si                 | 178,31                | 98                     | Fluka            |
| Phenyltrimethoxysilan                           | PhTMS  | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> Si                 | 198,30                | 98                     | ABCR             |
| 3-(Triethoxysilyl)-propylbernsteinsäureanhydrid | TESSA  | C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> Si                | 304,40                | 95                     | Wacker           |
| Tetraethoxysilan                                | TEOS   | C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si                 | 208,33                | 99,9                   | Fluka            |
| Trimethoxysilan                                 | TMS    | C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> Si                 | 122,20                | 95                     | Aldrich          |
| Trimethylethoxysilan                            | TMES   | C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> OSi                               | 118,25                | 98                     | Fluka            |
| Methyltrimethoxysilan                           | MTMS   | C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> Si                 | 136,22                | 98                     | Fluka            |
| Ethyltrimethoxysilan                            | ETMS   | C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> Si                 | 150,24                | 98                     | Fluka            |
| Propyltrimethoxysilan                           | PTMS   | C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> Si                 | 164,26                | 98                     | ABCR             |
| Vinyltriethoxysilan                             | VTES   | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si                 | 190,32                | 98                     | Fluka            |
| Zirkonium-tetrapropylat                         | ZTP    | C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Zr                | 327,58                | ~73                    | Aldrich          |

Sämtliche Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Zur Hydrolyse der Alkoxide wurde vollentsalztes Wasser verwendet.

### VI-1.2. Sonstige Chemikalien und Additive

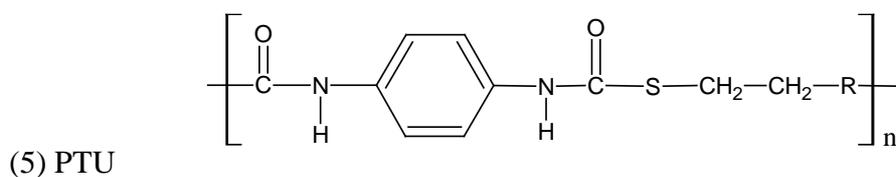
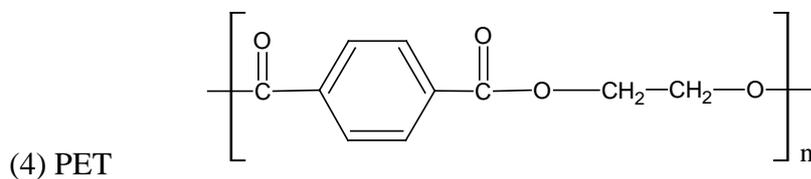
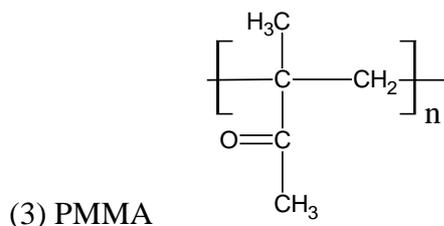
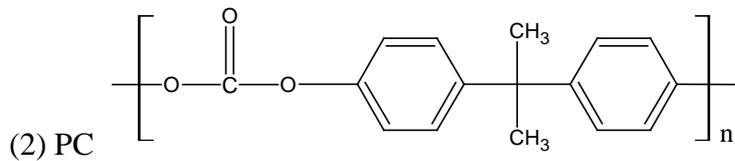
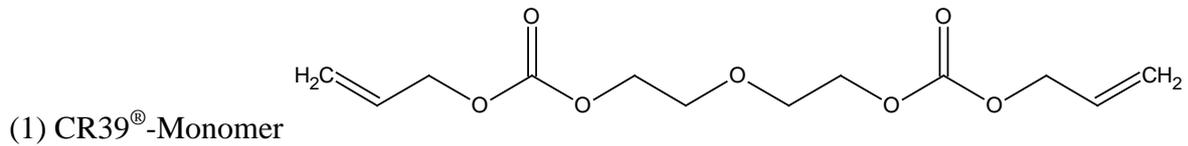
| <i>Name / Handelsname<br/>(Abkürzung)</i>  | <i>Formel</i>                                                                                                                  | <i>M<br/>[g/mol]</i> | <i>Reinheit<br/>[%]</i> | <i>Verwendung</i> | <i>Lieferant</i> |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------|------------------|
| Dipentaerythritol-<br>Pentaacrylat (DPEPA) | C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> O <sub>12</sub>                                                                                | 524,32               | 95                      | Additive          | Sartomer         |
| Hexandioldiacrylat<br>(HDDA)               | C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>                                                                                 | 226,27               | 95                      | Additive          | Sartomer         |
| Trimethylolpropan-<br>triacrylat (TMPTA)   | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>                                                                                 | 296,32               | 95                      | Additive          | Sartomer         |
| BYK301 <sup>®</sup>                        |                                                                                                                                |                      |                         | Verlaufsmittler   | BYK              |
| Irgacure 184 <sup>®</sup> (I184)           | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>                                                                                 | 204,30               | 99                      | Photoinitiator    | Ciba             |
| Irgacure 907 <sup>®</sup> (I907)           | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> NS                                                                              | 279,40               | 99                      | Photoinitiator    | Ciba             |
| Tinuvin 123 <sup>®</sup> (T123)            | C <sub>44</sub> H <sub>108</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>                                                                 | ~ 737                | 99                      | UV-Stabilisator   | Ciba             |
| Tinuvin 400 <sup>®</sup> (T400)            | C <sub>40</sub> H <sub>53</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub><br>C <sub>41</sub> H <sub>55</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> | 639,53<br>652,54     | 85                      | UV-Absorber       | Ciba             |
| Essigsäure (ES)                            | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>                                                                                   | 60,05                | 99,5                    | Ligand            | Fluka            |
| Salzsäure (HCl)                            | HCl                                                                                                                            | 36,51                | 37                      | Katalysator       | Fluka            |
| N-Methylimidazol (MI)                      | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>                                                                                   | 82,11                | 98                      | Katalysator       | Fluka            |
| Bernsteinsäureanhydrid<br>(BSA)            | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>                                                                                   | 100,08               | 99                      | Härter            | Fluka            |

| <i>Name / Handelsname<br/>(Abkürzung)</i>                                 | <i>Formel</i>                       | <i>M<br/>[g/mol]</i> | <i>Feststoffgehalt<br/>[%]</i> | <i>Verwendung</i> | <i>Lieferant</i> |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|
| Ludox TM50 <sup>®</sup> (TM50)<br>kolloidale SiO <sub>2</sub> -Suspension | SiO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O | 36,04                | 50                             | Additive          | Grace<br>Davison |

### VI-1.3. Substrate

PC und PMMA wurden als 10 x 10 cm<sup>2</sup> Platten bezogen und jeweils in 3 gleiche Teile mit Hilfe einer Bandsäge geschnitten. CR39<sup>®</sup> – das nicht zersägt werden kann (das Substrat zerbricht) – wurde in Objektträgergröße oder in Form von 5 x 10 cm<sup>2</sup> Platten bezogen.

| <i>Substrat</i>                                            | <i>Hersteller</i> | <i>Struktur</i>                                         | <i>Stärke [mm]</i> |
|------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------|--------------------|
| Glasobjektträger (OT)<br>reinweiß (RW)/ halbweiß (HW)      | Marienstein       | Sodakalkglas                                            | 1,0                |
| Kieselglas-Objektträger (QOT)                              | Alfa Aesar        | SiO <sub>2</sub>                                        | 1,0                |
| Poly(diethylenglycolbisallylcarbonat) (CR39 <sup>®</sup> ) | Intercast         | (1)                                                     | 1,0                |
| Bisphenol-A-Polycarbonat (PC)                              | -                 | (2)                                                     | 2,0                |
| Polymethylmethacrylat (PMMA)                               | -                 | (3)                                                     | 2,0                |
| Polypropylen (PP)                                          | -                 | -[CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )] <sub>n</sub> - | Folie              |
| Poly(ethylterephthalat) (PET)                              | -                 | (4)                                                     | Folie              |
| Poly(thiourethan) (PTU)                                    | -                 | (5)                                                     | 2,0                |



Messparameter der Raman-mikrospektroskopischen Untersuchungen an den Substraten:

| <i>Substrat</i>            | <i>Laser</i>   | <i>Objektiv</i> | <i>Grating</i> | <i>Slit</i>       | <i>Hole</i>        | <i>Messzeit</i> |
|----------------------------|----------------|-----------------|----------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| OT (HW)                    | 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 $\mu\text{m}$ | 150 $\mu\text{m}$  | 20 x 15 s       |
| OT (RW)                    | 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 $\mu\text{m}$ | 150 $\mu\text{m}$  | 20 x 15 s       |
| QOT                        | 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 $\mu\text{m}$ | 200 $\mu\text{m}$  | 5 x 60 s        |
| CR39 <sup>®</sup> -Polymer | 633 nm (He-Ne) | x 100           | 1800 l/mm      | 100 $\mu\text{m}$ | 1000 $\mu\text{m}$ | 1 x 60 s        |
| PC                         | 633 nm (He-Ne) | x 100           | 1800 l/mm      | 100 $\mu\text{m}$ | 300 $\mu\text{m}$  | 1 x 30 s        |
| PMMA                       | 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 $\mu\text{m}$ | 400 $\mu\text{m}$  | 30 x 30 s       |
| PP                         | 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 $\mu\text{m}$ | 100 $\mu\text{m}$  | 2 x 120 s       |
| PET                        | 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 $\mu\text{m}$ | 500 $\mu\text{m}$  | 10 x 40 s       |
| PTU                        | 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 $\mu\text{m}$ | 500 $\mu\text{m}$  | 20 x 30 s       |

## VI-2. Spektroskopische Methoden

### VI-2.1. FT-Raman-Spektroskopie

Eingesetzt wurde ein FT-Raman-Spektrometer der Firma Bruker (Modell RFS100), das mit einem Nd-YAG-Laser ( $\lambda_a = 1064 \text{ nm}$ , Klasse 4) ausgerüstet ist, der eine maximale Ausgangsleistung von 500 mW liefert. Der verwendete Ge-Detektor wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Die Probenkammer konnte optional mit einer temperierbaren Messzelle ausgerüstet werden, die auch über einen Rührmotor verfügte. Als Probenbehälter wurden 4 ml-Gefäße aus Borosilicatglas mit Schraubverschluss eingesetzt. Die Messungen wurden in 180°-Geometrie durchgeführt. Die spektrale Auflösung betrug  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Eine Standardmessung umfasste 100 Scans. Die Aufnahme eines FT-Raman-Spektrums dauerte somit ca. 3 Minuten.

Mit Hilfe des eingebauten Polarisators, waren auch polarisierte Messungen möglich. Der Polarisator wurde über die vorhandene Software OPUS (Bruker) motorisch in die 0°- oder die 90°-Position gesteuert. Für die Polarisationsmessungen waren 200 Scans notwendig. Für eine Raman-Bande wurden somit zwei Intensitäten ermittelt, deren Quotient ( $I_{//}/I_{\perp}$ ) den Polarisationsgrad ( $\rho$ ) der entsprechenden Schwingungsmode ergibt.

Die Messungen bei 77 K wurden mittels eines mit einem Messfenster ausgestatteten Isoliergefäßes (Dewar), der mit flüssigem Stickstoff gefüllt wurde, durchgeführt. Der Probenbehälter wurde darin so angebracht, dass nur sein Boden in Kontakt mit dem flüßigen

Stickstoff kam. Nach einer mehrminütigen Wartepause, die dazu diente, das Temperaturgleichgewicht zu erreichen, wurde die Messung (200 Scans) durchgeführt.

### VI-2.2. Konfokale Mikro-Raman-Spektroskopie

Ein konfokales Mikro-Raman-Spektrometer (Model LabRam) der Firma Horiba (vorh. Jobin-Yvon) ausgerüstet mit drei Anregungslaser wurde eingesetzt.

Nach der Einschaltprozedur des Mikro-Raman-Spektrometers wurden zunächst *slit* (erste Lochblende), *hole* (konfokale Lochblende) und *grating* (Strahlteiler) initialisiert. Diese Prozedur wird von der Software (LabSpec 3.01c von Dilor / Reims Universität) gesteuert. Danach wird geprüft, ob die Rayleigh-Linie des eingesetzten Lasers mit der „0 cm<sup>-1</sup>“-Position des Strahlteilers übereinstimmt (Anpassung der 0. Ordnung). Die Justierung der Spiegel wurde in regelmäßigen Abständen, wie vom Hersteller empfohlen, überprüft.

Die Kalibrierung wurde mit einer Siliciumprobe durchgeführt, deren  $\nu_1$ -Schwingung bei 520,7 cm<sup>-1</sup> auftritt.

Die Software steuerte die automatisierten Einstellungen der Lochblende und des Strahlteilers in Abhängigkeit der spezifizierten Wellenlänge. Zusätzliche Parameter konnten zur Akquisition der Spektren und zu deren Bearbeitung und Auswertung eingestellt werden. Für jede Aufnahme eines Mikro-Raman-Spektrums wird die jeweilige Messzeit (höchste erreichbare Intensität: 32000 – Maximalwerte der CCD-Kamera) und Anzahl an Scans angegeben (durch die Erhöhung der Akkumulationszahl kann das spektrale Rauschen reduziert werden). Die Messparameter waren stark von der Art der zu untersuchenden Probe abhängig und wurden im jeweiligen Experiment angepasst. Es waren meist mehrere Versuchsmessungen notwendig, um die optimalen Messparameter zu bestimmen.

Der verstellbare Mikroskoptisch des Mikro-Raman-Spektrometers ermöglicht die Positionierung der Proben mit einer 0,1 mm-Präzision in der xy-Ebene und mit einer 1 µm-Präzision durch eine µm-Schraube entlang der z-Achse. Der Einsatz eines xyz-motorisierten Mikroskoptisches (mit einer Autofokus-Vorrichtung) würde die Genauigkeit der Positionierung der Proben deutlich verbessern, und somit die Erstellung von Tiefenprofilen vereinfachen.

Darüber hinaus mussten die untersuchten Proben möglichst stabil auf dem Mikroskoptisch fixiert werden. Polymerfolien wurden z. B. auf Objektträger mit Klebeband befestigt.

Eine Videokamera am Mikroskop ermöglichte die optimale Fokussierung des Lasers auf die Probe, wobei der Arbeitsabstand des Objektivs eine große Rolle spielte. Im Falle flüssiger, gelartiger oder unebener Proben musste sehr vorsichtig vorgegangen werden, um eine

Beschädigung oder Verschmutzung der empfindlichen Linse zu vermeiden. Die leicht verschmutzte Linse wurde gegebenenfalls mit einer Lösung aus Ethanol / Diethylether (75 / 25 Prozent) mit Hilfe eines Wattestäbchens gereinigt.

Ein weiterer wichtiger Punkt, den es zu beachten gilt, ist der Arbeitsabstand des benutzten Objektivs, insbesondere für die Untersuchung an großen Objekten oder an Proben, die eine sehr raue Oberfläche aufweisen. Im letzten Fall muss es unbedingt vermieden werden, dass die empfindliche Linse des Objektivs beschädigt wird. Da der Arbeitsabstand beim 100x-Objektiv unterhalb 1 mm liegt, soll daher eines von den anderen Objektiven eingesetzt werden und / oder der Mikroskopisch speziell eingestellt werden, so dass die Probe nicht mit der Linse in Kontakt kommt (siehe Handbuch der Firma Olympus).

Während jeder Messung musste außerdem beachtet werden, dass der Laserfokus nicht von der gewünschten Position abwich oder die Probe zerstörte. Empfindliche Probe wurden durch den Einsatz von im Spektrometer vorhandenen Filtern geschützt. Weiterhin musste jeweils geprüft werden, ob die mechanische Spannung an der z-Achse des Mikroskopisches nicht zu stark (der Tisch wird nach oben gezogen) oder zu schwach (der Tisch sinkt) eingestellt war. Dies spielte eine wichtige Rolle, wenn lange Messzeiten geplant waren und / oder die Probe leichter oder schwerer (Metallteile oder Keramiken) war, als üblich.

### **VI-2.3. FT-IR-Spektroskopie**

Die FT-IR-Messungen wurden mit einem Spektrometer der Firma Nicolet (Magna 750) durchgeführt, das mit einer Trocknungseinheit ausgerüstet war. Die spektrale Auflösung betrug  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Abhängig von der Probe waren mindestens 20 Scans notwendig, um ein aussagekräftiges Spektrum zu erhalten.

Flüssige Proben wurden zwischen zwei KBr-Platten vermessen, die in einem speziellen Probenhalter angebracht wurden. Xerogele wurden als KBr-Presslinge in Transmission gemessen. Alle IR-Spektren wurden mit Hilfe der mitgelieferten Software (OMNIC 4.1, Nicolet Instrument Corporation) bearbeitet und ausgewertet.

### **VI-2.4. $^{13}\text{C}$ - und $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie**

Diese Messungen wurden am ISC mit einem NMR-Spektrometer der Firma Bruker (400 MHz) durchgeführt (Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ).

### **VI-2.5. $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie**

Die Proben wurden in einem Mörser zu feinem Pulver zermahlt. Die durchschnittlich benötigte Menge betrug mindestens 1 g. Die Messungen wurden mit einem Festkörper-NMR-

Spektrometer DSX 400 der Firma Bruker (Dr. R. Bertermann, Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg) durchgeführt.

Es wurde meist die qualitative VACP/MAS-Methode (Variable Angle Cross Polarisation / Magic Angle Spinning) als Messtechnik eingesetzt. Anschließend wurden die Spektren mit Hilfe der Software Win-NMR (Firma Bruker) bearbeitet und ausgewertet.

### VI-3. Synthese

#### VI-3.1. Selektive Hydrolyse und Anhydridringspaltung von TESSA

##### VI-3.1.1. Selektive Hydrolyse der Triethoxysilylgruppe

Ein 4 ml-Glasbehälter wurde mit 2,18 g (7,16 mmol) TESSA befüllt und anschließend mit einer Gummikappe verschlossen. Die Probe wurde dann in eine temperierte Halterung ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) des FT-Raman-Spektrometers angebracht. Unter Rühren wurden mit Hilfe einer Spritze 0,388 g (21,53 mmol, so dass  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OEt}] = 1$ ) destilliertes Wasser langsam hinzugefügt. Die FT-Raman-Spektren wurden erstmalig 10 Minuten nach der Wasserzugabe und anschließend in 10-minütigen Zeitabständen aufgenommen.

##### VI-3.1.2. Selektive Spaltung des Bernsteinsäureanhydridrings

Ein 4 ml-Glasbehälter wurde mit 1 g (3,28 mmol) TESSA befüllt. Es wurden dann 0,105 g (3,28 mmol) Methanol (analytischer Reinheitsgrad) hinzugefügt. Die Mischung wurde unter starkem Rühren zügig auf eine Temperatur von  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt (Eis / Wasser-Bad). Die Zugabe von N-Methylimidazol (18 mg) initiierte dann die Spaltung des Anhydridrings. Die Reaktion war stark exotherm.

#### VI-3.2. Hydrolyse des reinen VTES

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OEt}] = 1$

| <i>Reagenz</i>   | <i>Ansatz</i>               |
|------------------|-----------------------------|
| (1) VTES         | 2,26 g (11,86 mmol, 2,5 ml) |
| (2) HCl [0,025M] | 0,64 g (35,58 mmol)         |

Das VTES wurde in einen 4 ml-Glasbehälter mit Gummikappe gefüllt, der dann in die temperierte Messzelle des FT-Raman-Spektrometers ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) eingesetzt wurde.

Die Zugabe der Salzsäurelösung (mittels einer Spritze) erfolgte in zwei Schritten. Nach der ersten Wasserzugabe (0,32 g) wurde eine Rührzeit von 15 Minuten eingehalten. Dann erfolgte die erste Spektrenaufnahme. Anschließend wurden die Raman-Spektren in 5-minütigen Zeitabständen aufgenommen.

Der Rest an Wasser (0,32 g) wurde nach 45 Minuten (vom Anfang gemessen) zugegeben und die FT-Raman-Spektren weiterhin in 5-minütigen Zeitabständen aufgenommen.

Nach Ende der Hydrolyse (ca. 60 Minuten) wurde zunächst im Stundenabstand (bis zur 5. Stunde), dann im Tagesabstand gemessen (während einer Woche) bis der Gelzustand erreicht wurde.

Gleichzeitig wurde ein TEOS-Gel als Referenz für die FT-Raman-Messungen vorbereitet:

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OEt}] = 1$

| <i>Reagenz</i>   | <i>Ansatz</i>       |
|------------------|---------------------|
| (1) TEOS         | 5,00 g (24,00 mmol) |
| (2) HCl [0,025M] | 1,73 g (96,00 mmol) |

Die Wasserzugabe erfolgte in einem Schritt unter starkem Rühren. Die Aufnahme der FT-Raman-Spektren erfolgte mit der gleichen Vorgehensweise wie für das reine VTES skizziert.

### VI-3.3. Rekristallisation der OVOS-Kristalle

Im VTES-Sol (*Abs.* VI-3.2) konnten nach ca. 1 – 2 Tage (d. h. vor dem Gelpunkt) farblose nadelförmige Kristalle am Boden des Reaktionsgefäßes beobachtet werden. Diese wurden entnommen (die Kristalle sind licht- und luftunempfindlich) und vorsichtig mit n-Butanol gewaschen. Die Kristalle wurden dann in möglichst wenig Chloroform gelöst, um anschließend per Diffusionsmethode rekristallisiert zu werden. Dazu wurde die erhaltene Lösung in 5 mm-durchmessende NMR-Röhrchen gefüllt. Sehr langsam und sehr vorsichtig wurde n-Butanol zugegeben, so dass eine Grenzfläche zwischen der Lösung und dem n-Butanol entstand.

Die Kristallisation erfolgte nach einigen Tagen. Es wurden kubische Monokristalle erhalten, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. Diese Messung wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt (Dr. C. Burschka).

#### Röntgenstrukturanalyse von $(\text{C}_2\text{H}_3)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ :

Empirische Formel:  $\text{C}_{15,99}\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{Si}_{8,01}$

Molarmasse:  $M = 633,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Kristallsystem, Raumgruppe: Trigonal, R3

Einheitszelle:  $a = 13,527 (3) \text{ \AA}$      $b = 13,527 (3) \text{ \AA}$      $c = 14,035 (3) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$      $\beta = 90^\circ$      $\gamma = 120^\circ$

Volumen:  $2224,0 \text{ \AA}^3$      $Z = 9$

Berechnete Dichte: 1.418

Kristallgröße: 0,5 H 0,5 H 0,4 mm<sup>3</sup>

Messparameter der Raman-mikrospektroskopischen Untersuchung der OVOS-Kristalle:

| <i>Laser</i>   | <i>Objektiv</i> | <i>Grating</i> | <i>Slit</i> | <i>Hole</i> | <i>Messzeit</i> |
|----------------|-----------------|----------------|-------------|-------------|-----------------|
| 633 nm (He-Ne) | x 50            | 1800 l/mm      | 100 µm      | 600 µm      | 5 x 15 s        |

#### VI-3.4. Synthese von VTES / TEOS-Mischungen und Xerogelen

Für die FT-Raman-spektroskopische *in-situ* Verfolgung der Hydrolyse der 50/50 Mol% (VL50) und 80/20 Mol% (VL80) VTES / TEOS-Mischungen wurde wie im *Abschnitt VI-3.3* beschrieben vorgegangen. Beide Sole wurden anschließend entweder 4 Stunden im Umluftofen bei T = 110 °C behandelt oder UV-vernetzt (nach dem Zusatz von 5 Gew.% des Photoinitators Irgacure<sup>®</sup> 184). Um Letzteres zu erzielen wurde ca. 1 g des jeweiligen Sols in einem Aluminium-Behälter mittels UV-Strahlung gehärtet.

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OEt}] = 1$

| <b>VL50</b> | <b>Reagenz</b>   | <b>Ansatz</b>             |
|-------------|------------------|---------------------------|
|             | (1) VTES         | 0,952 g (5 mmol, 1,05 ml) |
|             | (2) TEOS         | 1,042 g (5 mmol)          |
|             | (3) HCl [0,025M] | 0,631 g (35 mmol)         |

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OEt}] = 1$

| <b>VL80</b> | <b>Reagenz</b>   | <b>Ansatz</b>             |
|-------------|------------------|---------------------------|
|             | (1) VTES         | 1,523 g (8 mmol, 1,69 ml) |
|             | (2) TEOS         | 0,417 g (2 mmol)          |
|             | (3) HCl [0,025M] | 0,577 g (32 mmol)         |

Für Mikro-Raman-Untersuchungen wurden weitere VTES / TEOS-Xerogele synthetisiert:

|                | <b>VL00</b>                   | <b>VL20</b>                   | <b>VL40</b>                   | <b>VL50</b>                   | <b>VL60</b>                   | <b>VL80</b>                  | <b>VL100</b>                  |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| VTES           | -                             | 20 Mol%<br>1,14 g<br>6 mmol   | 40 Mol%<br>2,28 g<br>12 mmol  | 50 Mol%<br>2,85 g<br>15 mmol  | 60 Mol%<br>3,42 g<br>18 mmol  | 80 Mol%<br>4,57 g<br>24 mmol | 100 Mol%<br>4,57 g<br>24 mmol |
| TEOS           | 100 Mol%<br>5,00 g<br>24 mmol | 80 Mol%<br>5,00 g<br>24 mmol  | 60 Mol%<br>3,75 g<br>18 mmol  | 50 Mol%<br>3,12 g<br>15 mmol  | 40 Mol%<br>2,50 g<br>12 mmol  | 20 Mol%<br>1,25 g<br>6 mmol  | -                             |
| HCl<br>[0,05M] | $h = 1$<br>1,73 g<br>96 mmol  | $h = 1$<br>2,05 g<br>114 mmol | $h = 1$<br>1,95 g<br>108 mmol | $h = 1$<br>1,89 g<br>105 mmol | $h = 1$<br>1,84 g<br>102 mmol | $h = 1$<br>1,73 g<br>96 mmol | $h = 1$<br>1,30 g<br>72 mmol  |

Die Hydrolyse wurde in 25 ml-Glasbehälter mit Kunststoffdeckel bei Raumtemperatur und unter ständigem Rühren durchgeführt. Die Salzsäure-Lösung wurde langsam mittels einer Spritze zugegeben. Die Gefäße wurden bis zum Gelpunkt (4 – 5 Tage) verschlossen gehalten. Um den Trocknungsprozess zu beschleunigen wurden einige Löcher mittels einer Kanüle in die Kunststoffdeckel gebohrt. Schließlich wurden die erhaltenen Nassgele durch eine Behandlung im Ofen bei  $T = 110\text{ °C}$  (4 Stunden) zur Xerogelen getrocknet. Dabei wurde beobachtet, dass die VTES-Xerogele als Monolith erhalten bleiben, die Xerogele VL20 und VL00 dagegen in zahlreiche kleine Stücke zerbrechen.

Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen der VTES / TEOS-Xerogele:

| <i>Laser</i>   | <i>Objektiv</i> | <i>Grating</i> | <i>Slit</i>       | <i>Hole</i>       | <i>Messzeit</i> |
|----------------|-----------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 $\mu\text{m}$ | 500 $\mu\text{m}$ | 10 x 30 s       |

Die Xerogele (Monolithe oder Stücke) wurden jeweils auf Objektträgern platziert, auf dem Mikroskopisch fixiert und vermessen.

### VI-3.5. Synthese von TEOS-, MTES-, DMDDES-, und TMES-Solen.

| <i>Ansatz</i> |                | $[HCl] = 0,05\text{ M}, h = [H_2O]/[OEt] = 1$ | <i>Probe</i> |
|---------------|----------------|-----------------------------------------------|--------------|
| (1) TEOS      | 10 g (48 mmol) | 3,46 g (192 mmol)                             | Beschichtung |
| (2) MTES      | 10 g (56 mmol) | 3,03 g (168 mmol)                             | Beschichtung |
| (3) DMDDES    | 10 g (67 mmol) | 2,41 g (134 mmol)                             | Beschichtung |
| (4) TMES      | 10 g (84 mmol) | 1,51 g (84 mmol)                              | Sol          |

Die jeweiligen Silane wurden in 25 ml-Glasbehälter eingewogen und in einem Wasserbad ( $T = 15\text{ °C}$ ) gekühlt. Nachfolgend wurde das Wasser aus einer Spritze tropfenweise und unter Rühren zugegeben. Die Sole (1) bis (3) konnten auf Glasobjektträger aufgetragen werden. Sie wurden dann in einem Exsikkator bei Raumtemperatur getrocknet, bevor sie Raman-spektroskopisch untersucht wurden. Das TMES-Sol verblieb im flüssigen Zustand; daher konnte keine Schicht erhalten werden. Die Mikro-Raman-Messung wurde hier an einem auf einen Glasobjektträger aufgetragenen Tropfen des Sols durchgeführt.

Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen:

| <i>Laser</i>   | <i>Objektiv</i> | <i>Grating</i> | <i>Slit</i>       | <i>Hole</i>       | <i>Messzeit</i> |
|----------------|-----------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 $\mu\text{m}$ | 300 $\mu\text{m}$ | 20 x 10 s       |

### VI-3.6. Synthese von hybridpolymeren Schichtsystemen

#### VI-3.6.1. KG19 (thermisch härtbar)

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OMe}_{\text{GPTMS}}] = 0,5$

| <b>Reagenz</b>        | <b>Ansatz</b>                                |
|-----------------------|----------------------------------------------|
| (1) GPTMS             | 23,64 g (100 mmol)                           |
| (2) MI                | 0,42 g (5 mmol)                              |
| (3) H <sub>2</sub> O  | 2,70 g (150 mmol)                            |
| (4) <sup>n</sup> PrOH | 10,00 g                                      |
| (5) TESSA             | 15,23 g (50 mmol)                            |
| <b>Additive</b>       | <b>Gew. % der eingesetzten Menge (1)-(5)</b> |
| <sup>n</sup> PrOH     | 20,00                                        |
| BYK301                | 0,20                                         |

(1) und (2) werden in einen Zweihals-Rundkolben eingewogen. Die entsprechende Wassermenge (3) wird unter Rühren und Kühlung (Eis-Wasser-Bad bei T = 15 °C) tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wird 3 – 4 Stunden bis zum Ende der Hydrolyse (Nachweis durch das FT-Raman-Spektrum) weiter gerührt. Nachfolgend wird (4) zugesetzt und 2 Minuten gerührt, wobei das Eis-Wasser-Bad auf T = 10 °C durch Zugabe von mehr Eis heruntergekühlt wird. Schließlich wird (5) tropfenweise zugegeben. Der Lack wird bis zur vollständigen Hydrolyse gerührt (ca. 3 – 4 Stunden) und dann über Nacht bei -18 °C gelagert. Vor der Beschichtung werden die Additive zugesetzt.

#### Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen:

| <b>Laser</b>              | <b>Objektiv</b> | <b>Grating</b> | <b>Slit</b> | <b>Hole</b> | <b>Messzeit</b> |
|---------------------------|-----------------|----------------|-------------|-------------|-----------------|
| 515 nm (Ar <sup>+</sup> ) | x 100           | 1800 l/mm      | 100 µm      | 100 µm      | 30 x 30 s       |

#### VI-3.6.2. KG29 (mit TESSA)/ KG52 (ohne TESSA) (thermisch härtbar)

| Zusammensetzung: | <b>Reagenz</b>        | <b>Ansatz</b>       |
|------------------|-----------------------|---------------------|
|                  | (1) GPTMS             | 17,73 g (75 mmol)   |
|                  | (2) TMOS              | 3,81 (25 mmol)      |
|                  | (3) TM50              | 13,91 g (386 mmol)  |
|                  | (4) MI                | 0,42 (5 mmol)       |
|                  | (5) <sup>n</sup> PrOH | 10,00 g             |
| <b>KG29</b> →    | (6) TESSA             | 11,42 g (37,5 mmol) |

| <i>Additive</i>   | <i>Gew. % der eingesetzten Menge (1)-(5)</i> |
|-------------------|----------------------------------------------|
| <sup>n</sup> PrOH | 30,00                                        |
| BYK301            | 0,20                                         |

(1) und (4) werden in einen Zweihals-Rundkolben eingewogen. (3) wird unter Rühren bei Raumtemperatur sehr langsam tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wird zunächst trüb, wird aber nach 10-minütiger Rührzeit klarer. Zu diesem Zeitpunkt wird (2) tropfenweise langsam zugegeben. Nach 1 Stunde wird der Stand der Hydrolyse per FT-Raman-Spektroskopie geprüft. Ist die Hydrolyse beendet, wird nachfolgend (5), und gegebenenfalls (6) (TESSA für KG 29), zugesetzt. Das Gemisch wird weiterhin 1 Stunde gerührt. Die Additive werden kurz vor der Beschichtung zugesetzt.

Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen:

| <i>Laser</i>   | <i>Objektiv</i> | <i>Grating</i> | <i>Slit</i> | <i>Hole</i> | <i>Messzeit</i> |
|----------------|-----------------|----------------|-------------|-------------|-----------------|
| 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 µm      | 200 µm      | 20 x 30 s       |

VI-3.6.3. KG31 / KG34 / KG37 (thermisch härtbar)

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OMe}_{\text{GPTMS}}] = 0,5$  (KG31 / 37) bzw. 1 (KG34)

|                  | <i>Reagenz</i>        | <i>Ansatz</i>                                |
|------------------|-----------------------|----------------------------------------------|
|                  | (1) GPTMS             | 11,82 g (50 mmol)                            |
|                  | (2) MI                | 0,21 g (2,5 mmol)                            |
| <b>KG31+37</b> → | (3) H <sub>2</sub> O  | 1,35 g (75 mmol)                             |
| <b>KG34</b> →    | (3) H <sub>2</sub> O  | 2,70 g (150 mmol)                            |
|                  | (4) <sup>n</sup> PrOH | 5,00 g                                       |
|                  | (5) MTES              | 4,46 g (25 mmol)                             |
| <b>KG31+34</b> → | (6) BSA               | 2,50 g (25 mmol) / 15,00 g Aceton            |
| <b>KG37</b> →    | (6) BSA               | 5,00 g (50 mmol) / 30,00 g Aceton            |
|                  | <i>Additive</i>       | <i>Gew. % der eingesetzten Menge (1)-(5)</i> |
|                  | BYK301                | 0,20                                         |

(1) und (2) werden in einen Zweihals-Rundkolben eingewogen. Die entsprechende Wassermenge (3) wird unter Rühren und Kühlung (Eis-Wasser-Bad bei T = 15 °C) tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wird 2 Stunden bis Ende der Hydrolyse (Nachweis durch FT-Raman-Spektroskopie) weiter gerührt. Nachfolgend wird (4) zugesetzt. Nach 2-minütiger Rührzeit wird das Wasserbad auf Raumtemperatur gebracht. (5) wird dann

tropfenweise, aber zügig zugegeben. Das Gemisch wird bis zur vollständigen Hydrolyse gerührt (ca. 1 Stunde). Die entsprechende Menge an Härterkomponente (6) wird in wasserfreiem Aceton gelöst und bei  $T = 10\text{ °C}$  tropfenweise zum Gemisch gegeben. Anschließend wird das Aceton abrotiert. Vor der Beschichtung wird das Additiv zugesetzt.

Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (KG31 / KG37):

| <i>Laser</i>   | <i>Objektiv</i> | <i>Grating</i> | <i>Slit</i>       | <i>Hole</i>       | <i>Messzeit</i> |
|----------------|-----------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 $\mu\text{m}$ | 200 $\mu\text{m}$ | 20 x 30 s       |

VI-3.6.4. *KG35 / KG36 / KG46 (thermisch härtbar)*

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OMe}_{\text{GPTMS}}] = 0,5$  (KG46) bzw. 1 (KG35 / 36)

|                  | <i>Reagenz</i>        | <i>Ansatz</i>                                |
|------------------|-----------------------|----------------------------------------------|
|                  | (1) GPTMS             | 11,82 g (50 mmol)                            |
|                  | (2) MI                | 0,21 g (2,5 mmol)                            |
| <b>KG35+36</b> → | (3) H <sub>2</sub> O  | 2,70 g (150 mmol)                            |
| <b>KG46</b> →    | (3) H <sub>2</sub> O  | 1,35 g (75 mmol)                             |
|                  | (4) <sup>n</sup> PrOH | 5,00 g                                       |
| <b>KG35+46</b> → | (5) MTES              | 4,46 g (25 mmol)                             |
| <b>KG36</b> →    | (5) BSA               | 2,50 g (25 mmol) + 15 g Aceton               |
|                  | <i>Additive</i>       | <i>Gew. % der eingesetzten Menge (1)-(5)</i> |
|                  | BYK301                | 0,20                                         |

(1) und (2) werden in einen Zweihals-Rundkolben eingewogen. Die entsprechende Wassermenge (3) wird unter Rühren und Kühlung (Eis-Wasser-Bad bei  $T = 15\text{ °C}$ ) tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wird 2 Stunden bis zum Ende der Hydrolyse (Nachweis durch FT-Raman-Spektroskopie) weiter gerührt. Nachfolgend wird (4) zugesetzt. Nach 2-minütiger Rührzeit wird das Wasserbad auf Raumtemperatur gebracht. **KG35 und KG46:** (5) wird dann tropfenweise, aber zügig zugegeben. Das Gemisch wird bis zur vollständigen Hydrolyse gerührt (ca. 1 Stunde). **KG36:** Die entsprechende Menge an Härterkomponente (5) wird in wasserfreiem Aceton gelöst und bei  $T = 10\text{ °C}$  tropfenweise zum Gemisch gegeben. Anschließend wird das Aceton abrotiert. Vor der Beschichtung wird das Additiv zugesetzt.

### VI-3.6.5. HEK197 / HEK119

Diese beiden Systeme wurden bereits in Form von Schicht erhalten (Solsynthese und Beschichtung: Heike Bleicher) und somit direkt mittels Mikro-Raman-Spektroskopie untersucht.

Bei den HEK197-Proben handelte es sich um brechzahlangepasste Schichten auf gefräßten Linsen aus CR39<sup>®</sup>-Polymer.

**Zusammensetzung:** Aluminium-Sekundärbutylat (ASB) 1:1 mit Ethylacetoacetat (EAA) komplexiert / MPTMS / APTES / TMOS / MTMS / HDDA / DPEPA.

Bei den HEK119-Proben handelte es sich um ein Mehrschichtsystem auf Stahlblechen. Das hybride Sol (HEK119) wurde dabei als oberste Schicht über einem Polyurethan-Klarlack (PU) eingesetzt.

**Zusammensetzung:** Aluminium-Sekundärbutylat (ASB) 1:1 mit Ethylacetoacetat (EAA) / MPTMS / APTES / DMDES / HDDA.

Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (HEK197 / HEK119):

| <i>Proben</i> | <i>Laser</i>   | <i>Objektiv</i> | <i>Grating</i> | <i>Slit</i> | <i>Hole</i> | <i>Messzeit</i> |
|---------------|----------------|-----------------|----------------|-------------|-------------|-----------------|
| HEK197        | 633 nm (He-Ne) | X 100           | 950 l/mm       | 70 µm       | 100 µm      | 5 x 300 s       |
| HEK119        | 785 nm (Diode) | x 100           | 950 l/mm       | 100 µm      | 200 µm      | 5 x 600 s       |

### VI-3.6.6. KSK383/ KSK418

Diese beiden Systeme wurden bereits in Form von Beschichtungen auf Glasobjektträgern erhalten (Solsynthese und Beschichtung: Katja Scherbaum) und somit direkt per Mikro-Raman-Spektroskopie untersucht.

**Zusammensetzung:** 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan / 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan / F13-Silan / TMPTA / DPEPA.

Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (KSK383 / KSK418):

| <i>Laser</i>   | <i>Objektiv</i> | <i>Grating</i> | <i>Slit</i> | <i>Hole</i> | <i>Messzeit</i> |
|----------------|-----------------|----------------|-------------|-------------|-----------------|
| 633 nm (He-Ne) | x 100           | 1800 l/mm      | 100 µm      | 200 µm      | 5 x 120 s       |

## VI-3.6.7. KG04 (UV-härtbar)

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OMe}, \text{O}^n\text{Pr}] = 1 + 3/16$

| <b>Reagenz</b>        | <b>Ansatz</b>                                |
|-----------------------|----------------------------------------------|
| (1) MPTMS             | 16,14 g (65 mmol)                            |
| (2) PhTMS             | 0,99 g (5 mmol)                              |
| (3a) ZTP (~73 Mol%)   | 6,72 g (15 mmol)                             |
| (4a) H <sub>2</sub> O | 0,37 g (21 mmol, 1/16)                       |
| (3b) ZTP (~73 Mol%)   | 6,72 g (15 mmol)                             |
| (4b) H <sub>2</sub> O | 6,69 g (371 mmol, 18/16)                     |
| <b>Additive</b>       | <b>Gew. % der eingesetzten Menge (1)-(4)</b> |
| Butylacetat           | 20,00                                        |
| HDDA                  | 10,00                                        |
| BYK301                | 0,20                                         |
| I184                  | 5,00                                         |

(1) und (2) werden in einem Zweihals-Rundkolben eingewogen. (3a) wird unter starkem Rühren und Kühlung (Eis-Wasser-Bad bei  $T = 5\text{ °C}$ ) tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wird trüb und setzte sich teilweise ab. (4a) wird mittels einer Spritze dazugegeben. Die folgende Reaktion ist exotherm. Es wird eine Rührzeit von 15 min eingehalten, bevor (3b) tropfenweise zugegeben wird. Nach 5-minütiger Rührzeit wird schließlich (4b) zugetropft. Nachdem die Additive zugesetzt wurden, wird das trübe Sol einer Druckluftfiltration (1  $\mu\text{m}$ -Porenfilter) unterzogen.

Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (KG04):

| <b>Laser</b>   | <b>Objektiv</b> | <b>Grating</b> | <b>Slit</b>      | <b>Hole</b>       | <b>Messzeit</b> |
|----------------|-----------------|----------------|------------------|-------------------|-----------------|
| 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 75 $\mu\text{m}$ | 100 $\mu\text{m}$ | 5 x 300 s       |

## VI-3.6.8. KG09 (Basisformulierung) / KG11 (UV-härtbar)

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OEt}] = 1$

| <b>Reagenz</b>         | <b>Ansatz</b>     |
|------------------------|-------------------|
| (1) VTES               | 15,23 (80 mmol)   |
| (2) TEOS               | 4,17 g (20 mmol)  |
| (3) DPhDES             | 1,09 g (4 mmol)   |
| (4) HCl [0,05M]        | 5,77 g (320 mmol) |
| <b>KG11</b> → (5) HDDA | 11,30 g (50 mmol) |

| <i>Additive</i> | <i>Gew. % der eingesetzten Menge (1)-(4)</i> |
|-----------------|----------------------------------------------|
| BYK301          | 0,20                                         |
| I184            | 5,00                                         |

(1), (2), und (3) werden in einen Zweihals-Rundkolben eingewogen. (4) wird unter starkem Rühren und Kühlung (Eis-Wasser-Bad bei  $T < 5\text{ °C}$ ) tropfenweise zugegeben. Nach 30-minütiger Rührzeit wird der Lack klar. Das Eisbad wird durch ein Wasserbad ( $T = 20\text{ °C}$ ) ersetzt. Nach 3 Stunden Rührzeit ist die Hydrolyse vollständig (Nachweis durch das FT-Raman-Spektrum) und das Sol wird bei  $T = -18\text{ °C}$  gelagert. Vor der Beschichtung werden die Additive – und gegebenenfalls (5) für KG 11 – zugesetzt.

Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (KG09):

| <i>Laser</i>   | <i>Objektiv</i> | <i>Grating</i> | <i>Slit</i>       | <i>Hole</i>       | <i>Messzeit</i> |
|----------------|-----------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 $\mu\text{m}$ | 100 $\mu\text{m}$ | 5 x 120 s       |

VI-3.6.9. KG54 (UV-härtbar)

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OEt}] = 1$

| <i>Reagenz</i>  | <i>Ansatz</i>                                |
|-----------------|----------------------------------------------|
| (1) ATES        | 16,35 g (80 mmol)                            |
| (2) TEOS        | 4,17 g (20 mmol)                             |
| (3) DPhDES      | 1,09 g (4 mmol)                              |
| (4) HCl [0,05M] | 5,91 g (328 mmol)                            |
| <i>Additive</i> | <i>Gew. % der eingesetzten Menge (1)-(4)</i> |
| BYK301          | 0,20                                         |
| I184            | 5,00                                         |

Die Synthese wird, wie für die Formulierung KG09 beschrieben, durchgeführt (Kap. VI-3.7.8).

Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (KG54):

| <i>Laser</i>   | <i>Objektiv</i> | <i>Grating</i> | <i>Slit</i>       | <i>Hole</i>       | <i>Messzeit</i> |
|----------------|-----------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 $\mu\text{m}$ | 100 $\mu\text{m}$ | 20 x 30 s       |

## VI-3.6.10. KG41 (UV-härtbar)

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OEt}] = 1$

| <b>Reagenz</b>     | <b>Ansatz</b>                                |
|--------------------|----------------------------------------------|
| (1) VTES           | 15,23 g (80 mmol)                            |
| (2) TEOS           | 2,08 g (10 mmol)                             |
| (3) DPhDES         | 1,09 g (4 mmol)                              |
| (4) HCl [0,05M]    | 5,19 g (288 mmol)                            |
| (5) EtOH           | 15,00 g                                      |
| (6) ZTP (~73 Mol%) | 4,53 g (10 mmol)                             |
| (7) ES             | 1,80 (30 mmol)                               |
| <b>Additive</b>    | <b>Gew. % der eingesetzten Menge (1)-(6)</b> |
| BYK301             | 0,20                                         |
| I907               | 3,00                                         |

(1), (2) und (3) werden in einen Zweihals-Rundkolben eingewogen. (4) wird unter starkem Rühren und Kühlung (Eis-Wasser-Bad bei  $T < 5\text{ °C}$ ) tropfenweise zugegeben. Nach einer Stunde wird das Eisbad durch ein Wasserbad ( $T = 15\text{ °C}$ ) ersetzt. Das Gemisch wird weiter gerührt, bis die Hydrolyse beendet ist (ca. 1 – 2 Stunden, Nachweis: FT-Raman-Spektrum). Anschließend wird (5) zugetropft und das Sol im Wasserbad weiter gerührt, bis die Trübung verschwindet.

Daneben wird (6) in eine Laborflasche eingewogen und (7) unter starkem Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise zugegeben. Nach 15-minütiger Rührzeit wird das erhaltene Gemisch unter starkem Rühren und tropfenweise sehr langsam zu dem Sol zugegeben, welches inzwischen wieder in ein Eis-Wasser-Bad ( $T < 5\text{ °C}$ ) steht.

Nach 3 Stunden Rührzeit ist die Synthese abgeschlossen. Die Additive werden vor der Beschichtung zugesetzt.

## VI-3.6.11. KG07, KG14 und KG20 (UV-härtbar)

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OEt}] = 1$

| <b>Reagenz</b>  | <b>Ansatz</b>     |
|-----------------|-------------------|
| (1) VTES        | 15,23 g (80 mmol) |
| (2) TEOS        | 4,17 g (20 mmol)  |
| (3) DPhDES      | 1,09 g (4 mmol)   |
| (4) HCl [0,05M] | 5,77 g (328 mmol) |
| <b>Additive</b> | <b>Ansatz</b>     |

|               |                 |                                             |
|---------------|-----------------|---------------------------------------------|
| <b>KG07</b> → | (5) HDDA        | 4,53 g (20 mmol · 25% der VTES-Menge)       |
| <b>KG14</b> → | (5) TMPTA       | 3,96 g (13,3 mmol · 16,7% der VTES-Menge)   |
| <b>KG20</b> → | (5) DPEPA       | 5,25 g (10 mmol · 12,5% der VTES-Menge)     |
| <b>KG20</b> → | (5a) EtOH       | 10,50 g (2x DPEPA-Menge)                    |
|               | <b>Additive</b> | <b>Gew.% der eingesetzten Menge (1)-(4)</b> |
|               | BYK301          | 0,20                                        |
|               | I907            | 3,00                                        |

(1), (2) und (3) werden in einen Zweihals-Rundkolben eingewogen. (4) wird unter starkem Rühren und Kühlung (Eis-Wasser-Bad bei  $T < 5\text{ °C}$ ) tropfenweise zugegeben. Nach 30 Minuten wird das Eisbad durch ein Wasserbad ( $T = 20\text{ °C}$ ) ersetzt. Nach 3 – 4 Stunden Rührzeit ist die Hydrolyse vollständig (Nachweis durch das FT-Raman-Spektrum).

Der entsprechende Reaktivverdünner (5) wird dann tropfenweise zugegeben. Die Ansätze für HDDA und TMPTA werden so berechnet, dass das Verhältnis Acrylatgruppen / Vinylgruppen zwei beträgt. Das DPEPA ist dickflüssig und wird daher vor dem Zusatz in Ethanol gelöst. In diesem Fall betrug das Verhältnis Acrylatgruppen / Vinylgruppen nur 1,6. In einer Laborflasche werden also (5) und (5a) eingewogen und bei Raumtemperatur gerührt, bis sich das DPEPA vollständig gelöst hat. Das Lack wird bei  $T = -18\text{ °C}$  über Nacht gelagert. Vor der Beschichtung werden die Additive zugesetzt.

Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (KG07 / 14 / 20):

| <b>Laser</b>   | <b>Objektiv</b> | <b>Grating</b> | <b>Slit</b>       | <b>Hole</b>       | <b>Messzeit</b> |
|----------------|-----------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 $\mu\text{m}$ | 100 $\mu\text{m}$ | 10 x 120 s      |

#### VI-3.6.12. KG08 (UV-härtbar)

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OEt}, \text{O}^n\text{Pr}] = 1$

| <b>Reagenz</b>     | <b>Ansatz</b>                               |
|--------------------|---------------------------------------------|
| (1) VTES           | 13,32 g (70 mmol)                           |
| (2) TEOS           | 4,17 g (20 mmol)                            |
| (3) ZTP (~73 Mol%) | 4,53 g (10 mmol)                            |
| (4) EtOH           | 15,00 g                                     |
| (5) HCl [0,05M]    | 5,95 g (330 mmol)                           |
| (6) HDDA           | 3,96 g (17,5 mmol · 25% der VTES-Menge)     |
| <b>Additive</b>    | <b>Gew.% der eingesetzten Menge (1)-(6)</b> |

|        |      |
|--------|------|
| BYK301 | 0,20 |
| I184   | 5,00 |

(1) und (2) werden in einen Zweihals-Rundkolben eingewogen. (3) wird unter starkem Rühren und Kühlung (Eis-Wasser-Eisbad bei  $T = 5\text{ °C}$ ) tropfenweise langsam zugegeben. Nach 10-minütiger Rührzeit werden zunächst (4) und dann (5) unter den gleichen Bedingungen sehr langsam zugetropft. Nach einer Stunde wird das Eisbad durch ein Wasserbad ( $T = 15\text{ °C}$ ) ersetzt. Nach 3 Stunden Rührzeit ist die Hydrolyse vollständig (Nachweis: FT-Raman-Spektrum). Das Sol wurde bei  $-18\text{ °C}$  über Nacht gelagert. Vor der Beschichtung werden die Additive zugesetzt.

#### VI-3.6.13. KG15 (UV-härtbar)

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OEt}, \text{O}^n\text{Pr}] = 0,88$

| <b>Reagenz</b>     | <b>Ansatz</b>                                |
|--------------------|----------------------------------------------|
| (1) VTES           | 15,23 g (80 mmol)                            |
| (2) TEOS           | 2,08 g (10 mmol)                             |
| (3) DPhDES         | 1,09 g (4 mmol)                              |
| (4) HCl [0,05M]    | 5,19 g (288 mmol)                            |
| (5) ZTP (~73 Mol%) | 4,53 g (10 mmol)                             |
| (6) DPEPA          | 5,25 g (10 mmol · 12,5% der VTES-Menge)      |
| (7) EtOH           | 10,50 g (2x DPEPA-Menge)                     |
| <b>Additive</b>    | <b>Gew. % der eingesetzten Masse (1)-(6)</b> |
| BYK301             | 0,20                                         |
| I907               | 3,00                                         |

(1), (2) und (3) werden in einen Zweihals-Rundkolben eingewogen. (4) wird unter starkem Rühren und Kühlung (Eis-Wasser-Bad bei  $T < 5\text{ °C}$ ) tropfenweise zugegeben. Nach einer Stunde wird das Eisbad durch ein Wasserbad ( $T = 15\text{ °C}$ ) ersetzt. Das Sol wird weiter gerührt, bis die Hydrolyse beendet ist (ca. 1-2 Stunden, Nachweis: FT-Raman-Spektrum).

In einen Einhals-Rundkolben werden (6) und (7) eingewogen und bei Raumtemperatur gerührt, bis das DPEPA vollständig gelöst ist. (5) wird mittels eines Tropftrichters bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 15-minütiger Rührzeit wird dieses Gemisch sehr langsam und unter starkem Rühren zum Sol zugetropft, welches inzwischen wieder in ein Eis-Wasser-Bad ( $T < 5\text{ °C}$ ) steht. Nach 3 Stunden Rührzeit bei  $T = 15\text{ °C}$  ist die Solsynthese abgeschlossen. Die Additive werden vor der Beschichtung zugesetzt.

Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen:

| <i>Laser</i>   | <i>Objektiv</i> | <i>Grating</i> | <i>Slit</i> | <i>Hole</i> | <i>Messzeit</i> |
|----------------|-----------------|----------------|-------------|-------------|-----------------|
| 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 µm      | 100 µm      | 20 x 30 s       |

## VI-3.6.14. KG23 / KG40 (UV-härtbar)

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OEt}, \text{OMe}] = 1$ 

|               | <i>Reagenz</i>  | <i>Ansatz</i>                                |
|---------------|-----------------|----------------------------------------------|
|               | (1) VTES        | 15,23 g (80 mmol)                            |
|               | (2) TEOS        | 4,17 g (20 mmol)                             |
|               | (3) DPhDES      | 1,09 g (4 mmol · 5% der VTES-Menge)          |
| <b>KG23</b> → | (4) MEPTMS      | 1,91 g (8 mmol, 1:10-VTES)                   |
| <b>KG23</b> → | (5) HCl [0,05M] | 6,34 g (352 mmol)                            |
| <b>KG40</b> → | (4) MEPTMS      | 19,07 g (80 mmol, 1:1-VTES)                  |
| <b>KG40</b> → | (5) HCl [0,05M] | 10,23 g (568 mmol)                           |
|               | <i>Additive</i> | <i>Gew. % der eingesetzten Menge (1)-(4)</i> |
|               | BYK301          | 0,20                                         |

Die Komponenten (1) bis (4) werden in einen Zweihals-Rundkolben eingewogen. (3) wird unter starkem Rühren und Kühlung (Eis-Wasser-Bad bei  $T < 5\text{ °C}$ ) tropfenweise zugegeben. Nach 30 min wird das Sol klar. Das Eis-Wasser-Bad wird durch ein Wasserbad ( $T = 20\text{ °C}$ ) ersetzt. Nach 3 Stunden Rührzeit ist die Hydrolyse vollständig und das Sol wird bei  $T = -18\text{ °C}$  über Nacht gelagert. Das Additiv wird kurz vor der Beschichtung zugesetzt.

Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen:

| <i>Laser</i>   | <i>Objektiv</i> | <i>Grating</i> | <i>Slit</i> | <i>Hole</i> | <i>Messzeit</i> |
|----------------|-----------------|----------------|-------------|-------------|-----------------|
| 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 µm      | 100 µm      | 20 x 30 s       |

## VI-3.6.15. AM911, AM912 und KG60

Zusammensetzung:  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OEt}] = 1$ 

|  | <i>Reagenz</i>  | <i>Ansatz</i>      |
|--|-----------------|--------------------|
|  | (1) VTES        | 133,22 g (0,7 mol) |
|  | (2) TEOS        | 41,67 g (0,2 mol)  |
|  | (3) HCl [0,05M] | 52,26 g (2,9 mol)  |
|  | <i>Additive</i> | <i>Ansatz</i>      |

|                        |                                              |
|------------------------|----------------------------------------------|
| (4) DPEPA              | 52,50 g (0,1 mol · 12,5% der VTES-Menge)     |
| (4a) Ethanol           | 105,00 g (2x DPEPA-Menge)                    |
| <b>Additive</b>        | <b>Gew. % der eingesetzten Menge (1)-(5)</b> |
| (5) BYK301             | 0,20                                         |
| (6) I184               | 5,00                                         |
| <b>AM912</b> →(7) HDDA | 5,00                                         |
| <b>KG60</b> →(7) T123  | 1,00                                         |
| <b>KG60</b> →(8) T400  | 2,00                                         |

Die Synthese wird, wie in *Abschnitt VI-2.9.8.* beschrieben, durchgeführt.

Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen:

| <i>Laser</i>   | <i>Objektiv</i> | <i>Grating</i> | <i>Slit</i> | <i>Hole</i> | <i>Messzeit</i> |
|----------------|-----------------|----------------|-------------|-------------|-----------------|
| 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 µm      | 100 µm      | 30 x 30 s       |

*VI-3.6.16. AM921, AM922 und KG61*

Zusammensetzung: :  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{OEt}, \text{O}^n\text{Pr}] = 1$

|                        |                                                            |
|------------------------|------------------------------------------------------------|
| <b>Reagenz</b>         | <b>Ansatz</b>                                              |
| (1) VTES               | 133,22 g (0,7 mol)                                         |
| (2) TEOS               | 41,67 g (0,2 mol)                                          |
| (3) ZTP (~73 Mol%)     | 44,94 g (0,1 mol)                                          |
| (4a) HCl [0,05M]       | 52,26 g (2,9 mol)                                          |
| (4b) HCl [0,05M]       | 7,21 g (0,4 mol)                                           |
| <b>Additive</b>        | <b>Ansatz</b>                                              |
| (5) DPEPA              | 52,50 g (0,1 mol · 12,5% der VTES-Menge<br>und 1:1 zu ZTP) |
| (6) Ethanol            | 105,00 g (2x DPEPA-Menge)                                  |
| <b>Additive</b>        | <b>Gew. % der eingesetzten Menge (1)-(6)</b>               |
| (7) BYK301             | 0,20                                                       |
| (8) I184               | 5,00                                                       |
| <b>AM922</b> →(9) HDDA | 10,00                                                      |
| <b>KG61</b> →(9) T123  | 1,00                                                       |
| <b>KG61</b> →(10) T400 | 2,00                                                       |

(1) und (2) werden in einen Zweihals-Rundkolben eingewogen. (4a) wird unter starkem Rühren und Kühlung (Eis-Wasser-Bad bei  $T < 5\text{ °C}$ ) tropfenweise zugegeben. Nach 30 min wird das Eisbad durch ein Wasserbad ( $T = 20\text{ °C}$ ) ersetzt. Nach 3 Stunden Rührzeit ist die Hydrolyse vollständig.

(5) und (6) werden in einen Einhals-Rundkolben eingewogen und bei Raumtemperatur gerührt, bis das DPEPA vollständig gelöst ist. (3) wird mittels Tropftrichter bei Raumtemperatur zugegeben. Eine 15-minütige Rührzeit wird dann eingehalten.

Das VTES / TEOS-Sol wird auf  $T = 5\text{ °C}$  (mittels Eis-Wasser-Bad) gekühlt. Dann wird das DPEPA / ZTP-Gemisch unter kräftigem Rühren tropfenweise zugegeben. Nach einer Stunde Rührzeit bei  $T = 5\text{ °C}$  wird (4b) mittels einer Spritze langsam zugegeben. Nach 30 Minuten wird das Eisbad durch ein Wasserbad ( $T = 20\text{ °C}$ ) ersetzt. Nach 3 Stunden Rührzeit ist die Synthese abgeschlossen und das Sol wird bei  $T = -18\text{ °C}$  über Nacht gelagert. Vor der Beschichtung werden die entsprechenden Additive zugesetzt.

Messparameter der mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen:

| <i>Lasere</i>  | <i>Objektiv</i> | <i>Grating</i> | <i>Slit</i>       | <i>Hole</i>       | <i>Messzeit</i> |
|----------------|-----------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| 633 nm (He-Ne) | x 100           | 950 l/mm       | 100 $\mu\text{m}$ | 100 $\mu\text{m}$ | 30 x 30 s       |

## VI-4. Beschichtung und Härtung

### VI-4.1. Beschichtungsverfahren

Alle hybriden Sole wurden mittels Spritzenfiltern (Porengrößen von 0,45 oder 1  $\mu\text{m}$ ) vor der Beschichtung filtriert.

Alle verwendeten Substrate wurden mit destilliertem Wasser gespült, mit einem leicht feuchten, weichen Papiertuch vorsichtig getrocknet, dann mit Ethanol gespült und anschließend mit Druckluft getrocknet.

Kieselglasobjektträger wurden wieder verwendet, nachdem sie einige Tage im Natronlaugebad (5 – 10 Prozent) gereinigt, mit destilliertem Wasser gespült, mit Druckluft und schließlich im Ofen (bei  $T = 130\text{ °C}$ ) getrocknet wurden.

Zur Beschichtung von Kunststoffplatten und Objektträgern wurde das Tauchbeschichtungsverfahren eingesetzt. Die Tauchbeschichtungen wurden maschinell durchgeführt mit Hilfe eines sogenannten Tauch-Zieh-Gerätes (Eigenbau des Fraunhofer ISC). Die Hub- und Senkgeschwindigkeit betrug jeweils 100 mm/min. Zwischen Tauch- und Ziehvorgang wurde eine Pause von 10 s eingehalten. Dies war notwendig um die

Gleichmäßigkeit der Beschichtung zu gewährleisten. Vor der Härtung wurden die beschichteten Proben jeweils für 5 Minuten hängend im Abzug gelagert.

#### **VI-4.2. UV-Härtung**

Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation wurden Photoinitiatoren (I184 oder I907) zugesetzt. Die UV-Härtung erfolgte dann unter einem mit Hg-Lampen ausgerüsteten Beltron UV-Strahler (2 Lampen auf halbe Leistung eingestellt). Um den Einfluss der eingebrachten Energiemenge auf die Umsetzungsgrade zu untersuchen, wurden verschiedene Härtungsdauer zwischen 12 (Laufbandgeschwindigkeit: 1,0 m/min) und 60 s (Laufbandgeschwindigkeit: 0,2 m/min) realisiert.

#### **VI-4.3. Thermische Härtung**

Die Härtung der Epoxid-basierten Schichtsysteme erfolgte in Umluftöfen der Firma Heraeus ( $T_{\max} = 250 \text{ °C}$ ). Die Härtungsdauern sind in den jeweiligen Experimenten angegeben.

### **VI-5. Bestimmung der physikalischen Eigenschaften**

#### **VI-5.1. Schichtdickenbestimmung**

Zur Bestimmung der Schichtdicken auf Kunststoffplatten und Glasobjektträgern wurde ein Laser-Profilometer (Firma UBM) eingesetzt.

#### **VI-5.2. Mikrohärtemessung**

Die Mikrohärtigkeit wurde mit dem Härtemessgerät Fischerscope H100 der Firma Fischer ermittelt. Der Prüfkraftbereich lag zwischen 0,4 und 1000 mN, die Tiefenauflösung betrug 0,5 nm. Als Eindringkörper wurde ein Berkovich-Diamant verwendet. Die Messungen erfolgten rechnergesteuert und wurden mit Hilfe des Programms H100V-HCU Version 1.9D (Firma Fischer) ausgewertet. Aufgrund typischerweise anfallender Schichtdicken im Bereich zwischen 2 und 6  $\mu\text{m}$  wurde der Prüfkraftbereich auf 0,4 – 1 mN beschränkt, so dass die maximal zulässige Eindringtiefe von 10 Prozent der gesamten Schichtdicke nicht überschritten wurde. Die Haltezeit zwischen den einzelnen Messpunkten betrug 0,5 s, die Anzahl der Schritte bis zum Erreichen der Maximalkraft lag bei 20 (DIN 55676).

Die folgende Tabelle zeigt die Werkstoffkennwerte verschiedener Kunststoffsubstrate, deren Oberfläche besonders empfindlich gegenüber Verkratzung ist (Maximalkraft 5 mN, maximale Eindringtiefe ca. 1  $\mu\text{m}$ ).

| <i>Substrat</i>            | <i>Mikrohärte<br/>[MPa]</i> | <i>W<sub>e</sub><br/>[%]</i> | <i>W<sub>r</sub><br/>[%]</i> | <i>E-Modul<br/>[GPa]</i> |
|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| PC                         | 170 ± 5                     | 45                           | 55                           | 3,86                     |
| CR39 <sup>®</sup> -Polymer | 220 ± 10                    | 43                           | 57                           | 5,02                     |
| PMMA                       | 285 ± 10                    | 44                           | 56                           | 6,17                     |

### VI-5.3. Abriebbeständigkeit

Die Abriebbeständigkeit wurde mit dem „Taber Abraser“ nach DIN 52347 bestimmt. Dazu wurden 10 cm x 10 cm Kunststoffplatten (PMMA oder PC) als Substrate eingesetzt.

Dieser Test soll nur an Schicht / Substrate-Kombinationen durchgeführt werden, die optimale Haftung aufweisen. Die Probe wird dabei in einer Halterung befestigt und einem Reibradverschleißtest unterzogen. Nach 100 Abriebzyklen wird dann in Reflexion mit einem Streulichtmeßgerät der Grad des Streulichtverlusts der Probe gemessen.

In der folgenden Tabelle sind die gemessenen Abriebwerte einiger Polymersubstrate zusammengestellt.

| <i>Substrat</i>            | <i>Abrieb [%]</i> |
|----------------------------|-------------------|
| PMMA                       | 24,5              |
| PC                         | 32,5              |
| CR39 <sup>®</sup> -Polymer | 7,4               |

### VI-5.4. Adhäsion

Das Adhäsionsverhalten der untersuchten hybriden Schichtsysteme wurde über die Gitterschnitt-Prüfung (nach ASTM D 3359 / DIN53151 A) ermittelt. Dabei wird ein Gitterschnitt (5 Schneiden mit jeweils 1 mm Abstand ergibt ein Gitter aus 25 Quadraten) mit Hilfe eines Einschneidengeräts hergestellt. Der Gitterschnitt wird dann mit einem weichen Tuch abgewischt. Anschließend wird ein ausreichend lange Klebebandstück 25 mm Breite (Modell 3M) auf den gesamten Gitterschnitt geklebt und gut angerieben. Nach einer Wartezeit von 60 s wird das Klebeband zügig abgezogen. Durch Inspektion des Gitterschnittes mit einer Lupe und mit Hilfe der folgenden Tabelle wird der Haftungsgüte G<sub>t</sub> der Schicht ermittelt.

| <b>Haftungsgüte</b> | <b>Beschreibung</b>                                                                                       |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Gt 0                | Kein Teilstück der Schicht ist abgeplatzt.                                                                |
| Gt 1                | Abgeplatzte Fläche etwa 5 % der Teilstücke                                                                |
| Gt 2                | Abgeplatzte Fläche etwa 15 % der Teilstücke                                                               |
| Gt 3                | Abgeplatzte Fläche etwa 35 % der Teilstücke                                                               |
| Gt 4                | Abgeplatzte Fläche etwa 65 % der Teilstücke                                                               |
| Gt 5                | Abgeplatzte Fläche mehr als 65 % der Teilstücke<br>oder flächige Abplatzung außerhalb des Gitterschnittes |

### VI-5.5. Optische Eigenschaften der Substrate

| <b>Substrat</b>            | <b>Brechungsindex<br/>bei <math>T = 25\text{ °C}</math></b> | <b>UV / Vis.-Transmission</b> |                  |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------|
|                            |                                                             | <b>bei 500 nm</b>             | <b>75 % bei:</b> |
| Glasobjektträger (RW)      | 1,52                                                        | 91,8 %                        | 316,5 nm         |
| Glasobjektträger (HW)      | 1,52                                                        | 90,4 %                        | 337,0 nm         |
| Kieselglas-Objektträger    | 1,46                                                        | 93,4 %                        | 194,0 nm         |
| PC                         | 1,59                                                        | 91,9 %                        | 384,0 nm         |
| PMMA                       | 1,49                                                        | 92,3 %                        | 393,5 nm         |
| CR39 <sup>®</sup> -Polymer | 1,49                                                        | 92,2 %                        | 326,5 nm         |

### VI-5.6. Optische Eigenschaften der hybridpolymeren Schichten

| <b>Proben</b> | <b>Hauptkomponente</b>           | <b>Schichtdicke<br/>[<math>\mu\text{m}</math>]</b> | <b>Brechungsindex<br/>bei <math>25\text{ °C}</math></b> | <b>UV/Vis.-Transmission</b> |                  |
|---------------|----------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------|
|               |                                  |                                                    |                                                         | <b>bei 500 nm</b>           | <b>75 % bei:</b> |
| KG19          | GPTMS / TESSA                    | 6,0                                                | 1,50                                                    | 99,5 %                      | 252,5 nm         |
| KG29          | GPTMS / TESSA / SiO <sub>2</sub> | 3,5                                                | -                                                       | 99,1 %                      | 251,5 nm         |
| KG04          | MPTMS / ZTP                      | 4,2                                                | 1,53                                                    | 98,2 %                      | 352,0 nm         |
| KG09          | VTES / TEOS                      | 3,2                                                | 1,50                                                    | 98,9 %                      | 341,5 nm         |
| KG07          | VTES / TEOS / HDDA               | 3,9                                                | 1,51                                                    | 98,7 %                      | 358,5 nm         |
| KG14          | VTES / TEOS /<br>TMPTA           | 4,5                                                | 1,51                                                    | 98,0 %                      | 364,5 nm         |
| AM911         | VTES / TEOS / DPEPA              | 3,1                                                | 1,52                                                    | 98,2 %                      | 364,0 nm         |
| AM921         | VTES / TEOS / ZTP /<br>DPEPA     | 3,9                                                | 1,53                                                    | 97,8 %                      | 356,5 nm         |

---

## VI-6. Elektronenmikroskopie

### VI-6.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Bilder wurden an einem Rasterelektronenmikroskop der Firma CamScan (Typ CamScan 4) im Fraunhofer ISC aufgenommen

### VI-6.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Bilder wurden mittels eines Transmissionselektronenmikroskops der Firma Zeiss (Typ EM900) am Theodor-Boveri Institut für Biowissenschaften der Universität Würzburg erhalten (Arbeitskreis Prof. Dr. G. Krohne, Frau C. Gehrig und Frau D. Bunsen).

### VI-6.3. Querschnitte

Zur Aufnahme von Mikroskopien wurden Querschnitte der Proben angefertigt.

Beschichtungen auf Kunststoffplatten wurden zunächst vorsichtig angesägt. Die so erhaltenen, ca. 15 mm x 8 mm großen Proben, wurden mittels eines Zweikomponentenklebers senkrecht auf einem Objektträger befestigt. Die kürzeste Querseite wurde zunächst mit feinem Schleifpapier (Korngröße 600 / 1000), dann mit Hilfe einer Apparatur, die sich in der Außenstelle Bronnbach des ISC befand, spiegelglatt poliert, bevor sie am REM betrachtet wurden (Frau G. Maas).

Die Mikrotomschnitte der beschichteten Kunststoffplatten für die TEM-Aufnahmen wurden mit einem sehr scharfen Glasmesser – welches für die Vorbereitung von in Kunstharz eingebetteten biologischen Proben eingesetzt wird – hergestellt (Theodor-Boveri Institut für Biowissenschaften, Universität Würzburg, Arbeitskreis Prof. Krohne, Frau C. Gehrig und Frau D. Bunsen).

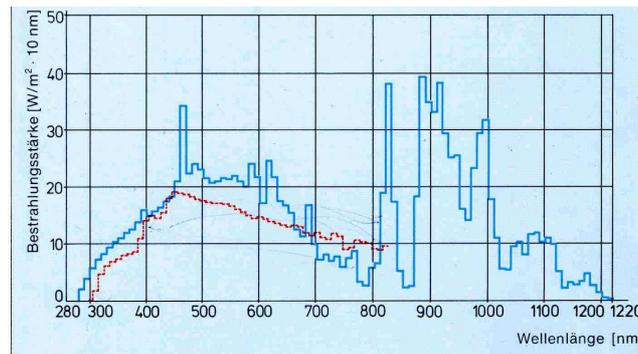
## VI-7. Künstliche Bewitterung

### VI-7.1. Suntest®

Der Suntest® wurde in einem Gerät der Firma Original Hanau durchgeführt, das mit einem Mitteldruck-Quecksilberstrahler (Strahlungsleistung  $830 \text{ W/m}^2$  zwischen 300 und 830 nm) ausgestattet war (siehe Abbildung S. 159).

Dauer der Tests: 100 bis 500 Stunden (DIN 53384).

---

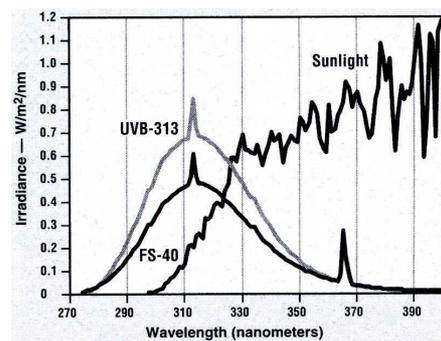


### VI-7.2. QUV-B Test

Der QUV-B Test wurde in einem Gerät der Firma Q-Panel durchgeführt. Die Strahlungsleistung betrug  $0.63 \text{ W/m}^2$  bei  $313 \text{ nm}$  (Siehe Abbildung S. 160).

Die Proben wurden einem Wechselklima von jeweils vier Stunden Bestrahlung im UV-B Bereich ( $280 - 315 \text{ nm}$ ) bei  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  und 4 Stunden Betauungsphase bei  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dauer der Tests: 100 bis 500 Stunden (DIN 53387).



### VI-7.3. Bestimmung des Gelbgrades

Der Gelbgrad einer Probe wurde mit einem Farbmessgerät der Firma BYK-Chemie bewertet. Jede Probe wurde gleich nach der Härtung vermessen und diese Messung als Referenz gespeichert. Nach einer bestimmten Bewitterungsdauer wurde die Probe erneut vermessen und diese Messung wieder mit der Referenz verglichen. Daraus ermittelte die geräteigene Software u. a. den Gelbgrad nach ASTM 1925-D.

## ANHANG A

**<sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten für GPTMS und TESSA (Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>).**

| $\delta$ [ppm]             | <b>GPTMS</b>                |        |
|----------------------------|-----------------------------|--------|
|                            |                             |        |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>  | Strukturelement             | Nummer |
| 5,3                        | -CH <sub>2</sub> -Si        | 1      |
| 22,9                       | -CH <sub>2</sub> -          | 2      |
| 44,2                       | -CH <sub>2</sub> -O (Ring)  | 6      |
| 50,5                       | CH <sub>3</sub> -O          | 7      |
| 50,9                       | -CH-O (Ring)                | 5      |
| 71,5                       | -CH <sub>2</sub> -O (Kette) | 4      |
| 73,5                       | -CH <sub>2</sub> -O (Kette) | 3      |
|                            |                             |        |
| <b><sup>29</sup>Si-NMR</b> |                             |        |
| -41,9                      | CSiO <sub>3</sub>           |        |

| $\delta$ [ppm]             | <b>TESSA</b>               |        |
|----------------------------|----------------------------|--------|
|                            |                            |        |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b>  | Strukturelement            | Nummer |
| 10,1                       | -CH <sub>2</sub> -Si       | 1      |
| 18,3                       | CH <sub>3</sub> -          | 9      |
| 20,5                       | -CH <sub>2</sub> - (Kette) | 2      |
| 33,9                       | -CH <sub>2</sub> - (Kette) | 3      |
| 34,1                       | -CH <sub>2</sub> - (Ring)  | 5      |
| 40,5                       | -CH- (Ring)                | 4      |
| 58,4                       | -CH <sub>2</sub> -O        | 8      |
| 170,7                      | C=O                        | 7      |
| 174,1                      | C=O                        | 6      |
|                            |                            |        |
| <b><sup>29</sup>Si-NMR</b> |                            |        |
| -46,2                      | CSiO <sub>3</sub>          |        |

## ANHANG B

*Schwingungsspektroskopische Zuordnungen für TESSA (von L. Baia und J. Popp)*

| <i>Experimentell</i> |           | <i>Berechnet</i>       |                        |                        | <i>Zuordnung</i>                                                   |
|----------------------|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| <i>Raman</i>         | <i>IR</i> | <i>DFT<sup>a</sup></i> | <i>DFT<sup>b</sup></i> | <i>RHF<sup>c</sup></i> |                                                                    |
| 239 vw               |           | 235                    | 236                    | 243                    | $\delta(\text{SiOC})$                                              |
| 291 vw               |           | 290                    | 293                    | 290                    | $\delta(\text{SiOC})$                                              |
| 409 vw               |           | 413                    | 413                    | 402                    | $\delta(\text{SiOC}) + \text{ring out of plane def.}$              |
| 539 w                | 538 vw    | 516                    | 536                    | 519                    | ring out of plane def. (CCO)                                       |
| 595 sh               | 600 vw    | 560                    | 599                    | 580                    | ring out of plane def. (CCO)                                       |
| 629 s                | 632 vw    | 587                    | 617                    | 597                    | $\nu_s(\text{SiO}) + \text{ring out of plane def. (CCO)}$          |
| 648 sh               | 653 vw    | 654                    | 621                    | 650                    | $\nu_{\text{as}}(\text{SiO}) + \omega(\text{CH}_2)$                |
|                      | 680 vw    | 682                    | 680                    | 683                    | $\nu_{\text{as}}(\text{SiO}) + \text{ring out of plane def (CCO)}$ |
| 722 w                | 721 w     | 720                    | 721                    | 711                    | $\rho(\text{CH}_2) + \text{ring out of plane def. (CCO)}$          |
| 755 m                | 747 sh    | 757                    | 743                    | 744                    | $\nu(\text{SiC}) + \omega(\text{CH}_2)$                            |
| 782 m                | 772 sh    | 785                    | 789                    | 780                    | $\nu(\text{SiC}) + \text{ring out of plane def. (CCO)}$            |
| 807 m                | 795 s     | 805                    | 816                    | 804                    | $\omega(\text{CH}_2) + \rho(\text{CH}_2)$                          |
| 825 m                | 811 sh    | 809                    | 828                    |                        | $\omega(\text{CH}_2)$                                              |
| 860 w                | 860 vvw   |                        | 832                    | 870                    | $\nu(\text{CCC})$ in ring                                          |
| 890 w                | 892 sh    | 881                    | 887                    |                        | $\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CO})$ in ring                          |
|                      | 914 vs    | 932                    | 921                    | 924                    | $\nu(\text{CC})$                                                   |
| 935 m                | 934 s     | 940                    | 967                    | 934                    | $\nu(\text{CC}) + \tau(\text{CH}_2)$                               |
|                      | 958 vs    | 992                    | 972                    | 984                    | $\nu(\text{CC})$                                                   |
|                      | 1061 sh   | 1061                   | 1059                   | 1070                   | $\nu(\text{CC})$                                                   |
| 1089 ms              | 1078 vvs  | 1095                   | 1090                   | 1080                   | $\nu(\text{CC})$                                                   |
|                      | 1105 vvs  | 1109                   | 1113                   | 1114                   | $\nu(\text{CO})$                                                   |
|                      | 1167 s    | 1145                   | 1161                   | 1174                   | $\tau(\text{CH}_2)$                                                |
|                      | 1227 s    | 1214                   | 1244                   | 1252                   | $\omega(\text{CH}_2) + \tau(\text{CH}_2)$                          |
| 1263 w               | 1262 mw   | 1253                   | 1249                   | 1268                   | $\omega(\text{CH}_2) + \tau(\text{CH}_2)$                          |
| 1294 m               | 1296 w    | 1296                   | 1291                   | 1299                   | $\omega(\text{CH}_2) + \tau(\text{CH}_2)$                          |
| 1321 m               | 1332 w    | 1322                   | 1318                   | 1319                   | $\tau(\text{CH}_2)$                                                |
|                      | 1368 w    | 1358                   | 1337                   | 1336                   | $\omega(\text{CH}_2)$                                              |
|                      | 1390 m    | 1370                   | 1368                   | 1373                   | $\omega(\text{CH}_2)$                                              |
| 1414 m               | 1414 mw   | 1402                   | 1415                   | 1418                   | $\omega(\text{CH}_3)$                                              |
| 1453 s               | 1444 w    | 1451                   | 1474                   | 1463                   | $\delta(\text{CH}_2)$                                              |

|                  |          |      |      |      |                                                               |
|------------------|----------|------|------|------|---------------------------------------------------------------|
| 1483m            | 1483 vw  | 1484 | 1489 | 1480 | $\delta(\text{CH}_2)$                                         |
| 1784 w           | 1786 vvs | 1687 | 1760 | 1701 | $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$                          |
| 1861 m           | 1863 s   | 1758 | 1835 | 1778 | $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$                           |
| 2719-<br>2810 vw | 2738 vw  |      |      |      | Combination bands                                             |
| 2888 s           | 2887 s   | 2925 | 2997 | 2856 | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$                                 |
| 2929 vs          | 2929 s   | 2928 | 3000 | 2890 | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$                                 |
| 2974 s           | 2976 vs  | 2975 | 3082 | 2912 | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ |

Abkürzungen: w = weak, vw = very weak, m = medium, ms = medium-strong, s = strong, vs = very strong, sh = shoulder, P = polarized

DFT<sup>a</sup> = BPW91/6-311+G, DFT<sup>b</sup> = B3PW91/6-311+G, RHF<sup>c</sup> = RHF/6-311+G, scaling factor for RHF was 0.89.

## LITERATUR

- 
- [1] C. V. Raman, *Nature* **121**, 501 (1928).
- [2] J. Livage, M. Henry in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Eds. F. Mackenzie und D. Ulrich, Wiley, New York, 183 (1988).
- [3] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, London (1990).
- [4] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **18**, 1007 (1994).
- [5] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH, Weinheim (1992).
- [6] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [7] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **90**, 33 (1990).
- [8] D. Griebel, Dissertation, Universität Würzburg (2003).
- [9] C. J. Brinker, W. D. Drotning, G. W. Scherer in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **32**, 25 (1984).
- [10] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem.* **110**, 22 (1998).
- [11] B. Riegel, Dissertation, Universität Würzburg (1998).
- [12] P. Löbmann, W. Glaubitt, S. Geis, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19**, 145 (2000).
- [13] S. Geis, J. Fricke, P. Löbmann, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 1155 (2002).
- [14] Y. K. Akimov, *Instruments and Experimental Techniques* **46 (3)**, 287 (2003).
- [15] R. C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics*, Marcel Dekker Inc., New York (1986).
- [16] L. Coury, F. Babonneau, M. Henry, J. Livage, *C. R. Acad. Sci. Paris II* **139**, 799 (1989).
- [17] M. Schraml-Marth, K. L. Walther, A. Wokaun, B. E. Handy, A. Baiker, *J. Non-Cryst. Solids* **143**, 93 (1992).
- [18] K. H. J. Buschow in *Materials Science and Technology* **3**, Eds. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, VCH, Weinheim (1994).
- [19] A. Chemseddine, T. Moritz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 235 (1999).
- [20] P. Löbmann, R. Jahn, S. Seifert, D. Sporn, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19**, 473 (2000).
- [21] H. Li, K. Liang, L. Mei, S. Gu, S. Wang, *Materials Letters* **51**, 320 (2001).
- [22] P. Löbmann, U. Lange, W. Glaubitt, F. Hutter, D. Sporn, *Key Engineering Mat.* **224-226**, 613 (2002).
- [23] J. Helbig, W. Glaubitt, H. Spanhel, P. Vierhaus, U. Lange, R. Hansch, W. Watzka, D. Sporn, *Smart Mater. Struct.* **12**, 987 (2003).
- [24] M. Kohls, Dissertation, Universität Würzburg (2000).
- [25] C. Duverger, M. Montagna, R. Rolli, S. Ronchin, L. Zampedri, M. Fossi, S. Pelli, G. C. Righini, A. Monteil, C. Armellini, M. Ferrari, *J. Non-Cryst. Solids* **280**, 261 (2001).
- [26] D. Dong, Y. Men, S. Jiang, X. Ji, B. Jiang, *Mater. Chem. Phys.* **70**, 249 (2001).
- [27] K. Nakanishi, *J. Porous Mater.* **4**, 67 (1997).
- [28] J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *Coordination Chemistry Reviews* **178-180**, 1073 (1998).
- [29] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Yabuki, *J. Catal.* **200**, 197 (2001).
- [30] P. Calvert, S. Mann, *J. Mater. Sci.* **23**, 3801 (1988).
-

- 
- [31] B. Bensaude-Vincent, H. Arribart, Y. Bouligand, C. Sanchez, *New J. Chem.* **26**, 1 (2001).
- [32] O. Grassmann, G. Müller, P. Löbmann, *Chem. Mater.* **14**, 4530 (2002).
- [33] O. Grassmann, P. Löbmann, *Biomaterials* **25**, 277 (2003).
- [34] V. W. Day, W. G. Klemperer, V. V. Mainz, D. M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8262 (1985).
- [35] E. G. Schockey, A. G. Bolf, P. F. Jones, J. J. Schwab, K. P. Chaffee, T. S. Haddad, J. D. Lichtenhan, *Appl. Organometal. Chem.* **13**, 311 (1999).
- [36] K. Gigant, A. Rammal, M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11632 (2001).
- [37] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, C. R. Mayer, V. Cabuil, T. Lalot, *Chem. Mater.* **13**, 3061 (2001).
- [38] M. A. Brook, Y. Chen, K. Guo, Z. Zhang, J. D. Brennan, *J. Mater. Chem.* **14**(9), 1649 (2004).
- [39] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Ribot, M. In, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19**, 31 (2000).
- [40] G. Schottner, *Chem. Mater.* **13**, 3422 (2001).
- [41] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, D. Grosso, *C. R. Chimie* **6**, 1131 (2003).
- [42] C. Dave, B. Dunn, J. S. Valentine and J. I. Zink, *Anal. Chem.* **66**, 1120 (1994).
- [43] D. Avnir, S. Braun, O. Lev and M. Ottolenghi, *Chem. Mater.* **6**, 1605 (1996).
- [44] T. Hori, N. Kuramoto, H. Tagaya, M. Karasu, J. I. Kadokawa, K. Chiba, *J. Mater. Res.* **14**, 5 (1999).
- [45] A. B. Wojcik, L. C. Klein, *SPIE Proc.* **2018**, 160 (1993).
- [46] A. B. Wojcik, L. C. Klein, *SPIE Proc.* **2611**, 172 (1996).
- [47] S. Yano, K. Iwata, K. Kurita, *Materials Science and Engineering C* **6**, 75 (1998).
- [48] C. Li, G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* **13**, 3663 (2001).
- [49] S. K. Young, G. C. Gemeinhardt, J. W. Sherman, R. F. Storey, K. A. Mauritz, D. A. Schiraldi, A. Polyakova, A. Hiltner, E. Baer, *Polymer* **43**, 6101 (2002).
- [50] R. Gangopadhyay, A. De, *Chem. Mater.* **12**, 608 (2000).
- [51] J. Livage, P. Schmutz, P. Griesmar, P. Barboux, C. Sanchez, *SPIE Proc.* **1758**, 274 (1992).
- [52] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thepot, M. Wong Chi Man, *Chem. Mater.* **4**, 1217 (1992).
- [53] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thepot, M. Wong Chi Man, C. Chorro, J.-P. Lère-Porte, J.-L. Sauvajol, *Chem. Mater.* **6**, 640 (1994).
- [54] K. J. Shea, D. A. Loy, *Chem. Mater.* **13**, 3306 (2001).
- [55] K.-H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, G. Schottner, *Surf. Coat. Technol.* **111**, 72 (1999).
- [56] K.-H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, *Thin Solid Films* **351**, 198 (1999).
- [57] L. Kador, R. Fischer, D. Haarer, R. Kasemann, S. Brück, H. Schmidt, H. Dürr, *Adv. Mater.* **5**, 270 (1993).
- [58] F. Chaput, D. Riehl, Y. Lévy, J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* **5**, 589 (1993).
- [59] B. Lebeau, C. Sanchez, S. Brasselet, J. Zyss, *Chem. Mater.* **9**, 1012 (1997).
- [60] D. Blanc, P. Peyrot, C. Sanchez, C. Gonnet, *Optical Engineering on Integrated Optics* **37**(4), 1203 (1998).
-

- 
- [61] J.-C. Broudic, O. Conocar, J. J. E. Moreau, D. Meyer, M. Wong Chi Man, *J. Mater. Chem.* **9**, 2283 (1999).
- [62] D. Levy, D. Avnir, *J. Phys. Chem.* **92(16)**, 4734 (1988).
- [63] F. Ribot, A. Lafuma, C. Eychenne-Baron, C. Sanchez, *Adv. Mater.* **14**, 1496 (2002).
- [64] H. C. Sacco, K. J. Ciuffi, J. C. Biazotto, M. R. Zuccki, C. A. P. Leite, O. R. Nascimento, O. A. Serra, Y. Iamamoto, *J. Non-Cryst. Solids* **273**, 150 (2000).
- [65] K. G. Sharp, M. J. Michalczyk, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8**, 541 (1997).
- [66] C. J. Brinker, R. Sehgal, S. L. Hietala, R. Deshpande, D. M. Smith, D. A. Loy, C. S. J. Ashley, *J. Membr. Sci.* **94**, 85 (1994).
- [67] A. Katz, M. E. Davis, *Nature* **403**, 286 (2000).
- [68] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, J.-L. Bantignies, P. Dieudonné, J.-L. Sauvajol, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7957 (2001).
- [69] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1509 (2001).
- [70] J. Choi, J. Harcup, A. F. Yea, Q. Zhu, R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11420 (2001).
- [71] A. B. Wojcik, L. C. Klein, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **4**, 57 (1995).
- [72] S. Yano, M. Kodomari, T. Furukawa, *Key Engineering Mat.* **150**, 219 (1998).
- [73] V. A. Soloukhin, W. Posthumus, J. C. M. Brokken-Zijp, J. Loos, G. de With, *Polymer* **43**, 6169 (2002).
- [74] Z. Ahmad, J. E. Mark, *Chem. Mater.* **13**, 3320 (2001).
- [75] Z. Sassi, J. C. Bureau, A. Bakkali, *Vibrational Spectroscopy* **28**, 251 (2002).
- [76] J. Kron, G. Schottner, K. J. Deichmann, *Thin Solid Films* **392**, 236 (2001).
- [77] W. Que, Z. Sun, Y. Zhou, Y. L. Lam, S. D. Cheng, Y. C. Chan, C. H. Kam, *Thin Solid Films* **359**, 177 (2000).
- [78] N. Yamada, I. Yoshinaga, S. Katayama, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **17**, 123 (2000).
- [79] D. Bersani, P. P. Lottici, M. Casalboni, P. Prosposito, *Materials Letters* **51**, 208 (2001).
- [80] O.-H. Park, J.-I. Jung, B.-S. Bae, *J. Mater. Res.* **16-17**, 2143 (2001).
- [81] J. Mendez-Vivar, P. Bosch, V. H. Lara, R. Mendoza-Serna, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **25**, 249 (2002).
- [82] U. Gburek, J. Probst, R. Thull, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **27**, 157 (2003).
- [83] M. Berry, B. Libby, K. Rose, K.-H. Haas, R. Thompson, *Microporous & Mesoporous Mater.* **39**, 205 (2000).
- [84] K.-H. Haas, K. Rose, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **5**, 47 (2003).
- [85] K. Tadanaga, B. Ellis, A. B. Seddon, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19**, 687 (2000).
- [86] M. Popall, R. Buestrich, G. Semrau, G. Eichinger, M. Andrei, W. O. Parker, S. Skaarup, K. West, *Electrochimica Acta* **46**, 1499 (2001).
- [87] R. Houbertz, J. Schulz, L. Fröhlich, G. Domann, M. Popall, *Mat. Res. Symp. Proc.* **769**, 239 (2003).
- [88] R. Houbertz, L. Fröhlich, J. Schulz, M. Popall, G. Domann, U. Streppel, P. Dannberg, A. Bräuer, J. Serbin, B. N. Chichkov, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **780**, 175 (2003).
-

- 
- [89] R. Houbertz, G. Domann, C. Cronauer, A. Schmitt, H. Martin, J.-U. Park, L. Fröhlich, R. Buestrich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, C. Wächter, A. Bräuer, *Thin Solid Films* **442**, 194 (2003).
- [90] S. Jacob, S. Cochet, C. Poinsignon, M. Popall, *Electrochimica Acta* **48**, 2181 (2003).
- [91] H. S. Mansur, W. L. Vasconcelos, R. F. S. Lenza, R. L. Oréface, E. F. Reis, Z. P. Lobato, *J. Non-Cryst. Solids* **273**, 109 (2000).
- [92] H. Wolter, W. Storch, H. Ott, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **346**, 143 (1994).
- [93] C. Gellermann, H. Wolter, W. Storch, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **520**, 185 (1998).
- [94] M. Firla, H. Wolter, *Dental Spiegel* **21**, 38 (2001).
- [95] E. Bescher, J. D. Mackenzie, *Verre* **6(5)**, 42 (2000).
- [96] H. Römich, M. Graham, *V&A Conservation Journal* **43**, 2 (2003).
- [97] J. Kron, S. Amberg-Schwab, G. Schottner, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2**, 189 (1994).
- [98] K. Rose, K.-H. Haas in Proceedings of the European Coatings Conference “Anti-Graffiti-Coatings”, Berlin (1999), p. 77, Vincentz Verlag Hannover.
- [99] B. Schaudel, C. Guermeur, C. Sanchez, K. Nakatani, J. A. Delaire, *J. Mater. Chem.* **7(1)**, 61 (1997).
- [100] F. Ribot, A. Lafuma, C. Eychenne-Baron, C. Sanchez, *Adv. Mater.* **14**, 1496 (2002).
- [101] A. Klukowska, U. Posset, G. Schottner, M. L. Wis, C. Salemi-Delvaux, V. Malatesta, *Materials Science* **20(1)**, 95 (2002).
- [102] S. Roux, G.J.A.A. Soler-Illia, S. Demoustier-Champagne, P. Audebert, C. Sanchez, *Adv. Mater.* **15**, 217 (2003).
- [103] S. Amberg-Schwab, E. Arpac, W. Glaubitt, K. Rose, G. Schottner, U. Schubert in „*High Perf. Ceram. Films and Coatings Proceedings*”, Ed. P. Vincenzini, Elsevier, 203 (1991).
- [104] K. Greiwe, W. Glaubitt, S. Amberg-Schwab, K. Piana, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **271**, 725 (1992).
- [105] T. Iwamoto, J. D. Mackenzie, *J. Mater. Sci.* **30**, 2566 (1995).
- [106] K. Tadanaga, K. Azuta, T. Minami, *J. Ceram. Soc. Japan Int. Ed.* **105**, 555 (1997).
- [107] J. Martinez-Urreaga, M. C. Matias, V. Lorenzo, M. U. de la Orden, *Materials Letters* **45**, 293 (2000).
- [108] G. Schottner, K. Rose, U. Posset, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **27**, 71 (2003).
- [109] K. Rose, U. Posset, K.-H. Haas, M. Köhl, *Farbe & Lack* **108**, 29 (2002).
- [110] J. Kron, K.-J. Deichmann, A. Rauch, G. Ulm, *Jahrbuch Oberflächentechnik*, Giesel-Verlag GmbH, Isernhagen, **57**, 243 (2001).
- [111] J. Kron, K.-J. Deichmann, G. Schottner, *Berichtsband zum DFO-Vorbehandlungstag*, Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V., **49**, 57 (2001).
- [112] T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, M. J. Forbess, C. Nguyen, G. Z. Cao, *J. Non-Cryst. Solids* **290**, 153 (2001).
- [113] G. Schottner, J. Kron, K.-J. Deichmann, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13**, 183 (1998).
- [114] S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, M. Hoffmann, A. Burger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19**, 125 (2000).
- [115] S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, A. Burger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **26**, 699 (2003).
-

- 
- [116] K.-H. Haas, S. Amberg-Schwab, T. Ballweg, *Advances in Science and Technology* **31**, 581 (2003)
- [117] J. C. Pouxviel, J. P. Boilot, J. C. Beloeil, J. Y. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids* **89**, 345 (1987).
- [118] F. Devreux, J. P. Boilot, F. Chaput, A. Lecomte, *Physical Rev. A* **41(12)**, 6901 (1990).
- [119] M. J. van Bommel, T. N. M. Bernards, A. H. Boonstra, *J. Non-Cryst. Solids* **128**, 231 (1991).
- [120] L. Malier, F. Devreux, F. Chaput, J. P. Boilot in *Chemical Processing of Advanced Materials*, Eds. L. L. Hench und J. K. West, John Wiley and Sons Inc., 59 (1992).
- [121] R. C. Chambers, W. E. Jones Jr., Y. Haruvy, S. E. Webber, M. A. Fox, *Chem. Mater.* **5**, 1481 (1993).
- [122] L. Delattre, F. Babonneau, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **346**, 365 (1994).
- [123] D. L. Ou, A. B. Seddon, *J. Non-Cryst. Solids* **210**, 187 (1997).
- [124] M. P. J. Peeters, T. N. M. Bernards, M. J. Van Bommel, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13**, 71 (1998).
- [125] V. Gualandris, F. Babonneau, M. T. Janicke, B. F. Chmelka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **12**, 75 (1998).
- [126] P. Innocenzi, G. Brusatin, M. Guglielmi, R. Bertani, *Chem. Mater.* **11**, 1672 (1999).
- [127] A. Fidalgo, T. G. Nunes, L. M Ilharco, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19**, 403 (2000).
- [128] D. A. Loy, B. M. Baugher, C. R. Baugher, D. A. Schneider, K. Rahimian, *Chem. Mater.* **12**, 3624 (2000).
- [129] F. Beari, M. Brand, P. Jenkner, R. Lehnert, H. J. Metternich, J. Monkiewicz, H. W. Siesler, *J. Organomet. Chem.* **625**, 208 (2001).
- [130] P. Innocenzi, *J. Non-Cryst. Solids* **316**, 309 (2003).
- [131] C. Alié, J.-P. Pirard, *J. Non-Cryst. Solids* **320**, 21 (2003).
- [132] J. Brus, J. Dybal, *Polymer* **41**, 5269 (2000).
- [133] J. Mendez-Vivar, A. Mendoza-Bandala, *J. Non-Cryst. Solids* **261**, 127 (2000).
- [134] Y. Abe, K. Tagushi, H. Hatano, T. Gunji, Y. Nagao, T. Misono, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2**, 131 (1994).
- [135] L. Matejka, O. Dukh, J. Brus, W. J. Simonsick Jr., B. Meissner, *J. Non-Cryst. Solids* **270**, 34 (2000).
- [136] F. Adar, R. Geiger, J. Noonan, *Applied Spectrosc. Rev.* **32(1&2)**, 45 (1997).
- [137] L. A. Lyon, C. D. Keating, A. P. Fox, B. E. Baker, L. He, S. R. Nicewarner, S. P. Mulvaney, M. J. Natan, *Anal. Chem.* **70**, 341R (1998).
- [138] K. Adamsons, *Prog. Polym. Sci.* **25**, 1363 (2000).
- [139] B. Schrader, *Angew. Chem.* **85**, 925 (1973).
- [140] F. R. Dollish, F. G. Fateley, F. F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc., New York (1974).
- [141] G. Ellis, M. Claybourn, S. E. Richards, *Spectrochimica Acta* **46A**, 227 (1990).
- [142] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Boston (1991).
- [143] H. G. M. Edwards, A. F. Johnson, I. R. Lewis, *J. Raman Spectrosc.* **24**, 475 (1993).
-

- 
- [144] P. J. Hendra, J. K. Agbenyega, *The Raman Spectra of Polymers*, John Wiley & Sons, Chichester (1993).
- [145] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, Weinheim (1995).
- [146] J. F. Aust, K. S. Booksh, M. L. Myrick, *Applied Spectrosc.* **50**, 382 (1996).
- [147] H. Günzler, M. H. Heise, *IR-Spektroskopie. Eine Einführung*, Wiley-VCH Verlag (1996).
- [148] A. Brookes, *Int. J. Vib. Spec.* [www.ijvs.com] **1(5)**, 44 (1998).
- [149] M. M. Reis, P. H. H. Araújo, C. Sayer, R. Giudici, *Polymer* **44**, 6123 (2003).
- [150] L. Boogh, R. Meier, H. Kausch, *J. Polym. Sci.* **B30**, 325 (1992).
- [151] T. Ho, K. J. Wynne, *Macromolecules* **25**, 3521 (1992).
- [152] H. W. Siesler, *Adv. Chem. Ser.* **236**, 41 (1993).
- [153] U. Hoffman, F. Pfeifer, S. Okretic, N. Völkl, M. Zahedi, H. W. Siesler, *Applied Spectrosc.* **47**, 1531 (1993).
- [154] N. Muraki, V. Katagiri, G. Sergo, V. Pezzotti, T. Nishida, *J. Mat. Sci.* **32**, 5419 (1997).
- [155] O. Lourie, H. D. Wagner, *J. Mat. Res.* **13(9)**, 2418 (1998).
- [156] P. McMillan, *American Mineralogist* **69**, 622 (1984).
- [157] P. H. Tan, Y. M. Deng, Q. Zhao, W. C. Cheng, *Applied Physics Letters* **74(13)**, 1818 (1999).
- [158] R. S. Cataliotti, A. Morresi, M. Ombelli, G. Compagnini, *Mat. Sci. Engineering C* **19**, 181 (2002).
- [159] P. Gonzalez, J. Serra, S. Liste, S. Chiussi, B. Leon, M. Perez-Amor, *J. Non-Cryst. Solids* **320**, 92 (2003).
- [160] D. Roy, M. Chhowalla, H. Wang, N. Sano, I. Alexandrou, T. W. Clyne, G. A. J. Amaratunga, *Chemical Physics Letters* **373**, 52 (2003).
- [161] H. Schulz, B. Schrader, R. Quilitzsch, B. Steuer, *Applied Spectrosc.* **56(1)**, 117 (2002).
- [162] R. Urlaub, U. Posset, R. Thull, *J. Non-Cryst. Solids* **265**, 276 (2000).
- [163] Y. Abe, K. Kagayama, N. Takamura, T. Gunji, T. Yoshihara, N. Takahashi, *J. Non-Cryst. Solids* **261**, 39 (2000).
- [164] A. Fidalgo, L. M. Ilharco, *J. Non-Cryst. Solids* **283**, 144 (2001).
- [165] J. Gallardo, A. Durán, D. Di Martino, R. M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids* **298**, 219 (2002).
- [166] W. Schrof, L. Häußling, *Farbe & Lack* **7**, 22 (1997).
- [167] F. X. Perrin, M. Irigoyen, E. Aragon, J. L. Vernet, *Polymer Degradation and Stability* **70**, 469 (2000).
- [168] C. S. Blackwell, P. J. Degen, F. D. Osterholz, *Appl. Spectrosc.* **32**, 480 (1978).
- [169] K. Ohta, R. Iwamoto, *Appl. Spectrosc.* **39**, 418 (1985).
- [170] N. Rochat, A. Chabli, F. Bertin, C. Vergnaud, P. Mur, S. Petitdidier, P. Besson, *Materials Science and Engineering* **B102**, 16 (2003).
- [171] Y. Israeli, J. Lacoste, L. Lemaire, R. P. Singh, S. Sivaram, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **32**, 485 (1994).
- [172] I. Artaki, M. Bradley, T. W. Zerda, J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **89**, 4399 (1985).
- [173] C. A. M. Mulder, A. A. J. M. Damen, *J. Non-Cryst. Solids* **93**, 169 (1987).
- [174] J. L. Lippert, S. B. Melpolder, L. M. Kelts, *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 139 (1988).
-

- 
- [175] J. D. Barrie, K. A. Aitchinson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **271**, 225 (1992).
- [176] J. Gnado, P. Dhamelincourt, C. Pelgris, M Traisnel, A. Le Maguer-Mayot, *J. Non-Cryst. Solids* **208**, 247 (1996).
- [177] W. E. Newton, E. G. Rochow, *J. Chem. Soc. A*, 2664 (1970).
- [178] P. T. K. Shih, J. L. Koenig, *Mat. Sci. and Engineering* **20**, 137 (1975).
- [179] B. Riegel, S. Blittersdorf, W. Kiefer, N. Hüsing, U. Schubert, *J. Mol. Struct.* **410-411**, 157 (1997).
- [180] J. L. Koenig, P. T. K. Shih, *J. Colloid and Interface Sci.* **36(2)**, 247 (1971).
- [181] D. M. Krol, C. A. M. Mulder, J. G. van Lierop, *J. Non-Cryst. Solids* **86**, 241 (1986).
- [182] C. J. Brinker, R. K. Brow, D. R. Tallant, R. J. Kirkpatrick, *J. Non-Cryst. Solids* **120**, 26 (1990).
- [183] B. Humbert, A. Burneau, J. P. Gallas, J. C. Lavalley, *J. Non-Cryst. Solids* **143**, 75 (1992).
- [184] U. Posset, M. Lankers, W. Kiefer, H. Steins, G. Schottner, *Appl. Spectrosc.* **47**, 1600 (1993).
- [185] B. Riegel, W. Kiefer, S. Hoffacker, G. Schottner, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13**, 385 (1998).
- [186] B. Riegel, S. Blittersdorf, W. Kiefer, S. Hofacker, M. Müller, G. Schottner, *J. Non-Cryst. Solids* **226**, 76 (1998).
- [187] B. Riegel, W. Kiefer, S. Hofacker, G. Schottner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102(11)**, 1573 (1998).
- [188] B. Riegel, W. Kiefer, S. Hofacker, G. Schottner, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **24**, 139 (2002).
- [189] J. M. Sandrock, Dissertation, Universität Würzburg (1998).
- [190] G. Schottner, S. Hofacker, J. Sandrock, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **519**, 251 (1998).
- [191] J. C. Bureau, A. Bakkali, Z. Sassi, C. Mai, J. F. Cornu, F. Babonneau, *Advanced Materials Research* **1-2**, 427 (1994).
- [192] C. M. Bertelsen, F. J. Boerio, *J. Adhesion* **70**, 259 (1999).
- [193] Y. Zhang, M. Wang, *J. Non-Cryst. Solids* **271**, 88 (2000).
- [194] P. Innocenzi, G. Brusatin, F. Babonneau, *Chem. Mater.* **12**, 3726 (2000).
- [195] Z. Sassi, J. C. Bureau, A. Bakkali, *Vibrational Spectroscopy* **28**, 299 (2002).
- [196] Y.-J. Eo, D.-J Kim, B.-S. Bae, K.-C. Song, T.-Y. Lei, S.-W Song, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13**, 409 (1998).
- [197] S. Medda, K. D. Kundu, G. De, *J. Non-Cryst. Solids* **318**, 149 (2003).
- [198] D. Bersani, P. P. Lottici, M. Tosini, L. Montenero, *J. Raman Spectrosc.* **30**, 1043(1999).
- [199] W. Que, Z. Sun, Y. Zhou, Y. L. Lam, S. D. Cheng, Y. C. Chan, C. H. Kam, *Materials Letters* **42**, 326 (2000).
- [200] M. Gnyba, M. Keranen, M. Kozanecki, R. Bogdanowicz, B. B. Kosmowski, P. Wroczynski, *Opto-Electron. Rev.* **10(2)**, 137 (2002).
- [201] M. Lankers, D. Göttges, A. Materny, W. Kiefer, *Appl. Spectrosc.* **46**, 1331 (1992).
- [202] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw Hill, New York (1977).
- [203] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press Inc., San Diego (1990).
-

- [204] B. Schrader, S. Moore, *Pure & Appl. Chem.* **69(7)**, 1451 (1997).
- [205] T. Hirschfeld, B. Chase, *Appl. Spectrosc.* **40**, 133 (1986).
- [206] M. A. Finch, *Spectroscopy* **5(6)**, 12 (1990).
- [207] C. J. Petty, R. Bennett, *Spectrochimica Acta* **46A**, 331 (1990).
- [208] D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Fourier Transform Raman Spectroscopy*, Academic Press Inc., San Diego (1994).
- [209] R. J. Meier, B. J. Kip, *Microbeam Analysis* **3**, 61 (1994).
- [210] N. Everall, K. Davis, H. Owens, M. J. Pelletier, J. Slater, *Applied Spectrosc.* **50**, 388 (1996).
- [211] C. Sammon, S. Hajatdoost, P. Eaton, C. Mura, J. Yarwood, *Macromol. Symp.* **141**, 247 (1999).
- [212] C. Sammon, C. Mura, P. Eaton, J. Yarwood, *Analisis* **28(1)**, 30 (2000).
- [213] C. Otto, J. Greve, *Int. J. Vib. Spec.* [www.ijvs.com] **2(3)** (2000).
- [214] J. L. Katz, S. Bumrerraj, J. Dreyfuss, Y. Wang, P. Spencer, *J. Biomed. Mater. Res (Appl. Biomater.)* **58**, 366 (2001).
- [215] C. Koulic, Z. Yin, C. Pagnouille, B. Gilbert, R. Jerome, *Polymer* **42**, 2947 (2001).
- [216] I. Notingher, A. R. Boccaccini, J. Jones, V. Maquet, L. L. Hench, *Materials Characterization* **49**, 255 (2003).
- [217] G. L. Darimont, B. Gilbert, R. Cloots, *Material Letters* **58**, 71 (2003).
- [218] C. Buerhop, R. A. Condrate Sr, H. Mörtel, R. P. Hapanowicz, *Appl. Spectrosc.* **46(10)**, 1545 (1992).
- [219] H. Mörtel, W. Watzka, R. A. Condrate Sr, R. P. Hapanowicz, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **70(3)**, 67 (1997).
- [220] M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, N. Phillips, *J. Electrochem. Soc.* **142(7)**, 2162 (1995).
- [221] L.-Q. Chen, X. Zhang, T.-Y. Zhang, H. Y. Lin, S. Lee, *J. Mater. Res.* **15(7)**, 1441 (2000).
- [222] W. Schrof, E. Beck, R. Koniger, U. Meisenburg, K. Menzel, W. Reich, *RadTech 98 North Am. UV/EB Conf. Proc.*, RadTech International North America, Northbrook (IL), 1998, S. 363.
- [223] J. L. Dupuie, W. H. Weber, D. J. Scholl, J. L. Gerlock, *Polym. Degrad. and Stability* **57**, 339 (1997).
- [224] H. Z. Y. Han, S.-S. Lee, J.-A. E. Manson, J. G. Hilborn, *Polym Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **39**, 1207 (1998).
- [225] M. Delhaye, P. Dhamelincourt, *J. Raman. Spectr.* **3**, 33 (1975).
- [226] R. Tabaksblat, R. J. Maier, B. J. Kip, *Appl. Spectrosc.* **46**, 60 (1992).
- [227] K. P. J. Williams, G. D. Pitt, D. N. Batchelder, B. J. Kip, *Appl. Spectrosc.* **48**, 232 (1994).
- [228] S. Hajatdoost, M. Olsthoorn, J. Yarwood, *Appl. Spectrosc.* **51**, 1784 (1997).
- [229] A. Jähn, K. Schenzel, R. Zink, K. Hassler, *Spectrochimica Acta* **55A(13)**, 2677 (1999).
- [230] T. A. Mohamed, G. A. Guirgis, Y. E. Nashed, J. R. Durig, *Vibrational Spectrosc.* **30**, 111 (2002).
- [231] J. W. Ypenburg, H. Gerding, *Rec. Trav. Chim.* **91**, 1245 (1972).
-

- 
- [232] J. Popp, U. Posset, DFG-Bericht 2003, PO 563/2-1, /2-2 und PO 700/1-1, /1-2.
- [233] Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. (Hrsg. E. Müller), Band XIV/1 – Makromolekulare Stoffe Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1961).
- [234] D. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 356 (1946).
- [235] M. Bärtsch, P. Bornhauser, G. Calzaferri, R. Imhof, *J. Phys. Chem.* **98**, 2817 (1994).
- [236] G. Calzaferri, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **40**, 1106 (1992).
- [237] G. Calzaferri, R. Imhof, K. W. Törnroos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3123 (1994).
- [238] E. J. Shockey, A. G. Bolf, P. F. Jones, J. J. Schwab, K. P. Chaffee, T. S. Haddad, J. D. Lichtenhahn, *Appl. Organomet. Chem.* **13(4)**, 311 (1999).
- [239] F. J. Feher, K. D. Wyndham, D. Soulivong, F. Nguyen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1491 (1999).
- [240] F. J. Feher, S. Lücke, J. J. Schwab, J. D. Lichtenhahn, S. H. Phillips, A. Lee, *Polym. Prepr.* **41(1)**, 526 (2000).
- [241] C. Bonhomme, P. Toledano, J. Maquet, J. Livage, L. Bonhomme-Coury, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1617 (1997).
- [242] H. Yoshino, K. Kamiya, H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids* **126**, 68 (1990).
- [243] C. J. Brinker, D. R. Tallant, E. P. Roth, C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **82**, 117 (1986).
- [244] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, V. Gottardi, M. Guglielmi, *J. Non-Cryst. Solids* **48**, 117 (1982).
- [245] N. Everall, *Applied Spectrosc.* **54(6)**, 773 (2000).
- [246] N. Everall, *Applied Spectrosc.* **54(10)**, 1515 (2000).
- [247] L. Baia, K. Gigant, U. Posset, G. Schottner, W. Kiefer, J. Popp, *Applied Spectrosc.* **56(4)**, 536, (2002).
- [248] L. Baia, K. Gigant, U. Posset, R. Petry, G. Schottner, W. Kiefer, J. Popp, *Vibrational Spectrosc.* **29**, 245 (2002).
- [249] K. J. Baldwin, D. N. Batchelder, *Applied Spectrosc.* **55(5)**, 517 (2001).
- [250] H. Reinecke, S. J. Spells, J. Sacristan, J. Yarwood, C. Mijangos, *Applied Spectrosc.* **55(12)**, 1660 (2001).
- [251] J. Vyörykkä, J. Paaso, M. Tenhunen, J. Tenhunen, H. Iitti, T. Vuorinen, P. Stenius, *Applied Spectrosc.* **57(9)**, 1123 (2003).
- [252] C. Sourisseau, P. Maraval, *Applied Spectrosc.* **57(11)**, 13254 (2003).
- [253] A. Garton, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **22**, 1495 (1984).
- [254] K. Griesbaum, *Angew. Chem.* **82**, 276 (1970).
- [255] E. Klemm, U. Holfter, S. Sensfuß, H. J. Falmmersheim, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **150**, 161 (1987).
- [256] E. Klemm, S. Sensfuß, *Makromol. Chem.* **192**, 159 (1991).
- [257] U. Gorski, E. Klemm, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **254**, 11 (1998).
- [258] H.-H. Bencke, *Härterei-Technische Mitteilungen – Zeitschrift für Wärmebehandlung und Werkstofftechnik – 48. Jahrgang (5)*, Carl Hanser Verlag, München (1993).
- [259] C. Heermant, D. Dengel, *Material Prüfung* **38(9)**, 374 (1996).
- [260] J. Malzbender, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 1355 (2003).
-

- 
- [261] K. Rose, S. Amberg-Schwab, G. Schottner in: *Processing of polymers – Including tools & dies*, Spring Conference of the Belgian Plastics & Rubber Institute, La Pallestre, Belgium (1999).
- [262] K. Grundke, H.-J. Jacobasch, *Farbe & Lack* **98(12)**, 934 (1992).
- [263] H.-J. Jacobasch, K. Grundke, S. Schneider, A. Janke, *Farbe & Lack* **99(7)**, 602 (1993).
- [264] T. E. Gentle, R. G. Schmitt, B. M. Naasz, A. J. Gellman, T. M. Gentle, *J. Adhesion Sci. Technol.* **6(2)**, 307 (1992).
- [265] N. L. Lewis, D. Katsamberis, *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 1551 (1991).
- [266] T. Caykara, O. Güven, *Polym. Degr. Stab.* **65**, 225 (1999).
- [267] C. Tronche, R. Jaria, C. P. Chawla, *RadTech Europe 99 Conf. Proc.*, 719 (1999).
- [268] C.-K. Chan, S.-L. Peng, I.-M. Chu, S.-C. Ni, *Polymer* **42**, 4189 (2001).
- [269] D. R. Bauer, D. F. Mielewski, J. L. Gerlock, *Polym. Degr. Stab.* **38**, 57 (1992).
- [270] C. Decker, S. Biry, K. Zahouily, *Polym. Degr. Stab.* **49**, 111 (1995).
- [271] J. L. Dupuie, W. H. Weber, D. J. Scholl, J. L. Gerlock, *Polym. Degr. Stab.* **57**, 339 (1997).
- [272] C. Decker, K. Zahouily, *Polym. Degr. Stab.* **64**, 293 (1999).
- [273] A. Valet, C. Decker, *RadTech Report*, Nov./Dec. 2000, 40 (2000).
- [274] A. Rivaton, *Polym. Degr. Stab.* **49**, 163 (1995).
- [275] G. F. Tjandraatmadja, L.S. Burn, M.C. Jollands, *Polym. Degr. Stab.* **78**, 435 (2002).
- [276] A. Valet, K. Zahouily, C. Decker, *RadTech Report*, Nov./Dec. 2002, 21 (2002).
- [277] J. Pospisil, S. Nespurek, *Prog. Polym. Sci.* **25**, 1261 (2000).
- [278] L. F. E. Jacques, *Prog. Polym. Sci.* **25**, 1337 (2000).
- [279] J. Segurola, N. S. Allen, M. Edge, A. McMahon, S. Wilson, *Polym. Degr. Stab.* **64**, 39 (1999).
- [280] K. Studer, R. Königer, *European Coatings Journal* **1-2**, 26 (2001).
- [281] K. Kikkawa, *Polym. Degr. Stab.* **49**, 135 (1995).
- [282] C. M. Seubert, M. E. Nichols, V. A. Cooper, J. L. Gerlock, *Polym. Degr. Stab.* **81**, 103 (2003).
- [283] K. Gigant, U. Posset, G. Schottner, *Applied Spectrosc.* **56(6)**, 762 (2002).
- [284] U. Posset, K. Gigant, G. Schottner, L. Baia, J. Popp, W. Kiefer, „The benefit of Raman spectroscopy for the study of sol-gel materials“ in: *Organic-Inorganic Hybrids II*, The Paint Research Association, Teddington, UK (2002).
- [285] K. Gigant, U. Posset, G. Schottner, L. Baia, J. Popp, W. Kiefer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **26**, 369 (2003).
- [286] U. Posset, K. Gigant, G. Schottner, L. Baia, J. Popp, *Optical Materials* **26(2)**, 173 (2004).
-

---

## DANK

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben,

Herrn Prof. Dr. Gerd Müller für die Möglichkeit, diese Arbeit am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg anfertigen zu können,

Herrn Dr. Gerhard. Schottner, der mich im Geschäftsfeld Oberflächentechnik und funktionelle Schichten freundlich aufgenommen hat, für seine Unterstützung,

Herrn Dr. Uwe Posset, für die wissenschaftliche Betreuung aber auch für all seine Bemühungen rund um meinen Aufenthalt in Deutschland,

den Herren Dr. Lucian Baia und Dr. Jürgen Popp der Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg für die lehrreiche und erfolgreiche Zusammenarbeit,

der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung der Projekte PO 563/2-1, /2-2 und PO700/1-1, /1-2 über 3 Jahre,

Herrn Dr. Klaus Rose, Frau Dr. Johanna Kron, Frau Dr. Sabine Amberg-Schwab, Herrn Dipl.-Ing. K. J. „Achim“ Deichmann für die freundliche Unterstützung, die interessanten und vielseitigen Diskussionen,

Herrn Dr. R. Bertermann für die Festkörper-NMR-Messungen, Herrn Dr. C Burschka für die Röntgen-Kristallanalyse meiner Würfel, Frau C. Gehrig und Frau D. Bunsen für die Mikrotomschnitte und die TEM-Aufnahmen,

allen Kollegen, in Erinnerung an unseren wissenschaftlichen Kaffee-Pausen: Matthias Heinrich, Haymo Katschorek, Dr. Dragan Griebel, Dr. Anna Klukowska, und allen die vorbei geschaut haben,

allen Damen im Labor, für das freundliche Arbeitsklima und ihre klaren Anweisungen, Angela Amthor, Annette Bürger, Annette Scheraus, Carmen Geiger, Heike Kaufmann, Katja Scherbaum, Nicole Müller, Rosalia Crnobrnja; Christine Müller und Erika Friedel u.a. für die französischen Sprechstunden,

meiner Büromitbewohnerin, Frau Dipl.-Ing. Ulrike Weber, für die gute Laune, das viele Grüne, die Frische im heißen Sommer und die Nerven-Nahrung,

Claudine Loisel in Erinnerung an die schönen Zeiten vor dem Mikro-Raman-Spektrometer, sowie Stéphane Jacob, Sébastien Cochet und Dr. Frank Kahlenberg „von drüben“ für ihre Hilfe und freundliche Unterstützung.

Frau Dr. Esmeralda Ballester-Lopez, Frau Dr. Sandra Gerlach, Frau Dr. Hannelore Römich, für die angenehmen Ausflügen zur „Außenstelle Bronnbach“ im lieblichen Taubertal,

Frau Gabi Maas für die Vorbereitung der Querschnitte.

---

---

## ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die Dissertation „Raman-Spektroskopie hybridpolymerer Sol-Gel-Materialien: vom Sol bis zur Schicht“ selbständig angefertigt und keine andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den     /     / 2005

Karine Gigant

---

---

## LEBENS LAUF

Karine GIGANT

13 September 1975 in Lyon (Frankreich)

Ledig

### Schul Ausbildung

#### *Grundschule*

09/81 – 12/84 Ecole des Jonquilles, 68110 Illzach

01/85 – 06/86 Ecole Fernand Anna, 68270 Wittenheim

#### *Realschule (Collège)*

09/86 – 06/90 Collège Francois Mauriac, 68270 Wittenheim

05 Juli 1990 Brevet des Collèges (*Abschlusszeugnis*)

#### *Gymnasium (Lycée)*

09/90 – 06/91 Lycée Lavoisier, 68000 Mulhouse

09/91 – 06/93 Lycée Roland Garros, 97430 Le Tampon

15 Juli 1993 Baccalauréat C (Mention Assez-Bien)

(*Abitur, Mathematik und Physik*)

### Studium

09/93 – 09/96 Diplômes d'Etudes Universitaires Générales (D.E.U.G.)  
Sciences de la matière, option Physique  
(*Grundstudium der Physik*)

Université Louis Pasteur, 67000 Strasbourg

09/96 – 09/97 Licence de Chimie Physique

Université Louis Pasteur, 67000 Strasbourg

09/97 – 06/98 Maîtrise de Chimie Physique

(*Vordiplom, Physikalische Chemie*)

Université Louis Pasteur, 67000 Strasbourg

09/98 – 09/99 Diplôme d'Etudes Approfondies (D.E.A.)

Chimie des Métaux de Transition et Ingénierie Moléculaire  
(*Diplom, Chemie der Übergangsmetalle*)

Université Louis Pasteur, 67000 Strasbourg

### Berufstätigkeit

01/00 – 04/03 Wissenschaftliche Mitarbeiterin / Doktorandin

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, 97082 Würzburg

---